

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.02.012

无铬耐指纹热镀锌钢板黑斑缺陷研究

李积鹏¹, 姚莹^{2*}, 刘小华², 李健², 孙朝勇¹, 许明文¹, 高士伟¹(1. 酒钢宏兴股份有限公司碳钢薄板厂, 甘肃 嘉峪关 735100; 2. 酒钢宏兴股份有限公司
钢铁研究院, 甘肃 嘉峪关 735100)

摘要: 采用 ZEISS Merlin Compact 场发射扫描电镜、OXFORD X-max N 型能谱仪、激光共聚焦显微镜等分析技术对无铬耐指纹热镀锌钢板黑斑缺陷进行了原因分析并提出了改进措施。结果表明: 黑斑缺陷主要是由于镀层厚度凹凸不平致使钝化膜分布不均匀, 镀层薄的部位钝化膜厚, 镀层厚的部位钝化膜薄, 钢卷在运输过程中钢板层与层之间相互摩擦致使钝化膜破损甚至脱落, 导致钢板表面反射率不同, 从而产生黑斑缺陷。

关键词: 热镀锌铝; 黑斑; 微观形貌; 钝化膜

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A

Study on black spot defect of chromium-free fingerprint-resistant hot-dip aluminized zinc steel plate

Li Jipeng¹, Yao Ying^{2*}, Liu Xiaohua², Li Jian², Sun Chaoyong¹, Xu Mingwen¹,
Gao Shiwei¹(1. Carbon Steel Strip Plant of Jiugang Hongxing Co., Ltd., Jiayuguan 735100, China; 2. Institute
of Iron and Steel Research of Jiugang Hongxing Co., Ltd., Jiayuguan 735100, China)

Abstract: ZEISS Merlin Compact field emission scanning electron microscope, OXFORD X-max N energy spectrometer, laser confocal microscope and other analytical techniques were used to analyze the causes of black spot defect of chromium-free fingerprint-resistant hot-dip aluminized zinc steel plate. And the improvement measures were also put forward. The results show that the black spot defect is mainly due to the uneven distribution of the passive film caused by the uneven thickness of the coating. The passive film is thick where the coating is thin, and the passive film is thin where the coating is thick. During the transportation of the steel coil, the friction between the steel plate layers causes the passive film to be damaged or even detached, resulting in different reflectivity of the steel plate surface, resulting in black spot defects.

Keywords: hot-dip aluminized zinc; black spot; micro-morphology; passive film

无铬耐指纹板是在镀锌板表面辊涂一层银灰色的 1~2 μm 无铬、高附加值、环境友好的无机/有机复合膜, 以优良的耐指纹性、耐蚀性和导电性而被

广泛应用于电脑、影音设备等电子产品领域^[1-5]。然而, 在高温高湿环境下运输、贮存过程中, 无铬耐指纹镀锌钢板会出现钝化膜表面黑斑缺陷, 这种缺

收稿日期: 2023-06-06

修回日期: 2023-08-03

作者简介: 李积鹏(1981—), 博士研究生, 正高级工程师, email: lijipeng@jiugang.com

*通信作者: 姚莹, email: yaoying@jiugang.com

基金项目: 甘肃省科技重大专项(22ZD6GB019)

陷不仅影响后续加工使用,而且会造成镀铝锌钢板局部耐腐蚀性能下降,是严重影响热镀铝锌产品质量的一种表面缺陷^[6-7]。

为此,采用扫描电子显微镜、EDS能谱仪、激光共聚焦显微镜等分析技术,针对终端用户开卷后镀层表面出现的黑斑缺陷进行了原因分析并提出了改进措施,为钢厂生产及用户加工使用过程中避免黑斑缺陷提供参考。

表1 钢基体的化学成分

Tab.1 Chemical composition of steel substrate

化学成分	C	Si	Mn	P	S	Al	Ca
含量/(wt.%)	≤0.005	≤0.03	0.10 ~ 0.20	≤0.015	≤0.010	0.002 ~ 0.055	0.002 ~ 0.005

1.2 样品制备

将含有黑斑缺陷的钢板与无缺陷的正常钢板剪切成规格为25 mm×25 mm的样品,使用75 %酒精将样品进行超声波清洗,清洗时间为180 s,以去除表面的油污,清洗烘干后进行表面微观形貌观察和元素含量分析。将黑斑缺陷样品与正常样品进行截面制样,采用冷镶嵌方法,经粗、细砂纸研磨后在Struers LaboPol-6型金相磨抛机上进行机械抛光,对样品截面进行微观形貌观察和微区元素的定点定性分析和定点定量分析。

1.3 性能检测

1.3.1 微观形貌和组成

采用ZEISS Merlin Compact场发射扫描电镜,结合OXFORD X-max N型能谱分析仪(EDS)对热镀铝锌钢板加工前后的表面进行微观形貌观察和微区元素的定点定性分析和定点定量分析。

1.3.2 三维形貌

采用ZEISS激光扫描共聚焦显微镜对黑斑缺陷进行三维形貌观察,确认发黑的原因是否为局部高度不同、对光线反射的差异产生的视觉误差所致。

1.3.3 钝化膜重量检测

采用手持式X射线荧光光谱仪(XL 3t 980)对热镀铝锌钢板进行钝化膜重量检测,确认黑斑缺陷部位的钝化膜是否减薄甚至破损。

2 结果与分析

2.1 宏观及微观表面形貌

图1为正常部位与缺陷部位的宏观照片。其中图1(a)为正常部位宏观形貌照片,图1(b)为缺陷部

1 实验

1.1 实验材料

以用户反馈的存在黑斑缺陷的热浸镀铝锌钢板为研究对象,其规格为0.8 mm×1120.0 mm,基板化学成分见表1,镀液化学成分为:Al 55.0 %、Zn 43.4 %、Si 1.6 %,镀层重量为双面80 g/m²,镀层表面经无铬耐指纹钝化处理。

位宏观形貌照片,黑斑缺陷分布于距带钢边部10 ~ 15 cm范围内,数量较多,呈片状密集分布,上下表面对应,目视较正常部位发黑。



(a) 正常部位



(b) 缺陷部位

图1 正常部位与缺陷部位宏观照片

Fig.1 Macroscopic photos of normal and defective parts

图2为缺陷部位与正常部位表面微观形貌。由图2(a)可以看出,正常部位呈现典型的光整、锌花形貌特征,且表面钝化膜分布均匀;而缺陷部位表面钝化膜脱落严重,如图2(b)所示。进一步将图1中

正常部位和缺陷部位放大,如图 2(c)~(f)所示,正常部位呈现典型的光整、锌花形貌特征,有树枝晶状锌花、条状锌花、点状锌花;而缺陷部位锌花枝晶被“压扁”且存在轻微划伤(图 2(f)),类似摩擦痕迹。

对缺陷部位和正常部位进行能谱分析,正常部位与缺陷部位各取 1 个位置,如图 2(a)、(b)所示,检测结果见表 2。缺陷部位与正常部位相比,C 元素偏低。由于镀铝锌产品在用户处被加工为成品后裸用,对耐蚀性能要求较高,因此,要在镀层表面涂覆一层无铬耐指纹钝化膜,以提高材料的耐蚀性。该

材料所使用的无铬耐指纹钝化液的特征元素是 C、O,因此在做能谱分析时,正常部位的 C、O 含量较高,缺陷部位的 C、O 含量较低,表明缺陷部位表面的耐指纹膜非常薄甚至完全脱落,缺陷部位 O 含量较低,说明缺陷部位未发生氧化腐蚀。此外,由于缺陷部位的化学元素仍以 Al、Zn 为主,且缺陷部位与正常部位的 Fe 含量都很低,表明缺陷部位表面仍是镀层。综上分析,可以判断热镀铝锌钢板黑斑缺陷产生原因为摩擦损伤,摩擦致使带钢表面钝化膜层遭到破坏。

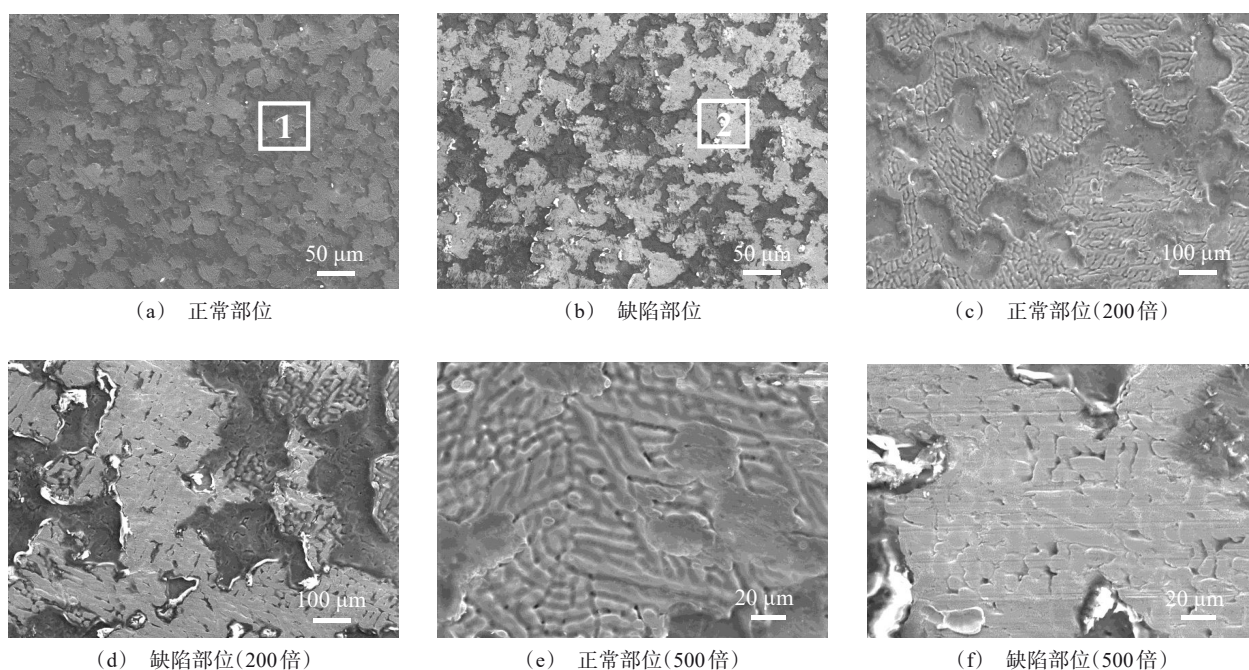


图 2 正常部位与缺陷部位表面微观形貌

Fig.2 Surface micromorphology of normal and defective parts

表 2 正常部位与缺陷部位的元素含量

Tab.2 The element content of normal and defect parts

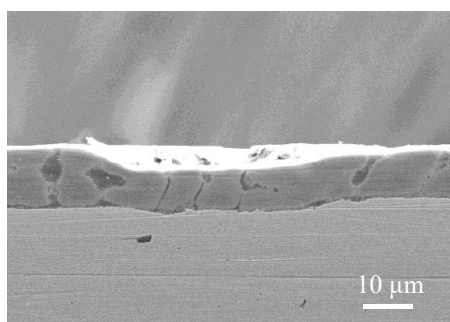
位置	元素含量/(wt.%)						
	C	Zn	Al	O	Zr	Fe	Si
1	60.0	15.7	14.6	8.0	1.0	0.4	0.3
2	17.4	37.5	41.8	2.4	0.0	0.7	0.3

2.2 截面微观形貌

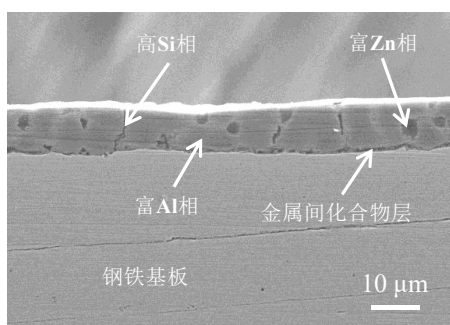
图 3 为缺陷部位与正常部位镀层截面微观形貌。其中图 3(a)为缺陷部位截面微观形貌,图 3(b)为正常部位截面微观形貌。从组织形貌上来看,正常部位与缺陷部位镀层截面组织形貌无明显差异,

都是由内、外两层组织构成的:内层为金属间化合物层,由 Fe-Al-Zn-Si 四元合金组成,其厚度较薄,约为 1 μm;外层为合金层,由粗大的 α-Al 相平行于基体表面生长,富 Zn 相以及弥散分布的条状高 Si 相夹于 α-Al 之间。

从镀层厚度来看,缺陷部位的镀层厚度不均匀。在钢卷运输和搬运过程中,一旦出现钢卷振动等情况,容易导致钢卷内部层与层之间短距离的相对滑动,局部镀层过厚部位之间的接触更紧密,此部位较正常部位受力大,容易产生摩擦黑斑^[8]。



(a) 缺陷部位



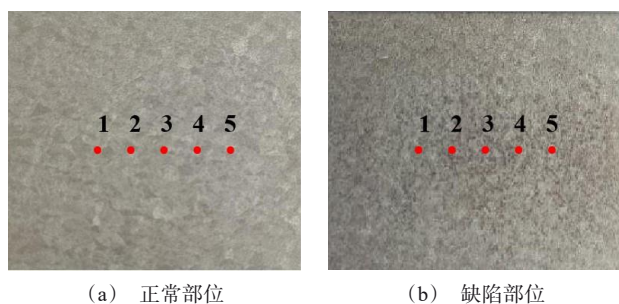
(b) 正常部位

图3 截面组织微观形貌

Fig.3 Micro-morphology of cross section

2.3 钝化膜重量检测结果与分析

该厂钝化膜重量控制范围为 $0.8 \sim 1.1 \text{ g/m}^2$, 用手持式X射线荧光光谱仪对缺陷样品与正常样品的钝化膜重量进行检测, 缺陷样品与正常样品各取5个位置, 分别标注1、2、3、4、5, 如图4所示。检测结果见表3, 发现缺陷样品的表面钝化膜重量明显降低, 说明黑斑部位的钝化膜厚度减薄甚至破损。



(a) 正常部位

(b) 缺陷部位

图4 正常部位与缺陷部位的钝化膜重量测量

Fig.4 Measured weight of passivation film in normal and defective parts

表3 钝化膜重量测量值

Tab.3 Measured weight of passive film

项目	1点	2点	3点	4点	5点	平均值
正常样品重量测量值/($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	0.97	0.95	0.92	1.01	0.98	0.966
缺陷样品重量测量值/($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	0.05	0.03	0.06	0.09	0.07	0.060

2.4 表面三维形貌

为了确认黑斑区域发黑的原因是否由于局部高度不同、对光线反射的差异产生的视觉误差所致, 使用激光共聚焦显微镜对黑斑部位的三维形貌进行分析。由图5可见, 缺陷部位表面有明显的高度起伏, 结合黑斑缺陷微观形貌特征, 可以判断黑斑区域发黑的原因是由于镀层凹凸不平, 对光线反射的差异导致的视觉现象。

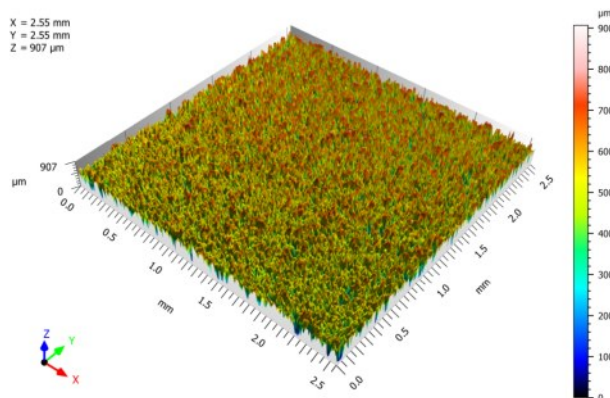


图5 黑斑缺陷三维形貌

Fig.5 Three-dimensional morphology of black spot defect

3 改进措施

3.1 钢卷装载要求

当钢卷宽度与直径之比小于等于0.7时, 装载方式应选择立式摆放方式, 钢卷孔轴线垂直于装载平面; 当钢卷宽度与直径之比大于0.7且宽度小于车辆宽度时, 装载方式应选择卧式横向摆放方式, 钢卷孔轴线平行于装载平面且垂直于车辆侧面; 当钢卷宽度与直径之比大于0.7、宽度大于或等于车辆宽度时, 装载方式应选择卧式纵向摆放方式, 钢卷孔轴线平行于装载平面且平行于车辆侧面^[9]。

钢卷装车时必须要有钢托架或弧形木托架, 不要将钢卷与托架或相邻钢卷直接接触, 相邻钢卷之间需增加胶皮或草垫等软性材料加以防护, 绳索固定钢卷时保证钢卷不能发生晃动, 使用弧形大凹槽装

小卷时要增加楔形垫块予以防护避免晃动^[10]。同时,钢卷发车前,需要准备足够的三角木以备不时之需。

3.2 钢卷运输、贮存要求

钢卷在仓储、吊运、移动过程中防止磕碰,不能剧烈晃动,落地时要缓慢轻放,杜绝粗暴吊装,运输过程中固定牢固,避免钢卷晃动,防止钢卷层间发生摩擦产生黑斑。另外,在钢卷开平成盒板后及装车倒运过程中也要做好防护和固定,运输倒运过程中轻起轻落,不能野蛮作业,防止盒板运输过程中晃动摩擦造成黑斑缺陷。

3.3 钢卷生产要求

锌层厚度均匀控制。通过调整锌锅气刀、生产线速度、光整机轧制力等工艺参数可实现锌层厚度均匀控制。

适当增加卷取张力。在不影响连续热镀锌生产线设备正常运行情况下,建议将出口段卷取张力提高10%,时刻关注钢卷卷取情况并根据实际情况适当增减卷曲张力,保证钢卷卷取紧实。

优化包装方式。根据钢卷宽度、厚度规格,适当增加钢卷的捆带数量、调整包装方式(如:增加铁皮、聚氨酯、瓦楞纸等)也可以起到防护作用。

3.4 其他要求

热镀锌钢卷的运输摩擦黑斑,除装卸车、生产、运输、包装方式对其有影响外,热镀锌钢卷的订货要求(卷重、规格、表面后处理方式、包装方式等)也有影响,在用户订货前要沟通详细、清楚。

4 结论

(1)无铬耐指纹热镀锌钢板黑斑缺陷主要是

由于镀层凹凸不平致使钢卷在运输过程中钢板层与层之间相互摩擦所致。局部镀层过厚部位之间的接触更紧密,此部位较正常部位受力大,容易产生摩擦黑斑。

(2)黑斑区域发黑的原因是由于镀层凹凸不平,对光线反射的差异导致的视觉现象。

参考文献

- [1] 王保勇,张秋生,贾杰,等.热镀锌板耐指纹膜性能的影响因素及工艺控制[J].电镀与涂饰,2023,38(1):38.
- [2] 胡华东,李洪翠,高广洲,等.高端家电用热镀锌耐指纹钢板产品开发[J].钢铁钒钛,2019,40(2):161-165.
- [3] 梁媛媛,张卫革,宋仁伯.无铬耐指纹产品表面性能评定体系的建立与研究[J].轧钢,2022,39(1):37-42.
- [4] 崔桂彬,鞠新华,任群,等.热浸镀锌板镀层微观组织结构表征[J].表面技术,2021,50(4):361-368.
- [5] 魏英立,张源,王跃华,等.钢基表面热浸镀55%Al-Zn-1.6Si合金镀层物相特征及腐蚀行为[J].材料导报,2016,30(4):88-91.
- [6] 姜景荣,安会龙,刘志利.冷镀锌板黑斑产生原因及预防[J].河北冶金,2013(2):45-47.
- [7] 吴咸圣,齐达,张郢.热镀锌板黑斑缺陷的成因与对策[J].中国金属通报,2019(5):290-291.
- [8] 闫秉昊,王孝建,丁志龙,等.热镀锌铝硅镀层表面黑点缺陷原因分析[J].四川冶金,2021,43(1):41-44.
- [9] 刘至国,阮卜琴,肖招银,等.GB/T 42230—2022 钢板卷道路运输捆绑固定要求[S].北京:中国质量标准出版传媒有限公司,2022.
- [10] 齐仲桓,李奕伯,杨宏亮,等.实例分析热镀锌卷运输黑斑的原因及措施[J].陕西冶金,2022(9):201-203.