



锌花大小控制工艺

张文秋

(邯钢冷轧厂 河北 邯郸)

摘要: 本文介绍了锌花的外观、形成及影响因素; 结合国内外连续热镀锌线介绍了目前常见的三种小锌花工艺, 并分析各种工艺的特点和产品应用。

关键词: 锌花 小锌花工艺 无铅或低铅法 喷水雾法 喷锌粉法

Spangle Size Control Process

Zhang Wenqiu

(Cold Rolling Plant of HanSteel Handan HeBei)

Abstract: Introduce the appearance, formation and the effect factors of the spangle, the three mainly process for produce mini-spangle through the continuous galvanizing line in the world, analyzing the characteristic and the application of the product for the different mini-spangle process on this paper.

Keywords: Spangle Mini-spangle process Lead free or low lead process Spray steam atomized with air process Spray zinc powder process

1 前言

随着镀锌产品日益在建筑、轻工、家电以及汽车行业的广泛应用, 人们对镀锌的认识也越来越深刻。在以往建筑、轻工等行业, 所使用的镀锌板都带有美丽的大锌花。随着彩涂、家电、汽车行业对镀锌产品的不断需求, 人们发现大锌花经过涂漆后仍有部分锌花露出, 为了得到涂漆性能优越的镀锌产品, 后来开发了无锌花和小锌花产品。

目前生产小锌花的工艺有很多种, 其中采用较多是无铅或低铅法、喷水雾法和喷锌粉法。不同生产工艺具有不同的特点, 所生产的小锌花产品质量也不尽相同。为了更好的了解这些工艺, 首先分析镀锌板表面锌花的形成过程。

2 锌花的形成

肉眼观察到锌花的外观象雪花状或六角星形,

下列图片(图1)显示了锌花的一些细部特征。在锌液从粘到带钢到冷却到熔点(约 419°C)以下这段时间内, 锌花经历了形核和树枝状长大两个过程。

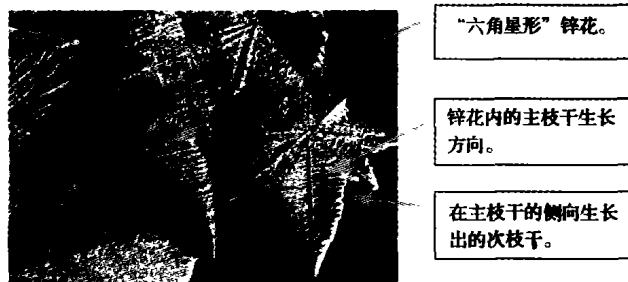


图 1

2.1 形核

在熔点温度下, 液态锌内随机布置的原子开始按一定规律有序排列, 这一过程发生在液态锌层内的多处随机位置。从原子的无序排列转为有序排列的过程称为“凝固”或“结晶”过程, 液态锌内小的凝固区即为晶粒, 晶粒是由液态锌原



子合并而形成晶体。对于锌原子，晶格为“六角对称晶格”。因此，最终锌花就是由单个锌原子排列成固态锌晶粒并长大而形成的六角对称晶格的晶体。锌的单个晶粒称为单个锌花。“形核”用于描述在凝固初期，液态锌的随机排列原子转变为晶体内小的、有规则排列的晶粒的过程。

在凝固期间，快速形核将形成最终晶体结构内的无数细小晶粒（即小锌花），缓慢形核将有助于大晶粒（即大锌花）的长大。

2.2 树枝状长大

液态锌形核后，单个凝固锌晶粒向液态锌层内长大，同时锌晶粒周围形成晶界。锌晶粒在生长方向形成主枝干，在主枝干侧向长出次枝干（见图1），在次枝干又长出三次枝干……最终形成雪花状或六角星形图案的锌花。值得注意的是，通常我们看到的是树枝状凝固晶粒二维结构，这主要是由于镀层厚度一般小于 $25\mu\text{m}$ ，可以认为小于1个锌花的直径造成的。

在锌层凝固期间，树枝状晶体的长大速度与液态锌内新晶核的形核速度相抵触，这个过程可以决定整个晶体结构得最终锌花尺寸大小。对于上述图片（图1），在凝固过程中，树枝状长大速度与形核速度相比占主导作用，从而决定了在整个锌层内形成数量较少的大锌花。

需要说明的是，树枝状长大是基于锌液成份内含有一定量的铅（或铟），而成为在锌层凝固过程中晶粒长大的一种方式。铅（或铟）形成大锌花的原因是由于铅（或铟）的加入，将溶解活性晶核，减少了形核点的数量，从而在数量较少的晶核周围形成大锌花，同时铅（或铟）的存在，可以在树枝状晶体尖端处发生溶液偏析，通过改变固/液界面的表面张力使尖端曲率变小，进而使树枝状晶体长大速度加快。当采用无铅（或铟）镀锌时，晶粒将不再以树枝状方式长大，而是以一种网状（或细胞状）方式长大。此时，锌晶粒在钢表面形核，并朝着自由表面方向长大；同时由于不存在铅（或铟）导致较高的形核速度，在带钢表面不能提供晶粒长大所需要的强大的驱动力，从而阻止大锌花的形成。

大锌花的一个特征是锌花中间厚，端部、边部薄。即便经过光整后仍很难将其表面光整为平

滑表面，同时光整时压下量过大会降低产品的成形性，这对涂漆质量和成形性要求较高的行业（例如汽车和家电行业）是不允许的。因此，开发了无锌花和小锌花产品。

3 无锌花或小锌花工艺

当前，国内外热镀锌机组普遍采用生产小锌花的技术主要为锌液铅含量控制法、快速冷却法和增加晶核控制中心法。具有代表的工艺有采用无铅或低铅工艺生产无锌花或小锌花，采用喷雾法和喷锌粉法生产小锌花。下面就各种工艺一一介绍。

3.1 低铅或无铅工艺

在以往镀锌所采用的锌锭中，都或多或少含有一定量的铅，这主要是由于在锌矿的冶炼、蒸馏和冷凝过程中，锌铅总是共同存在。因此，人们总能看到镀锌产品表面的锌花图案。近年来，通过采用电解回收方法生产出来的锌的纯度可达 99% 以上，使锌内不再存在铅。从此，镀锌厂家就可通过采用无铅（约 $\leq 0.01\%$ ）或低铅（约 $0.01\sim 0.05\%$ ）工艺来生产无锌花产品。无铅或低铅工艺就是通过降低锌液中的铅含量，使锌层在凝固过程中增加形核点的数量，致使形核速度增加，同时降低晶粒长大速度，从而阻止锌花晶粒的长大。无锌花产品表面不存在大量的晶界减薄和锌花的起伏，再经过光整后可获得非常平滑的表面。这种产品经涂漆后可得到高质量的涂漆产品。同时，无铅锌花的另一个好处是不会产生晶间腐蚀。晶间腐蚀是由于铅集中在晶界处，在潮湿环境的影响下造成锌层的机械性能下降。

值得注意的是，生产无锌花产品并非易事。铅在锌液中的作用除了生成大锌花外，还可以降低锌液表面张力，从而降低锌液的粘稠度，增加锌液的流动性。当完全去除后，会在镀层内产生锌下垂或锌起伏等表面缺陷，从而造成镀层表面部分区域较厚，部分区域较薄而不平滑。镀层越厚，生产线工艺速度越慢，该缺陷表现得越明显。因此当客户需要的镀层重量较大（ $\geq 100\text{g}/\text{m}^2$ 两面），而生产线工艺速度较慢（ $\leq 75\text{m}/\text{min}$ ）时，不能采用无铅或低铅工艺生产无锌花产品。所幸运得是，汽车和家电行业需要的镀层重量较薄



(典型为 $60\sim 80\text{g}/\text{m}^2$ 两面) 就可以达到耐腐蚀标准, 并且生产这些行业用板的生产线一般为新建高速生产线或者为旧生产线经过改造为高速生产线。工艺速度较高和镀层重量较低相结合才能够采用无铅工艺生产出镀层平滑的无锌花或小锌花产品。

目前在国内, 宝钢 2# 热镀锌机组采用低铅工艺生产无锌花产品, 所生产的产品主要用于汽车行业; 攀钢 1# 镀锌机组经过攻关, 于 2000 年成功利用降铅工艺开发出小锌花产品, 该产品主要用于家电和彩涂行业。

3.2 喷水雾法工艺

喷水雾法是较早用于生产小锌花产品的工艺。喷水雾法工艺是利用水和蒸气在锌层凝固前喷到锌层上, 利用水和蒸气使锌层快速冷却, 从而使锌花没有足够的时间长大。

值得注意的是, 由于喷嘴堵塞时易形成大的水滴而造成镀层不均。为了取得很好的雾化水和镀层均匀, 一般使水和蒸气的比重不超过 1.2, 但这个比重会使生产出来的小锌花尺寸较大, 因此, 协调锌花尺寸和镀层均匀是很必要的。同时, 水和蒸气系统产生的水滴会导致锌层上出现凹坑甚至滴到锌锅内而污染锌液。此外, 小锌花装置的位置选择与锌层表面状态、带钢速度、环境温度等因素有关, 因此采用水雾法生产小锌花受周围环境温度影响较大。在我国北方, 冬季、夏季温度相差较大, 造成小锌花装置的位置调节范围很大。有些厂家在小锌花装置下面加一套加热装置可以解决这个问题。

本钢 1# 热镀锌机组和邯钢 1# 热镀锌机组均采用水雾法生产小锌花。所生产的小锌花产品主要用于建材、家电和彩涂行业。

3.3 喷锌粉法工艺

喷锌粉法工艺是 Laminorirs de Strasbourg 的专利技术, Stein Heurtey 厂发展了这项技术的理论依据和相关生产设备, 并于 1975 年取得唯一可以使用 Laminorirs de Strasbourg 专利的厂家。该工艺是利用空气作为冷却介质, 同时利用锌粉(直径为 $5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$) 作为锌花长大的形核剂。若不用锌粉时, 锌花尺寸仅利用空气冷却而有限度的减小; 当采用锌粉时, 锌层内同一区域内有很多锌晶粒(每平方英寸内有几千个锌晶粒)同时长大, 每个

晶粒的长大将受到相邻晶粒长大的制约, 进而使整个锌层的锌花尺寸减小。采用锌粉作为形核剂主要是因为它对锌层不产生影响, 并且锌粉的尺寸较小 (0.1mm 左右), 作为热镀锌厂家锌粉的价格也容易被接受。

采用喷锌粉生产的小锌花产品镀层均匀, 锌花大小容易控制, 生产时不受周围环境影响, 同时对锌锅内锌液也无污染。最为重要的是该工艺可生产镀层厚度较大的小锌花产品, 这是无铅或低铅工艺所不能比拟的。

目前, 北美有许多厂采用该工艺生产小锌花。例如墨西哥 GALVAK 厂的 G1 和 G2 线均采用了喷锌粉法工艺来生产小锌花, 该产品主要用于家电和彩涂行业。

4 结束语

近些年来, 镀锌板在建筑、轻工、家电以及汽车行业应用越来越广泛, 人们对镀锌板表面的镀层状态和机械性能要求也越来越严格。为了更好的满足客户对锌花大小的多样化需求, 镀锌厂家应采用合理的锌花控制工艺来获得客户所需要的锌花大小。

参考文献

- [1] Max Hoetzl, New technique for minispangling galvanized strip Surface Combustion Div., Midland-Ross Corp., Toled, Ohio.
- [2] F. A. FASOYINU and F. WEINBERG Spangle Formation in Galvanized Sheet Steel Coatings METALLURGICAL TRANSACTION B.
- [3] Ram S. Patil, Modernization of No.5 galvanizing line at Inland Steel Technology, Coated Products and Continuous Heating Dept., Indiana Harbor Works, Inland Steel Co., East Chicago, Ind.
- [4] David H. Samson and Robert A. Mark, Process equipment features of Dofasco's No.4 galvanizing line Dofasco Inc., Hamilton, Ont., Canada.
- [5] The Spangle on Hot-Dip Galvanized Steel Sheet GalvInfoNote 13 Galvak Training Material.
- [6] 罗裕厚、于丹、金永清. 攀钢涂镀层钢板的技术发展及应用 冷轧板带钢技术论文集 2003.9.P30~P37.
- [7] 江萍、宋晓冬. 宝钢带钢连续热镀锌机组及汽车用镀锌板生产. 冷轧板带钢技术论文集 2003.9.P38~P42.
- [8] 李九岭. 带钢连续热镀锌. 北京. 冶金工业出版社. 2001.