

设计参考资料

镀锌专辑

1

2003

北京首钢设计院

268
2003002

设计参考资料

(1)

2003 年 1 月

目 录

高速无酸洗热轧镀锌板生产法.....	1
镀锌板及其生产工艺.....	26

高速无酸洗热轧镀锌板生产法

1 发明应用领域

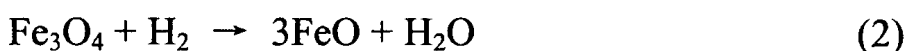
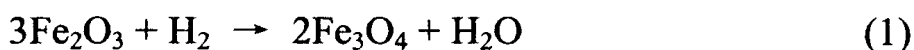
本发明涉及的是高速生产热轧镀锌板的方法，其中酸洗工艺被省略了。更准确地说，本发明涉及的是高速生产热轧镀锌板的方法，在该方法中实现了中间快速冷却控制，结果使表面氧化皮中的维氏体成份 $\geq 20\%$ ，并且减少氧化皮，从而实现涂层粘附力强、生产率高的目的。

2 本发明背景

传统热轧镀锌板的生产方法是按下列方式进行的。热轧后，对热轧板酸洗，然后热镀锌，这样其防腐性能优于酸洗涂油板的防腐性能，从而提高其增值系数。图 1a 所示为热轧板的传统生产工艺，其中含酸洗段工艺。

一般在生产热轧板时，在热轧过程中的粗轧后，热轧板表面形成氧化皮（称为“二次氧化皮”）。这些二次氧化皮包括：最外层的与大气接触的三氧化二铁锈层；正好在三氧化二铁锈层下面的靠近基体组织的四氧化三铁锈层；以及与基体组织紧密接触的维氏体层，厚度约 10 μm 。这些二次氧化皮对热轧镀锌板涂层的粘附力有极大的破坏作用，因此要用酸洗液去掉这些氧化皮，酸洗液是盐酸或硫酸与防腐剂的混合

液。但是，约 100-570 的氧化层仍留在酸洗过的热轧板表面上，使镀锌层的粘附力极大地恶化。因此，要将酸洗热轧板在氢浓度 7-15%的气氛中加热到 480-500℃，依据下列力学方程式 (1) - (3) 还原氧化层，然后，在锌锅中进行热镀锌。



但是，在通过酸洗去掉氧化皮时，根据氧化皮的成份会产生反应动力学方面的很大差异。因此一部分基体组织会出现过酸洗，从而钢板表面变得粗糙不均匀，结果就会产生氢脆性、铁耗及酸耗。此外，由于酸洗必须在短时间内完成，所以不容易对诸如加热条件、酸浓度以及防腐剂浓度等进行操作控制。

此外，由于使用了毒性大、腐蚀性强的盐酸液和硫酸液，所以必须安装废酸液处理设备，这样就提高了生产成本，同时对环境的污染也变得更为严重。

此外，如果钢中的 Si 含量 $\geq 0.1 \text{ wt } \%$ ，那么，热轧镀锌板涂层的粘附力则明显恶化。具体地说就是如果热轧镀锌板中不易形成涂层的元素 Si 的含量 $\geq 0.1 \text{ wt } \%$ ，那么，在氧化皮与基体组织之间的界面层间就会形成铁橄榄石 ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)。该铁橄榄石 ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) 甚至在酸洗后仍然难以去除，表面

形成斑涂。即使有涂层，但由于涂层粘附力低，因而很容易剥落。这样，没有被酸洗去除的氧化皮就会留下来，而且在随后的还原处理中也无法去除。

为解决这一问题，日本专利 Laid-open Sho-60-56418 和 Hei-5-156416 揭示了一种方法，该方法是在热镀锌前将 Fe、Ni、Cu、Fe-Mo 或其它同类物质电镀在钢板上。当电镀后的钢板进行高温退火时，那些合金元素都聚集在基体组织界面上。但是，如果合金元素聚集在电镀层下面，这样合金元素就不能与空气发生反应，从而就不会被氧化。因此在对具有粗糙基体组织表面的钢板进行热轧镀锌的情况下，由于镀锌过程时间短，会出现凹凸表面的涂层量不均匀的问题。为了避免这一问题的发生，应延长电镀时间，或放慢操作速度。采用这种方法，虽然解决了凹陷部分涂不上锌层的问题，但是，凸出部分的过涂层问题还没有解决。此外，预涂层合金元素具有高硬度及挠性低的特点，所以，如果预涂层厚度过厚，那么在后面的工序中还会剥落。

图 1b 是另一种方法，在完成酸洗后，用氯化锌 (ZnCl_2) 和氯化铵 (NH_4Cl) 进行熔剂处理，提供了一个非连续式热镀锌工艺。该方法生产过程复杂，经济效益不好，且还会给环境带来危害。

为了解决上述问题，提出了热轧镀锌板生产方法，在该

方法中,省略了酸洗段工艺,如图 1c 所示。日本专利 Laid-open Hei-6-145937 就是揭示该工艺的一个例子。在该方法中,省略了酸洗段工艺,氧化皮在温度为 300-750℃ 的还原性气氛下被还原。该方法能够有效地解决上述问题。但是,热轧后,氧化皮含有 87% 四氧化三铁,6% 维氏体,7% 三氧化二铁。因此,如果要还原氧化皮中作为主要成份的四氧化三铁,需在 650-820℃ 温度条件下,进行 300s 或更长的还原反应。由于还原反应时间长,从而会降低生产率。此外,在该方法中,如果热轧板含有不易形成涂层的 Si 元素 $\geq 0.1 \text{ wt } \%$,其涂层粘附力就难以达到与带有酸洗工艺设备生产的涂层板相同的涂层强粘附力。

与本发明有关的另一个省略酸洗的例子是韩国专利申请号为 97-62031 和 97-62032 的专利技术。采用该技术,可适当控制还原和加热区的温度和还原气体,并使锌锅中 Al 的浓度达到最佳,从而提高涂层的粘附力。但是,采用该技术,氧化皮还含有 90% 的四氧化三铁,因此,需要很长时间来还原四氧化三铁。这样,不仅还原反应速度慢,而且生产效率低。

3 本发明概要

本发明试图解决上述传统技术的缺点。

本发明涉及一种高速无酸洗热轧镀锌板生产法,采用该

方法，可在预先设定的温度下进行中间快速冷却，以便使氧化皮中的维氏体成份在热轧后 $\geq 20\%$ 。经还原热处理，再将钢板浸入含有预先设定的 Al 含量的锌锅，实现涂层粘附力强及生产效率高的目的。

本发明还涉及另一种高速无酸洗热轧镀锌板生产法，采用该方法，涂层钢板的 Si 含量 $\geq 0.1 \text{ wt } \%$ ，可在预先设定的温度下进行中间快速冷却，以便使氧化皮中的维氏体成份在热轧后 $\geq 20\%$ 。经还原热处理，再将钢板浸入含有预先设定的 Al 含量的锌锅，实现涂层粘附力强及生产效率高的目的。

为了达到上述目的，根据本发明提供的高速无酸洗热轧镀锌板生产法，生产工序包括：以通常的冷却速率冷却热轧板，卷取；对热轧板（像这样卷着的）以中间快速冷却温度 $300-500^{\circ}\text{C}$ 进行中间快速冷却，以便使氧化皮中维氏体的成份 $\geq 20\%$ ；在温度为 $550-700^{\circ}\text{C}$ 、氢浓度 $\geq 20\%$ 的气氛下，进行还原热处理 $30-300\text{s}$ ；将还原的热轧板浸入 Al 含量为 $0.2-5.0 \text{ wt } \%$ 的锌锅，借助上述步骤可实现涂层粘附力强及生产效率高的目的。

本发明的另一方面，根据本发明提供的高速无酸洗热轧镀锌板生产法，涂层钢板 Si 含量 $\geq 0.1 \text{ wt } \%$ ，生产工序包括：以通常的冷却速率冷却热轧板，卷取；对热轧板（像这样卷着的）以中间快速冷却温度 $300-500^{\circ}\text{C}$ 进行中间快速冷却，以

便使氧化皮中维氏体的成份 $\geq 20\%$ ；在温度为 $650-750^{\circ}\text{C}$ 、氢浓度 $\geq 30\%$ 的气氛下，进行还原热处理 $60-400\text{s}$ ；将还原的热轧板浸入 Al 含量 $\geq 0.2-5.0 \text{ wt } \%$ 的锌锅，借助上述步骤可实现涂层粘附力强及生产效率高的目的。

4 图示简要说明

通过参考附图详细说明体现本发明的最佳实施例，本发明的上述特点和其它优点则更为明显，体现本发明的最佳实施例有：

图 1a、1b 和 1c 是热轧镀锌板传统生产工艺的示意图；

图 2 是与传统方法相比，根据本发明控制氧化皮成份的中间快速冷却示意图；

图 3 是评估热轧镀锌板涂层粘附力的 180° 弯曲试验结果示意图；

图 4 是根据本发明生产的热轧镀锌板涂层显微结构放大 1000 倍的显微照片；

图 5 是根据本发明生产的 Si 含量 $\geq 0.1 \text{ wt } \%$ 的热轧镀锌板涂层显微结构放大 1000 倍的显微照片。

5 最佳实施例的详细说明

在省略酸洗工艺的传统热轧镀锌板生产方法中，在高温

下卷取的热轧板通过空气自然冷却至室温。在冷却过程中，钢板表面形成氧化皮。在自然冷却时，氧化皮成份中维氏体成份会变成四氧化三铁，结果最终氧化皮成份中含有>90%的四氧化三铁。四氧化三铁是氧化物，与维氏体相比不容易还原。因此，如果带有上述氧化皮成份的热轧镀锌板在温度高于 600℃的条件下置于氢还原气氛下，则氧化皮的还原要求时间较长，这是由于从四氧化三铁变成维氏体的转换时间很长，因此不能期望过高的生产率。本发明试图打算解决这一问题。其主要特点是采用中间快速冷却，以便使氧化皮成份中的维氏体成份达到 $\geq 20\%$ 。

在本发明中，热轧后，钢板在输出辊道上的冷却速率保持在正常水平，同时热轧板在高于 570℃下卷取，这是维氏体氧化物的稳定状态，在此温度下维氏体氧化物表现出最快的还原速度。然后，热轧板在 300-500℃的温度下进行中间快速冷却，该温度最适合四氧化三铁的最快速转变，且该温度低于维氏体共析转变温度。通过这样的控制，使氧化皮成份中维氏体成份达到 $\geq 20\%$ 。

如图 2 所示，最终输送温度为 T_f 的热轧板 1 以通常的冷却速率 5 在输出辊道 3 上冷却，由卷取机 7 在卷取温度 T_c 下卷取。这里，热轧卷在传统方法 13 中通过空气冷却，但是在本发明 11 中，热轧卷在 300-500℃的温度下利用中间冷却装

置进行中间快速冷却，这样就将氧化皮成份中的维氏体成份控制在 $\geq 20\%$ 。为什么维氏体成份应 $\geq 20\%$ 的理由将在下面说明。即为了还原热轧板上的氧化皮，在中间快速冷却后已经冷却到室温的热轧板还要再次被加热到 570°C 或 570°C 以上。在该过程中，如果维氏体成份低于 20% ，则当再次加热至 570°C 或 570°C 以上时，铁和四氧化三铁的共晶结构在氢气下还原的速率快于它们转变为维氏体的速率。因此，氧化皮还原时间不能缩短，这样就不能得到预期的高生产率。

同时，中间快速冷却速率最好是 $10\text{-}300^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。下面将说明为什么如此的原因。如果快速冷却速率低于 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，则维氏体会在冷却过程中转变为四氧化三铁，从而不能保证维氏体成份 $\geq 20\%$ 。另一方面，如果快速冷却速率高于 $300^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，则形成的维氏体成份达到了想要的 $\geq 20\%$ 的目的，但是由于冷却时的热应变容易发生氧化皮剥落。

快速冷却后，含有上述氧化皮成份的热轧板通过再次加热还原，或可直接在还原区还原。

还原区的还原温度最好为 $550\text{-}700^{\circ}\text{C}$ 。下面将说明其原因。即如果温度低于 550°C ，则为了保证较高的涂层粘附力就需要较长的热处理时间，从而降低生产效率。如果温度高于 700°C ，则热轧板的抗拉强度就会降低。还原区内氢的浓度最好为 $\geq 20\%$ 。如果低于 20% ，则作为还原反应主要媒介

的氢会不足，这样还原反应就不能有效进行。此外，在上面提到的热处理温度和氢浓度下，热处理时间最好为 30-300s。如果不足 30s，则还原反应发生缓慢，从而很难得到想要的涂层粘附力。如果超过 300s，则钢板变软。

同时，Si 含量高于 0.1 wt % 的钢板的热轧氧化皮比 Si 含量不足 0.1 wt % 的钢板上的氧化皮厚 10-30%。此外，如果 Si 含量大于 0.1 wt %，则会形成过程化合物(如铁橄榄石)。结果基体组织与热轧氧化皮界面间的粘附力增大，从而阻止还原气体离子的自由运动。因此，对于 Si 含量大于 0.1 wt % 的热轧板来说，其氧化皮还原反应比 Si 含量不足 0.1 wt % 的热轧板的难。从而在还原区的还原反应需耗用很长时间。由于这一原因，在本发明中，尽可能缩短还原反应时间。这样，为了防止涂层钢板的机械性能变化，还原热处理条件最好限制在 600-750℃、氢浓度 30%、处理时间 60-400s 的范围内。

将按照上述方法进行还原的热轧板浸入锌锅。在锌锅中加入 Al 来提高光泽度，在锌锅内还原氧化物。此外，添加 Al 可防止容易在涂层界面间形成的脆性 Fe-Zn 化合物的形成，从而提高涂层粘附力和耐蚀性。更准确地说，Al 与 Fe 的化合力大于 Al 与 Zn 的化合力，因此，在钢板表面上可快速形成一层 Al 化合物薄膜。该薄膜由 Fe-Al 化合物 (Fe_2Al_3) 和 Fe-Zn-Al 化合物基体组成。当 Al 浓度为 0.1-0.4 wt % 时，

在短时间内会形成 Fe_2Al_5 化合物，当 Al 浓度为 4.0-5.0 wt % 时，在早期会形成厚层 Fe-Zn 化合物 (FeAl_3)。 FeAl_3 化合物很脆，但是 Fe_2Al_5 层在 FeAl_3 下面，以便提供保护。

这样，加入锌锅的 Al 就在氧化皮的裂纹和孔隙处形成了粘性高的 Fe-Zn-Al 化合物。该化合物在氧化皮与基体组织之间起固定器的作用，从而提高涂层粘附力。在热轧板 Si（不易形成涂层的元素）含量大于 0.1 wt % 的情况下，热轧板上的氧化皮会成为疏松状。在本文中，当涂镀热轧板时，海绵状孔隙和孔道中充满了熔融 Al。这样，熔融 Al 就与氧化皮与基体组织界面层间的铁橄榄石化合物发生反应，形成 Fe-Zn-Al 化合物，从而提高涂层粘附力。

鉴于上述情况，本发明中锌锅里的 Al 含量最好限制在 0.2-5.0 wt %。其原因是由于，如果 Al 含量少于 0.2 wt %，那么 Al 就不足以抑制在钢板上形成 Fe-Zn 化合物，从而不能提高涂层粘附力和耐腐蚀性。另一方面，如果 Al 含量高于 5.0 wt %，则经济效益不好。

为了保证较高的涂层粘附力和扩大的还原热处理范围，最好的是将 Al 含量限制在 0.3-5.0 wt % 内。

如上所述，在本发明中，通过对热轧板的氧化皮成份进行控制，以便更容易还原维氏体成份，使之达到 $\geq 20\%$ 。在该方法中，还原热处理时间会缩短。此外，在本发明中，向锌

锅中加入适量 Al, 以便分别在氧化皮上和基体组织上形成 Fe-Zn-Al 化合物, 或形成 Fe-Zn-Al-Si 化合物 (在钢板含 Si 的情况下), 从而提高涂层粘附力和生产率。

下面将根据几个实施例来说明本发明。

6 例 1

为了生产出热轧镀锌板, 先对钢板热轧, 再将其中一块热轧板以普通方法在大气下冷却, 同时对其它钢板以 30-100 °C/min 的速率进行中间快速冷却至 300-470°C。然后用 X 射线衍射仪 (Rigaku 公司制造) 分别对热轧板的氧化皮成份进行测试, 测量结果见下面表 1。测量后, 热轧板在 650°C、氢浓度 20%的气氛下的还原炉内进行热处理 120s。使热轧板上的氧化皮被还原为 60%的纯铁所需的处理时间如表 1 所示。

正如表 1 所示, 在例 1 中的传统情况下, 热轧板自然空气冷却后, 其氧化皮成份中维氏体成份为 6.1 wt %。因此钢板的还原时间长达 250s。与此相反, 在本发明的例 1-4 中, 氧化皮成份被控制在含有维氏体成份 $\geq 20\%$, 从而极大地缩短了氧化皮的还原时间。相应地提高了生产率, 这样, 就证明了可以实现无酸洗高速生产热轧镀锌板的事实。

表 1

分类	中间快速 冷却率 (°C/min)	中间快速 冷却温度 °C	氧化皮成份 (wt %)			还原为 60%纯 铁所需 时间(s)
			FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	
发明 例 1	20	300	37.9	47.1	15.0	117
发明 例 2	20	400	42.1	35.2	22.7	111
发明 例 3	50	400	70.6	21.4	8.0	102
发明 例 4	100	470	100	0	0	89
传统 例 1	6	-	6.1	81.3	12.6	250

7 例 2

为了采用本发明生产热轧镀锌板，先将钢板热轧，卷取热轧板。然后对钢板以 20-30°C/min 的速率进行中间快速冷却至 200-500°C。用 X 射线衍射仪对热轧板的氧化皮成份中的维氏体成份进行测试。将钢板切成 100mm×200mm，进行脱脂。然后利用涂层模拟器（Rhesca 公司制造），在将热轧板保持在氢浓度 20-30%、还原热处理温度 550-750°C 的环境下，对氧化皮还原 60-240s。分别将氧化皮已被还原的钢板浸入 450°C、但加不同 Al 量的锌锅。然后分别测量它们的涂层粘

附力，结果见表 2。为了测量涂层粘附力，需采用弯曲装置进行 180° 弯曲试验。然后，贴上胶带，再把胶带拉下来，这样，就可测量出涂层的剥落程度，如图 3 所示。正如在图 3 中所见到的那样，X 表示完全剥落，△表示部分剥落，O 表示粘附力好。

如表 2 所示，在发明实例 1-17 中，对钢板的氧化皮成份进行控制，从而使氧化皮成份中含有 $\geq 20\%$ 的维氏体，将该钢板浸入加有 0.2-5.0 wt %Al 的锌锅。在本例中，不仅生产率高，而且涂层粘附力强。如图 4 所示，根据下面的原理可得到最好的涂层粘附力，即具有较高粘性的 Fe-Zn-Al 化合物充满氧化皮的裂纹和孔，而且这些化合物在氧化皮和基体组织间起固定器的作用。

在比较实例 1 中，涂层粘附力虽然满足了要求，但是，其还原温度却高达 750℃，因此，它的抗拉强度和延伸率等机械性能会有所下降。在比较实例 2 中，其还原温度低至 500℃，所以粘附力不足。

在比较实例 3 中，中间快速冷却温度为 200℃，因此，维氏体部分少于 20%。因此，还原就需要很长时间，并且，在给定的时间内还原反应不完全，所以不可能得到很强的涂层粘附力。

表 2

分类	中间冷却 ℃/min	中间冷却温度 ℃	FeO 含量 wt %	还原条件		涂层粘附力 wt %				
				H ₂ 含量%	还原温度 (℃)	0.2	0.3	1.0	3.0	5.0
发明实例										
1	10	300	21.3	20	700	○	○	○	○	○
2					550	△	○	○	○	○
3		300	23.4	30	700	○	○	○	○	○
4					550	△	○	○	○	○
5	20	300	37.9	20	700	○	○	○	○	○
6					650	○	○	○	○	○
7					550	△	○	○	○	○
8		400	42.1		700	○	○	○	○	○
9					650	○	○	○	○	○
10					550	△	○	○	○	○
11		500	45.0		700	○	○	○	○	○
12					650	○	○	○	○	○
13					550	△	○	○	○	○
14	100	400	30.3	20	700	○	○	○	○	○
15					550	△	○	○	○	○
16	300	450	52.4	20	700	○	○	○	○	○
17					550	△	○	○	○	○
比较实例										
1	20	400	42.1	20	750	○	○	○	○	○
2					500	X	X	X	X	X
3	300	200	18.7		550	X	X	X	X	X
4	400	300	54.1		700	X	X	X	X	X
5		400	63.1		600	X	X	X	X	X
6		500	65.7		500	X	X	X	X	X

在比较实例 4-6 中, 维氏体部分为 $\geq 20\%$, 并且热处理条件与本发明实例的条件相同。虽然这些相似, 但是涂层粘附力仍不足。原因如下, 即中间冷却温度为 400°C , 这样, 由

于冷却过程中的热应力，就容易发生剥落。

正如表 2 中所见到的，在发明实例 1-17 中，如果还原温度为 550℃，那么其涂层粘附力则与锌锅中的 Al 含量密切相关。即当还原热处理温度为 550℃时，如果 Al 含量为 0.2 wt %，则涂层粘附力不强。但是，如果 Al 含量为 0.3-5.0 wt %，则所有的涂层都表现出最佳的涂层粘附力。这是由于熔融 Al 在基体组织与氧化皮间可快速形成一层 Fe-Al 化合物或 Fe-Zn-Al 化合物的薄膜。这样，就阻止了易脆性 Fe-Zn 化合物的形成。随着 Al 含量增加至 0.3 wt %，这一反应会变得更加活跃，结果还原热处理范围由于限制变小而扩大了。

8 例 3

为了采用本发明生产 Si 含量 ≥ 0.1 wt %的热轧镀锌钢板，将成份如表 3 所示的钢板热轧成薄板。将钢板以 20℃/min 的冷却速率冷却至 200-500℃的中间快速冷却温度范围，从而获得具有不同维氏体成份的薄板。

表 3

钢种	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Al 液
Si-C 钢	0.092	0.39	0.35	0.81	0.006	0.042	0.016	0.27	0.029