

热镀锌用锌铝镁合金的制备及组织结构分析

翟永周, 郭伟朋, 李海龙, 李自强

(河南豫光锌业有限公司, 河南 济源 459000)

[摘 要] 锌铝镁合金镀层具有优异的耐腐蚀性能、较高的切口自愈性和成形性能, 高纯度锌铝镁合金的生产制备成为了国内外大型钢企的研究热点。河南豫光锌业有限公司采用工频感应炉制备了 Zn-2% Al-2% Mg 及 Zn-5% Al-5% Mg 两种热镀锌用锌铝镁合金, 对其组织结构及成分偏析进行分析, 表明合金组织呈均匀弥散分布, 且无夹杂、氧化物存在; Zn-2% Al-2% Mg 凝固组织主要由初生 Zn 相、Zn/MgZn₂ 二元共晶组织和 Zn/MgZn₂/Al 三元共晶组织组成; Zn-5% Al-5% Mg 凝固组织中出现较多粗大的 Al/MgZn₂ 二元共晶体和粗大的 Mg₂Zn₁₁ 相。对 Zn-2% Al-2% Mg 进行重熔实验, 结果表明重熔后无氧化渣存在; 通过对合金锭横向及纵向进行取样分析, 发现铝、镁横向偏析较小, 纵向偏析在 0.1% 左右。本文对此次锌铝镁合金制备试验的详细过程及工艺参数进行了阐述, 以期对相关研究人员提供参考。

[关键词] 锌铝镁合金; 热镀锌; 工频感应炉; 组织结构; Zn-2% Al-2% Mg; Zn-5% Al-5% Mg; 成分偏析; 生产制备

[中图分类号] TF125.2⁺1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)05-0069-04
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.05.014

河南豫光锌业有限公司(以下简称“公司”)具备年产 10 万 t 锌合金的生产能力, 主要为热镀锌钢板厂家提供锌铝、锌铝镁和铝锌硅等合金。随着热镀锌工艺和耐腐蚀机理研究的发展, 锌铝镁合金镀层逐渐被热镀锌行业所认可, 由于锌铝镁合金镀层相对于其他合金镀层, 具有优异的耐腐蚀性能、较高的切口自愈性和成形性能, 因而是一种长寿命、节约钢材的新型防腐合金。锌铝镁合金镀层钢板已经成为国内外大型钢企的研究热点^[1-2]。锌铝镁合金镀层钢板质量与锌铝镁合金产品质量有着必然的关系。因此, 作为钢厂提供锌铝镁合金的生产单位, 如何控制锌铝镁合金内部夹杂氧化物的生成, 保证合金组织均匀、成分偏析小、纯度高是锌铝镁合金生产的重点。

1 锌铝镁熔炼方法的选择

国内锌合金常用的生产方法主要有内加热法、外加热法两种。

1.1 内加热

内加热一般采用有芯工频感应电炉, 主要特点是加热过程温度均匀, 没有氧化, 冶炼过程中金属的烧损率仅 0.5% ~ 1.0%, 冶炼出的合金纯度高、质量好, 因此所有热镀锌合金均采用这种方法冶炼, 冶炼温度一般不超过 600 ℃。

1.2 外加热

外加热一般采用明火加热的反射炉, 所用燃料有发生炉煤气、天然气、重油等。这种外加热方法的主要特点是加热温度高, 一般可以达到 700 ~ 800 ℃, 所以生产效率较高, 但是在加热过程中局部温度过高, 被加热的金属元素会发生严重氧化, 所以冶炼出的合金产品纯度不高、金属的烧损率也较高, 因此一般热镀锌合金不采用这种方法冶炼。

锌铝镁合金中的镁元素、稀土元素较活泼, 在生产过程中极易被局部高温过烧氧化, 同时伴随难熔氧化物的存在。在合金生产过程中金属氧化物较难

[收稿日期] 2021-02-12 [修订日期] 2021-03-17

[录用日期] 2021-03-19 [出版日期] 2021-10-28

[作者简介] 翟永周(1972—), 男, 河南济源人, 本科, 河南豫光锌业有限公司成品分厂厂长, 长期从事有色冶炼工艺技术工作。

[引用格式] 翟永周, 郭伟朋, 李海龙, 等. 热镀锌用锌铝镁合金的熔炼及组织结构研究[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(5): 69-72.

去除,会以氧化物状态存在于合金中,造成合金质量内在缺陷,同时存在搅拌不均匀,会使金属元素在合金化时出现成分不均匀现象。目前,国内外关于锌铝镁合金镀层的研究多有报道^[3-5],而系统阐述锌铝镁合金熔炼工艺的文献较少,且内加热感应电炉相对外加热天然气炉具有烟尘量少、易收集等环保优势。

综合以上两种合金生产方式以及锌铝镁相关元素的特性,公司决定采用内加热方式生产锌铝镁合金,通过工频感应炉制备 Zn-2% Al-2% Mg(ZM-1)、Zn-5% Al-5% Mg(ZM-2)两种锌铝镁合金(为某钢厂生产所用),合金的化学成分如表 1 所示,并研究分析了锌铝镁合金的熔炼工艺、组织结构及成分偏析。

表 1 锌铝镁合金的化学成分 %

样品	Al	Mg	Pb	Fe	Cu	Sn	Gd
ZM-1	2.03	1.97	0.001 2	0.007	0.000 9	0.000 5	0.000 5
ZM-2	5.16	5.04	0.002	0.012	0.001 4	0.000 5	0.000 5

2 熔炼材料及方法

2.1 熔炼材料

为了制备高纯度锌铝镁合金,降低合金中铁、铅等杂质元素对镀锌的影响,试验选用公司自产 99.996% 锌锭、外购 99.85% 铝锭、外购 99.95% 镁锭为原料,所选材料杂质成分均满足国家标准。

2.2 熔炼方法

公司熔炼合金设备主要为有芯感应电炉和无芯感应炉,根据炉型和产品性质,采用有芯感应电炉对 ZM-1 进行了生产制备,采用无芯感应电炉对 ZM-2 进行了生产制备。从加料、搅拌、浇铸、冷却方式以及各温度点的设置,制定了详细的试产方案。根据多次生产试验和化学分析测定,按照如下方式制备出成分合格的锌铝镁合金,经某钢厂试用结果良好。

ZM-1 采用豫光自主设计的母子炉系统(有芯感应电炉)进行生产制备。其熔炼工艺为:母炉进行析出锌熔化,熔化的锌液由导流槽进入子炉;铝锭由坩埚电阻进行熔化,铝锭熔化完,铝液由导流槽进入子炉;锌液与铝液混合之后进行氮气搅拌,搅拌的

同时加入精炼剂,搅拌 20 min 后,将表面浮渣打捞干净,进行升温操作;当温度升至 580 ℃ 时,将镁块加入,采用钟罩辅助熔化;当镁块熔化完毕后,进行第二次搅拌精炼,采用氮气机械混合搅拌,搅拌时间为 20 min;之后将浮渣打捞干净,静置保温 20 ~ 30 min;之后进行取样化验,化验合格后进行铸锭。在 520 ~ 550 ℃ 之间进行浇铸,对合金锭采用底部、锭表双重冷却,以达到强制冷却的目的,得到 ZAM-1 合金锭,如图 1(a) 所示。

ZM-2 采用无芯感应电炉进行生产制备,无芯炉自带电磁搅拌功能。其熔炼工艺为将 0[#] 锌加入无芯炉,投档熔化;熔化完毕后,当温度升至 580 ~ 600 ℃ 时,加入铝锭;铝锭熔化后进行精炼造渣;捞渣完毕后,采用钟罩法将镁块加入,镁熔化后进行第二次精炼造渣;捞渣结束后,静置保温 20 ~ 30 min;取样化验合格后,在 550 ~ 580 ℃ 进行浇铸,得到的 ZAM-2 如图 1(b) 所示。

采用 4XC 倒置光学显微镜对锌铝镁合金进行组织结构观察,在浇铸过程制取金相试样,试样尺寸为 Φ15 mm × 100 mm,经打磨抛光之后,采用 5% 的

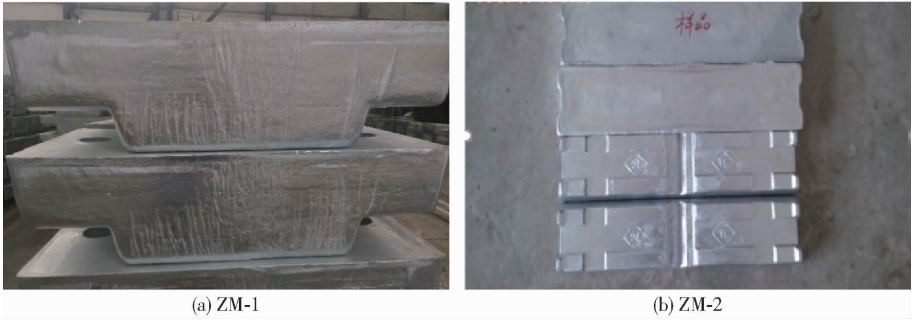


图 1 锌铝镁合金的成品锭

硝酸酒精溶液进行腐蚀。采用摇臂钻对锌铝镁成品锭进行横向及纵向取样,采用电感耦合等离子发射光谱仪对样丝进行化学分析,采用坩埚电阻炉对 ZM-1 锌铝镁合金进行重熔试验。

3 试验内容与结果

3.1 组织结构分析

图 2 为 ZM-1 锌铝镁合金的显微组织,从图中

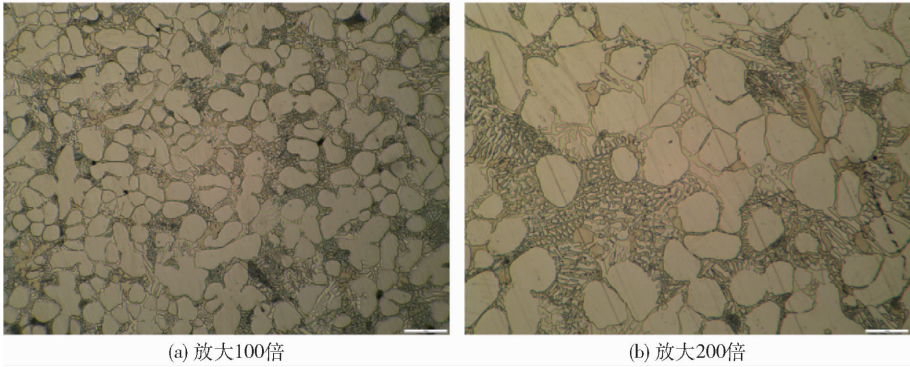


图 2 ZM-1 合金的显微组织

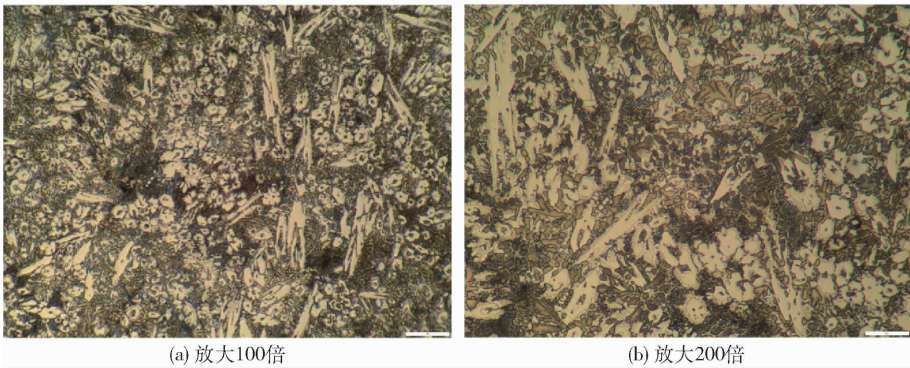


图 3 ZM-2 合金的显微组织

通过对 ZM-1、ZM-2 两种锌铝镁合金的金相组织进行氧化物夹杂检测,未发现氧化物夹杂。原因在于采用感应炉制备锌铝镁合金时加热方式为整体加热,避免了单向传热,保证了合金化过程中温度均匀分布,使合金液内部不存在局部温度梯度较大的现象,避免了金属元素由于温度梯度大而导致的不规则扩散,因此不会存在偏聚凝固现象,同时感应炉熔化避免了成分过烧现象,因此在锌铝镁合金化过程中不会有难熔氧化物产生。

3.2 成分偏析

由于锌铝镁合金中铝、镁的密度与锌的密度相差较大,造成合金锭上、下部分化学成分不均匀的现

象称为密度偏析,又称比重偏析。为了研究锌铝镁合金的成分偏析,采用摇臂钻对制备的 ZM-1 成品锭进行五点法取样,具体取样位置如图 4 所示,取样深度分别为上下各 5 cm。将取得的样丝用破碎机进行破碎处理,破碎至 2 mm 左右,并对样丝进行强磁处理,最后对样丝进行成分检测。

样品检测结果如表 2 所示,结果表明:横向比较 1 号点、2 号点、3 号点、4 号点和 5 号点,合金中铝及镁的含量基本相同;纵向比较上下各点,铝及镁均存在偏差,上下偏析值在 0.1% 左右。分析其原因,由于 ZM-1 合金在制备过程采用二次搅拌及静置保温处理,保证了合金化的均匀性,同时在浇铸过程采用

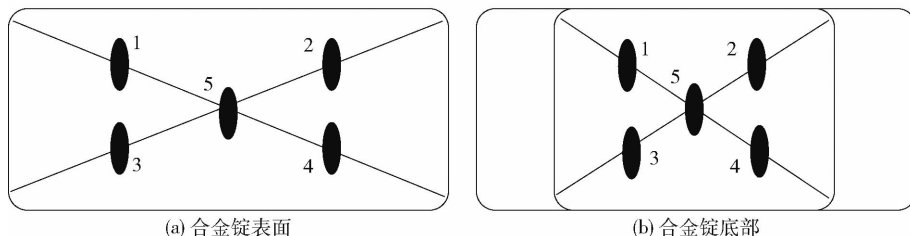


图4 ZM-1 成品锭取样位置

了快速平稳、低温浇铸,避免了合金在凝固过程中铝及镁元素的偏聚现象,保证了横向铝及镁的均匀分布。合金制备过程虽然采用了特种冷却技术进行强制冷却,但由于铝、镁比重偏析的存在,导致铝及镁仍然存在一定程度的偏析,上下面成分偏析可以控制在 0.1% 左右。

表2 ZM-1 合金成品锭上下面各点的化学成分
%

成分	部位	点号					均值
		1	2	3	4	5	
Al	成品锭表面	2.05	2.07	2.03	2.04	2.08	2.05
	成品锭底部	1.96	1.98	1.93	1.95	1.97	1.95
Mg	成品锭表面	2.06	2.04	2.02	2.03	2.07	2.04
	成品锭底部	1.89	1.92	1.95	1.90	1.93	1.92

3.3 重熔实验

采用坩埚电阻炉对 ZM-1 进行重熔实验,发现 ZM-1 在 380 ℃ 即可达到固液共存状态,说明温度已经达到熔点附近,将温度升至 420 ℃ 时即可达到熔化状态,且表面仅有一层薄薄的氧化膜存在,经过搅拌后未见浮渣出现,表明合金纯度极高。原因在于采用豫光 0[#] 锌等高纯度原料,且在生产过程中直接采用金属铝、镁进行合金制备,而不是采用中间合金,避免了二次熔炼,即避免了杂质元素的二次带入,尤其铁的带入;同时采用二次氮气搅拌,起到了净化除渣作用;另外也避免了铁质搅拌装置对金属

液的污染。

4 结论

1) 采用工频感应炉进行锌铝镁合金生产,可以得到组织均匀,无氧化物、难熔夹杂的合金锭,感应炉内加热法是生产锌铝镁合金的最佳方法。

2) 采用高纯度锌、铝、镁进行锌铝镁合金的生产,可以避免二次熔炼,同时进行二次氮气搅拌及使用精炼剂,可以保证锌铝镁合金的纯度。

3) ZM-1 锌铝镁合金的最佳熔炼温度在 550 ~ 580 ℃ 之间,最佳浇铸温度在 520 ~ 550 ℃ 之间,合金的熔点在 380 ℃ 左右。

4) ZM-1 锌铝镁合金凝固组织主要由初生 Zn 相、Zn/MgZn₂ 二元共晶组织和 Zn/MgZn₂/Al 三元共晶组织组成;ZM-2 锌铝镁合金凝固组织中出现较多粗大的 Al/MgZn₂ 二元共晶体和粗大的 Mg₂Zn₁₁ 相。

[参考文献]

- [1] 杨洪刚,李锋,吕家舜. ZL 6Al. 6M 合金镀层组织结构及性能研究[J]. 鞍钢技术, 2014(1): 38-41.
- [2] 么玉林,宋志岗,梅淑文,等. Zn-2.0% Al-1.5% Mg 合金镀层组织结构及性能研究[J]. 轧钢, 2019, 36(3): 33-36.
- [3] 张玉成,孟杨,鞠新华,等. 锌铝镁镀层汽车板镀层相的 X 射线衍射分析[J]. 冶金分析, 2018, 38(9): 8-13.
- [4] 杜听,张满仓,段生朝,等. 高耐蚀锌铝镁镀层研究现状[J]. 工程科学学报, 2019, 41(7): 847-856.
- [5] 母俊莉,胡东辉. 桥梁缆索用钢丝锌铝镁合金镀层的开发进展[J]. 金属制品, 2019, 45(5): 29-33.
- [6] 杨巧燕,汤茂友,刘亚,等. 铝和镁对锌铝镁合金凝固组织与力学性能的影响[J]. 稀有金属, 2016, 40(5): 421-428.

Preparation and microstructural analysis of Zn-Al-Mg alloy for hot galvanizing

ZHAI Yong-zhou, GUO Wei-peng, LI Hai-long, LI Zi-qiang

Abstract: Thanks to the excellent corrosion resistance, high notch self-healing and formability of Zn-Al-Mg alloy coating, the preparation of high-purity Zn-Al-Mg alloy has become a research focus of large steel enterprises at home and abroad. Two Zn-2% Al-2% Mg and Zn-5% Al-5% Mg alloys for hot galvanizing were prepared by power

(下转第 77 页)