



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109402547 B

(45) 授权公告日 2021.05.14

(21) 申请号 201811444068.3

G23C 2/40 (2006.01)

(22) 申请日 2018.11.29

G22C 18/04 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

G22C 21/10 (2006.01)

申请公布号 CN 109402547 A

G22C 30/06 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.03.01

审查员 何丹丹

(73) 专利权人 宝山钢铁股份有限公司

地址 201900 上海市宝山区富锦路885号

(72) 发明人 史良权 金鑫焱 任玉苓

(74) 专利代理机构 上海开祺知识产权代理有限

公司 31114

代理人 竺明 李兰英

(51) Int. Cl.

G23C 2/04 (2006.01)

G23C 2/06 (2006.01)

G23C 2/12 (2006.01)

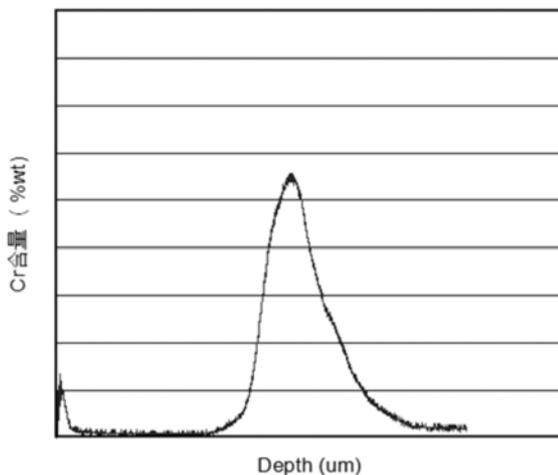
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种抗腐蚀性能优良的热浸镀层钢板及其制造方法

(57) 摘要

一种抗腐蚀性能优良的热浸镀层钢板及其制造方法,所述热浸镀层钢板包括基板和镀覆于基板上的Al-Zn-Si-Mg镀层,所述镀层的化学成分质量百分比为:Al:45%-65%,Si:0.1%-3%,Mg:0.2%-5%,Zr:0.001%-0.15%,Cr:0.001%-0.5%,余量为Zn和不可避免的杂质。其制造方法包括步骤:(1) 钢板预处理;(2) 将钢板浸入镀液池热浸镀,所述镀液池的温度为560-595℃;(3) 将钢板从镀液取出,进行分段冷却。本发明所述热浸镀层钢板抗腐蚀性能优良,对白锈发生及红锈的发展、对抗源自切口的处理膜失效蔓延的抑制效果显著,并且所述热浸镀层钢板无需添加成本较高的合金元素。



1. 一种抗腐蚀性能优良的热浸镀层钢板,包括基板和镀覆于基板表面的Al-Zn-Si-Mg镀层,其特征在于,所述镀层的化学成分质量百分比为:Al:45%-65%,Si:0.1%-3%,Mg:0.2%-5%,Zr:0.001%-0.15%,Cr:0.001%-0.5%,余量为Zn和不可避免的杂质;

所述镀层的表层中的Cr以 Cr_2O_3 和/或 MgCr_2O_4 的化合物形式存在;所述镀层与基板界面处金属间化合物层里的Cr以 $(\text{Fe},\text{Si},\text{Cr})_2(\text{Al},\text{Zn})_5$ 的形式存在,其成分重量百分比为:Al:56~60%,Zn:3.5~4.5%,Fe:15~17%,Si:9~11%,Cr:11~12%。

2. 如权利要求1所述的抗腐蚀性能优良的热浸镀层钢板,其特征在于,所述镀层中Cr的质量百分比为0.05-0.25%。

3. 如权利要求1或2所述的抗腐蚀性能优良的热浸镀层钢板,其特征在于,所述Al-Zn-Si-Mg镀层的厚度为8-33微米。

4. 如权利要求1所述的抗腐蚀性能优良的热浸镀层钢板,其特征在于,所述基板的成分重量百分比为:C \leq 0.20%、Si \leq 0.60%、Mn \leq 1.70%、P \leq 0.12%、S \leq 0.45%和Ti \leq 0.30%、余量为Fe和不可避免的杂质。

一种抗腐蚀性能优良的热浸镀层钢板及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及镀锌钢板及其制造方法,尤其涉及一种抗腐蚀性能优良的热浸镀层钢板及其制造方法。

背景技术

[0002] 利用牺牲阳极保护原理,采用镀覆更活泼金属来保护钢铁构件已有相当长的历史,最著名的就是钢材镀锌。虽然镀锌层能大大地提高钢材的服役寿命,但终因是通过牺牲锌层做代价的。为了延缓镀锌层的消耗,通常的工程实践中,镀锌层表面都是涂覆有另外一有机涂层(漆膜)或后处理膜(功能膜)的。尽管漆膜和功能膜的保护能力也在不断提高,人们仍在努力通过镀层的改进来进一步提升钢材的整体服役寿命。

[0003] 传统的镀锌工艺有热浸镀和电镀之分,由于电镀的能耗高、环境污染严重、镀层难以做厚,故热浸镀更有工程、实用意义。自18世纪中叶热浸镀锌技术问世以来,热浸镀锌保护钢构得到广泛的使用。由于Zn的腐蚀较快,地球Zn资源的消耗也是惊人的,为了提高防腐效率及减少地球Zn资源的消耗,20世纪60年代人们想到了在Zn中添加其他元素来提高镀层的耐蚀性。首先想到的是Al元素,但加Al(尤其是高Al)后,钢铁构件与镀浴间的反应非常剧烈,以至于单纯加Al没有实际意义,后来发现再加Si,能抑制Al和Fe间的反应,才使得Al-Zn热浸镀层有了商用价值并获得广泛应用。可以说,Al-Zn-Si镀层钢板是继镀锌钢板之后产量及应用最多的,只是二者的应用场合有所不同(Al-Zn-Si镀层钢板主要用于建筑、家电等行业,而镀锌钢板则更多的是用于汽车行业)。

[0004] 目前,现有技术中,常用的Al-Zn-Si热浸镀层的成分为:55%Al-43.4%Zn-1.6%Si。Al-Zn-Si镀层本体主要由富铝相枝晶和富锌相(位于富铝相枝晶间)交织而成。由于富锌相的电位较钢基Fe的负,当镀层暴露于腐蚀介质中时,富锌相将优先腐蚀(尽管富铝相的电位较富锌相更负,但其表面无法消除的氧化膜使得富铝相的电位升高很多——高于钢基Fe的电位,Al-Zn-Si镀层对钢板的保护可以理解为基于富铝相的屏障保护和富锌相作为牺牲阳极的阴极保护的共同作用)。前已述及,由于Al-Zn-Si镀层本身的固有特性,热镀Al-Zn-Si钢板主要用于建筑、家电、交通、输配电行业,绝大多数都是在表面涂敷有膜层(在现有技术中,膜层一般包括经涂漆处理形成的漆膜以及经其他处理后所形成的功能膜,例如经耐指纹处理后形成的耐指纹膜)的情况下使用的。由于不像汽车行业里的整车电泳涂漆,镀铝锌钢板在使用中普遍存在切口断面裸露的基板的腐蚀(I)、Edge creep(源自切口的后处理膜层失效蔓延)(II)、后处理膜层失效后的镀层(白锈)乃至基板的腐蚀(红锈)(III)。

[0005] 现有技术中已发现在Zn镀层中加Mg不仅能提高镀层本身的耐腐蚀(III)性能,还能较显著地改善切口断面裸露的基板的腐蚀(I)(美国专利US6235410)。

[0006] 也有如中国专利CN101910444和CN102762759所公开的,在Al-Zn-Si合金镀层中添加Mg,不仅也能提高镀层本身的耐腐蚀(II)性能,还能较显著地改善切口断面裸露的基板的腐蚀(I)。

[0007] 中国专利201611081379中也公开了通过添加Zr改善Al-Zn-Si-Mg镀层的Edge

creep (II)的良好效果,这一有益措施仍沿用至本发明中。

[0008] 中国专利201611081379的基础上研究发现,在Al-Zn-Si-Mg-Zr镀层中再添加Cr元素,还能进一步提高Al-Zn-Si-Mg镀层钢板的抗白锈和红锈能力(III)。

[0009] 在此之前,也有铝锌镁镀层中加Cr的专利。

[0010] 中国专利201180004914.x公开了在铝锌镁硅镀层中联合加入Cr、Sr、Ti、B等元素,并将镀覆后钢板进行保温(150-250℃)处理,“通过抑制热浸镀钢中的折皱的形成,获得了表现出良好的耐腐蚀性和镀层表面的良好外观的热浸镀钢”。

[0011] 中国专利201310314043.2则公开了在铝锌镁硅镀层中联合添加Cr、Ca、Ti元素,并通过氮气云的装置实施对施镀区域的镀浴防氧化保护,获得由 Mg_2Si 相、Al相、Zn相、 $MgZn_2$ 相、Al-Zn-Mg-Ca混合相、Al-Zn-Si-Cr-Ca混合相和 $AlCr_2$ 相组成的镀层。

发明内容

[0012] 本发明的目的在于提供一种抗腐蚀性能优良的热浸镀层钢板及其制造方法,所述的热浸镀层钢板抗腐蚀性能优良,尤其是指对白锈发生及红锈的发展、对源自切口的膜层失效(edge-creep)的抑制效果显著。

[0013] 为达到上述目的,本发明的技术方案是:

[0014] 鉴于Cr元素的极易氧化、形成的氧化物薄膜极其稳定和致密(具有保护性)的特征,在Al-Zn-Mg-Si镀浴中添加少量的Cr,当镀浴在空气中凝固时,所得固体镀层表面会形成一层极薄的Cr的氧化物膜层,利用这层氧化物膜抑或对镀层白锈的发生有抑制作用。

[0015] 发明人在研究中发现,当含有Cr元素的Al-Zn-Mg-Si镀浴与钢接触时,会在基板表面快速形成 Fe_2Al_5 结构的 $(Fe, Cr, Si)_2 (Al, Zn)_5$ 化合物,这种金属间化合物也非常稳定,通过对此化合物组成和形态的控制抑或实现对基板实施保护(提高抗红锈能力)。

[0016] 具体的,本发明的抗腐蚀性能优良的热浸镀层钢板,其包括基板和镀覆于基板表面的Al-Zn-Si-Mg镀层;镀层的化学成分质量百分比为:Al:45-65%,Si 0.1%-3%,Mg 0.2%-5%,Zr 0.001%-0.15%,Cr 0.001%-0.5%,余量为Zn和其他不可避免的杂质。

[0017] 优选的,本发明所述基板的成分重量百分比为:C \leq 0.20%、Si \leq 0.60%、Mn \leq 1.70%、P \leq 0.12%、S \leq 0.45%和Ti \leq 0.30%、余量为Fe和不可避免的杂质。

[0018] 在所述Al-Zn-Si-Mg镀层的表层中有Cr元素的富集,在镀层与钢基板的交界面处的金属间化合物层里有更明显的Cr富集,而在镀层本体中Cr元素含量极低。

[0019] 在本发明所述热浸镀层钢板的镀层化学成分设计中:

[0020] Al,因自身的极易氧化而以带氧化膜的富铝相赋予镀层以屏障保护能力。

[0021] Zn,以低熔点相形态交织于富铝相的树枝晶之间,提供阴极保护的作用。

[0022] Si,在镀层形成过程中抑制基板与液态Al的反应,从而保证基板的平整和镀层的均匀。

[0023] Mg,与Zn同时腐蚀时形成的腐蚀产物较纯Zn有更好的保护作用(尤其是对切口断面裸露的基板的保护作用)。

[0024] Zr,在于合金熔体冷却时,Zr与Al间形成的 Al_3Zr 粒子参与包晶反应而使得表层富铝相结晶细化,且能降低Zn在表层中的含量,控制Al与Zn的重量比,从而有效降低处理膜的源自切口的失效蔓延的风险。

[0025] 提高Al-Zn-Si-Mg镀层钢板抗切口腐蚀性能的措施,通过在镀层中添加0.001%-0.15%wt的Zr元素,在所述Al-Zn-Si-Mg镀层的表层中0.05-0.1微米范围内,能提高Al与Zn的重量比到0.45-0.70的水平。铝锌比增大提高了Al-Zn-Si-Mg热浸镀层钢板抗源自切口的处理膜失效蔓延(II型腐蚀)的能力。

[0026] Cr,当镀层中Cr的质量百分比处于0.001-0.5%时,镀层表面会形成 Cr_2O_3 和 MgCr_2O_4 等产物相而发生Cr元素的聚集。通常含Zn镀层在发生腐蚀时首先经历的是白锈阶段,即镀层本身的腐蚀消耗阶段,当镀层基本蚀耗殆尽时才开始基板的腐蚀(产生红锈)阶段。热镀锌钢板在生产制造时,表面就已形成一极薄的氧化物保护膜(由氧化锌、氢氧化锌及碱式碳酸锌等组成),这层薄膜对镀层有一定的保护作用,故才有白锈诱发期(通常几小时至几十小时不等)。当这层薄膜中含有 Cr_2O_3 和/或 MgCr_2O_4 的时候,会进一步延长白锈诱导期,亦即Cr的引入提高了镀层的抗白锈能力;Cr元素还在镀层与基板交界面处的金属间化合物层中有更明显的富集,主要以 $(\text{Fe},\text{Si},\text{Cr})_2(\text{Al},\text{Zn})_5$ 的形式存在,其中各元素的含量大致在Al:(58 ± 2)%wt,Zn:(4 ± 0.5)%wt,Fe:(16 ± 1)%wt,Si:(10 ± 1)%wt,Cr:(12 ± 1)%wt。金属间化合物层中更多的还是 $(\text{Fe},\text{Si})_2(\text{Al},\text{Zn})_5$ 。 $(\text{Fe},\text{Si},\text{Cr})_2(\text{Al},\text{Zn})_5$ 比 Fe_2Al_5 或 $(\text{Fe},\text{Si})_2(\text{Al},\text{Zn})_5$ 等更稳定,也有更好的抗腐蚀能力,从而在表面镀层主体消耗殆尽时,能有效地延缓基板的腐蚀(红锈发生)。

[0027] 优选地,所述镀层中Cr的质量百分比可以进一步控制在0.05-0.25%。

[0028] 优选地,所述的Al-Zn-Si-Mg镀层的厚度控制在8-33微米,是因为:当镀层厚度低于8微米时,镀层覆盖性降低,要获得表面质量满意的镀层钢板则对基板的要求会很高,会导致生产工艺难度过高;当镀层厚度高于33微米时,则镀层的均匀性难以保证,随之的其他性能如成型加工性能也会劣化。

[0029] 本发明的热浸镀层钢板的制造方法,包括步骤:

[0030] 1) 钢板预处理;

[0031] 2) 将钢板浸入镀液池热浸镀,所述镀液池的温度为560-595℃;

[0032] 3) 将钢板取出离开镀液,进行分段冷却,其中:

[0033] 钢板离开镀液池至480℃的范围内,钢板的冷却速度为20-30℃/s;

[0034] 在480-280℃的范围内,钢板的冷却速度为40-60℃/s;这是因为:在480℃-280℃的范围内,冷却速度在40-60℃/有利于低熔点富Zn相的形核;

[0035] 将钢板冷却到280℃后,钢板进入水淬槽中冷却至室温。

[0036] 在本发明所述的制造方法中,钢板预处理包括对钢板采用还原退火工艺去除钢板表面氧化物。

[0037] 在本发明所述的制造方法,步骤(2)中将镀液池温度控制在560-595℃,是因为:当镀液池温度高于595℃,钢板在镀液池中的溶解以及镀液池液面的氧化都将加剧,导致热浸镀过程中镀液池底渣、面渣都增多;此外,镀液池温度高于595℃,导致热浸镀装置中例如炉鼻子内Zn蒸发也加剧,从而导致锌灰引发的镀层表面缺陷增多;另外,镀液池温度高于595℃,对镀后冷却能力的要求也加大,尤其是对宽厚料的钢板时,容易出现黏辊现象。然而,当镀液池温度低于560℃,镀液池内流动性降低,导致镀层厚度控制变得困难,进而使得镀层均匀性难以保证,特别是在镀层厚度较薄时均匀性更差。因此,本发明所述的制造方法中,镀液池的温度控制在560-595℃。

[0038] 本发明的有益效果:

[0039] 本发明通过在Al-Zn-Si-Mg镀浴中添加一定量的Cr元素,再配合相应的工艺,获得在镀层表层含有 Cr_2O_3 和/或 MgCr_2O_4 、在镀层与基板交界面处的金属间化合物层中含有 $(\text{Fe}、\text{Si}、\text{Cr})_2(\text{Al}、\text{Zn})_5$ 的镀层组织,这种组织能有效地延缓镀层白锈的发生和基板红锈的发展。

附图说明

[0040] 图1为本发明显示了在镀浴中添加Cr元素后,带钢上形成的镀层中Cr元素的典型深度分布特征。

具体实施方式

[0041] 下面将结合实施例和附图对本发明做进一步的解释和说明。

[0042] 实施例A1-A8和对比例B1-B2

[0043] (1) 钢板预处理:钢板采用0.5mm的轧硬板,经脱脂处理后,在 770°C 的 $\text{N}_2-5\%\text{H}_2$ 气氛保护下退火2min;

[0044] (2) 将钢板浸入镀液池热浸镀,所述镀液池的温度为 $560-595^\circ\text{C}$,各实施例和对比例所采用镀液池的化学配比详见表1;

[0045] (3) 浸渍3秒钟后,钢板离开镀液,离开时经过气刀吹扫,通过控制气刀吹扫强度从而控制镀层厚度,并随后进行分段冷却,在离开镀液池至 480°C 的范围内,控制钢板的冷却速度为 $20-30^\circ\text{C}/\text{s}$,在 $480-280^\circ\text{C}$ 的范围内,控制钢板的冷却速度为 $40-60^\circ\text{C}/\text{s}$,钢板冷却到 280°C 后,进入水淬槽中冷却至室温。

[0046] 表1列出了各实施例和对比例所采用的镀液池各化学元素的质量百分比以及各成分的镀层在中性盐雾试验时出现白锈和红锈的时间(镀层厚度均控制在 $75\text{g}/\text{m}^2$)。从表1可以看出,Cr元素的加入能明显地推迟镀层出现白锈和红锈的时间。

[0047] 表1. (wt%,余量为Zn不可避免杂质元素)

[0048]

序号	Al	Si	Mg	Zr	Cr	白锈时间 (小时)	红锈时间 (小时)
B1	54	1.56	1.85	0.019	0	72	5208
B2	53.8	1.55	2.18	0.019	0	84	5328
A1	53.8	1.55	2.18	0.019	0.029	84	5400
A2	53.8	1.55	2.18	0.019	0.061	96	5688
A3	53.8	1.55	2.18	0.019	0.090	120	5976
A4	53.8	1.55	2.18	0.019	0.144	120	6120
A5	54.1	1.53	1.90	0.020	0.032	72	5304
A6	54.1	1.53	1.90	0.020	0.059	96	5616
A7	54.1	1.53	1.90	0.020	0.088	108	5928
A8	54.1	1.53	1.90	0.020	0.143	120	6024

[0049] 需要注意的是,以上列举的仅为本发明的具体实施例,显然本发明不限于以上实施例,随之有着许多的类似变化。本领域的技术人员如果从本发明公开的内容直接导出或联想到的所有变形,均应属于本发明的保护范围。

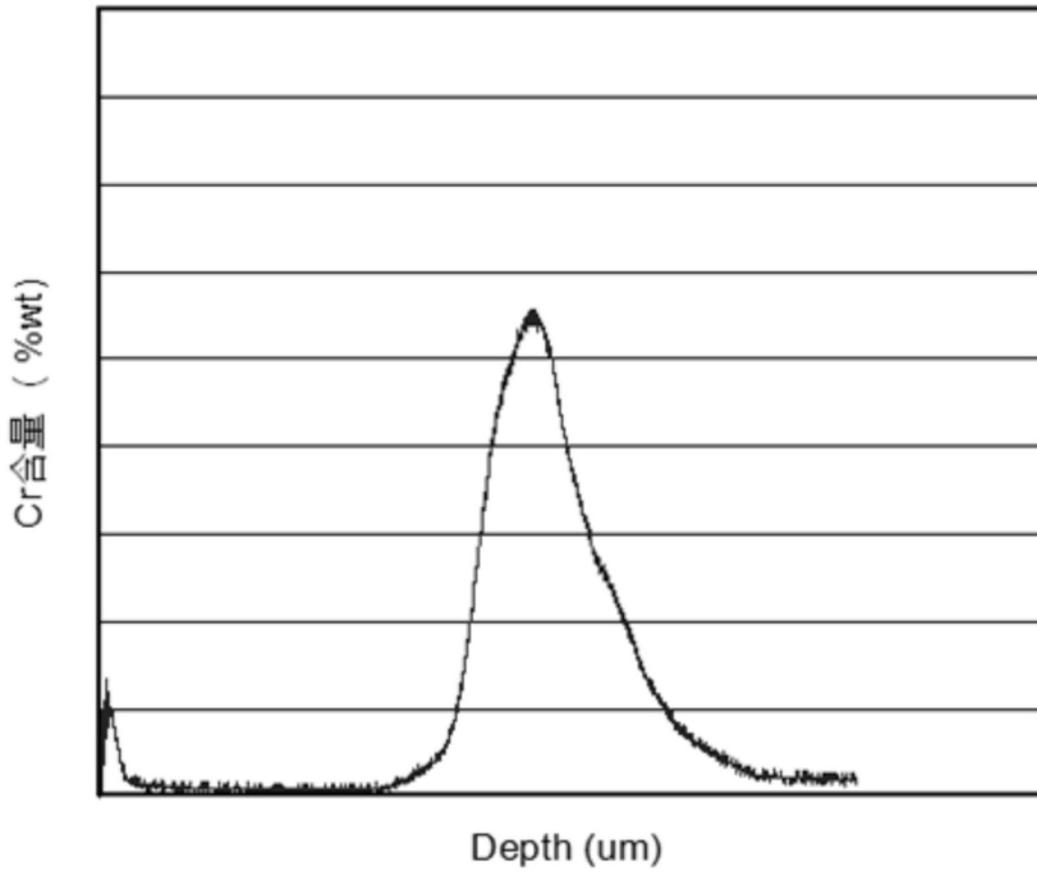


图1