

热浸镀锌铝镁合金生产工艺研究

王国富 苏伟豪

深圳市中金岭南股份有限公司韶关冶炼厂

DOI:10.12238/pe.v2i5.9863

[摘要] 笔者从锌铝镁三元相图的分析入手,以生产大规模锌铝镁合金的工艺研究为目的,采用直接熔炼炉熔炼锌、铝、镁三种金属,选用适当的温度、物料等各项条件,最后进行二阶段梯度冷却成型过程,成功生产出合格的锌铝镁三元合金,能够符合热浸镀锌层的生产需要。但在实际的生产中仍然存在一些较为棘手的问题急需解决,如镁锭在高温中的烧损情况、工人的劳动强度较大、冷却成型的耗时过长,实际的三元合金中仍存在较多的富Al相等问题。

[关键词] 锌铝镁合金; 冷却成型; 金相分析; 二阶段冷却

中图分类号: TQ586 **文献标识码:** A

Study on production process of hot dip Zn-Al-Mg alloy

Guofu Wang Weihao Su

Shaoguan Smelter of Shenzhen Zhongjin Lingnan Co.Ltd., Shaoguan City, Guangdong Province, China

[Abstract] Based on the analysis of Zn-Al-Mg ternary phase diagram, this paper studies the process of large-scale production of Zn-Al-Mg alloy, using direct melting furnace to melt Zn, Al and Mg, selecting appropriate temperature, material and other conditions, and finally a two-stage gradient cooling process is carried out, successfully producing qualified Zn-Al-Mg ternary alloy. It can meet the production needs of hot dip coating. However, there are still some thorny problems to be solved in the actual production, such as the burning of magnesium ingot in high temperature, the high labor intensity of workers, the long time of cooling and forming, and many Al-rich problems in the actual ternary alloy.

[Key words] Zinc aluminum magnesium alloy; Cooling forming; Metallographic analysis; Two stage cooling

热浸镀锌铝镁合金作为钢铁材料的新型防护镀层,具有更优越的防护能力,在工业实际应用中已表现出优异的成形性、粘结性、耐蚀性^[1]等特殊性能,且随着人们对镀层的更高要求,传统的热浸镀锌镀层已不能满足应用要求^[2],因此大规模生产锌铝镁合金的新工艺发展前景可观。现阶段锌铝镁生产主要存在生产规模小和合金偏析严重两大主要问题,此外生产成本高、烧损率高、污染等问题。目前为止,大多数生产工艺采用感应电炉进行生产,本次研究采用直接熔炼炉进行锌铝镁合金的模拟实际生产。韶关冶炼厂采用此法已能顺利生产产品。

1 实验原理与方法

1.1 实验原理

当Zn-Al-Mg三元体系达到一定条件并开始冷却凝固时,会优先析出富Al相(FCC)的结晶组织,随着温度继续降低,还会析出富Zn相(HCP),当剩余液相成分到达共晶点,体系发生三元共晶反应,即 $L \rightarrow Al + Zn + MgZn_2$,生成Zn-Al-Mg Zn_2 三元共晶组织,并随温度的不断降低,不断形核长大并直至凝固过程结束,从而得到Zn-Al-Mg三元合金。

1.1.1 Zn-Al-Mg三元相图分析

锌铝镁三元合金相图如图1.1,由Zn-Al-Mg三元相图可知,合金组织中主要是由富Zn相(HCP),富Al相(FCC)以及其他一些包晶、共晶、过共晶等组织相。

从图1可以发现相图中存在e1、e2、p、E1、E2、E3、U1、U2、U3、U4、U5、U6、U7等凝固反应。

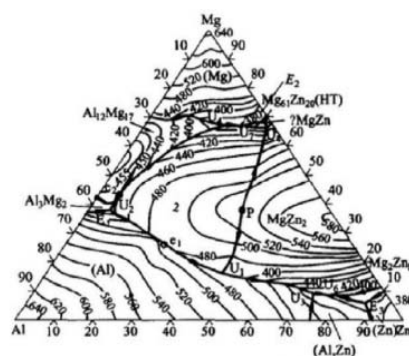


图1 Zn-Al-Mg三元相图

锌铝镁合金在体系冷却凝固中存在6个二元反应和7个三元反应,其形成的化合物有 $\text{Al}_6\text{Mg}_{11}\text{Zn}_{11}$ 、 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 、 MgZn_2 等物质,在三元合金生产实验中,要尽量使体系在冷却凝固中减少二元反应、增加三元反应的发生,以形成相应的三元合金物质。

1.1.2 Zn-6Al-3Mg三元合金熔铸原理

在合金冷却凝固过程中,不合适的浇铸温度和降温冷却速度会导致二元共晶反应增多而三元共晶反应减少的情况发生;同时在化学成分来不及扩散,分布不均的情况下就冷却凝固成形,会发生晶内偏析、区域偏析、比重偏析等偏析情况^[3],合金偏析会严重影响合金的物化性质。

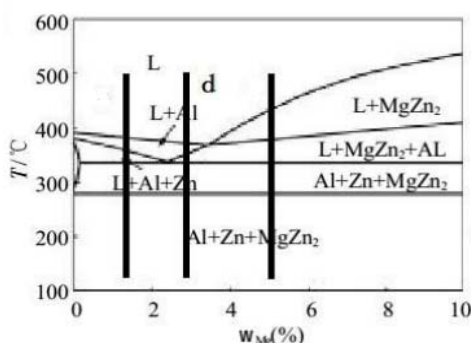


图2 Zn-6Al-Mg垂直界面

本次实验预备制取的是Zn-6Al-3Mg三元合金,通过相图及其反应方程式分析可以获知图2,当三元体系中温度在 $380\sim 390^\circ\text{C}$ 之上时(d垂直线),体系处于液相状态,当温度处于 $380\sim 390^\circ\text{C}$ 时,将首先会有富Al相(fcc)析出,随着温度降至 $340\sim 350^\circ\text{C}$,液相中开始发生三元共晶反应,即 $\text{L} \rightarrow \text{Al} + \text{Zn} + \text{MgZn}_2$,生成Al-Zn-MgZn₂三元共晶组织,当体系温度继续降至 $270\sim 280^\circ\text{C}$ 左右时,三元共晶反应结束,液相完全反应生成Al-Zn-MgZn₂三元共晶组织。

为得到更多的三元共晶相、减少偏析情况,应保持熔炼过程中有足够的搅拌时间使成分均匀,控制好熔炼过程和铸锭过程中温度变化。

熔炼过程温度变化会影响三元共晶化学成分均匀性,过低的温度会使液相提前析出部分成分不一的二元或三元共晶组织,如在 486°C 会发生反应方程式e1: $\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_6\text{Mg}_{11}\text{Zn}_{11}$,析出 $\text{Al}_6\text{Mg}_{11}\text{Zn}_{11}$ 结晶组织,而过高的温度会使锌铝镁熔体中的镁大量烧损,从而影响目的合金的化学成分组成。因此最佳锌铝镁熔炼温度应保持在 $500^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$ 再进行铸锭过程。

铸锭过程采取二段梯度冷却过程:将浇铸好的合金锭快速冷却至 360°C 左右度过富Al相生成阶段,后进行加热保温缓慢冷却至完全凝固,以使三元共晶形核生长更充分。

1.2实验原料

实验原料取韶关冶炼厂锌精馏车间自产纯锌锭和外购的铝锭以及镁锭,

1.3实验方法和仪器设备

本次锌铝镁三元合金实验以熔铸Zn-6Al-3Mg的三元合金为目标,分为熔炼和铸锭两个阶段,充分结合相图分析原理,熔炼

阶段先熔炼锌、铝,经保温后熔镁,考虑烧损率和渣率,最终得到最佳的配料成分比后进行第二阶段的铸锭成型;第二阶段要注重于铸锭时的捞渣和保温过程,尽可能避免体系降温导致的成分偏析情况发生,以得到Zn-6Al-3Mg三元结晶组织更充分的三元合金。

1.3.1熔炼阶段

自制小型试验炉,有效容积为 $1200\text{mm}\times 1100\text{mm}\times 400\text{mm}$,熔锌量在3t左右;采用石墨浆机械搅拌。

根据计算好的配料成分,在 500°C 的条件下熔炼锌,当锌全部熔融为液相后捞出浮渣,加入铝锭并提高温度至 600°C 熔铝,当铝锭熔融后捞出表面浮渣,降低温度至 520°C 左右,并保温10min后加入镁锭,开启石墨搅拌浆搅拌熔化镁锭,待镁锭完全熔化后继续搅拌20min,后保温静置10min进行第二铸锭成型阶段。

1.3.2铸锭阶段

铸锭模具采用宝日一型。控制浇铸温度在 550°C 左右,不进行梯度冷却手段,待浇铸行为完成后,在相同的试验中采取不同的冷却保温成型方法:第一块锭模采用石棉盖板进行保温成型,第二块锭模采用单排大天然气烧嘴燃烧保温成型,第三块锭模采用水冷方式成型,第四块锭模采用全密封保温材料盖板保温成型,第五块采用双排U型天然气烧嘴燃烧保温成型。

通过对比实验确定最佳的冷却成形措施为密封盖板和U型双管燃气保温两种方式。

在相同的条件下,进行二阶段冷却手段:第一阶段快速冷却,将浇铸完成后铸锭模中仍还有 420°C 以上(浇铸过程降温)的铸体采用快速降温措施(大功率风机)降低至 360°C 左右,然后立即停止快速冷却进入第二阶段加热缓慢冷却,采取U型双管小燃气嘴燃烧保温并盖上密闭保温盖板。

2 实验结果与讨论

2.1实验结果

委托广东省科学院工业分析检测中心对是否进行梯度冷却手段的两种锌铝镁样品进行金相分析,检测结果见表2.1,金相组织见图3、4。

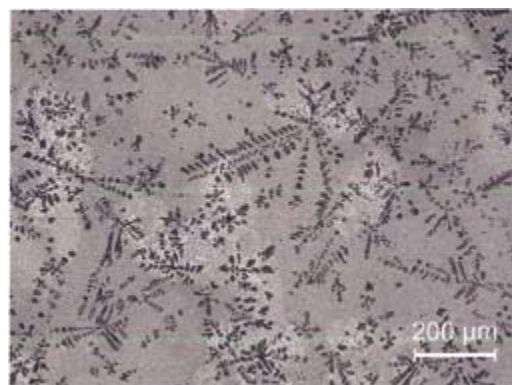


图3 1#锌铝镁合金金相组织

由金相组织图3、可以得知,未进行梯度冷却手段的1#锌铝

镁组织为Zn-Al-Mg三元共晶+富铝相等二元共晶组成,其中三元共晶相占比经计算平均值为71.8%。

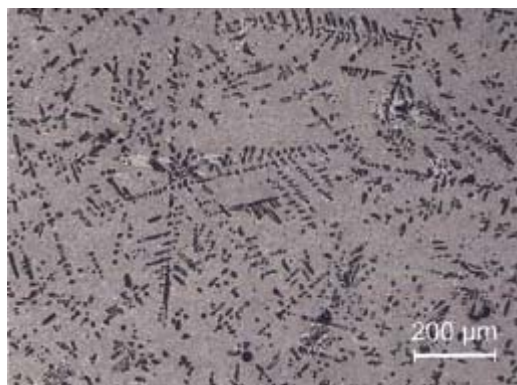


图4 2#锌铝镁合金金相组织

由金相组织图4可以得知,组织为Zn-Al-Mg三元共晶+富铝相等二元共晶,三元共晶相占比经计算平均值为80.3%。

表2. 1广东省科学院工业分析检测中心金相分析检测报告

样品名称	金相组织	测试方法
1#锌铝镁合金 (未进行二阶段冷却过程)	组织为 Zn-Al-Mg 三元共晶+富铝相等二元共晶, 如图 3 所示, 三元共晶相占比经计算平均值为 71.8%	金相组织: GB/T 13298-2015
2#锌铝镁合金 (进行二阶段冷却过程)	组织为 Zn-Al-Mg 三元共晶+富铝相等二元共晶, 如图 4 所示, 三元共晶相占比经计算平均值为 80.3%	金相组织: GB/T 13298-2015

通过此两种锌铝镁合金的金相组织分析对比可知: 经二阶段冷却手段的锌铝镁合金三元共晶组织成分比直接冷却加热保温的合金其三元结晶相生长得更加充分, 二元共晶相减少并相

应生成三元共晶相; 图4中2#锌铝镁合金金相组织比图3中1#锌铝镁合金金相组织的成分分布更加均匀; 表明经过梯度冷却过程促进Al-Zn-MgZn2三元共晶形核生长, 同时对合金成分偏析等情况有较好的改善作用。经过实验对比, 冷却成型工艺采取通过相图分析制定的梯度冷却过程对三元合金的制备有利。

2. 2讨论

实验成功但仍存在一些较难解决的问题。

(1) 由于镁的比重比锌小, 因此镁在熔炼过程中会上浮在锌液表面, 虽然Zn-6Al-3Mg三元合金中镁含量仅占3%, 但是实际生产配置过程, 上浮在锌液表面的大量镁锭仍不可避免地会产生大量氧化燃烧情况, 镁氧化损耗[7]会随着温度的升高而增大, 此外产生的烟尘污染也较大, 熔镁方式还需优化。

(2) 单次生产三元合金过程中, 一系列工艺工程耗时较长, 尤其是合金冷却凝固过程, 不利于高产。

(3) 锌铝镁合金成型后的脆性会升高。

3 结论

采用熔炼炉直接生产锌铝镁合金, 可以扩大生产规模, 降低生产成本。而采取梯度冷却过程能够有效地减少镁铝的偏析, 从而使三元结晶相组织形核生长更充分。

[参考文献]

[1]杨亚晴,魏文龙,刘灿楼.高耐蚀热浸镀锌合金镀层[J].金属热处理,2018,43(01):111-115.

[2]辜海芳.国内外锌铝镁镀层开发现状[J].冶金管理,2017(09):54-57.

[3]朱强,陈国良,王迪,等.铸造高温合金凝固过程中Mg的偏析行为[J].材料科学进展,1988(01):3-6.

作者简介:

王国富(1976--),男,汉族,浙江省台州市人,深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂,工程师,中南大学本科,有色冶金。