

# IF 钢冷轧板表面元素富集行为及其耐蚀性

陈红星<sup>1,2</sup>, 李建中<sup>3</sup>, 于子涵<sup>3</sup>, 刘常升<sup>1</sup>  
(1. 东北大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 宝山钢铁股份有限公司, 上海 201900;  
3. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** IF 钢冷轧板已被广泛应用于汽车等行业,但其表面耐蚀性差.以不同工艺下 IF 钢冷轧板为研究对象,采用 GDS、XPS 和 SEM 等分析手段探讨了冷轧板表面元素富集行为及其对耐蚀性的影响规律.研究结果表明,冷轧板表面元素富集对其耐蚀性有着明显的影响.冷轧板表面 Mn 富集程度越大,冷轧板耐蚀性能越差.提高连续退火过程通板速度和炉内露点温度,可有效降低 IF 钢冷轧板表面 Mn 的富集.提高淬水槽入口板温,可改善冷轧板表面的耐蚀性.

**关 键 词:** IF 钢冷轧板;表面性能;元素富集;耐蚀性;退火工艺  
**中图分类号:** TG 174.4; TG 115.22 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2018)06-0803-05

## Element Enrichment Behavior of Cold-Rolled IF Steel Plate Surface and Its Influence on Corrosion Resistance

CHEN Hong-xing<sup>1,2</sup>, LI Jian-zhong<sup>3</sup>, YU Zi-han<sup>3</sup>, LIU Chang-sheng<sup>1</sup>  
(1. School of Materials Science & Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Baoshan Iron & Steel Co., Ltd., Shanghai 201900, China. 3. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LI Jian-zhong, E-mail: lijz@smm.neu.edu.cn.)

**Abstract:** Cold-rolled IF steel plate has been widely used in automobile and other industries, but the corrosion resistance of the surface is very poor. The effects of the surface element enrichment behavior on corrosion resistance of the cold-rolled IF steel plate were investigated by GDS, XPS and SEM in the experiments with different processing conditions. The results showed that the element enrichment on the surface of cold rolled plate has obvious influences on the corrosion resistance. The corrosion resistance decreases with the increase of Mn enriched on the surface of cold rolled plate. The enrichment of Mn on the cold-rolled plate surface can be effectively reduced with the increase of the plate-passing speed and the dew point temperature during the continuous annealing process. The corrosion resistance of the cold-rolled plate can be effectively improved by increasing the inlet temperature of the quenching tank.

**Key words:** cold-rolled IF steel plate; surface properties; element enrichment; corrosion resistance; annealing process

IF 钢(无间隙原子钢)具有低屈服强度、高塑性应变比、高伸长率和无时效性等特点,体现了良好的深冲性能,已广泛应用于形状复杂零件的冲压制造,如汽车钢板、食品包装材料等<sup>[1-2]</sup>.

用于制造汽车面板的 IF 钢冷轧板,不仅要求优良的成形性,而且对表面质量的要求也非常严

格.这主要是由于 IF 钢在生产过程中以及用户使用过程中,往往经历较长时间的库存、周转运输,各地差异较大的温湿度很容易导致 IF 钢冷轧板表面结露水滴,致使基板表面易产生锈蚀缺陷.尤其是无镀锌层的 IF 钢冷轧表面更容易形成锈蚀缺陷<sup>[3-4]</sup>.

影响 IF 钢冷轧板表面锈蚀的因素众多,涉及酸洗、轧机、退火、精整等工艺和库存、环境及物流组织水平,是一个系统性且各种因素交互作用的综合问题.但不可忽视的一个问题是冷轧板中合金元素的作用<sup>[4]</sup>,包括 Ti,Nb,Mn,P,Si 等,其不仅影响着 IF 钢的机械加工性能,更主要的是影响着其表面氧化膜微观组织和成分.研究表明<sup>[5]</sup>,退火工艺影响着冷轧板合金元素迁移,进而导致晶界性能转变和杂质的晶界偏析,从而引起宏观力学性能和表面状态的差异.生产企业和用户经常碰到不同钢种、不同厂家的 IF 钢表面耐蚀性存在明显的差异,这与 IF 钢中合金元素表面富集有着密切的关系.

本实验中,作者采用不同钢种、不同热处理制度、以及相同钢种不同厂家生产的 IF 钢为研究对象,在明确各钢种成分的基础上,结合 GDS,XPS 和 SEM 等分析手段,分析 IF 钢冷轧板表面元素富集情况.通过实验室模拟以改变热处理制度,研究 IF 钢冷轧板表面元素富集对其耐蚀性的影响规律,为 IF 钢种合金成分设计提供理论支撑.

## 1 实验材料和实验方法

实验材料选用宝钢自供钢板、国外连续退火 IF 钢.宝钢自供钢板包括低碳钢板、罩式退火 IF 钢、连续退火 IF 钢.国外连续退火 IF 钢产品分别为德国和韩国某钢企生产.各钢种化学成分如表 1 所示.

为了区别不同冷轧板表面耐蚀性的差异,首先采用弱酸浸蚀和砂纸打磨的方法,分别对 6 种冷轧板进行表面处理,去除其表面氧化膜.之后,在相同条件下经脱脂、蒸馏水洗后,采用实验室模拟锈蚀试验,对比分析处理前后不同冷轧板表面

锈蚀缺陷产生时间的差异.采用德国卡尔蔡司公司生产的附带能谱仪 EVO18 型扫描电子显微镜对 IF 钢冷轧板表面锈蚀缺陷形貌进行分析.

冷轧钢板表面元素富集分布情况应用美国 LECO 公司 GDS-750A 辉光放电光谱仪分析.该仪器测试条件为氩气保护,恒定电压-电流,启动真空度 798 Pa.样品的表面逐层分析,分析电流 20.80 mA,分析电压 700 V,分析时间 2~10 min,数据采集频率 10~50 次·s<sup>-1</sup>.

应用美国 Thermo VG 公司生产的 ESCALAB250 多功能 XPS 光谱仪分析不同冷轧钢板表面氧化膜的组成结构.该仪器测试条件为 Al K $\alpha$  激发源,靶电压和靶电流分别为 15 kV 和 10 mA,真空室气压小于  $2\times 10^{-6}$  Pa,测量步长为 0.1 eV,溅射速度为 0.2 nm/s. AES 谱测试用 PERKIN-ELMER 公司的 PHI Scanning Auger Multiprobe,分析室压强保持在  $3\times 10^{-8}$  Pa 以下.深度剖析用 Ar 离子束溅射刻蚀,束流强度为  $10^{-4}$  A,刻蚀速率约为 1 nm/s<sup>[6]</sup>.

退火过程可分为回复、再结晶和晶粒长大三个阶段.常规连续退火工艺为:加热至 700~850℃,均热 40~60 s,之后速冷(50~100℃/s)至 400~450℃左右,保温 1~5 min 后冷至常温.本实验采用改变通板速度、退火炉出口板温(淬水槽入口板温)、炉内露点等参数的方式模拟退火工艺对冷轧板表面特性的影响.

利用美国 Princeton 公司 PARSTAT 2273 型电化学工作站进行电化学测试,分析不同冷轧板表面电化学行为.测试方法为标准三电极法,即参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂片,工作电极为样品,留出工作面 1 cm<sup>2</sup>,其他表面以聚四氟乙烯封固,扫描速度为 0.2 mV/s,腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液.

| Table 1 Chemical composition of different kinds of cold-rolled plate (mass fraction) |             |         |       |      |       |         |        |       | %        |
|--|-------------|---------|-------|------|-------|---------|--------|-------|----------|
| 序号   | 钢种          | C       | Si    | Mn   | P     | S       | Nb     | Ti    | B        |
| 1  | 宝钢连退低碳钢     | 0.021   | <0.03 | 0.16 | 0.013 | 0.008 2 | <0.010 | 0.001 | <0.000 1 |
| 2  | 宝钢罩退 IF 钢 A | 0.003 3 | <0.03 | 0.17 | 0.018 | 0.012   | <0.010 | 0.067 | 0.000 6  |
| 3  | 宝钢连退 IF 钢 B | 0.001 6 | <0.03 | 0.14 | 0.008 | 0.006 6 | <0.010 | 0.067 | 0.000 1  |
| 4  | 宝钢连退 IF 钢 C | 0.001 9 | <0.03 | 0.15 | 0.010 | 0.005 2 | <0.010 | 0.068 | <0.000 1 |
| 5  | 德国连退 IF 钢 D | 0.001 9 | <0.03 | 0.20 | 0.013 | 0.011   | <0.010 | 0.056 | <0.000 1 |
| 6  | 韩国连退 IF 钢 E | 0.002 5 | <0.03 | 0.09 | 0.012 | 0.008 8 | <0.010 | 0.049 | <0.000 1 |

## 2 结果与讨论

### 2.1 冷轧板表面氧化物分析

对表 1 所列 6 种不同合金成分的冷轧板进行

表面处理,采用弱酸浸蚀和砂纸打磨两种处理方法去除其表面氧化膜.之后,对比分析不同冷轧板表面处理前后锈蚀缺陷产生时间的差异,其结果如表 2 所示.由表 2 可知,6 种不同冷轧板原始表

面的起锈时间存在明显差异:宝钢罩退 IF 冷轧钢板 NO. 1、连退低碳钢板 NO. 2 和韩国连退 IF 冷轧钢板 NO. 6 表面耐蚀性较好,其对应起锈时间均大于 8 min;而当 6 种冷轧板表面氧化膜去除后,其冷轧板表面耐蚀性没有体现出明显差异,其对应起锈时间均大于 8 min. 这说明冷轧板表面结构或元素富集对其耐蚀性有明显的影响,即与退火过程中表面形成的氧化膜有关. 为了明确 6 种冷轧板表面元素的富集情况,采用 GDS 分析了冷轧板原始表面的 Mn 和 Si 元素分布,其结果如图 1 所示. 由图 1a 可知,易锈蚀的 NO. 3, NO. 4, NO. 5 冷轧板表面 Mn 元素富集明显,其质量分数最高达 2.8% (NO. 4 试样),深度可达 140 nm. 而耐蚀性较好的 NO. 1, NO. 2, NO. 6 冷轧板表面 Mn 质量分数均不到 0.5%, 深度大约 25 nm. 对于 Si 元素的富集,同样存在易锈蚀的 NO. 3, NO. 4, NO. 5 冷轧

板表面 Si 含量明显高于耐蚀性较好的 NO. 1, NO. 2, NO. 6 冷轧板表面 Si 含量的情况(如图 1b 所示). 耐蚀性较好的冷轧板 Si 元素富集深度约 24 nm,而易锈蚀的冷轧板表面 Si 富集深度约 110 nm.

表 2 不同种类冷轧板的表面起锈时间

Table 2 Rust time of different kinds of cold-rolled plate

| 序号 | 冷轧板         | 冷轧板表面起锈时间/min |     |     |
|----|-------------|---------------|-----|-----|
|    |             | 原始表面          | 打磨后 | 酸洗后 |
| 1  | 宝钢连退低碳钢     | >8            | >8  | >8  |
| 2  | 宝钢罩退 IF 钢 A | >8            | >8  | >8  |
| 3  | 宝钢连退 IF 钢 B | 2.95          | >8  | >8  |
| 4  | 宝钢连退 IF 钢 C | 1.08          | >8  | >8  |
| 5  | 德国连退 IF 钢 D | 2.45          | >8  | >8  |
| 6  | 韩国连退 IF 钢 E | >8            | >8  | >8  |

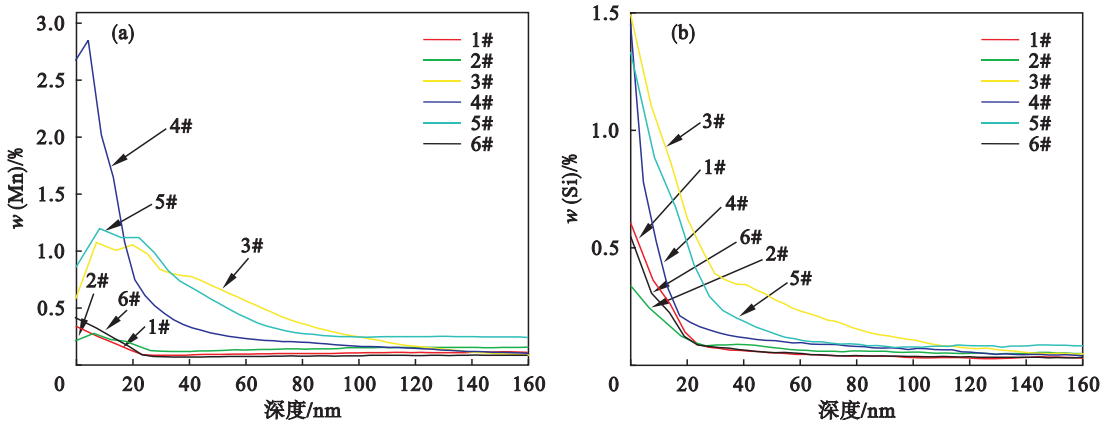


图 1 冷轧板表面 Mn 元素和 Si 元素 GDS 深度分析曲线

Fig. 1 Depth analysis curves of Mn and Si elements on the surface of cold-rolled plate GDS

(a)—Mn; (b)—Si.

针对易锈蚀和耐蚀性较好的冷轧板,本文选取 NO. 2 和 NO. 4 样板进行表面形貌分析,结果如图 2 所示. 由图 2 可知,易锈蚀的冷轧板表面弥

散分布着许多小颗粒,且存在腐蚀孔隙;而耐蚀性相对较好的冷轧板表面较为细腻,无腐蚀孔隙.

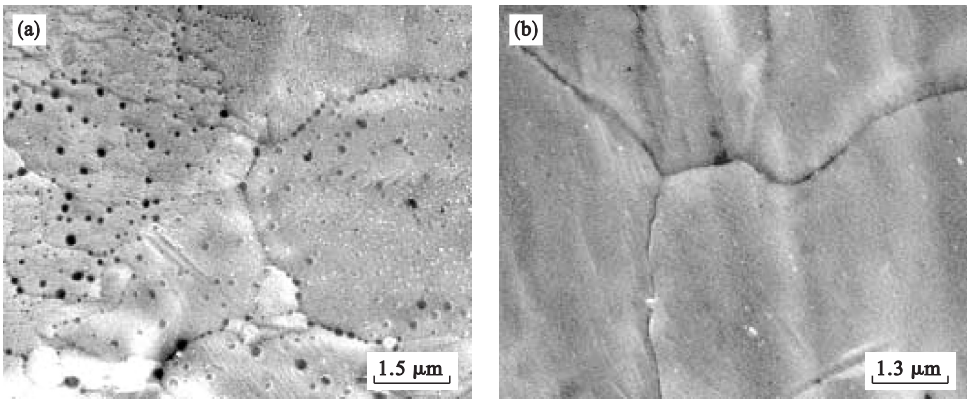


图 2 冷轧板表面微观形貌

Fig. 2 Surface morphology of cold rolled plate

(a)—易锈蚀冷轧板; (b)—耐锈蚀冷轧板.

基于此,采用俄歇电子能谱和 X 射线电子能谱对冷轧板表面氧化物进行分析,其结果如图 3 所示. 由图 3a 的 AES 成分分析可知,冷轧板表面弥散分布的小颗粒处含有 Mn、O、Fe,而无颗粒的冷轧板表面氧化膜含 O 和 Fe. 为了进一步掌握冷轧板表面氧化膜组成,采用 XPS 分析 IF 冷轧板表面锈蚀缺陷的纵向深度 Mn 元素富集情况,结果如图 3b 所示. 由图 3b 可知,在 60 nm 深度范围

内,元素 Mn 均以氧化物颗粒的形式存在. 用 XPSPEAK4.1 软件分析可知,氧化物主要成分为  $Mn_2O_3$ 、 $Mn_3O_4$ 、 $MnO_2$ . 这主要是由于连续退火工艺中,DP(露点)控制在  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下,  $N_2-H_2$  (3% ~ 5%) 还原保护气体下,促使冷轧板合金成分 Mn、Si 等向冷轧板表面迁移,其很容易被含有的微量水汽氧化,且在表面形成厚度约 100 nm 的颗粒状氧化物<sup>[7-9]</sup>.

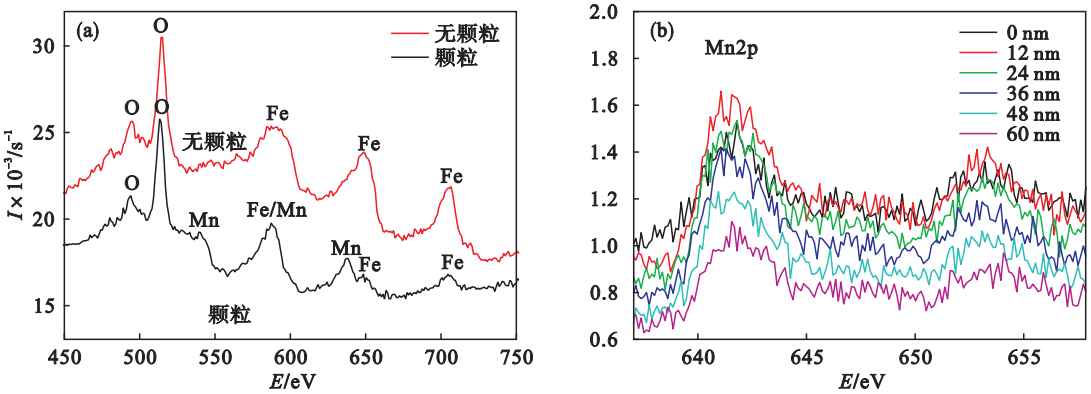


图 3 冷轧板表面氧化物成分分析  
Fig. 3 Analysis of oxide composition of cold-rolled plate surface  
(a)—AES 分析; (b)—XPS 分析.

2.2 冷轧板表面耐蚀性影响因素

由以上分析可知,冷轧板表面状态的形成主要与钢板合金成分、退火工艺有关. 基于此,本试验模拟退火工艺试验,即采用改变通板速度、退火炉内露点温度以及退火炉出口板温度,研究退火工艺对冷轧板表面 Mn 元素富集过程影响.

图 4 为退火工艺对冷轧板表面 Mn 元素富集的影响规律. 由图 4a 可知,随着通板速度提高,冷

轧板表面 Mn 元素富集程度明显降低,尤其是深度在小于 40 nm 时, Mn 元素富集降低较快. 当通板速度达 250 m/min 时,冷轧板表面 Mn 元素富集程度较低. 炉内露点温度对冷轧板表面 Mn 元素富集也有着明显影响,即炉内露点温度越低,冷轧板表面 Mn 元素富集越明显. 当炉内露点温度高于零度以上, Mn 元素富集程度得到明显降低.

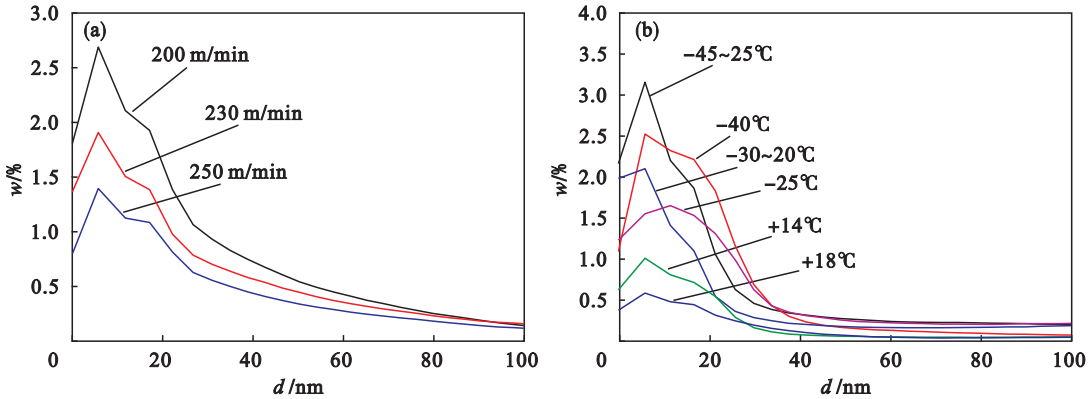


图 4 退火工艺对冷轧板表面 Mn 元素富集影响  
Fig. 4 Effect of annealing process on Mn element enrichment on the cold-rolled plate surface  
(a)—通板速度; (b)—炉内露点温度.

对于退火炉出口板温影响冷轧板表面耐蚀性,本文采用电化学阻抗谱分析,其相应结果如图

5 所示.



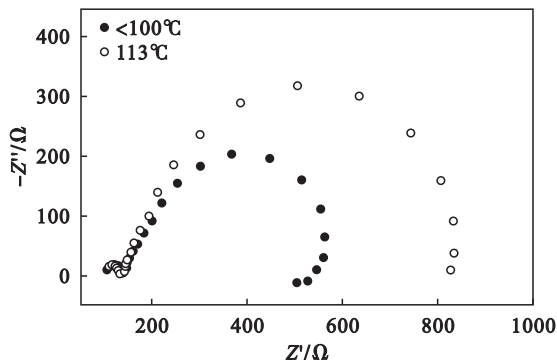


图 5 冷轧板的电化学阻抗

Fig. 5 Electrochemical impedance of cold-rolled plate

由图 5 可知,提高退火炉出口板温,冷轧板表面电化学阻抗增大,耐锈蚀能力提高.这主要是由于冷轧板退火后,在出口处须经低温水冷,致使冷轧板表面形成均匀、致密的氧化铁薄膜.这层氧化膜对冷轧板起到一定的保护作用,降低了冷轧板表面锈蚀缺陷发生率.而当冷轧板表面富集易被氧化的 Mn、Si 等元素后,其优先与氧反应形成氧化膜或氧化物颗粒,弥散在冷轧板表面,由于不同氧化物分子结构的差异,破坏了冷轧板表面形成氧化铁膜的均匀性和完整性,形成微小孔隙或微裂纹.因此,当冷轧板表面与腐蚀性介质接触时,不完整的氧化膜与氧构成腐蚀微电池,冷轧板表面发生阳极腐蚀,致使其表面产生不均匀的锈蚀现象.而当冷轧板表面的氧化膜或富集的氧化物颗粒被去除后,其表面更易形成均匀、致密的氧化铁膜,进而提高了冷轧板表面的耐蚀性<sup>[10-12]</sup>.

### 3 结 论

1) 冷轧板表面结构或元素富集对其耐蚀性有着明显的影响,即与退火过程中表面形成的氧化膜有关.冷轧板表面 Mn 元素富集深度越深,冷轧板表面氧化膜耐蚀性越差.富集在冷轧板表面的 Mn 主要以颗粒氧化物的形式存在,且氧化物颗粒分布深度大于 60 nm.

2) 退火工艺对冷轧板耐蚀性有着明显影响.提高 IF 钢冷轧板在连续退火过程通板速度和炉内露点温度,可有效降低其表面 Mn 元素的富集.通板速度达 250 m/min 时,冷轧板表面 Mn 元素富集程度较低;炉内露点温度大于零度以上,冷轧板表面 Mn 元素富集程度较低.提高淬水槽入口板温,可改善冷轧板的表面耐蚀性.

### 参考文献:

[ 1 ] Mohanty I, Bhattacharjee D, Datta S, et al. Designing cold rolled IF steel sheets with optimized tensile properties using ANN and GA [ J ]. *Computational Materials Science*, 2011, 50: 2331 – 2337.

[ 2 ] Li Z C, Ding H, Misra R D K, et al. Deformation behavior in cold-rolled medium-manganese TRIP steel and effect of pre-strain on the Lüders bands [ J ]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 679: 230 – 239.

[ 3 ] 朱国森, 于会香, 王万军, 等. IF 钢冷轧板表面缺陷研究 [ J ]. *钢铁*, 2004, 39(4): 54 – 56.  
(Zhu Guo-sen, Yu Hui-xiang, Wang Wan-jun, et al. Study of surface defects of cold-rolled IF steel sheet [ J ]. *Iron and Steel*, 2004, 39(4): 54 – 56. )

[ 4 ] Yu H X, Ji C X, Chen B, et al. Characteristics and evolution of inclusion induced surface defects of cold rolled IF sheet [ J ]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2015, 22: 17 – 23.

[ 5 ] Jia J, Zhu W W, Song X L, et al. Precipitation behavior of FeTiP in Ti-added interstitial free high strength steels [ J ]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2016, 23(7): 692 – 698.

[ 6 ] Yang K, Gou H Y, Zhang B, et al. Microstructures and fracture features of cold-rolled low carbon steel sheet after annealing and mechanical stress concurrently loaded [ J ]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 502: 126 – 130.

[ 7 ] 张理扬, 李俊, 左良. 合金化热镀锌高强 IF 钢镀层分析 [ J ]. *东北大学学报 ( 自然科学版 )*, 2005, 26(3): 232 – 235.  
(Zhang Li-yang, Li Jun, Zuo Liang. Coating analysis of galvanized high strength IF steel [ J ]. *Journal of Northeastern University ( Natural Science )*, 2005, 26(3): 840 – 843. )

[ 8 ] Park J Y, Kang M J, Sohn S S, et al. Tensile properties of cold-rolled TWIP-cored three-layer steel sheets [ J ]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 686: 160 – 167.

[ 9 ] Lee C J, Lee S K, Ko D C, et al. Evaluation of surface and bonding properties of cold rolled steel sheet pretreated by Ar/O<sub>2</sub> atmospheric pressure plasma at room temperature [ J ]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209: 4769 – 4775.

[ 10 ] Liu G, Li J, Zhang S G, et al. Dilatometric study on the recrystallization and austenization behavior of cold-rolled steel with different heating rates [ J ]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 666: 309 – 316.

[ 11 ] Ananda R M, Rajesh K, Pavan K M V. Evolution of corrosion damage to cold rolled grain oriented steel sheets under rainwater followed by ambient atmosphere exposure [ J ]. *Engineering Failure Analysis*, 2013, 30: 10 – 16.

[ 12 ] Hakoyama T, Kuwabara T. Forming limit analyses of cold rolled IF steel sheet using differential work hardening model [ J ]. *Procedia Engineering*, 2014, 81: 1246 – 1251.