



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101910446 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 04

(21) 申请号 200980101619. 9

C23C 2/28 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 03. 13

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2008901224 2008. 03. 13 AU

2008901223 2008. 03. 13 AU

CN 1369020 A, 2002. 09. 11,

JP 2001323357 A, 2001. 11. 22,

JP 2003328506 A, 2003. 11. 19,

JP 2001355055 A, 2001. 12. 25,

JP 200212959 A, 2002. 01. 15,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 06. 30

审查员 赵妍妍

(86) PCT申请的申请数据

PCT/AU2009/000305 2009. 03. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02009/111842 EN 2009. 09. 17

(73) 专利权人 蓝野钢铁有限公司

地址 澳大利亚维多利亚

(72) 发明人 刘启阳 韦恩·伦肖 乔·威廉斯

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理有限公司 11290

代理人 武玉琴 陈桂香

(51) Int. Cl.

C23C 2/06 (2006. 01)

C23C 2/14 (2006. 01)

C23C 2/12 (2006. 01)

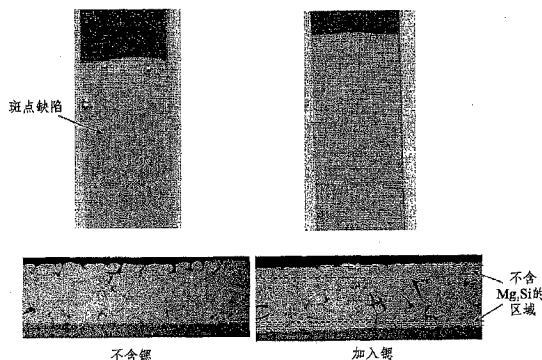
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

金属镀覆钢带

(57) 摘要

本发明公开了一种 Al-Zn-Si-Mg 合金镀覆的带材,其在镀层微观结构中具有 Mg_2Si 颗粒。 Mg_2Si 颗粒的分布情况为:镀层表面只有一小部分 Mg_2Si 颗粒或者至少基本上没有任何 Mg_2Si 颗粒。



1. 一种在钢带上形成耐腐蚀 Al-Zn-Si-Mg 合金镀层的热浸镀方法,其特征在于,让所述钢带通过含有 Al、Zn、Si 和 Mg 的热浸镀浴,在所述钢带上形成在任何给定的 5mm 直径的镀层部分中镀层厚度变化不大于 40% 的合金镀层,从而使 Mg_2Si 颗粒在镀层微观结构中的分布情况为:在镀层表面中的 Mg_2Si 颗粒不高于 Mg_2Si 颗粒的 10wt%。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中在任意给定的 5mm 直径的镀层部分中,所述的镀层厚度变化不大于 30%。

3. 如前面权利要求中任一项所述的方法,其中对于 22 μm 的镀层厚度而言,在直径大于 1mm 的任意镀层区域中的最大厚度为 27 μm 。

4. 如前面权利要求中任一项所述的方法,所述方法包括将离开镀覆浴的镀覆钢带在固化期间的冷却速度选择为小于阈值冷却速度。

5. 如前面权利要求中任一项所述的方法,所述方法包括:对于钢带每侧表面上的镀层质量不高于 75g/m² 的情况,将离开镀覆浴的镀覆钢带的冷却速度选择为小于 80° C/ 秒。

6. 如权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法,所述方法包括:对于钢带每侧表面上的镀层质量为 75-100g/m² 的情况,将离开镀覆浴的镀覆钢带的冷却速度选择为小于 50° C/ 秒。

7. 如前面权利要求中任一项所述的方法,其中所述 Al-Zn-Si-Mg 合金包括重量百分比为以下范围的元素铝、锌、硅和镁:

铝:40-60%

锌:40-60%

硅:0.3-3%

镁:0.3-10%。

8. 如前面权利要求中任一项所述的方法,其中所述镀层包含有大于 250ppm 的 Sr,并且所述 Sr 的加入促进了在所述镀层中形成 Mg_2Si 颗粒的上述分布。

9. 如前面权利要求中任一项所述的方法,其中所述镀层包含小于 3000ppm 的 Sr。

金属镀覆钢带

技术领域

[0001] 本发明涉及带材,特别是钢带,该带材具有耐腐蚀金属合金镀层。

[0002] 本发明尤其涉及耐腐蚀金属合金镀层,其含有铝-锌-硅-镁作为合金中的主要元素,在这基础上,下面称为“Al-Zn-Si-Mg 合金”。该合金镀层可以包含作为有意添加的合金添加剂或作为不可避免的杂质存在的其它元素。因此,词组“Al-Zn-Si-Mg 合金”被理解为涵盖含有这些其它元素的合金,并且其它元素可以为有意添加的合金添加剂或作为不可避免的杂质。

[0003] 本发明具体但不排他地涉及一种钢带,该钢带镀覆有上述 Al-Zn-Si-Mg 合金,并且能够冷成型(例如轧制成型)为最终用途产品,例如屋面产品。

背景技术

[0004] 通常,Al-Zn-Si-Mg 合金包括其重量百分比为以下范围的元素铝、锌、硅和镁:

[0005] 铝:40-60%

[0006] 锌:40-60%

[0007] 硅:0.3-3%

[0008] 镁:0.3-10%。

[0009] 通常,通过热浸镀方法,将耐腐蚀金属合金镀层形成在钢带上。

[0010] 在普通的热浸镀金属镀覆方法中,钢带通常穿过一个或多个热处理炉,之后进入并且穿过装在镀覆锅中的熔融金属合金浴。靠近镀覆锅的热处理炉具有向下延伸至低于所述合金浴的上表面的位置处的出口喷嘴。

[0011] 通常使用加热感应器使金属合金在镀覆锅中保持熔融状态。带材通常通过浸入到浴中的细长的炉出口斜道或喷嘴形式的出口端部分离开热处理炉。在浴内,钢带绕着一个或多个浸入导辊(sink rolls)穿过浴并且从浴中向上穿出,在它穿过浴时镀覆金属合金。

[0012] 在离开镀覆浴之后,镀覆了金属合金的钢带通过镀层厚度控制工段,例如气刀或气刮工段,在那里镀覆表面受到刮擦气体的喷射,以控制镀层的厚度。

[0013] 然后,镀有金属合金的钢带通过冷却工段进行强制冷却。

[0014] 之后可视情况,经过冷却的镀覆金属合金的钢带相继通过光整冷轧工段(也称为表面光轧工段)和拉伸矫直工段进行精整。在卷取工段处卷取精整过的钢带。

[0015] 55% Al-Zn 合金镀层为用于钢带的、公知的金属合金镀层。在固化之后,55% Al-Zn 合金镀层一般由 α -Al 枝晶以及位于镀层枝晶间区域中的 β -Zn 相构成。

[0016] 已知在热浸镀方法中,通过向镀覆合金组分中添加硅,以防止在钢基底和熔融镀层之间出现过合金化(excessive alloying)。一部分硅参与了四元合金层形成,但是大部分硅在固化期间沉淀析出成为针状纯硅颗粒。这些针状硅颗粒也存在于镀层的枝晶间区域中。

[0017] 本申请人已经发现,当在 55% Al-Zn-Si 合金镀层组分中含有 Mg 时,Mg 通过改变所形成的腐蚀产品特性,为产品性能带来一定的有益效果,例如改善了割边防护(cut-edge

protection)。

[0018] 但是,本申请人还发现,Mg 与 Si 反应以形成 Mg_2Si 相,而该 Mg_2Si 相的形成以许多方式损害了 Mg 的上述有益效果。

[0019] 作为本发明的重点的一种特定方式在于称为“斑点 (mottling)”的表面缺陷。本申请人已经发现,在一定的固化条件下,在 Al-Zn-Si-Mg 合金镀层中出现斑点。斑点与在镀层表面上存在 Mg_2Si 相有关。

[0020] 更具体地说,斑点是一种缺陷,在该缺陷处,有大量的粗糙 Mg_2Si 颗粒在镀层表面上团聚在一起,导致从美观方面不能接受的布满斑点的表面外观。更具体地说,成团的 Mg_2Si 颗粒形成尺寸大约为 1-5mm 的较暗区域,并且在镀层外观中引入不均匀性,这使得该镀覆产品不适用于那些均匀外观较为重要的应用。

[0021] 上面的说明不应作为在澳大利亚或其它地方中的公知常识。

发明内容

[0022] 本发明为 Al-Zn-Si-Mg 合金镀覆带材,它在镀层微结构中具有 Mg_2Si 颗粒,并且这些 Mg_2Si 颗粒的分布情况为:镀层的表面只有一小部分 Mg_2Si 颗粒或者至少基本上没有任何 Mg_2Si 颗粒。

[0023] 本申请人已经发现 Mg_2Si 颗粒在镀层微结构中的上述分布具有明显的优点,并且可以通过以下手段中的一种或多种来实现:

[0024] (a) 在镀层合金中加入锶;

[0025] (b) 对于离开镀覆浴时给定的镀层质量(即镀层厚度),选择在镀覆带材固化期间的冷却速度;以及

[0026] (c) 使镀层厚度变化最小化。

[0027] 本申请人已经发现,在下面更详细描述 Sr 的加入控制了 Mg_2Si 相在 Al-Zn-Si-Mg 合金镀层的厚度方向上的分布特性,从而使得镀层表面只有一小部分 Mg_2Si 颗粒或者至少基本上没有 Mg_2Si 颗粒,由此使出现 Mg_2Si 斑点的风险明显更低。

[0028] 具体地说,本申请人已经发现,当将至少 250ppm 的 Sr、优选 250-3000ppm 的 Sr 加入到包含 Al-Zn-Si-Mg 合金的镀覆浴时,与镀覆浴中没有 Sr 时呈现的分布相比,通过这种 Sr 的加入完全改变了 Mg_2Si 相在镀层厚度方向上的分布特性。具体地说,申请人已经发现这些 Sr 的加入促进形成如下的镀层表面,该镀层表面只有一小部分 Mg_2Si 颗粒或者没有任何 Mg_2Si 颗粒,因此使得在表面上出现斑点的风险明显更低。

[0029] 本申请人还发现,将离开镀覆浴的镀覆钢带在固化期间的冷却速度选择为低于阈值冷却速度,对于钢带每侧表面上的镀层质量小于 $100g/m^2$ 的情况,该冷却速度通常低于 $80^\circ C / 秒$,这控制了 Mg_2Si 相的分布特性,从而使得该表面只有一小部分 Mg_2Si 颗粒或者至少基本上没有 Mg_2Si 颗粒,由此使得出现 Mg_2Si 斑点的风险明显更低。

[0030] 本申请人还发现,使镀层厚度变化最小化控制了 Mg_2Si 相的分布特性,从而使得表面只有一小部分 Mg_2Si 颗粒或者至少基本上没有 Mg_2Si 颗粒,由此使得出现 Mg_2Si 斑点的风险明显更低。与加入 Sr 以及选择固化期间的冷却速度一样,所得到的镀层微观结构在外观方面优异,耐腐蚀性更强并且镀层延展性更好。

[0031] 根据本发明,提供了一种 Al-Zn-Si-Mg 合金镀覆钢带,所述钢带包含位于钢带上

的 Al-Zn-Si-Mg 合金镀层,并且该镀层的微观结构包含 Mg_2Si 颗粒, Mg_2Si 颗粒的分布情况为:在镀层表面中只有一小部分 Mg_2Si 颗粒或者至少基本上没有 Mg_2Si 颗粒。

[0032] 在镀层表面区域中的那一小部分 Mg_2Si 颗粒可不高于 Mg_2Si 颗粒的 10wt%。

[0033] 通常,Al-Zn-Si-Mg 合金包含以下重量百分比范围的元素铝、锌、硅和镁:

[0034] 铝:40-60%

[0035] 锌:40-60%

[0036] 硅:0.3-3%

[0037] 镁:0.3-10%。

[0038] 该 Al-Zn-Si-Mg 合金还包含有其它元素,例如铁、钒、铬和锆中的任一种或多种。

[0039] 通常,所述镀层的厚度小于 $30\mu m$ 。

[0040] 优选的是,所述镀层的厚度大于 $7\mu m$ 。

[0041] 优选的是,所述镀层包含有大于 250ppm 的 Sr,并且 Sr 的加入促进了在所述镀层中形成 Mg_2Si 颗粒的上述分布。

[0042] 优选的是,所述镀层包含大于 500ppm 的 Sr。

[0043] 优选的是,所述镀层包含大于 1000ppm 的 Sr。

[0044] 优选的是,所述镀层包含小于 3000ppm 的 Sr。

[0045] Al-Zn-Si-Mg-Sr 合金镀层可包含其它元素作为有意添加的元素或作为不可避免的杂质。

[0046] 优选的是,所述镀层厚度的变化最小。

[0047] 根据本发明,还提供了一种用于在钢带上形成耐腐蚀 Al-Zn-Si-Mg 合金镀层的热浸镀方法,其特征在于,让所述钢带通过含有 Al、Zn、Si、Mg 和大于 250ppm 的 Sr 以及任选其它元素的热浸镀浴,并且在所述钢带上形成合金镀层,该合金镀层的镀层微观结构中具有 Mg_2Si 颗粒,并且 Mg_2Si 颗粒的分布情况为:在镀层表面中只有一小部分 Mg_2Si 颗粒或者基本上没有 Mg_2Si 颗粒。

[0048] 在镀层表面区域中的那一小部分 Mg_2Si 颗粒可不高于 Mg_2Si 颗粒的 10wt%。

[0049] 优选的是,所述镀层包含大于 500ppm 的 Sr。

[0050] 优选的是,所述镀层包含至少 1000ppm 的 Sr。

[0051] 优选的是,所述熔融浴包含小于 3000ppm 的 Sr。

[0052] 该 Al-Zn-Si-Mg-Sr 合金镀层可以包括其它元素作为有意添加的元素或作为不可避免的杂质。

[0053] 根据本发明,还提供了一种在钢带上形成耐腐蚀 Al-Zn-Si-Mg 合金镀层的热浸镀方法,其特征在于,让所述钢带通过含有 Al、Zn、Si 和 Mg 以及任选其它元素的热浸镀浴,在所述钢带上形成合金镀层,在镀层固化期间以受控的速度使离开镀覆浴的镀覆钢带冷却,从而使 Mg_2Si 颗粒在镀层微观结构中的分布情况为:在镀层表面中只有一小部分 Mg_2Si 颗粒或者基本上没有 Mg_2Si 颗粒。

[0054] 在镀层表面区域中的那一小部分 Mg_2Si 颗粒可不高于 Mg_2Si 颗粒的 10wt%。

[0055] 优选的是,该方法包括将用于离开镀覆浴的镀覆钢带的冷却速度选择为低于阈值冷却速度。

[0056] 在任意给定的情况中,所需冷却速度的选择与镀层厚度(或镀层质量)相关。

[0057] 优选的是,该方法包括:对于钢带每侧表面上的镀层质量不高于 $75\text{g}/\text{m}^2$ 的情况,将离开镀覆浴的镀覆钢带的冷却速度选择为小于 $80^\circ\text{C}/\text{秒}$ 。

[0058] 优选的是,该方法包括:对于钢带每侧表面上的镀层质量为 $75\text{--}100\text{g}/\text{m}^2$ 的情况,将离开镀覆浴的镀覆钢带的冷却速度选择为小于 $50^\circ\text{C}/\text{秒}$ 。

[0059] 通常,该方法包括将冷却速度选择为至少 $11^\circ\text{C}/\text{秒}$ 。

[0060] 例如,对于平均厚度为 $22\mu\text{m}$ 的镀层而言,在固化期间冷却速度优选如下:

[0061] (a) 在 $600\text{--}530^\circ\text{C}$ 的温度范围内为 $55^\circ\text{C}/\text{秒}$;

[0062] (b) 在 $530\text{--}500^\circ\text{C}$ 的温度范围内为 $70^\circ\text{C}/\text{秒}$;

[0063] (c) 在 $500\text{--}300^\circ\text{C}$ 的温度范围内为 $80^\circ\text{C}/\text{秒}$;

[0064] 镀覆浴和在浴中镀覆的钢带上的镀层可含有 Sr。

[0065] 根据本发明,还提供了一种在钢带上形成耐腐蚀 Al-Zn-Si-Mg 合金镀层的热浸镀方法,其特征在于,让所述钢带通过含有 Al、Zn、Si 和 Mg 以及任选其它元素的热浸镀浴,在所述钢带上形成镀层厚度变化最小的合金镀层,从而使 Mg_2Si 颗粒在镀层微观结构中的分布情况为:在镀层表面中只有一小部分 Mg_2Si 颗粒或者基本上没有 Mg_2Si 颗粒。

[0066] 在镀层表面区域中的那一小部分 Mg_2Si 颗粒可不高于 Mg_2Si 颗粒的 $10\text{wt}\%$ 。

[0067] 优选的是,在任意给定的 5mm 直径的镀层部分中,镀层厚度变化应不大于 40% 。

[0068] 更优选的是,在任意给定的 5mm 直径的镀层部分中,镀层厚度变化应不大于 30% 。

[0069] 在任意给定的情况中,适当厚度变化的选择与镀层厚度(或镀层质量)相关。

[0070] 例如,对于 $22\mu\text{m}$ 的镀层厚度而言,优选的是,在直径大于 1mm 的任意镀层区域中的最大厚度应为 $27\mu\text{m}$ 。

[0071] 优选的是,该方法包括将离开镀覆浴的镀覆带材在固化期间的冷却速度选择为小于阈值冷却速度。

[0072] 镀覆浴和在浴中镀覆的钢带上的镀层可含有 Sr。

[0073] 热浸镀方法可以为上述普通的方法,或者任意其它合适的方法。

[0074] 本发明的优点包括以下优点:

[0075] • 消除了斑点缺陷并且改善的第一时间段生产率。至少基本上消除了斑点缺陷的风险,并且所得到的镀层的表面保持漂亮的银色光泽金属外观。因此,第一时间段生产率得到改善,并且提高了收益率;

[0076] • 通过加入 Sr 来防止斑点缺陷,使得能够采用更高的冷却速度,缩短了浴锅后所需的冷却设备的长度。

[0077] 本申请人已经在一系列 $55\%\text{Al-Zn-1.5}\%\text{Si-2.0}\%\text{Mg}$ 合金组分上进行了试验,所述合金组分镀覆在钢基底上,且具有不高于 3000ppm 的 Sr。

[0078] 这些试验的目的在于研究 Sr 对于镀层表面中的斑点的影响。

附图说明

[0079] 图 1 显示在 $55\%\text{Al-Zn-1.5}\%\text{Si-2.0}\%\text{Mg}$ 镀层中加入 Sr,消除了表面斑点缺陷,并且改变了 Mg_2Si 相在镀层厚度方向上分布模式。

具体实施方式

[0080] 图 1 概括了由申请人进行的一组对本发明进行说明的试验的结果。

[0081] 该图的左侧包括镀覆钢基底的俯视图和贯穿镀层的剖面图,所述镀层包含 55% Al-Zn-1.5% Si-2.0% Mg 合金并且不含 Sr。没有考虑固化期间冷却速度的选择和上述镀层厚度的变化来形成镀层。

[0082] 由于这种镀层组分而导致的斑点由俯视图中的箭头表示。从该剖面图中看出, Mg_2Si 颗粒在整个镀层厚度上分布。由于上述原因,这成为一个问题。

[0083] 该图的右侧包括镀覆钢基底的俯视图和贯穿镀层的剖面图,所述镀层包含 55% Al-Zn-1.5% Si-2.0% Mg 合金和 500ppm 的 Sr。从俯视图中可以看到完全没有斑点。另外,剖面图显示出在镀层表面处以及在与钢基底的界面处的上下区域完全没有 Mg_2Si 颗粒,并且 Mg_2Si 颗粒局限于镀层的中间带。由于上述原因,这是有利的。

[0084] 该图的显微照片清楚地显示出向 Al-Zn-Si-Mg 镀层合金加入 Sr 的好处。

[0085] 试验发现,在图的右侧中所示的微观结构是加入 250-3000ppm 的 Sr 而形成的。

[0086] 本申请人还对镀覆在钢基底上的 55% Al-Zn-1.5% Si-2.0% Mg 合金组分(不含 Sr)进行了在线试验。

[0087] 这些试验的目的在于研究冷却速度和镀层质量对于镀层表面中的斑点的影响。

[0088] 这些试验覆盖了钢带每侧表面上的镀层质量范围为 60-100g/m² 的情况,并且冷却速度不高于 90°C / 秒。

[0089] 本申请人在试验中发现有两个因素影响镀层微观结构,尤其是影响 Mg_2Si 颗粒在镀层中的分布。

[0090] 第一个因素为在完成镀层固化之前离开镀覆浴的带材的冷却速度的影响。本申请人发现控制冷却速度使得避免斑点成为可能。

[0091] 例如,本申请人发现,对于 AZ150 级镀层(带材每侧表面上的镀层质量为 75g/m²,参见澳大利亚标准 AS1397-2001)而言,若冷却速度大于 80°C / 秒,在镀层表面上形成 Mg_2Si 颗粒。特别地,在冷却速度大于 100°C / 秒时,则出现斑点。

[0092] 本申请人还发现,对于相同镀层而言,冷却速度最好不要太低,尤其不要低于 11°C / 秒,因为在该情况下,镀层形成有缺陷的“竹子”结构,由此富锌相形成从镀层表面到钢界面的垂直腐蚀通道,这损害了镀层的腐蚀性能。

[0093] 因此,对于 AZ150 级镀层而言,在所测试的试验条件下,应该将冷却速度控制在 11-80°C / 秒的范围内以避免表面上的斑点。

[0094] 另一方面,本申请人还发现,对于 AZ200 级镀层而言,如果冷却速度大于 50°C / 秒,则在镀层表面上形成 Mg_2Si 颗粒并且出现斑点。

[0095] 因此,对于 AZ200 级镀层而言,在所测试的试验条件下,理想的冷却速度在 11-50°C / 秒的范围内。

[0096] 本申请人发现的第二个重要因素在于整个带材表面上镀层厚度的均匀性。

[0097] 本申请人发现,在带材表面上的镀层通常具有厚度变化,这些变化为:(a) 长范围(long range)厚度变化(在整个带材宽度上,通过在 50mm 直径圆盘上进行“重量-带材-重量”方法而测量出);以及(b) 短范围(short range)厚度变化(在沿着带材宽度方向上,每隔 25mm 的长度,在放大倍数为 500× 的显微镜下在镀层剖面中测量出)。在生产情况中,一般将长范围厚度变化调节为满足如在相关国家标准中所规定的最小镀层质量要求。在生

产情况下,就本申请人所知道的而言,对于短范围厚度变化没有任何规定,只要满足如在相关国家标准中所规定的最小镀层质量要求。

[0098] 但是,本申请人发现,短范围镀层厚度变化可以非常高,并且必须应用专门的操作测量来使这些变化处于控制当中。即使在产品完全满足如在相关国家标准中所规定的最小镀层质量要求时,在 5mm 这么短的距离上,通过两个或多个因素来改变镀层厚度在试验工作中也并不罕见。这一短范围的镀层厚度变化对在镀层表面中的 Mg_2Si 颗粒具有显著的影响。

[0099] 例如,申请人发现,对于 AZ150 级镀层而言,即使在如上所述的理想的冷却速度范围内,如果短范围镀层厚度变化在整个带材表面上 5mm 距离内高于额定 (nominal) 镀层厚度的 40%,则在镀层表面上形成 Mg_2Si 颗粒,由此出现斑点的风险增大。

[0100] 因此,在所测试的试验条件下,在整个带材表面上的 5mm 距离内,应该将短范围镀层厚度的变化控制为不大于额定镀层厚度的 40%,从而避免斑点。

[0101] 由本申请人对于 Al-Zn-Si-Mg 镀层的固化进行的研究工作(该工作是详尽的并且部分地在上面进行了描述)已经帮助本申请人理解了在镀层中形成 Mg_2Si 相以及影响该相在镀层中分布的因素。虽然本申请人不希望受到下面讨论的约束,但还是在下面给出这种理解。

[0102] 在将 Al-Zn-Si-Mg 合金镀层冷却至 560°C 附近的温度,则 α -铝相是成核的初生相 (first phase)。然后,该 α -铝相生长为枝晶形式。随着 α -铝相的生长, Mg 和 Si 与其它溶质元素受到排斥进入熔融液相,因此在枝晶间区域中的剩余熔融液体富集了 Mg 和 Si。

[0103] 当 Mg 和 Si 在枝晶间区域中的富集达到一定水平时, Mg_2Si 相开始形成,这也对应于大约 465°C 的温度。为了简化,假设在镀层外表面附近的枝晶间区域为区域 A,在钢带表面处位于四元金属间合金层附近的另一枝晶间区域为区域 B。还将假设,在区域 A 中与在区域 B 中, Mg 和 Si 的富集水平相同。

[0104] 在 465°C 或更低温度下, Mg_2Si 相在区域 A 中和在区域 B 中具有相同的成核趋势。但是,物理冶金学的原理教导我们,新相将优选在其中所产生的系统自由能最小的部位处成核。如果镀覆浴不含有 Sr(含 Sr 镀层情况下 Sr 的作用在下文中讨论), Mg_2Si 相一般优选在区域 B 中的四元金属间合金层上成核。本申请人相信,这是根据上述原理,四元金属间合金相和 Mg_2Si 相之间在晶格结构方面有一定的类似性,通过使系统自由能方面的任何增加最小化来利于 Mg_2Si 相成核。相比之下,对于 Mg_2Si 相在区域 A 中的镀层表面氧化物上成核而言,系统自由能方面的增加将会更大。

[0105] 一旦在区域 B 中成核, Mg_2Si 相沿着枝晶间区域中的熔融液体通道,朝着区域 A 向上生长。在 Mg_2Si 相的生长前沿(区域 C)处,与在区域 A 中相比,熔融液相变得耗尽了 Mg 和 Si(取决于 Mg 和 Si 在液相和 Mg_2Si 相之间的分配系数)。因此,在区域 A 和区域 C 之间形成扩散对。换句话说,在熔融液相中的 Mg 和 Si 将从区域 A 向区域 C 扩散。要指出的是,在区域 A 中的 α -Al 相的生长意味着区域 A 总是富集 Mg 和 Si,并且 Mg_2Si 相在区域 A 中成核的趋势总是存在,因为相对于 Mg_2Si 相,所述液相是“过冷却 (undercooled)”的。

[0106] Mg_2Si 相是否要在区域 A 中成核,或者 Mg 和 Si 是否要保持从区域 A 向区域 C 扩散,将取决于与局部温度相关的 Mg 和 Si 在区域 A 中的富集水平,这转而取决于由于 α -Al 生长而排斥到那个区域中的 Mg 和 Si 量和由于扩散而移出那个区域的 Mg 和 Si 量之间的平

衡。在发生 L (其中, L 表示熔融液相) $\rightarrow$ Al-Zn 共晶反应之前, 扩散可用的时间也受到限制, 因为 Mg_2Si 成核 / 生长过程必须在大约 380°C 的温度下完成。

[0107] 本申请人已经发现, 对扩散可用的时间与 Mg 和 Si 的扩散距离之间的平衡进行控制, 能够控制 Mg_2Si 相随后的成核或生长, 或者控制 Mg_2Si 相在镀层厚度方向上的最终分布。

[0108] 具体地说, 本申请人已经发现, 对于设定的镀层厚度而言, 应该将冷却速度调节到特定的范围, 并且更具体地说的不超过阈值温度, 以避免出现 Mg_2Si 相在区域 A 中成核的风险。这是因为对于设定的镀层厚度而言 (或者, 区域 A 和 C 之间相对恒定的扩散距离), 更高的冷却速度将驱使 α -Al 相更快速地生长, 从而导致更多的 Mg 和 Si 被排斥到区域 A 中的液相中, 并且造成 Mg 和 Si 更为富集, 或者 Mg_2Si 相成核的风险更高 (这是不期望出现的)。

[0109] 另一方面, 对于设定的冷却速度而言, 越厚的镀层 (或者更厚的局部镀覆区域) 将增大区域 A 和区域 C 之间的扩散距离, 从而导致更少量的 Mg 和 Si 能够在设定时间内从区域 A 向区域 C 运动, 并且转而造成 Mg 和 Si 更为富集, 或者 Mg_2Si 相在区域 A 中成核的风险更高 (这是不期望出现的)。

[0110] 实际上, 申请人已经发现, 为了实现本发明的 Mg_2Si 颗粒的分布, 即避免在镀覆带材表面上出现斑点缺陷, 对于钢带每侧表面上的镀层质量不高于 75g/m² 的情况, 离开镀覆浴的镀覆钢带的冷却速度必须在 11-80°C / 秒的范围内; 并且对于钢带每侧表面上的镀层质量为 75-100g 的情况, 离开镀覆浴的镀覆带材的冷却速度必须在 11-50°C / 秒的范围内。还必须将短范围镀层厚度变化控制为: 在带材表面上 5mm 距离内不大于额定镀层厚度的 40%, 从而实现本发明的 Mg_2Si 颗粒的分布。

[0111] 本申请人还发现, 在镀覆浴中存在 Sr 时, Mg_2Si 成核的上述动力学会受到明显影响。在一定的 Sr 浓度水平下, Sr 强烈地偏析 (segregate) 进入四元合金层 (即, 改变四元合金相的化学特性)。Sr 还改变了熔融镀层的表面氧化特性, 从而使得镀层表面上的表面氧化物更薄。这些变化明显改变了 Mg_2Si 相的优选成核部位, 因此, 改变了 Mg_2Si 相在镀层厚度方向上的分布模式。具体地说, 申请人已经发现, 在镀覆浴中, 浓度为 250-3000ppm 的 Sr 使得 Mg_2Si 相实际上不可能在四元合金层上或表面氧化物上成核, 推测是由于会另外产生很高水平的系统自由能增加。相反, Mg_2Si 相只能在厚度方向上在镀层的中央区域处成核, 从而形成在镀层外表面区域和钢表面附近的区域处基本上没有 Mg_2Si 的镀层结构。因此, 提出加入 250-3000ppm 范围内的 Sr 作为实现 Mg_2Si 颗粒在镀层中所期望的分布的有效手段之一。

[0112] 在不脱离本发明的精神和范围的情况下, 可以对上述本发明作出许多修改。

[0113] 在该上下文中, 作为用于实现 Mg_2Si 颗粒在镀层中所期望的分布 (即在镀层表面中至少基本上没有 Mg_2Si 颗粒) 的手段, 本发明的上述说明其重点在于: (a) 向 Al-Zn-Si-Mg 镀层合金中加入 Sr; (b) 冷却速度 (对于给定的镀层质量); 以及 (c) 控制短范围镀层厚度的变化。虽然如此, 本发明不会因此受到限制, 并且可以扩展到使用任意合适的手段来实现 Mg_2Si 颗粒在镀层中所期望的分布。

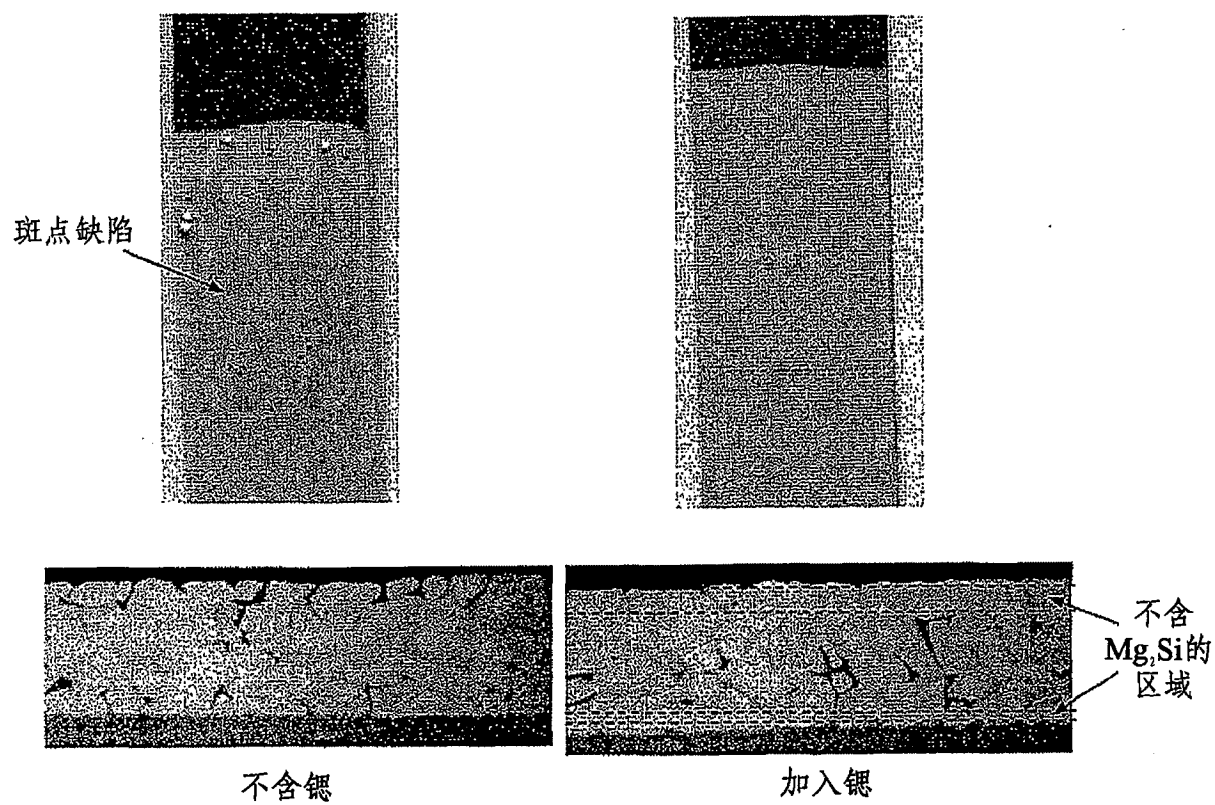


图 1