

表面质量控制及检测

磷化冷轧基板表面黑变缺陷研究

申龙

(宝山钢铁股份有限公司, 上海 201900)

摘要: **目的** 研究严重影响磷化板表面质量的冷轧基板表面黑变缺陷的成因及机理。**方法** 通过金相分析、扫描电镜电子探针、X射线光电子能谱法、辉光放电光谱法、X射线衍射等分析方法,对黑变缺陷进行系统的分析,并对其形成机理进行探讨。**结果** 黑变缺陷样板表面C元素含量约为正常样板的17倍,C元素主要以石墨形式存在。**结论** 由于带钢表层富集大量以石墨形式存在的C元素,诱发了钢板表面黑变缺陷,其形成原因与钢板化学成分、表面状态以及退火等工艺密切相关。

关键词: 冷轧基板; 磷化; 黑变缺陷

中图分类号: TG335

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)01-0141-05

Study on Blackening Defect on Surface of Cold-rolled Steel Sheet for Phosphating

SHEN Long

(Baoshan Iron & Steel Co. Ltd, Shanghai 201900, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the causes and mechanism of blackening defect seriously affecting the phosphating quality of cold-rolled steel sheet. **Methods** Blackening defect was systematically analyzed by methods of metalloscope, EDS, XPS, GDS, XRD, etc., and the formation mechanism was discussed. **Results** The C element content of the surface of defect steel sheet was nearly 17 times that of normal steel sheet. The C element of the surface of defect steel sheet mainly existed in the form of graphite. **Conclusion** Blackening defect was caused by massive accumulation of C element in the form of graphite on the surface layer of steel strip, which was closely related with the chemical composition, surface status, and production process such as annealing of the steel sheet.

KEY WORDS: cold-rolled steel sheet; phosphating; blackening defect

冷轧钢板由于具有强度高、冲压性能优良等优点,广泛用于汽车、家电、建筑、包装等领域^[1-2]。随着社会的发展以及钢铁产品竞争的日益激烈,人们对冷轧产品表面质量的要求越来越高。冷轧板表面质量缺陷严重影响产品成材率,降低钢铁生产厂冷轧板市场份额,因此冷轧产品表面质量缺陷相关研究工作

逐渐受到重视,如冷轧热镀锌板表面的线状缺陷研究^[3],冷轧薄板表面擦划伤、粘结等缺陷研究^[4],热镀锌板表面沟槽印缺陷的研究^[5]等。研究及实践证明,能够准确分析表面缺陷成因,从而有效避免表面缺陷的发生,对于生产出高品质冷轧钢板至关重要。文中对严重影响冷轧板表面质量的黑变缺陷进行了

收稿日期: 2014-07-30; 修订日期: 2014-09-02

Received: 2014-07-30; Revised: 2014-09-02

作者简介: 申龙(1978—),男,上海人,工程师,主要从事冷轧涂镀产品的防护性研究。

Biography: SHEN Long(1978—), Male, from Shanghai, Engineer, Research focus: prevention properties of cold-rolled coating product.

系统的分析,并对其形成机理进行了探讨。

1 黑变缺陷

发生黑变缺陷的钢板表面明显比光亮的正常板面发黑发暗,如图 1 所示。发黑缺陷物质与基板结合牢固,采用强碱性脱脂剂脱脂无法去除,只能通过砂纸打磨才能将其除去。

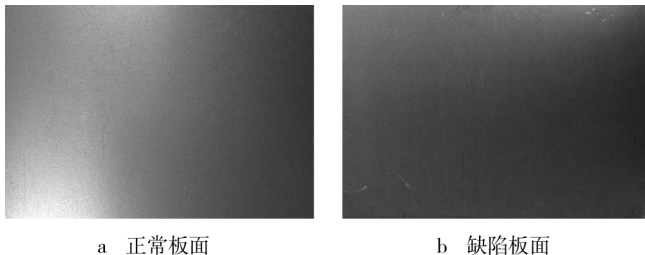


图 1 冷轧板表面宏观形貌

Fig. 1 Macro morphologies of cold-rolled steel sheet

经磷化处理后,采用扫描电镜观察磷化膜形貌,如图 2 所示。正常钢板磷化形貌正常,表面遮盖良好,磷化膜重为 1.43 g/m^2 ;而缺陷钢板表面磷化结晶遮盖不完全,磷化膜重只有 0.78 g/m^2 。表面黑变缺陷会造成钢板脱脂不净,磷化膜遮盖率低,严重影响后续涂层的附着力和耐蚀性。

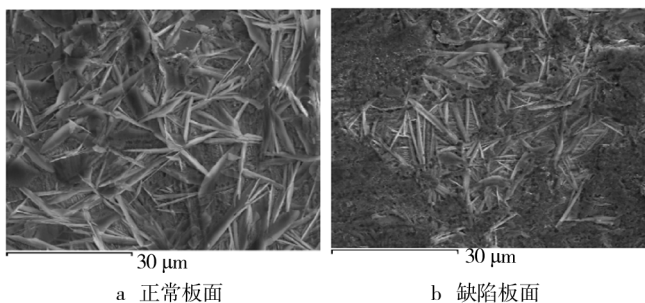


图 2 冷轧板表面磷化后 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphologies of cold-rolled steel sheet after phosphating

发生黑变的冷轧板主要为 A 钢种,其化学成分(以质量分数计)为: C $0.035\% \sim 0.065\%$, Si $\leq 0.034\%$, Mn $0.15\% \sim 0.30\%$, P $\leq 0.025\%$, S $\leq 0.015\%$, Al $0.025\% \sim 0.050\%$, Fe 余量。钢板生产工艺为:冷连轧—含硅脱脂剂电解脱脂—氮氢炉罩式炉批次退火—平整等。

2 分析与讨论

2.1 金相分析

将缺陷样板和正常样板制成金相试样,经磨抛并

采用硝酸酒精侵蚀后,进行金相观察,如图 3 所示。缺陷试样渗碳体大部分球化成细粒状,弥散分布于铁素体基体中,未见有局部富集或取向生长现象,与正常试样无明显区别。

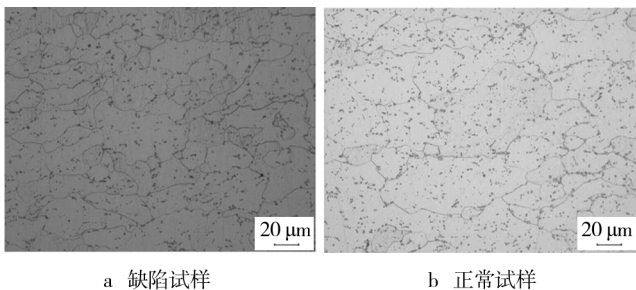


图 3 钢板表面金相照片

Fig. 3 Metallurgical microstructures of steel sheet

2.2 表面成分分析

采用扫描电镜能谱仪对钢板表面进行成分分析,如图 4 所示。结果表明,缺陷试样 C 元素峰较强,正常试样 C 元素峰相对较弱,其他无明显差别。

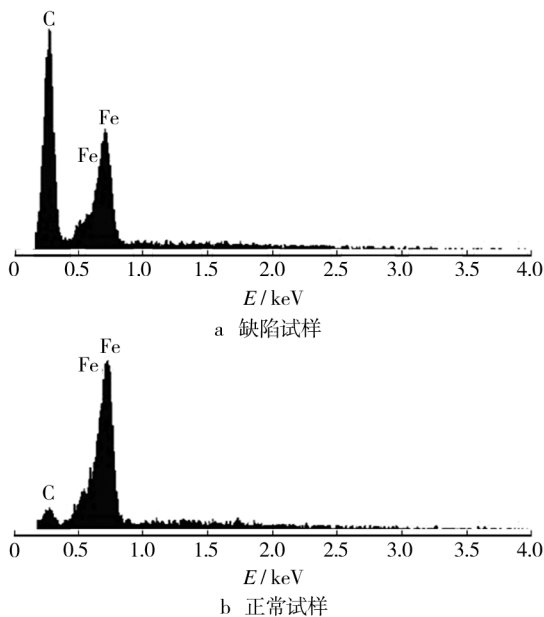


图 4 扫描电镜能谱分析结果

Fig. 4 EDS analysis results

2.3 表面元素含量分析

采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)对缺陷样板与正常样板表面 C, O, Fe, Si 元素含量进行进一步分析,如图 5 所示。结果表明,在相同溅射时间内,两种样板表面元素含量变化趋势基本相似: C 和 O 元素含量最高,并逐步下降; Fe 元素含量最低,然后逐步上升;

Si 元素含量最低。同时还可以看出,在相同溅射时间内,缺陷样板 C 元素含量远高于正常样板,O 和 Fe 元素含量低于正常样板,两种样板 Si 元素含量无明显差异。

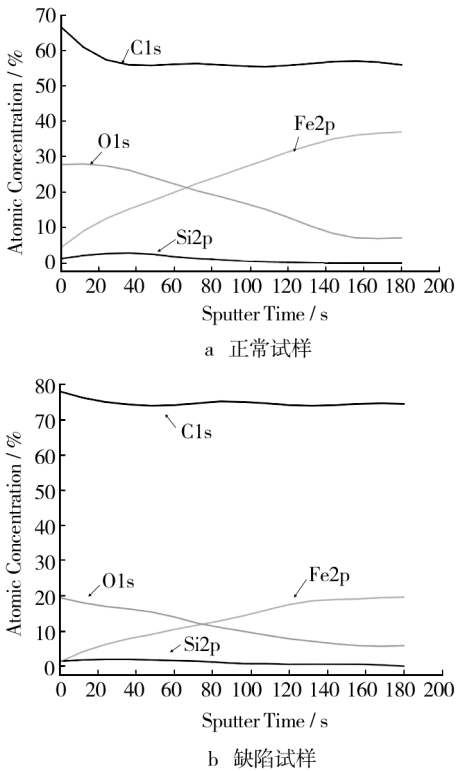


图 5 钢板表面 XPS 分析结果

Fig. 5 XPS analysis results of the surface of steel sheet

采用辉光放电光谱仪(GDS)分析 C 元素含量随深度的变化,结果见图 6。分析表明,缺陷样板表面 C 元素含量明显高于正常样板,在亚表层分布可达到 1 μm 以上。采用残碳分析仪对钢板表面残碳量进行分析,结果见表 1。可见缺陷样板表面残碳量高达 60.839 mg/m²,接近正常样板的 17 倍。

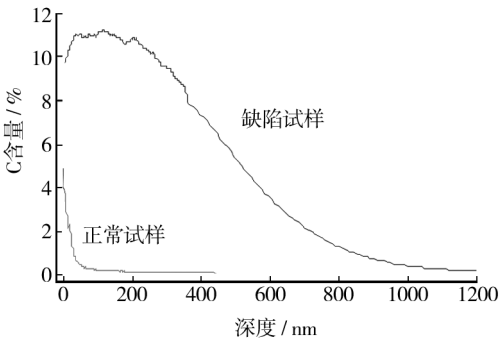


图 6 钢板表面 GDS 检测结果

Fig. 6 GDS analysis of the surface of specimens

表 1 钢板表面残碳分析结果

Tab. 1 Residual carbon analysis of the surface of specimens

试样	表面残碳量/(mg·m ⁻²)
缺陷试样	60.839
正常试样	3.604

2.4 表面 C 元素形态分析

为进一步确认表面黑变缺陷中 C 元素结构,对钢板表面进行 X 射线衍射(XRD)分析,结果如图 7 所示。缺陷样板表面 C 元素的存在形式和结构不同于正常样板,在 26.6°处有明显的衍射峰,而正常样板则无相应的衍射峰存在,说明缺陷样板表面有相当数量的 C 以石墨形式存在,而正常样板表面主要是非晶态无定形碳^[6-9]。

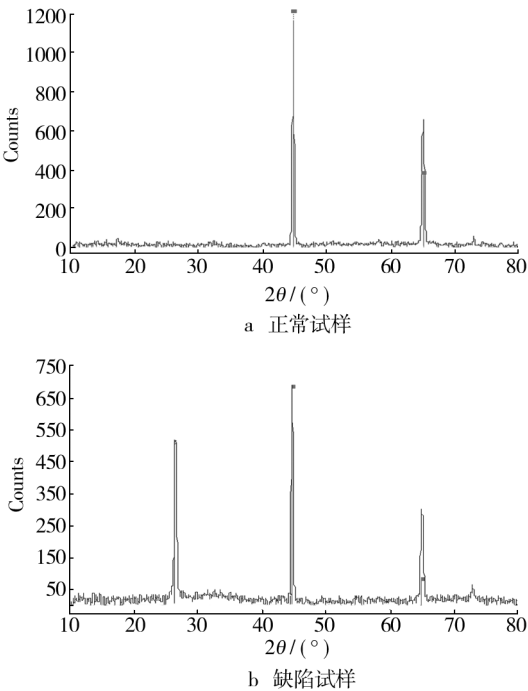


图 7 钢板表面 XRD 分析图谱

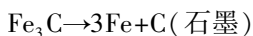
Fig. 7 XRD patterns of the surface of steel sheet

2.5 黑变缺陷形成机理分析

由上述试验结果综合分析可知,钢板表面黑变缺陷是由于带钢表层富集大量以石墨形式存在的 C 元素造成的。C 元素来源可以分为两大类:一类是外源性的,即来自钢板表面上的轧制油等有机残留物的裂解和蒸馏;另一类是内源性的,即钢板基体中渗碳体(Fe₃C)分解后,向表面扩散。发生黑变缺陷的钢板均经过脱脂机组进行电解脱脂处理,表面残留的有机物

很少。经统计,脱脂后带钢表面残油量最大为 22 mg/m²,根据轧制油的热重(TG)分析曲线计算,理论上最终表面残碳量应低于 16.72 mg/m²,而实际发生黑变缺陷钢板表面残碳量远远高于理论计算数据。带钢表面的有机物残留不足以提供产生黑变缺陷所需的 C 元素,而易发生黑变缺陷的 A 钢种平均含碳量为 0.048%,对于面积为 1 m²、厚度为 1 mm 的钢板来说,C 元素含量超过 3700 mg 即达到黑变缺陷所需的碳量。

有研究表明,钢板表面 C 元素石墨化与钢种化学成分密切相关,钢质越纯净,所含杂质(合金)元素越少,如本文中的 A 钢种,就越容易出现表面 C 元素石墨化现象^[10-13]。在高纯度 Fe-C 合金或商品碳钢中,C 元素存在的正常状态是渗碳体(Fe₃C),而不是石墨。Fe₃C 属于亚稳定化合物,易分解成 Fe 和 C。亚稳态的 Fe₃C 转变到稳态的石墨会按照如下分解反应式进行:



该分解会伴随体积膨胀,渗碳体石墨化引起大约 15% 的体积膨胀,而这在钢的铁素体基体上是较难实现的,但却容易从钢材内部向表面发展,析出表面的 Fe₃C 分解所产生的 C 作为石墨形成于表面^[14-16]。钢中成分及其含量对带钢表面 C 元素石墨化的影响主要体现在两个方面:一是该元素能否生成稳定的碳化物,从而抑制 Fe₃C 的分解和 C 元素的析出;二是该元素是否也具有表面偏聚的倾向,与 C 元素形成竞争偏聚的关系。添加碳化物形成元素或添加那些有向晶界偏聚倾向的元素,对阻碍石墨形成都是有效的。例如:Mn,Cr 等都是强碳化物形成元素,从而起到稳定 Fe₃C 的作用^[16-18];S,P 等均是易向晶界偏聚的元素,是影响石墨晶核生成的主要因素,当有一定量 S,P 元素存在时,会与 C 原子产生相互排斥或占位竞争作用,阻碍石墨晶核的生成,从而减少石墨粒子数。而本文中的 A 钢种与其他不易发生黑变缺陷的钢种相比,C 元素含量相对较高,Mn,Cr,S,P 等元素含量相对较低,无法在竞争偏聚中对 C 元素表面偏析起到阻碍作用,钢种成分满足碳钢表面石墨化要求,为石墨化提供了必要条件。

钢板表面状态对钢板表面石墨化也有显著影响。钢材在退火前的冷变形状态与表面石墨化有密切联系,铁素体与奥氏体临界温度区间快冷或退火前冷轧,则石墨化被加速。因为钢材冷轧产生的应力使细小片状渗碳体容易分解^[10],促进石墨化过程中从渗碳体到石墨化的反应,而且由渗碳体裂纹形成的空洞是石墨形成的理想位置。另外,钢材中夹杂物周围也

是发生石墨化的主要位置。因为夹杂物的热性能和机械性能与金属基体不同,冷轧加工使夹杂物和基体交界处产生如空隙状的缺陷,这些缺陷很容易成为石墨形核点^[19],并且这些夹杂物恰好多分布于钢材表层。同时,冷轧过程中,由于强烈的摩擦,表面会产生大量的铁粉,这些铁粉有部分会在后续加工中保留下来,并在退火过程中在带钢表面烧结,形成疏松状的形貌,在空间上也利于石墨的形核、析出。还有,A 钢种要经过罩式炉退火,所以电解脱脂工艺段采用含硅脱脂剂,以使钢板表面形成一层 SiO₂ 胶体膜,防止在罩式炉退火中钢板表面的粘结,SiO₂ 胶体膜在钢板表面呈疏松的空间网状结构,有较大的晶格空隙^[20-21],这也为石墨的析出提供了较为有利的位置。

退火过程对钢材的表面状态也有很大的影响,罩式炉退火,特别是氮氢罩式炉退火时,由于炉内的还原气氛不强,表面会形成轻微的氧化物层而较为粗糙,甚至呈海绵状,疏松而多孔。研究证明,只要表面有细孔,就大有石墨存在的危险,石墨可能存在于细孔的底部,而且在退火过程中,不能被保护气体充分冲刷的表面上会形成表面石墨。A 钢种在罩式炉退火过程中,要在 570~680 °C 停留 30~40 h,该工艺温度正好处于石墨化反应最强烈的温度范围^[22],这为 C 原子的扩散和石墨化提供了合适的温度和足够的时间。

3 结论

1) 黑变缺陷钢板与正常钢板表面成分无明显差别,缺陷钢板表面 C 元素含量明显高于正常钢板。

2) 钢板表面黑变缺陷是由于带钢表层富集大量以石墨形式存在的 C 元素造成的。

3) 钢板表面 C 元素石墨化缺陷的形成与钢板化学成分、钢板表面状态以及退火等生产工艺密切相关。

参考文献

- [1] 高洪刚. 国内汽车用冷轧板产品概况[J]. 本钢技术, 2009(5): 29—31.
GAO Hong-gang. Overview of Domestic Cold-rolled Sheet for Automobile[J]. Bengang Technology, 2009(5): 29—31.
- [2] 康永林. 汽车板的研究开发现状及发展趋势[J]. 鞍钢技术, 2003(6): 1—7.
KANG Yong-lin. Study Situation and Development Tendency of Automobile Steel Plate[J]. Angang Technology, 2003

- (6):1—7.
- [3] 魏远征,李书黎,周学俊,等. CSP-冷轧热镀锌板表面线状缺陷特征及形成原因[J]. 表面技术,2012,41(5):93—95.
- WEI Yuan-zheng, LI Shu-li, ZHOU Xue-jun, et al. Characteristic and Forming Reason of a Sliver-type Defect on the Surface of CSP-hot Galvanized Sheets [J]. Surface Technology, 2012, 41(5):93—95.
- [4] 高文芳. 冷轧薄板表面缺陷研究[J]. 炼钢,2006,22(3):22—25.
- GAO Wen-fang. Research on Surface Defects of Cold Rolled Sheet[J]. Steelmaking, 2006, 22(3):22—25.
- [5] 郭太雄,贺同正,张勇,等. 热镀锌锌板沟槽印缺陷成因分析及预防措施[J]. 轧钢,2010,27(4):55—58.
- GUO Tai-xiong, HE Tong-zheng, ZHANG Yong, et al. Cause Analysis and Remedies of Groove Defect on Surface of 55% Al-Zn Alloy Coating Sheet[J]. Steel Rolling, 2010, 27(4):55—58.
- [6] LEIJON Willy T. Methods of Measuring Surface Cleanliness of Cold Rolled Steel Sheet [J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1980, 5(4):189—195.
- [7] MEYER L, BODE R, MIISCHENBORN W. Possibilities of Improving the Surface Cleanliness of Sheet—Results and Critical Remarks [C]//12th Biennial Congress-International Deep Drawing Research Group. 1982:205—209.
- [8] 庄全超,许金梅,田景华,等. 石墨负极电化学扫描循环过程的 EIS、Raman 光谱和 XRD 研究[J]. 高等学校化学学报,2008,29(5):973—976.
- ZHUANG Quan-chao, XU Jin-mei, TIAN Jing-hua, et al. Studies on Graphite Anode During Electrochemical Scan Cycles by EIS, Raman Spectroscopy and XRD[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2008, 29(5):973—976.
- [9] 黄彪,陈学榕,江茂生,等. 不同炭化条件下炭化物的结构与性能表征[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(3):455—459.
- HUANG Biao, CHEN Xue-rong, JIANG Mao-sheng, et al. Structural and Property Characteristics of Chinese Fir Wood Charcoal Prepared under Various Conditions[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(3):455—459.
- [10] 傅敏士(译). 高纯度冷轧碳钢中的石墨形成[J]. 国外金属热处理,1994,15(2):10—17.
- FU Min-shi(Translation). Graphite Formation in High-purity Cold-rolled Carbon Steel[J]. Heat Treatment of Metals Abroad, 1994, 15(2):10—17.
- [11] LEROY V M, RICHELMI J H. Process for Improving the Surface Cleanliness of Sheet Steel:US, 4209366[P]. 1978-06-30.
- [12] VRIJBURG H G, SOEPENBERG E N. Prevention of Surface Graphite Formation in Steel Strip Using a Mild Alkali in the After-pickling Wash Liquor; Brit, 1470279 [P]. 1975-05-23.
- [13] SOEPENBERG E N. Electroplated Steel Sheet Production from Sheet Surface Treated in Brth to Prevent Graphitization During Annealing; Brit, 1465879[P]. 1975-06-05.
- [14] 董星明. 碳钢的石墨化预防和处理[J]. 特种设备安全技术,1997(3):19—21.
- DONG Xing-ming. Graphitizing Prevention and Treatment of Carbon Steel[J]. Safety Technology of Special Equipment, 1997(3):19—21.
- [15] 张梁. 低碳退火钢游离渗碳体的形成及其影响因素分析[J]. 太钢科技,1993(2):26—29.
- ZHANG Liang. Formation and Affecting Factors Analysis of Free Cementite in Low Carbon Annealed Steel[J]. Taigang Science & Technology, 1993(2):26—29.
- [16] YOSHIHARA K, NII K. The Precipitation of Carbon and the Segregation of Sulfur on the Surface of Cold-rolled Low Carbon Steels [J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 1980, 44(5):549—554.
- [17] YOSHIHARA K, NII K. The Effect of Sulphur Segregation and Manganese Content on the Precipitation of Carbon on the Surface of Low Carbon Steels[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 1981, 45(3):283—290.
- [18] 姚桐年. 渗碳钢中的铬对渗碳层中碳化物形成的特殊作用[J]. 金属科学与工艺,1992,11(2):96—102.
- YAO Tong-nian. The Special Effect of Cr in Carburization Steel on the Formation of Carbides in the Carburized Layer [J]. Materials Science and Technology, 1992, 11(2):96—102.
- [19] TOMELLINI R, BORGIANNI C. Effect of Steel-drawing-sheet Annealing Conditions on Surface Carbon Combustion Rate [J]. Steel Research, 1991, 62(8):358—363.
- [20] 杨胶溪,孙玉宗. 高碳钢中加硅对石墨化的影响[J]. 国外金属热处理,2001,22(1):28—31.
- YANG Jiao-xi, SUN Yu-zong. Effect of Adding Silicon in High Carbon Content Steel on Graphitizing[J]. Heat Treatment of Metals Abroad, 2001, 22(1):28—31.
- [21] 耿秋菊,周荣明,印仁和,等. 冷轧钢板表面电解涂覆薄层二氧化硅过程研究 II. 机理研究[J]. 电镀与精饰,2005,27(3):5—7.
- GENG Qiu-ju, ZHOU Rong-ming, YIN Ren-he, et al. Study on the Process of Electrodeposition of Thin Silica Film on the Surface of Cold-rolled Steel Plate II. Mechanism Discussion[J]. Plating and Finishing, 2005, 27(3):5—7.
- [22] NII K. Characterization and Control of Steel Surface (I). Structure and Properties [J]. Transaction ISIJ, 1984, 24(7):573—575.