DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.09.031

表面粗糙度对热浸镀锌镀层特征及耐蚀性的影响

兰明清[1],田亚强[2]

(1. 唐山创新钢铁产业技术有限公司,河北 唐山 063000; 2. 华北理工大学冶金与能源学院,河北 唐山 063210)

摘　要:为提升热浸镀锌钢板的表面质量,将热镀锌钢板进行连续热浸镀锌试验生产,采用场发射扫描电镜、显微镜和盐雾实验等手段,对生产试验的镀锌板进行相关的实验分析,研究了热浸镀锌基板表面粗糙度对含 Sb 和 Pb 的热浸镀镀锌板锌花尺寸均匀性和镀层厚度及物相组成特征的影响,以及锌花大小与耐腐蚀性的关系。结果表明:基板表面粗糙度越大,锌花尺寸越小且镀层厚度也小,δ 相层中 Fe 元素含量较大,耐腐蚀性能较好。

关键词:热浸镀锌;均匀性;粗糙度;锌花大小

中图分类号:TG174　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2019)09-1001-05

Effect of Surface Roughness on Characteristics and Corrosion Resistance of Hot Dip Galvanized Coating

LAN Mingqing[1], TIAN Yaqiang[2]

(1. Tangshan Innovation Steel Industry Technology Co., Ltd., Tangshan 063000, China; 2. School of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: In order to promote the surface quality of hot-dip galvanized steel sheet, galvanized steel to continuous hot-dip galvanizing trial production, by field emission scanning electron microscope (SEM), microscope and salt fog test, the related experiment analysis test of galvanized sheet production. The influence of surface roughness on the size uniformity, coating thickness and phase composition of hot-dip zinc-plated sheet containing Sb and Pb were studied. The results show that the larger the surface roughness of the substrate, the smaller the size of the spangle and the smaller the coating thickness, the greater the content of Fe in δ phase layer and the better the corrosion resistance.

Key words: hot-dip galvanizing; uniformity; roughness; the size of spangle

随着热镀锌防腐技术的发展,热浸镀锌有花镀锌钢板具有生产成本低、可焊性能好,以及优良的耐腐蚀性能和涂装性能等一系列优点,广泛应用于电力、交通、通讯和基础建设等领域[1,2]。镀锌钢也是大规模生产汽车用钢[3]。

根据热镀锌有花产品表面形貌的不同,Cameron 等[4]提出锌花可以分为光亮、灰暗和雪花状 3 种类型。Jaffrey D[5]等总结出 4 种类型的锌花形貌:镜面状、羽毛状、波纹状和屋脊状。锌花作为热镀锌独特的标志,受到广大用户的青睐[6]。近年来,热镀锌有花钢板需求量日益增多,故产品也需快速的提升质量,包括表面锌花尺寸大小均匀的表面质量。

收稿日期:2019-06-03

作者简介:兰明清(1986-),辽宁营口人,工程师.主要从事钢铁企业新工艺、产品质量升级和新产品研发等相关工作.电话:13363230821,E-mail:13363230821@163.com

通讯作者:田亚强(1980-),河北石家庄人,教授,博士.研究方向:金属材料及塑性成形工艺.电话:15233385159,E-mail:tyqwylfive@163.com

热浸镀锌钢板表面形成的锌花大小和均匀性往往会直接影响使用的美观和耐腐蚀性能,且连续热浸镀锌生产节奏很快,锌花尺寸不均的影响因素较多,连续生产时又无法及时调整和解决,极易造成大批量产品质量异议的发生。因此,本文采用场发射扫描电镜、显微镜和盐雾实验等对基板和镀锌板镀层表面形貌以及镀层进行物相观察和分析,研究影响锌花尺寸和均匀性的因素,以及锌花尺寸对耐腐蚀性能的影响,提升热镀锌有花钢板的表面质量。

1　热浸镀锌生产试验

连续热浸含 Sb 和 Pb 的镀锌带钢锌花生产试验,Sb 元素的加入主要目的是促进锌花的生长[7],镀锌基板采用普通 SPCC 冷硬钢带,其目标化学成分如表 1 所示。选取产品规格为 1.44 mm×1 219.00 mm,上下表面的粗糙度分别为 0.8 μm 和 0.6 μm;产品规格为 0.8 mm×1 000.0 mm,上下表面粗糙度均为 0.6 μm,锌液中主要元素的成分如表 2 所示,带钢出锌锅工艺如表 3 所示。

表1 SPCC钢板的化学成分 w(%)
Tab.1 Chemical composition of the SPCC steel sheet

成分	C	Si	Mn	P	S	Al
含量	0.05	0.020	0.15	0.015	0.009	0.025

表 2 锌液成分 w(%)
Tab.2 Composition of liquid zinc

成分	Al	Fe	Sb	余量
含量	1.8	0.021	0.070	Zn

表3 带钢出锌锅后工艺参数
Tab.3 Process parameters of strip out zinc pot

规格 /mm	工艺速度 /m·min^{-1}	移动风机开度(%)	气刀风量(%)
1.44×1 219.00	65	80	83
0.80×1 000.00	100	70	95

1.2 盐雾试验

将生产试验中的热浸镀锌钢板制备成 150 mm×75 mm 长方形试样。为了避免破坏钝化膜,试验前不做清理处理，试样边部以 5~10 mm 宽胶带密封,自然放置至少 12 h 后进行试验。使用盐雾试验机将试样通过 72 h 5%中性连续喷雾盐雾试验，试验后将试样表面用流水清洗,然后热风烘干。最后对试样进行保护和外观评级,以及相关缺陷的观察,表 4 为测试条件。

表4 测试条件
Tab.4 Test conditions

序号	项目	条件
1	喷雾压力	0.10~0.15 MPa
2	试样放置角度	与垂直成 20°角
3	试验箱温度	35±1 ℃(恒温)
4	氯化钠浓度	5%NaCL 溶液
5	盐水 pH 值	6.5~7.2
6	盐雾沉降量	1~2 mL/h
7	试验周期	72 h
8	压力桶温度	47±2 ℃(恒温)

2 试验结果与分析

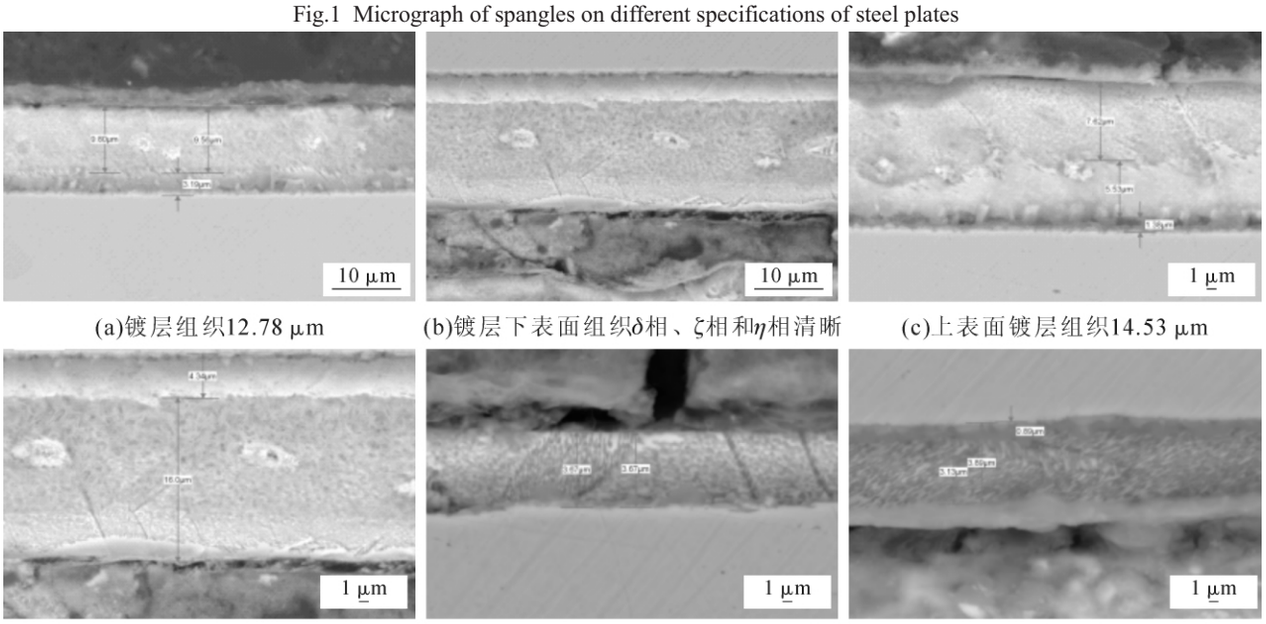
2.1 锌花宏观和微观组织形貌

宏观观察连续热浸镀锌产品表面锌花形貌,厚度规格为 1.44 mm，锌层重为 180 g/m^2 的镀锌钢板上、下表面锌花呈均匀,具有金属光泽,锌花大小为



(a)正常锌花　(b)大锌花　(c)表面粗糙度0.6 μm正常锌花

图 1 不同规格钢板表面锌花形貌
Fig.1 Micrograph of spangles on different specifications of steel plates



(a)镀层组织12.78 μm　(b)镀层下表面组织δ相、ζ相和η相清晰　(c)上表面镀层组织14.53 μm

(d)下表面镀层组织20.34 μm、形成δ相、ζ相和η相清晰　(e)锌层厚80 g/m^{2}上表面组织3.67 μm,形成的δ、ζ、η相模糊　(f)下表面组织3.89 μm,形成的δ、ζ、η相模糊

图 2 热浸镀锌合金层形貌
Fig.2 Morphology of hot dip galvanized alloy layer

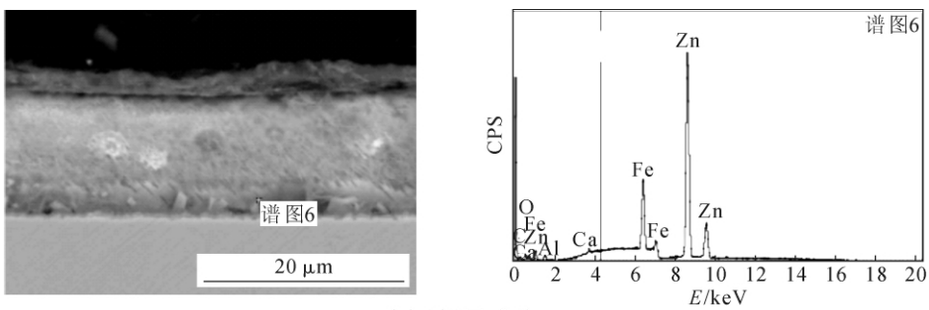
正常锌花(5~10 mm)，见图 1(a)，下表面锌花为大锌花(10~20 mm)，见图 1(b)。上下表面的粗糙度均为 0.6 μm，厚度规格为 0.8 mm，锌层重为 80 g/m² 的镀锌钢板上、下表面锌花呈均匀的银灰色，锌花大小为正常锌花，见图 1(c)。

表5 能谱分析的成分表 w(%)
Tab.5 EDS results of component

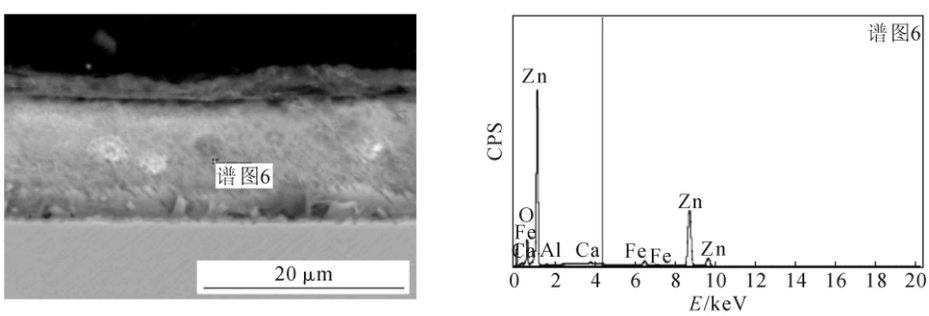
位置	Zn	Fe	C	O	Al	Ca	P
1	85.99	11.30	1.19	0.81	0.48	0.24	0
2	84.30	2.42	0	12.53	0.35	0.39	0
3	85.91	6.60	0	3.79	3.32	0	0.38
4	91.32	2.46	0	5.27	0.48	0	0.47

2.2　热浸镀锌合金层形貌

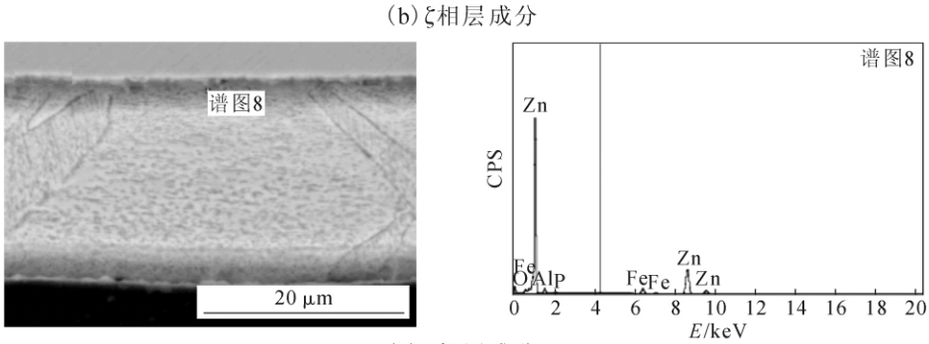
锌层厚度为 180 g/m²，浸镀时间 t=3 s，镀层显微组织约为 12.78 μm，见图 2(a)，试样下表面镀层形成的 δ 相、ζ 相和 η 相较上表面清晰，见图 2(b)；锌层厚度为 180 g/m²，镀层显微组织上、下表面分别约为 14.53 μm 和 20.34 μm，下表面镀层形成的 δ 相、ζ 相和 η 相较上板面清晰，见图 2(c)和图(d)；锌层厚度为 80 g/m²，镀层显微组织上、下表面分别约为 3.67 μm 和 3.89 μm，上、下表面镀层形成的 δ



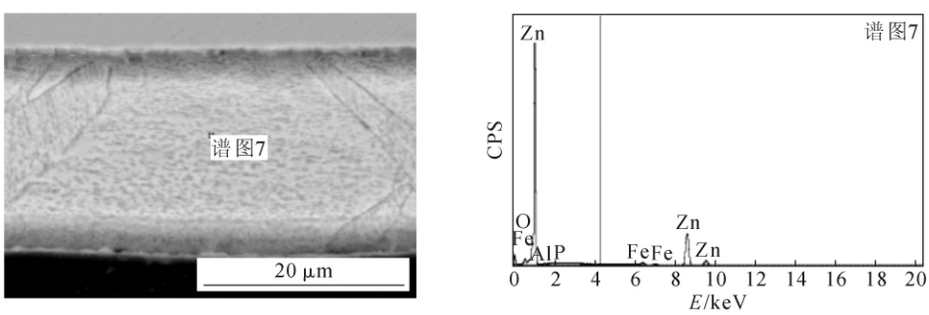
(a) δ相层成分



(b) ζ相层成分



(c) δ相层成分



(d) ζ相层成分

图 3　热浸镀锌镀层物相
Fig.3　Surface phase of hot dip galvanized zinc

相、ζ 相和 η 相较模糊，见图 2(e)和(f)。

由此可见，锌层厚度为 180 g/m² 镀层截面显微组织下表面形成的 δ 相、ζ 相和 η 相较清晰，且下表面镀层厚度较上表面厚约 5 μm，锌层厚度为 80 g/m² 上、下表面镀层厚度仅相差 0.22 μm。两种锌层厚度的试样上表面镀层都略大于下表面，故可分析出上表面冷却速度大于下表面，即上表面锌花尺寸要小于下表面。然而，连续热浸镀纯锌合金层显微组织厚度的差异主要与气刀工艺，主要是气刀间隙对镀层均匀性有很重要的影响[9]，以及基板表面粗糙度有关，其清晰度差异主要与其组织致密性和耐腐蚀性能相关。

2.3 热浸镀锌镀层表面物相

图 3(a)~ 图(d)是有花镀锌钢带，锌层厚度为 180 g/m² 镀层的场发射扫描电镜分析结果。

由表 5 的成分分析数据可初步判断接近基体的上表面 δ 相层中 Fe 元素大于下表面 δ 相层中 Fe 元素含量，其他化学元素的含量并无差别。

2.4 镀锌基板组织

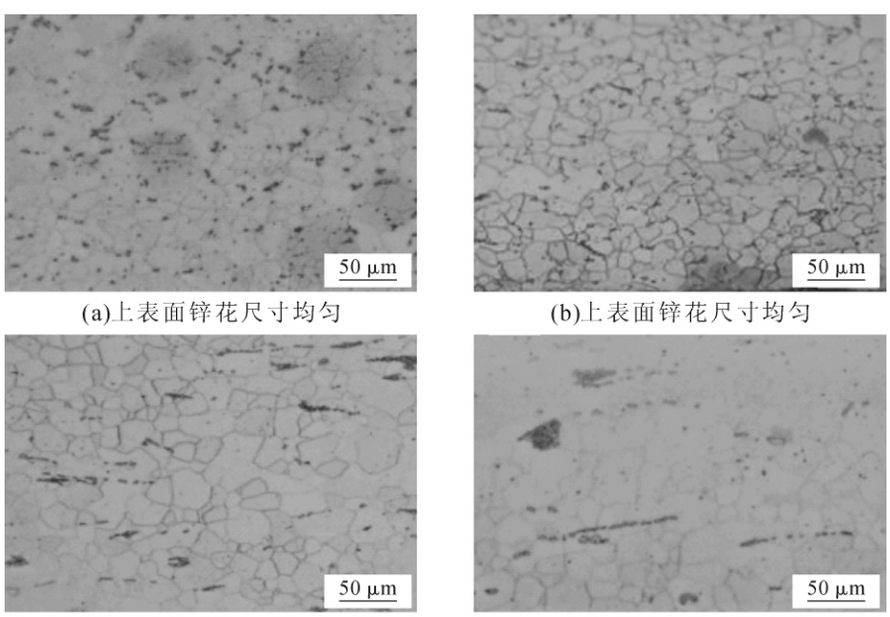
通过使用金相显微镜对试样的截面进行 500 倍金相组织分析。图 4 是有花镀锌钢带，锌层厚度为 60 g/m²，上下表面锌花尺寸均匀和差异较大试样的基板上、下表面的金相组织照片。

图 4 (a)~ 图(d)组织均为铁素体+沿晶界及晶内分布的渗碳体，内部晶粒的大小不均。通过对两种试样基板截面的金相组织分析，锌花尺寸的均匀性与基板组织无关。

2.5 锌花耐腐蚀性分析

观察厚度规格为 0.7 mm，锌层重为 60 g/m² 的镀锌钢板锌花小的上表面见图 5(a)，盐雾试验后无表面点蚀，外观评级为极轻微斑点腐蚀，缺陷面积 <0.1%，评级结果与判定为 10/9vsA，见图 5(b)；锌花大的下表面见图 5(c)盐雾试验后表面有轻微点蚀，外观评级为极轻微斑点腐蚀，缺陷面积 <0.2%，评级结果与判定为 10/9vsA，见图 5(d)。

热浸镀锌钢板试样上下表面经过盐雾试验后，

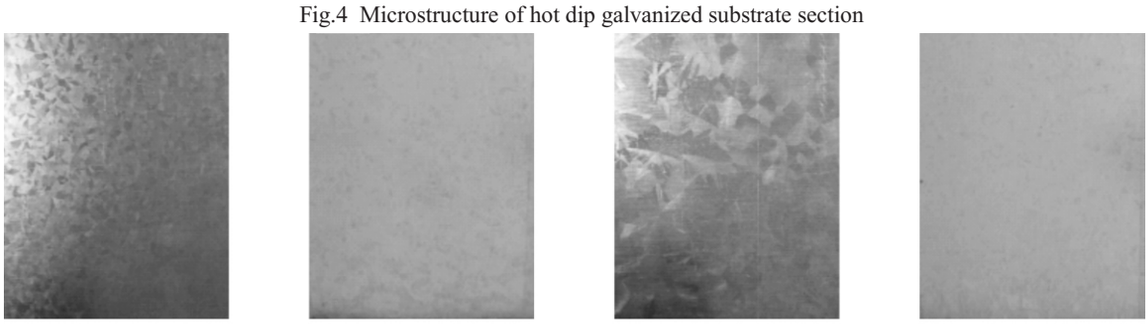


(a)上表面锌花尺寸均匀　(b)上表面锌花尺寸均匀

(c)下表面锌花尺寸差异较大　(d)下表面锌花尺寸差异较大

图 4 基板截面金相组织形貌

Fig.4 Microstructure of hot dip galvanized substrate section



(a)上表面　(b)上表面　(c)下表面　(d)下表面

图 5 试样上下表面盐雾试验前后宏观照片对比

Fig.5 Macroscopic comparison before and after salt spray test on upper and lower surfaces of samples

（下转第 1011 页）

一新兴材料正值壮年，其无穷的潜力与应用前景值得材料科学家们为之倾注心血。

参考文献：

[1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.

[2] Tsai M H, Yeh J W. High-entropy alloys: a critical review [J]. Materials Research Letters, 2014, 2(3):107-123.

[3] Cantor B, Chang I T H, Knight P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys [J]. Materials Science & Engineering A, 2004, 375-377(1):213-218.

[4] Wang J, Niu S, Guo T, et al. The FCC to BCC phase transformation kinetics in an Al0.5CoCrFeNi high entropy alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 710:144-150.

[5] 王春伟，唐健江，欧子义，等. AlCoCrCuFeNi-x 高熵合金微观组织及硬度的研究[J]. 铸造技术，2010, 31(12):1584-1587.

[6] 邵霞，张云鹏，周航. 粉末冶金制备 AlCrFeNixCoCuTi 高熵合金的组织及性能研究[J]. 铸造技术, 2013, 34(3):283-285.

[7] Wei R, Sun H, Chen C, et al. Effect of cooling rate on the phase structure and magnetic properties of $Fe_{26.7}Co_{28.5}Ni_{28.5}Si_{4.6}B_{8.7}P_3$, high entropy alloy [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017, 435:184-186.

[8] Eleti R R, Bhattacharjee T, Zhao L, et al. Hot deformation behavior of CoCrFeMnNi FCC high entropy alloy [J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 210:176-186.

[9] Tian Y, Lu C, Shen Y, et al. Microstructure and corrosion property of CrMnFeCoNi high entropy alloy coating on Q235 substrate via mechanical alloying method[J]. Surfaces and Interfaces, 2019, 15: 135-140.

[10] Zhang Y, Lu Z P, Ma S G, et al. Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys [J]. Mrs Communications, 2014, 4 (2): 57-62.

[11] Rudman, Strom P. Phase stability in metals and alloys [M]. McGraw-Hill, 1967.

[12] Guo S, Ng C, Lu J, et al. Effect of valence electron concentration on stability of FCC or BCC phase in high entropy alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109(10):213.

[13] Gao M C, Alman D E. Searching for next single-phase high-entropy alloy compositions[J]. Entropy, 2013, 15(10):4504-4519.

[14] Zhuang Y X, Xue H D, Chen Z Y, et al. Effect of annealing treatment on microstructures and mechanical properties of FeCoNiCuAl high entropy alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 572:30-35.

[15] Zhang Y, Wang X F, Chen G L, et al. Effect of Ti on the microstructure and properties of $CoCrCuFeNiTi_x$ high-entropy alloys [C]. Annales de chimie. Lavoisier, 2006, 31(6):699-709.

[16] Ma S G, Zhang S F, Qiao J W, et al. Superior high tensile elongation of a single-crystal $CoCrFeNiAl_{0.3}$ high-entropy alloy by Bridgman solidification[J]. Intermetallics, 2014, 54:104-109.

[17] Verma A, Tarate P, Abhyankar A C, et al. High temperature wear in $CoCrFeNiCu_x$ high entropy alloys: The role of Cu [J]. Scripta Materialia, 2019, 161:28-31.

[18] Yu kun Lv, Ru yi Hu, Zhi hao Yao, et al. Cooling rate effect on microstructure and mechanical properties of $Al_xCoCrFeNi$ high entropy alloys[J]. Materials & Design, 2017, 132:392-399.

[19] Zhang Q, Xu H, Tan X H, et al. The effects of phase constitution on magnetic and mechanical properties of $FeCoNi(CuAl)_x$ (x= 0-1.2) high-entropy alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 693:1061-1067.

[20] Wang W R, Wang W L, Wang S C, et al. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of $Al_xCoCrFeNi$ high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2012, 26:44-51.

（上接第 1004 页）

表现的腐蚀情况不同。经过 72 h 盐雾试验后对应锌花较小的上表面耐腐蚀性能要好于对应锌花大的下表面。

3　结论

（1）合金层显微组织厚度的差异主要与气刀工艺和基板表面粗糙度有关，粗糙度越大，锌花越小，锌花尺寸较小的上表面对应的镀层厚度也小。

（2）对锌层厚度为 180 g/m^2 的试样上下表面成分分析知，上表面 δ 相层中 Fe 元素大于下表面 δ 相层中 Fe 元素含量，即上表面的锌花尺寸小。

（3）通过盐雾试验后试样上下表面宏观照片对比分析，锌花尺寸小的上表面耐腐蚀性能较好。

参考文献：

[1] 吴光治. 带钢连续热镀锌及其退火炉的技术进步 [J]. 金属热处理, 2005, 30(26):1-4.

[2] 符寒光，吴建中. 汽车用镀锌钢板的现状与发展 [J]. 钢铁研究, 1998(6):57-60.

[3] 张晓亮. 汽车板锌镁涂层耐蚀性研究 [J]. 铸造技术, 2017,38(8): 1898-1900.

[4] 李九玲. 带钢连续热镀锌[M]. 北京：冶金工业出版社，2010.

[5] Cameorn D I, Havrey G J. Slidification and spangle of galvanized Coatings//The7th Int Conf on Dip Galvanlzing [C]. London, EGGA, 1967. 11-23.

[6] Jaffrey D, Browne J D, Howard T J. The cracking of zinc spangles on hot-dipped galvanized steel [J]. Metallurgical Transactions B, 1980, 11(4):631-635.

[7] 王新华. 热镀锌钢上锌花形成机制和批量热镀锌的锌花的研究 [D]. 广州：华南理工大学, 2008.

[8] 孙力，刘大亮，韩冰. 宝钢学术年会论文集 // 唐钢镀锌锌花尺寸及均匀性控制的实践 [C]. 北京：中国金属学会，2015：1915-1918.

[9] 赵卫红，赵新. 连续热镀锌生产线中气刀的使用实践[J]. 河北冶金, 2016，243(3):71-73.