

# 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/MgZn<sub>2</sub> 二元共晶组织和 Zn/MgZn<sub>2</sub>/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/MgZn<sub>2</sub> 二元共晶体和粗大的 Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> 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、锌铝锑和铝锌硅等合金。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<sup>[1-2]</sup>。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

[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<sup>[3-5]</sup>,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电炉,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  $\Phi 15 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ ,经打磨抛光之后,采用 5% 的



(a) ZM-1



(b) ZM-2

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

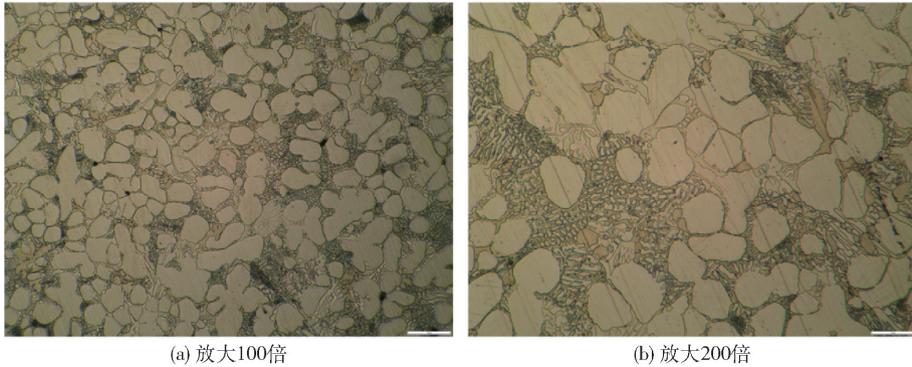


图2 ZM-1 合金的显微组织

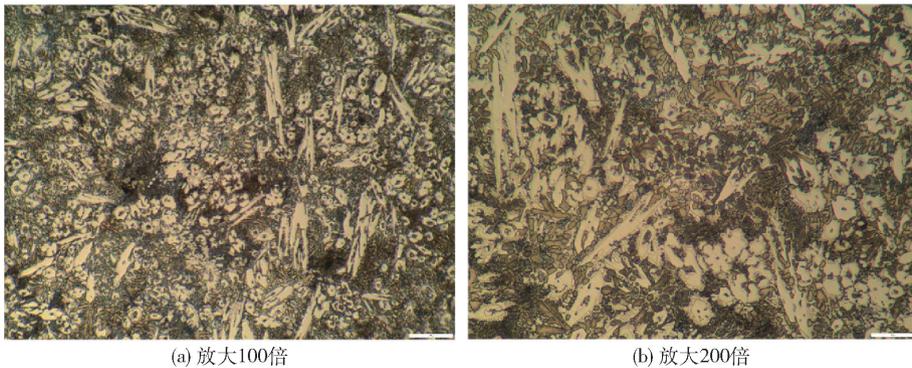


图3 ZM-2 合金的显微组织

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。

可以看出 ZM-1 合金组织均匀,呈弥散分布,其凝固组织主要由初生 Zn 相、细小的 Zn/MgZn<sub>2</sub> 二元共晶组织和 Zn/MgZn<sub>2</sub>/Al 三元共晶组织组成<sup>[6]</sup>,组织内部未出现团簇偏聚现象。图3为 ZM-2 锌铝镁合金的显微组织,可以看到 ZM-2 组织均匀弥散分布,其凝固组织出现较多粗大的 Al/MgZn<sub>2</sub> 二元共晶体和粗大的 Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> 相,由于粗大的 Al/MgZn<sub>2</sub> 二元共晶体逐渐增多,导致合金的延伸率下降,合金锭变脆。

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

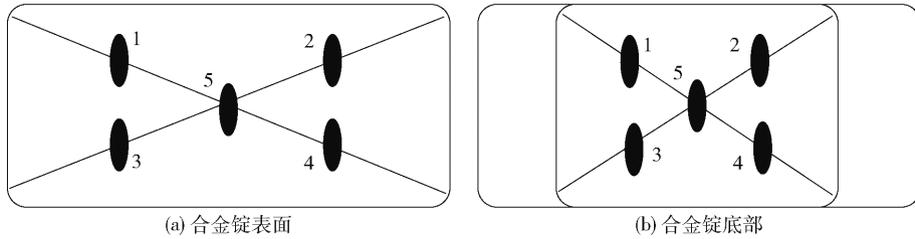


图4 ZM-1 成品锭取样位置

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 °C 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 °C 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 °C 之间,最佳浇铸温度在 520 ~ 550 °C 之间,合金的熔点在 380 °C 左右。

4) ZM-1 锌铝镁合金凝固组织主要由初生 Zn 相、Zn/MgZn<sub>2</sub> 二元共晶组织和 Zn/MgZn<sub>2</sub>/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/MgZn<sub>2</sub> 二元共晶体和粗大的 Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> 相。

### [参考文献]

- [1] 杨洪刚,李锋,吕家舜. ZL 6Al. 6Mn 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] 杜昕,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)