

CSP-冷轧热镀锌板表面线状缺陷特征及形成原因

魏远征^{1,2}, 李书黎¹, 周学俊¹, 苗景国¹, 宋书鹏¹, 吴润¹

(1. 武汉科技大学 材料与冶金学院, 武汉 430081; 2. 武汉钢铁(集团)公司, 武汉 430083)

[摘要] 表面长条线状缺陷导致 CSP-冷轧热镀锌板质量降低, 利用金相显微镜、XRD 和扫描电镜对缺陷的形貌与组成等进行了分析。长条线状缺陷的形成原因是: 在 CSP 热轧阶段形成的氧化铁皮(FeO)被压入基板, 并在冷轧时被拉长、碾碎, 冷轧后, 这些氧化物呈现出点链状直线分布, 镀锌增强了其与基体的差别, 凸现出长条线状缺陷。最后, 据此提出了减少氧化铁皮压入的措施, 抑制了长条线状缺陷的产生。

[关键词] 长条状缺陷; CSP; 热镀锌板

[中图分类号] TQ153.1⁺⁵

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)05-0093-03

Characteristic and Forming Reason of a Sliver-type Defect on the Surface of CSP-hot Galvanized Sheets

WEI Yuan-zheng^{1,2}, LI Shu-li¹, ZHOU Xue-jun¹, MIAO Jing-guo¹, SONG Shu-peng¹, WU Run¹

(1. School of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Wuhan Iron and Steel (Group) Corporation, Wuhan 430083, China)

[Abstract] The quality of the CSP-hot galvanized sheets was decreased by some sliver-type surface defects. The morphology, structure and component of the defect were analyzed by using optical microscope, XRD and SEM-EDS. The results showed that the oxides (FeO) formed in CSP hot rolling led to the defect. The oxides were pressed in or elongated in the surface layer of the steel in a centimeter-scale to meter-scale during hot rolling and cold rolling. Finally the oxides were rolled into point-chain shaped lines along the rolling direction. Appearance of the lines were intensified by galvanizing. Accordingly, the measures of reducing oxides on the surface of steel in production were supposed to eliminate the defect.

[Key words] sliver-type defect; CSP; hot galvanized sheets

在带钢表面进行热镀锌是提高其使用寿命的有效途径之一, 近年来, 汽车和家电行业对所用热镀锌板表面质量的要求越来越严格, 特别是对于汽车板、高档家电板等, 要求至少一面达到无肉眼可见缺陷的 O5 板的表面质量^[1]。利用 CSP 独特的短流程技术生产冷轧薄板用作镀锌使用板, 已经被国内各大钢厂采用^[2]。由于 CSP 生产线无法像传统铸轧流程那样对铸坯表面进行修磨, 容易将表面缺陷带入随后的热轧流程, 一些镀层内缺陷在涂漆后会在表面显现出来^[3]。这些缺陷不单是由镀锌引起的, 其原因与热轧、冷轧和退火均有关^[4], 要消除表面缺陷, 应该对热轧基板的表面缺陷给予足够的重视。因此, 文中在试制 CSP-冷轧热镀锌板的基础上, 对镀锌板表面线状缺陷特征进行描述, 并跟踪取样, 以分析其形成原因。

1 CSP-冷轧热镀锌板生产工艺及实验分析过程

CSP-冷轧热镀锌板钢基材属于铝镇静钢, 其主要化学成分(以质量分数计)为: C 0.02%~0.06%, Si ≤ 0.04%, Mn 0.1%~0.3%, P ≤ 0.02%, S ≤ 0.015%, Al 0.02%~0.06%, N 0.008%, Fe 余量。主要生产工艺流程为: 铁水脱硫→转炉复合吹炼→吹氩→LF 炉精炼→CSP 连铸、连轧→层流冷却→卷取→酸洗→冷连轧→连续热镀锌→包装→入库^[5]。其中, 热镀锌工艺为: 轧后冷硬卷→开卷→矫直→焊接→脱脂清洗→入口活套→结晶退火→热浸镀→合金化→镀后冷却→光整→拉矫。

取 CSP-冷轧热镀锌板的热轧样、轧后冷硬卷样及

[收稿日期] 2012-04-18; **[修回日期]** 2012-05-16

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50901053)

[作者简介] 魏远征(1982—), 男, 河南人, 硕士, 工程师, 主要研究方向为 CSP 薄板生产工艺及性能。

镀锌成品样,沿轧向厚度横截面进行金相组织观察,并测定力学性能。取镀锌成品样,将表面有长条状缺陷的地方用丙酮、酒精超声洗净,于体视显微镜下放大30~50倍沿条形缺陷观察。等距离(5 mm)横截长条缺陷部位数片,截面经砂纸轻磨、抛光、酒精超声清洗(未腐蚀)后,用场发射扫描电镜(NOVA NANOSEM 400)配合能谱仪(Ie350)观察组织及镀锌层下夹杂物等。此外,取镀锌前冷轧板表面缺陷样进行XRD物相分析。

2 实验结果

热轧后,组织呈等轴多边形晶粒(如图1a所示),这些晶粒经冷轧后沿轧向呈纤维状分布(如图1b所示)。钢带镀锌后的金相组织见图2。因镀锌前进行了再结晶退火,再结晶使晶粒接近等轴晶,其尺寸均匀,组织中无裂纹。镀锌成品卷的屈服强度为270 MPa,抗拉强度为345 MPa,延伸率为39%,达到CQ级别钢板性能要求。

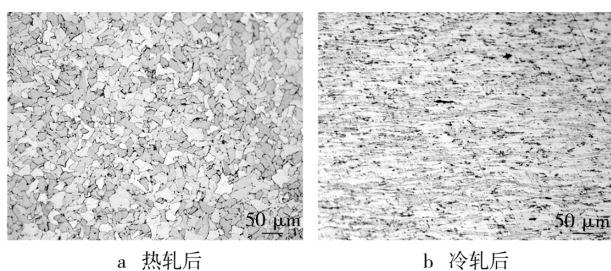


图1 热轧后及冷轧后的组织

Fig. 1 The organization of hot rolled and cold rolled sheet

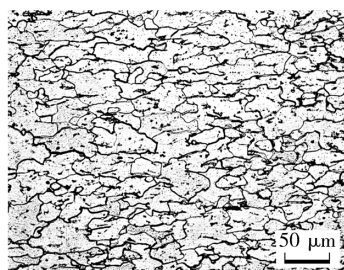


图2 镀锌后的组织

Fig. 2 The organization of galvanized

热镀锌后,板面的长条状缺陷肉眼可见(如图3a所示),呈直线条状,长度几十厘米至几米,在体视显微镜下观察呈长条链点状式凸起,估测平均凸起高度为5~10 μm,部分大点状周围存在放射状应力集中区(如图3b所示)。整条缺陷均被锌层覆盖,基体无裸露,表明该缺陷是基体表面存在异物而引起的锌层覆盖类缺陷。

条形缺陷截面在扫描电镜下的形貌如图4a所示,白色为锌层,靠近锌层处可见与板面平行的灰色条状

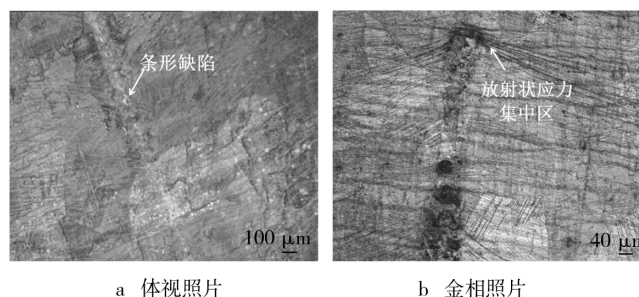


图3 镀锌后的线状缺陷

Fig. 3 Sliver-type surface defects of galvanized

物,宽度20 μm左右,厚度1~4 μm。对该条状物进行EDS分析,结果(见图4b)显示其主要含Fe与O,Fe与O原子的比例接近1:1,初步判定为FeO。长条状缺陷为点链状直线,取样在无凸出物地方,组织正常;在凸起处可观察到锌层下存在FeO,表明镀锌前钢板表面有断断续续的点链状氧化物,这些氧化物呈直线分布,经镀锌后被锌层覆盖。对镀锌前的缺陷处进行XRD物相分析,结果(见图5)显示其主要是α-Fe,仅

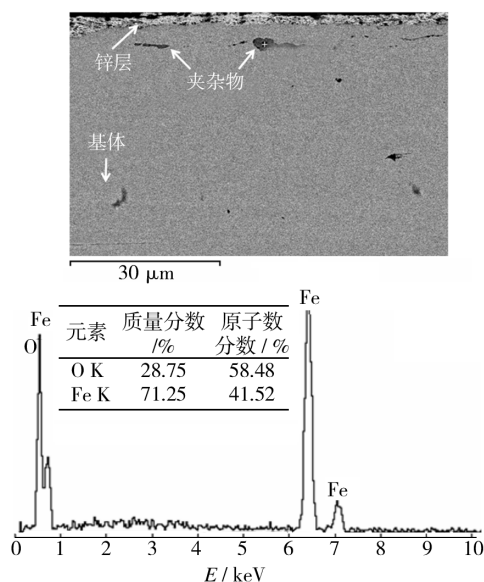


图4 长条状缺陷横截面形貌及锌层下夹杂物能谱分析

Fig. 4 The cross section morphology of sliver-type surface defects and the energy spectrum analysis of zinc layer inclusion

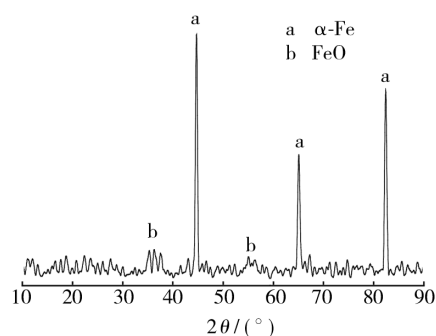


图5 镀锌前缺陷处的XRD谱

Fig. 5 The XRD spectrum of defect without galvanizing

有少量的 FeO, 显然这些是热轧后, 表层氧化铁皮未被清除干净造成的。

3 分析与讨论

镀锌前, 钢的晶粒组织均匀, 无缺陷, 力学性能好, 镀锌后, 出现线状表面缺陷, 造成镀锌板改判。结合热轧多边形等轴晶粒在冷轧时被压扁拉长的理论^[6], 认

为热轧形成的氧化铁皮在冷轧阶段被压入钢板表层, 并沿轧向呈现出点链状分布。不同温度下, Fe 的氧化物反应吉布斯自由能 ΔG 见表 1。由表 1 数据可知, FeO 在 800 °C 以上的生成自由能最大, Fe_3O_4 则主要在 570 °C 以下生成, 而 CSP 热轧温度一般在 900 °C 以上, 因此热轧形成的氧化铁皮主要是 FeO, 温度愈高, FeO 生成愈快。

表 1 不同温度下氧化物反应的吉布斯自由能

Tab. 1 The Gibbs free energy of oxide reaction in different temperature

反应	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$					
	500 °C	570 °C	800 °C	1150 °C	1200 °C	1250 °C
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$	-323.795	-299.981	-221.735	-102.665	-85.655	-68.645
$\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$	-438.497	-420.587	-361.796	-272.311	-259.528	-246.744
$\text{Fe} \rightarrow \text{FeO}$	-430.427	-420.587	-388.259	-339.063	-332.035	-325.007
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$	-432.436	-420.587	-381.640	-322.377	-313.911	-305.445

这些氧化物的理化性能与钢有差别, 镀锌性能也会不同, 所以镀锌后与基体的差别较大, 表现出长条线状缺陷。各氧化物在 900 °C 以下的理化性能见表 2。氧化铁的膨胀系数均小于基体铁, 其中 FeO 的杨氏模量最小, 随基体变形的能力最强。在轧制过程中, 板坯表面杨氏模量较大的 Fe_2O_3 最易被轧碎, 而 FeO 发生形变易嵌入板坯的表面层, 由于压入表面的 FeO 不与空气接触, 既不能形成 Fe_2O_3 , 也不会发生 $4\text{FeO} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$ 反应而分解, 在酸洗后残存下来, 并且在再结晶退火中不会随着基体晶粒等轴化而发生改变, 因而保持着冷轧后沿轧制方向以点链状呈直线分布的状态, 镀锌使这些直线在锌层表面更为明显。

表 2 氧化铁 900 °C 以下的理化性能

Tab. 2 The physical and chemical performance of oxides in 900 °C

体系	线膨胀系数/ $(\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$	杨氏模量/GPa
FeO	12.2	130
Fe_2O_3	14.9	220
Fe_3O_4		210
Fe	15.3	205

轧线除鳞水压力过低, 除鳞水嘴角度不正确、堵塞或严重磨损等原因, 都会导致氧化铁皮的压入。即便是氧化铁皮已经剥离带钢(或板坯)基体, 但如果吹扫不净, 也会在随后的轧制过程中压入带钢表面。这种氧化铁皮会在后续的轧制中被连续碾压, 与基体结合更强。笔者在现场采用了一些减少氧化铁皮^[7]形成的方法, 如降低空燃比、控制热轧温度、控制加热时间、使用轧制油轧制等, 同时特别注意后期去除氧化铁皮, 此外还经常检查整个轧制线的除鳞水系统, 保证喷嘴角

度正确、无堵塞或严重磨损的现象。经过控制以上各环节, CSP-热镀锌板长条状缺陷得到明显改善。

4 结论

1) 热轧多边形等轴晶粒在冷轧时被压扁拉长, 而残留在板坯表面的氧化铁皮在冷轧阶段也被压入钢表层, 并沿轧制方向呈点链状直线分布。在再结晶退火中, 冷轧基体组织晶粒发生等轴化, 而氧化铁保持着直线分布状态。

2) 热镀锌板长条状线缺陷为直线条状, 长度几十厘米至几米, 成链状点状式凸起, 凸起高度约为 5~10 μm , 凸起锌层下方存在 FeO。这是由于镀锌前, 钢板表面有断断续续的点链状氧化物, 这些氧化物呈直线分布, 镀锌增强了其与基体的差别, 凸现出长条线状缺陷。

3) FeO 杨氏模量小而容易发生形变, 在热轧时容易发生形变而嵌入钢带的表面层。采用降低空燃比、控制铸坯的加热时间和热轧温度, 经常检查整个轧制线的除鳞水系统, 保证喷嘴角度正确、无堵塞或严重磨损等, 可以有效地减少氧化铁皮, 防止最终热镀锌产品线状缺陷的产生。

[参 考 文 献]

- [1] 张召恩, 刘利, 李学涛, 等. 热镀锌板表面控制技术[J]. 表面技术, 2009, 38(5): 90-92.
- [2] 周德光, 傅杰, 柳得槽. CSP 薄板表面裂纹的形成机理与预防措施[J]. 北京科技大学学报, 2002, 24(4): 404-406.

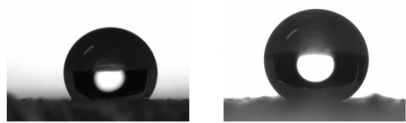
(下转第 113 页)

表 2 涂覆方式对超疏水效果的影响

Tab.2 Effect of coating method on superhydrophobicity

涂覆方式	喷涂	旋涂
接触角/(°)	128.3	153.0

测试图



2.5 旋涂次数的影响

图 3 是以丙酮作为分散介质配制 30 g/L 的气凝胶分散液,干燥温度为 20 ℃,旋涂次数对最终表面润湿性的影响情况。从图 3 可以看出,旋涂 1 次后,接触角为 143.5°;旋涂 2 次后,接触角增加至 149.1°,滞后角为 1.0°。这可能是因为旋涂 1 次, SiO₂ 气凝胶颗粒在玻璃表面形成的薄膜比较疏松,而旋涂 2 次, SiO₂ 气凝胶薄膜比较紧密。继续增加涂覆次数,玻璃表面的疏水性下降。这主要是因为涂覆次数增加,薄膜的厚度增加,在干燥过程中,由于毛细管效应,薄膜容易开裂。此外,所形成的膜厚度不均匀,也会导致玻璃表面疏水性下降。

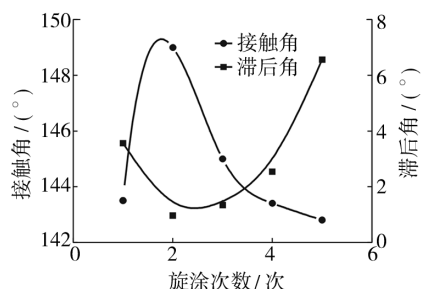


图 3 旋涂次数对超疏水效果的影响

Fig. 3 Effect of coating times on superhydrophobicity

3 结论

将商品化 SiO₂ 气凝胶磨碎,选择合适的分散介质并利用细胞粉碎机进行粉碎分散,然后涂覆在玻璃表面,最后进行干燥,可以快速制备具有良好超疏水性的表面。研究表明:当选择丙酮作为分散介质,分散液中 SiO₂ 气凝胶质量浓度为 30 g/L,以旋涂的方式涂

覆 2 次,在 20 ℃ 进行干燥时,固体表面水滴静态接触角为 153.2°,滞后角为 1.7°。

[参 考 文 献]

- [1] GENZER J, EFIMENKO K. Recent Developments in Superhydrophobic Surfaces and Their Relevance to Marine Fouling: a Review[J]. Biofouling, 2006, 22(5): 339—360.
- [2] 江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J]. 科技导报, 2005, 23(2): 4—8.
- [3] RUTLEDGE G C, MA M L, MAO Y. Superhydrophobic Fabrics Produced by Electrospinning and Chemical Vapor Deposition[J]. Macromolecules, 2005, 38(23): 9742—9748.
- [4] SUN T L, TAN H, HAN D. No Platelet can Adhere—Largely Improved Blood Compatibility on Nanostructured Superhydrophobic Surfaces[J]. Small, 2005, 1(10): 959—963.
- [5] 段辉, 熊征蓉, 汪厚植. 超疏水性涂层的研究进展[J]. 化学工业与工程, 2006, 23(1): 81—87.
- [6] 马英, 马永梅, 曹新宇. 超疏水性塑料薄膜简易制备方法研究[J]. 塑料, 2006, 35(5): 39—42.
- [7] 曲爱兰, 文秀芳, 皮丕辉. 超疏水涂膜的研究进展[J]. 化学进展, 2006, 18(11): 1434—1439.
- [8] MENCELOGLU Y Z, ACATAY K, SIMSEK E. Tunable, Superhydrophobically Stable Polymeric Surfaces by Electrospinning[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(39): 5210—5213.
- [9] FURSTNER R, BARTHOLOTT W, NEINHUIS C. Wet-ting and Self-cleaning Properties of Artificial Superhydrophobic Surfaces[J]. Langmuir, 2005, 21(3): 956—961.
- [10] XU J, FENG L, SONG Y L. Creation of a Superhydrophobic Surface from an Amphiphilic Polymer [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(7): 800—802.
- [11] RAO A V, KULKARNI M M, AMALNERKAR D P. Superhydrophobic Silica Aerogels Based on Methyltrimethoxysilane Precursor[J]. Non-cryst Solids, 2003, 330(1/2/3): 187—195.

(上接第 95 页)

- [3] 车彦民, 朱涛, 章华明. CSP 板卷及冷轧镀锌板表面缺陷分析[J]. 钢铁, 2006, 41(2): 63—66.
- [4] VAGGE S T, RAJA V S, NARAYANAN R G. Effect of Deformation on the Electrochemical Behavior of Hot-dip Galvanized Steel Sheets [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(20): 8415—8421.
- [5] 李江, 陈兴国, 刘学良, 等. CSP 冷轧 DQ 级钢工艺优化[J]. 钢铁, 2008, 43(10): 91—94.
- [6] 魏远征, 李书黎, 吴润. CSP 冷轧深冲薄板组织、性能的研究进展[J]. 中国材料科技与设备, 2011(3): 23—24.
- [7] 魏天斌. 热轧氧化铁皮的成因及去除方法[J]. 钢铁研究, 2003, 31(4): 54—58.