

全国首届热镀锌、铝 学术交流会论文集

中国腐蚀与防护学会
河北省冶金研究所

1988年4月

前 言

热镀锌是世界上应用最广泛,最普通的钢材防腐蚀的方法。由于热镀锌层与基体间有良好的结合力,镀层致密且厚度能够控制,镀层有优良的电化学保护作用和隔离保护作用,因此镀层有优良的耐蚀性,成型性和装饰性,同时热镀工艺、设备简单,投资少,成本低,虽历经200多年,至今仍方兴未艾。自1950年在丹麦哥本哈根召开的第一届国际热镀锌会议以来,每隔2—3年召开一次会议,通过会议交流科研成果,传递信息,推广了热镀锌新工艺、新技术、新设备、新产品,提高了各国热镀锌工业的技术和管理水平。

50年代,60年代热镀锌钢材得到了较大的发展,热镀锌镀层具有极优良的抗工业大气腐蚀和海水腐蚀性能,并有良好的抗高温氧化性能、在海水中具有良好的牺牲阳极的电化学保护性能,70—80年代在国外,铝锌(锌铝)合金热镀发展迅速,合金镀具有优良耐蚀性,可成型性。在大气和海水中均具有良好的电化学保护作用。并有优于镀锌镀层的热反射性能和耐高温性能,其中Galvalume和Galfan合金镀钢板,钢管和钢丝均已商品化。近年来锌镍系合金镀问世,目前正向商品化转化。

为了推动国内热镀行业的技术进步,促进热镀领域新工艺,新技术,新产品的研究和开发,加强同行间的学术交流,为进一步参加国际热镀锌学术交流创造条件,中国腐蚀和防护学会与河北省冶金研究所共同主办,召开了全国首届热镀锌(铝)学术交流会,会议于1988年4月24—27日在石家庄召开,参加会议的单位共106家,173人。其中高等院校11家,科研院所24家,专业杂志编辑部4家,生产单位67家,会议上共宣读了75篇论文,除13篇因故未予发表外,其余62篇均收入本论文集中。

本论文集内容涉及热浸(渗)镀,喷镀,粉末扩散镀方面的新工艺,新技术,新设备,新产品,其中铝锌及铝锌系合金镀工艺,助镀剂,耐蚀性的研究基本上反映了国内在合金镀方面的学术水平。

我们希望本论文集的问世,对我国的热镀行业的技术进步起到一定的推动和促进作用。

在此,对参加本论文集的审校,编辑,制图,出版等工作的同志表示感谢。

全国首届热镀锌(铝)学术交流会
论文集编辑委员会

1988.10

全国首届热镀锌(铝)学术交流会

论文集编辑委员会名单

袁玉珍 陈冬 陈厚载 方锡恩 吴植松 何明奕 黄颖 焦占付

全国首届热镀锌、铝学术交流会论文集

目 录

综 述

- 国内外热镀锌、铝近况.....陈厚载 (11)
- 国内外铸铁件热镀锌技术研究及应用.....李胜长 何明奕 周亚平 角景明 (6)
- 可锻铸铁热浸镀技术综述.....朗本智 何明奕 徐 勇 (10)
- 钢材热浸镀锌铝合金涂层的发展.....华南理工大学材料科学研究所 (14)
- 国外GALVALUME 铝锌镀层钢板的性能及生产.....蔡景春 (20)
- 钢的热浸铝.....杨开任 吴 勇 (27)
- 热镀锌锅使用寿命述评.....黄 颖 (30)
- 热镀锌槽的现状与发展.....张世昭 (38)

理论与研究

- 铝对热镀锌-铝-稀土涂层的组织和性能影响初探.....李扬宗 刘 川 (41)
- Zn-5%Al-混合稀土合金热镀锌涂层腐蚀性能的研究.....李扬宗 刘 川 张 蕊 (49)
- 钢丝双镀镀层的显微组织的研究.....张晓东 陈 冬 孙 雷 凌燕平 韩其勇 (56)
- 无熔剂法55%Al-Zn 镀层钢丝研究.....陈厚载 (62)
- 双镀镀层结构及耐蚀性研究.....陈 冬 项长祥 杜 亚 凌燕平 韩其勇 张晓东 (66)
- 钢丝热浸镀Al及Al-Zn合金.....冯法伦 魏绪钧 徐秀芝 蔡少雄 (73)
- 锌-5%铝-混合稀土合金镀层钢板织构与耐腐蚀性关系 初 探.....童君美 李震川 (77)
- 锌粉热镀锌钢丝新工艺研究.....谭树青 李玉芝 (87)
- 熔盐助镀法浸渗铝的工艺研究.....杨景真 王万祥 张名贵 刘宗茂 (93)
- 混合轻稀土在热镀锌基合金中的应用研究.....

.....	许 廉 宋人英 殷素云 王兴杰 于桂荣 (100)
O*金属在“Zn-5%Al-0.06%RE”热镀合金中的应用	陈文鹏 宋东明 杨云光 (104)
提高可锻铸铁热镀锌层耐蚀性能的研究	朱跃峰 李顺成 王晋恒 汪 捷 齐 云 (109)
可锻铸铁热浸镀锌合理温度的探讨	何明奕 (116)
钢丝双镀镀层的显微硬度	张晓东 凌燕平 陈 冬 (122)
低碳可锻铸铁热镀锌试验研究	郭希宁 (126)
GALFAN合金镀层的助镀剂研究	何家麟 王火清 谢俊泉 (130)
热浸镀锌5%铝稀土合金镀层助镀工艺研究	韩景龙 李懋华 孟晓雄 辛菊林 (134)
热喷涂渗铝工艺的研究	王忠恕 杜永新 (139)
镀锌层电化学钝化研究	刘伟东 (143)
热浸镀工艺中提抽过程膜厚度动态控制模型	张长桥 虞万钟 (148)
燃煤镀锌炉热过程的数学模型	张雪斌 (155)

实际应用

130吨工频感应炉生产实践总结	李德仲 苏文秀 (161)
铁基铝浴容器的失效分析及保护措施探讨	赵晓勇 (166)
锌锅防腐涂料的研究	李定夷 彭明华 张诗林 (172)
内加热锌锅的探讨	刘汉权 师雅卿 (179)
应力对热镀锌锅寿命的影响	焦占付 陈 冬 (182)
热镀锌助镀剂的机理、作用和用法	刘经国 (189)
热镀锌金属锅的使用	陈 冬 焦占付 张晓东 (192)
铁制镀锌锅硼化处理	尹云秋 (195)
浅述顶部加热热镀锌炉	李思和 (196)
采用保护涂料的铁锅低温热镀锌技术	何明奕 李胜长 吴勇生 (203)
双层锌锅的开发与效果	郑厚德 吴尚涛 (208)
耐火材料锌锅与节能	顾乃健 (211)
从盐雾试验镀层寿命评估厚镀层镀锌钢丝的使用价值	张淑珍 (213)

试论铅淬火钢丝热镀锌时的断裂以及解决途径·····	陈少光 (217)
热镀锌三废处理分析·····	刘经国 (221)
镀锌钢管电阻炉改为工频炉效果·····	胡文杰 (224)
热镀锌钢丝工艺探讨·····	陆建忠 (227)
关于热镀锌池内压线活轴的轴套改用石墨材质的探讨·····	吴植松 林海成 (229)
锌锅固定陶瓷压轴·····	唐开汉 (230)
钢管热镀锌用电阻加热炉·····	王天泗 (231)
钢丝热镀锌保护及锌锅结构和加热方式探讨·····	张在尊 (236)
关于锌锅电炉设计的技术论证·····	王慧燕 (239)
上热式镀锌炉的研究与应用·····	张培银 李建生 (243)
使用燃煤炉热镀锌经验·····	山东送变电工程公司铁塔厂 (246)
改变锌锅材料延长使用寿命·····	柴进才 (249)
热浸镀锌槽的腐蚀原因与防护方法·····	杜元龙 邹春贤 (251)
热镀锌前后钢丝抗拉强度的相互关系·····	张淑珍 (254)
钢丝热镀锌工艺在我厂的实践和应用·····	宁波拉丝厂生产技术科 (256)
燃煤镀锌炉的节能问题·····	张雪斌 (258)
浅述钢管的热镀锌·····	张家港市镀锌厂技术科 (262)
热镀锌工艺及生产小结·····	李建生 (265)
双层船式热镀锌锅·····	傅伟民 (267)

国际会议

第十五届国际热镀锌会议活动·····	方锡恩 (270)
--------------------	-----------

国内外热镀锌、铝近况

陈厚载

(冶金部金属腐蚀与防护技术开发中心上海分部)

(上海钢铁研究所)

本文概略地介绍了国内外热镀锌、铝的近况及对热镀锌、铝新老工艺在板、带、丝、管及电器五金零件等方面的应用, 现有工艺设备的情况及镀层材料的发展方向等。

一、前言

据统计, 世界上每年因腐蚀而报废的钢铁制品的重量, 大约相当于钢铁年产量的三分之一左右, 其中有百分之十的废品是无法回收的。日本作过统计, 每年损失约 400 万吨钢铁。我国在 1987 年 2 月的《经济日报》上也公布了一个不完整的统计数字, 全国一年材料腐蚀造成的经济损失高达 100 亿元, 所以是一个极为严重的问题, 因此, 必须采用有效的防护措施。热镀锌、铝镀层技术的研究与应用, 就是属于其中的一个重要的方面。

据有关资料介绍, 世界的防腐蚀钢铁制品中, 约有 25% 是镀锌的, 而其中热镀锌的又占到 95% 左右。在全世界每年总的镀锌钢铁制品中, 约有 55% 是板材和网材; 金属丝和棒材各占到 12.5% 左右。

热镀锌、铝是目前世界上钢铁防腐方面应用得最基本、最广泛的方法, 镀层金属与基体金属间有良好的结合力, 并具有优良的耐蚀性、装饰性和加工成型性等。在节约贵重金属、降低成本与扩大品种等方面都具有重要的意义, 因此, 引起了国内外的高度重视, 所以广泛地被应用于板、带、丝、管、网及电器五金零件等方面。

近年来, 国内外在研究热镀锌、铝的新工艺、新设备、新的镀层材料等方面, 均取得了很大的成就。

二、板、带方面

各国在热镀锌、铝的钢材制品中, 以热镀锌、铝钢板数量为最大, 以 1984 年法国为例, 热镀锌钢板总消费达 80 万吨, 即人均 15 公斤, 从 1980~1984 年用在汽车工业的热镀锌材料每辆车从 12 公斤增加到 37 公斤。

据 1985 年资料获悉, 世界热镀锌钢材产量为 2500~3000 万吨, 其中热镀锌钢板达 2000 万吨左右; 热镀锌铝钢材中, 亦以热镀锌铝钢板为主, 约有 100 万吨左右; 近年来, 由美国伯利恒钢铁公司于 1972 年积极开发的商品名为 GALVALUME 的铝锌合金镀层 (55% Al—1.6% Si—

Zn) 钢板约达200万吨左右；而在国际铅锌研究组织领导下的比利时国立冶金研究中心1983年开发的商品名为GALFAN的锌铝合金(95%Zn—5%Al) 钢板，是用来与 GALVALUME 进行竞争的；锌铝—稀土(Zn—5~8%Al—0.03~0.10%La或Re)镀层钢板约100万吨左右。而国内的热镀锌钢板产量仅20多万吨，每年尚需进口20~40万吨，所以缺口很大，其它如镀铝、铝基、锌铝稀土等钢板的生产方面尚未形成应有的生产能力。

国外在板、带的热镀锌生产中，较老式的“溶(熔)剂法”热轧单张热镀锌钢板生产工艺基本上已经被淘汰了，取而代之的是连续生产的“惠林法”、“美国钢铁公司法”、“赛拉斯法”及“森吉米尔法”等。由于“森吉米尔法”的前处理不用酸、碱及电解液等液体，而是采用了氢气的还原及氮气保护作用来清除钢材基体上的铁锈及革除了“溶(熔)剂”，不论在工艺效果、产品质量、钢材消耗、镀锌金属消耗等方面，比其它工艺方法具有独特的优点，尤其是在同一机组上容易做到既能镀钝铝及其合金、镀钝锌及其合金等。所以，近三十年来建造的约200条连续热镀锌带(板)钢生产线的机组上，前处理工艺大部采用了从“森吉米尔法”演变而来的“改进了的森吉米尔法”新工艺。例如：七十年代以来，全世界共新建了43条热镀锌带(板)钢生产线，其中有35条为“森吉米尔法”或“改进了的森吉米尔法”，镀后采用气体吹抹来控制镀层厚度及表面光洁度。

炉子型式从卧式的基础上发展成节约土地面积的立式炉型，生产速度从六十年代低于120米/分发展到七十年代后期的150~180米/分；甚至有高达240米/分的，相应地，一条机组的年产量也由15万吨发展到20万吨，最高可达50万吨左右。

1939年美国阿姆柯钢铁公司对原有的“森吉米尔法”热镀锌生产线进行改造，并增加镀铝后，首先生产出了镀铝钢板。此后，美国钢铁公司、内陆钢铁公司；日本的新日铁、富士制铁、日本钢管、日新制钢；英国镀层金属公司及西德蒂森公司等相继生产了镀铝钢板。目前，国外除采用传统的热浸镀锌、铝钢板外，现正在研制与喷镀相似的电弧镀锌法。美苏近年又研究成功了真空蒸发镀铝、钛钢带，因为是在 10^{-4} 托低温真空中进行的，是否属于热镀范畴有待讨论了。

在国内，老式的热轧单张“溶(熔)剂法”热镀锌钢板的生产机组尚有11条在进行生产，分布在上海、沈阳、鞍山、天津、重庆等城市，年生产能力达9万吨。这种生产方法已不能满足我国日益增长的要求急需更新换代，所以1974年武钢从西德蒂马克引进了一条具有七十年代水平的卧式的“改进了的森吉米尔法”连续热镀锌生产线，能生产厚度为0.25~2.5mm宽700~1530mm、镀锌层单面重量为150~600克/米²的热镀锌钢板，生产速度为150米/分，年生产能力为15万吨。并在该机组上生产出了合金化镀锌钢板。据1986年的统计，全国镀锌钢板的年产量为22万吨左右。

宝山钢铁公司也从美国威恩联合公司引进了一条立式的“改进了的森吉米尔法”连续热镀锌生产线，能生产厚0.3~3.0mm、宽900~1870mm、两面镀锌层重量为60~700克/米²的热镀锌钢板，生产线速度为183米/分，计划于今年投产。

远在1964年，我国天津轧钢一厂就从日本引进了一套钢带热镀铝机组，可生产厚0.17~0.80mm、宽500mm的镀铝钢带，但采用老式“熔剂法”工艺，质差、量低、价高，最后在“文革”期间停产拆除了。

近来，沈阳薄板厂计划引进一条镀铝钢板生产线。中国——民主德国已签订了真空蒸发镀铝钢带的科技合作项目。1985年兰州钢铁厂与美国森吉米尔公司签订了用行星轧机热轧出

来的钢板直接去热镀锌的协议，钢带厚度为2.75~4mm、宽为380mm、年生产能力为15万吨。

在从国外引进机组的同时，我国有关的科研院、所和工厂亦投入了相当大的人力物力进行开发研究，例如：北京钢铁研究总院采用了“改进了的森吉米尔法”新工艺，在哈尔滨冷轧带钢厂建立了一条卧式的钢带连续热镀锌生产线，能生产厚0.3~0.8mm、宽200mm的热镀锌钢带，生产速度为6~15米/分，年生产能力为300吨。此后，该研究院又在江苏省常熟冷轧带钢总厂建立了一条立式的“改进了的森吉米尔法”带钢连续热镀锌生产线，并可生产铝基镀层，年生产能力为6000吨，以上2套机组已先后于1984年与1987年投产。

据最近获悉，辽宁省的西丰钢管厂亦生产出了200mm宽的镀铝钢带。

国际市场上供应的镀层钢板有：镀锌及其合金或加稀土的钢板、镀铝及其合金钢板、铁锌合金化钢板。除传统的二面等厚度的镀层外，尚有差厚镀层钢板、单面镀层钢板等。我国仅能生产镀锌钢板、少量的铁锌合金钢板、镀铝及其合金钢板尚未形成生产能力。

镀铝钢板主要用作汽车排气管和消音器，我国1986年共消耗约6000吨，预计1990年将消耗10000吨。

我国镀锌钢板的缺口很大，1982~1986年共进口159.9万吨，耗去外汇6.19亿美元。

三、钢管方面

目前，全世界每年生产的热镀锌钢管约有250~300万吨，其中美国的设备能力就超过135万吨。据统计资料证明，国际市场上出售的3/8"~4"直径的焊接钢管，有50%是经过热镀锌后推向消费市场的。市场上绝大多数还是以镀锌为主，镀锌合金及其稀土，或镀铝和铝合金的尚属少数。

生产工艺一般还是以“干溶剂法”为主，用此法生产的镀锌钢管约占总产量的90%左右。最老式的“湿熔剂法”工艺已基本被淘汰了。从1964年9月开始，美国阿姆柯（ARMCO）钢铁公司分厂，按照勃劳诺克斯（BLAW-KNOX）公司的专利制造了世界上第一条采用“森吉米尔法”新工艺镀锌钢管的热镀锌钢管机组，这可以说是钢管热镀锌生产上的一大革命，因为这一工艺方法像镀钢板上用的“森吉米尔法”一样具备着很多优点。在这种生产线上如设置温度可达750℃的感应陶瓷锅的话，则既可镀锌也可镀铝及它们的一切合金镀层钢管来。

除美国外，西德亦有一条“森吉米尔法”镀锌钢管生产线。

镀后的内外表面处理方法上，国外均已采用了气体吹抹法，内吹抹一般采用过热蒸汽及冷或热的压缩空气，也有采用加压氮气的；外吹抹一般采用压缩空气及加压氮气等。

国外近年来发展了“在线镀锌法”来生产外表面单面镀锌钢管，这是焊管后直接镀上锌层后切断的。美国拥有多条机组，日本亦紧紧跟上。也有用镀锌钢板焊成管后在刨掉多余的焊缝上喷锌的。

国际市场上的镀锌钢管品种有：水煤气输送用镀锌钢管、建筑用镀锌钢管、油田用镀锌及合金化钢管、石化用镀锌钢管等。相应地也有镀铝及其合金的同用途钢管应市。

我国国内的镀锌钢管基本是水煤气输送管，规格一般为1/2"~4"，1986年的产量为45.26万吨，仅占焊管总产量的20%左右。镀铝管（含渗铝）约100吨左右。

国内采用的工艺方法全部是“干溶剂法”。镀锌机组生产线除徐钢、首钢从日本引进及中山石油化工钢管厂、南京轧钢厂从意大利引进和广州钢管厂从首钢移植的五套外,都是我国自行设计制造的,基本脱胎于六十年代上海劳动钢管厂的那种转盘式的结构型式,也有逐渐由侧进侧出式转化为侧进端出的。

在1981年,上海钢铁研究所完成了微氧化还原法(即“改进了的森吉米尔法”)钢管热镀锌的试验装备研究及工艺试验,取得了必要的工艺参数及性能合格的热镀锌钢管试样。

在影响产品质量的关键设备——镀锅问题上,我国还基本采用钢质镀锅,而应用先进的工频感应陶瓷锅的仅有福州钢管厂、昆明轧钢一厂、长春钢管厂、宝鸡石油机械厂、辽原钢管厂及衡水钢管厂等几家。

立式镀锅在湖北云梦机械厂亦在使用,主要是镀制薄壁钢管。南京轧钢厂亦正从意大利引进。

在镀铝钢管方面,七十年代上海钢管厂生产过,主要作为耐高温的渗铝钢管前道工序,现在河北省衡水钢管厂、湖北省云梦机械厂等还在生产。

我国镀锌的钢管除出口一部分外,同时也在不断地进口,尤其是石油部为最,例如。1985年就进口了 $1/2''\sim 1''$ 的镀锌钢管1725吨。

四、钢丝方面

国际市场上的镀锌钢丝,按不同用途亦是以低碳、中碳、高碳钢丝为主。

近年来,世界上的镀铝钢丝及其合金、锌合金钢丝等的产量每年在大幅度地上升。美国铤缆公司于1937年建成第一条镀铝钢丝生产线,伯利恒钢铁公司亦在1958年建成,此后,日本、英国相继建成镀铝钢丝生产线。1977年瑞士发表了凝固法快速镀铝新工艺研究报告后,日本兴国钢公司引进该项技术,并于1982年建成了高速镀铝生产线(速度达200米/分),镀层厚度达 $300\mu\text{m}$ 。

美国伯利恒钢铁公司于七十年代研制了铝锌合金镀层钢丝。

国际上生产镀锌及其合金和镀铝及其合金钢丝的工艺,基本上是采用“溶(熔)剂法”老工艺的,先进的“微氧化还原法”工艺尚是初露头角。

美国预计2000年的镀铝钢丝产量将为镀锌钢丝的一半,达1750万吨,目前美国的伯利恒钢铁公司约翰斯顿工厂生产的镀铝钢丝年产量为10万吨;此外,美国的铤缆公司和美国钢公司都在生产。

国内的镀锌钢丝产量据1986年的统计为42万吨,均采用“溶(熔)剂法”工艺生产,这种工艺方法及产品质量已日益不能满足发展的需要,要想打入国际市场就存在困难了。故近年来国内亦大力研究镀铝及其合金、镀锌及其合金和加入稀土的镀层等耐蚀、耐热、耐磨材料。例如:天津第四金属制品厂、内蒙古网围栏公司和包头稀土研究院合作、鞍山钢铁公司、山东工业大学等单位都在研制“熔剂法”生产镀铝锌钢丝。

上海钢铁研究所于1987年研究成功了“微氧化还原法”镀铝及其合金、镀锌及其合金的镀层钢丝,并通过了鉴定。

重庆有色金属研究所和重庆钢丝绳厂合作、北京钢铁学院与河北冶金研究所和故城钢丝绳厂三家合作、东北工学院与吉林钢丝绳厂研制了锌铝稀土合金镀层钢丝。

天津钢厂研究所与天津第五、第六金属制品厂及冶金部建筑研究总院合作，研制成功了用于混凝土构件配筋的镀锌预应力钢丝。

国内的镀锌钢丝机组基本是自己设计的，工艺均为“干溶剂法”。近年来湘潭钢铁厂及上钢二厂均从联邦德国等引进每套年生产能力为10000吨的厚镀层（437~458克/米）镀锌生产线。无锡钢丝绳厂及南通钢丝绳厂亦先后与日本兴国公司及东京制钢、澳大利亚A、W、I公司、意大利G、C、R公司及美国伯利恒公司等洽谈，准备引进厚镀层镀锌生产机组。

据悉，“七五”期间全国用于网围栏的镀锌钢丝将达340万吨以上，而生产能力仅10万吨左右。

五、电器五金零件方面

全国每个省的电力部门厂一般均有电器线路器材厂的设置，以制造、修配输电铁塔及其各种配件，规模较大的如上海及常州、滁州等，均采用“干溶剂法”工艺及吊挂式浸镀，上海及滁州已采用了先进的工频感应陶瓷锅，故镀锌层质量较好。

生产金属丝网的热镀锌工厂，亦均采用“干溶剂法”工艺及砂抹的方法，这类工厂在全国为数不少，上海就有三家，产品大部份供外销。

专门生产管接头的上海华丰钢铁厂是国内资格较老的工厂，亦采用“干溶剂法”来进行生产，一般炉温都较高，近年洽谈从国外引进设备。成都无缝钢管厂生产的石油管镀锌接头，产量很不少。

其它如螺栓、螺母等紧固件的镀锌，均采用“干溶剂法”工艺生产，这类工厂在上海就达20~30家。

六、镀层材料的现状

世界各国采用的镀层材料不下数百种，除纯锌及其合金、纯铝及其合金外，尚有加入稀土的，主要是围绕着耐蚀、耐温的目的。当前国际上最风行的是七十年代的 GALVALUME 及八十年代的 GALFAN，我国亦已研制成功，这种镀层材料将会在镀层工业上占据一定的时期不衰。目前虽然所占全部镀层产品的比重尚很少，因为尚未到时候。

七、结 束 语

目前我国钢材供应紧张，并需延续相当长的一个时期，这就需要采用热镀锌（铝）及其它的办法来提高板、带、丝、管、电器五金零件等钢材的使用寿命，使1份钢材抵几份之用，这通称为高效钢材，它的大量生产已是当务之急了。而且单纯地以传统的“溶（熔）剂法”工艺来生产镀锌产品，已将逐步地被比它更耐蚀、耐温的纯铝及其合金、锌合金及加稀土等新的镀层材料所取代。我们应当有紧迫感，必须依靠本国的力量采用“微氧化还原法”新工艺及工频感应陶瓷锅等先进技术来组织生产，这样才能使我国的镀锌（铝）技术立于世界先进行列，不要再花外汇去引进那些即将被淘汰的“溶（熔）剂法”工艺生产机组了。

国内外铸铁件热镀铝技术研究及应用

李胜长 何明奕 周亚平 角景明

(昆明工学院可锻铸铁研究室)

热镀铝工艺在钢板、钢管、钢带和钢丝等金属制品表面防护上已普遍采用。近年来,欧美国家和日本研究发展了铸铁件热镀铝技术;国内在这方面也进行了初步的研究。与热镀锌相比,热镀铝铸件具有良好的抗高温氧化能力和耐腐性;热镀铝与铸铁热处理相结合可以派生出一系列新工艺,既简化了工艺过程,又能降低能源消耗。

渗铝是本世纪发展起来的一种金属表面防护手段,它可以提高金属制品的抗氧化性能,增强金属构件在腐蚀介质中的耐蚀性。因此,渗铝技术在冶金、石油,化工、汽车、船舶、建筑、电力等行业获得了广泛的采用。热浸渗铝亦称热镀铝,是渗铝的主要方法之一。我室对可锻铸铁件热镀铝工艺进行了初步的试验研究。

一、国外铸铁热镀铝技术的发展

钢铁制品热镀锌、热镀锡工艺的应用有较长的历史,至今仍广泛地被采用。针对钢板、钢管、钢丝和钢带等金属制品的连续式热镀铝工艺在日本和欧美国家也已比较普遍地应用了。近年来,对铸铁件采用间断式热镀铝技术的应用研究也有较快的发展。波兰、日本、苏联、西德、美国和英国等国家,在铸铁热镀铝工艺和设备方面,先后申报了多项发明专利。

间断式热镀铝工艺可用于各种铸铁件、铸钢件的生产。其工艺技术要求不高,设备投资少,镀铝层均匀。镀铝后的工件若进行扩散退火处理,能获得机械性能好,组织致密均匀的扩散型镀层。这也是铸铁热镀铝技术研究发展较快的主要原因之一。

一九六九年波兰申报了关于可锻铸铁件热浸镀铝的专利。并研制出为铸铁和钢件提供热镀铝的机械化设备。该设备有两套装置,其中一套供一公斤级工件热镀铝;一套可供一百公斤级工件热镀铝。一九七四年,有一套间断式热镀铝全自动装置在波兰西里西亚大学投入生产,该装置年产镀铝件一千万件。⁽¹⁾

随着高温工业、海底技术和海洋采油业的发展,对金属构件的防腐及耐高温性能的要求日益提高。金属制品表面浸镀的金属成份也在不断发展。在铝液中可以加入合金元素。合金元素的加入,使镀液熔点能在较大范围内变化。根据金属材料基体性能的要求,镀铝温度在500~950℃范围,一般选择在铸铁和钢的相变温度以上。于是,人们对铸铁和钢的热处理产生了新的认识,研究发展出一种新颖的生产工艺:热镀铝——热处理同步工艺。即金属制品表面热镀铝和基材热处理同步进行。铸件或钢件浸入熔融的铝或铝合金液中,获得一个耐高温耐腐蚀的防护层;工件出液后通过控制冷却方式,还可以起到不同的热处理效果。既可以

进行消除应力、重结晶和降低硬度的退火处理，也能进行正火、淬火，甚至等温淬火和调质处理。

采用热镀铝——热处理同步工艺，可以将铸铁件表面镀铝和铸件的热处理等一系列独立操作工序合理地联系在一起，有利于生产管理，有利于实现机械化生产。能克服和避免传统生产工艺中，铸件多次加热，反复冷却，工序多，能耗高的不足，减少工件变形大的缺陷。

二、热镀铝在可锻铸铁件的应用研究

高压电力输送线路金具、水暖零件等可锻铸铁件的表面防护，一般采用热镀锌工艺进行处理。近几年，国外对上述产品有改用热镀铝工艺的动向。美国一九八一年出版的《铸铁手册》就列入了热镀铝生产的线路金具等产品。(2)

据我室对可锻铸铁件热镀铝工艺研究和收集的文献，国内外可锻铸铁件热镀铝生产工艺研究及应用，主要有如下几类：

1. 白口坯件经第一阶段石墨化退火后进行热镀铝工艺

采用这种工艺有两种方法。

a. 按传统工艺进行第一阶段石墨化退火获得珠光体——铁素体基体的薄壁农机零件，经表面清理、预热后，以0.1~3米/分的速度浸入700~900℃的铝或铝合金液中，浸镀时间1.5~10分钟，以同样速度取出在空气中缓冷。

b. 采用盐液快速石墨化退火工艺，即壁厚在20毫米以内的可锻铸铁坯件在980~1000℃盐浴中，经25~30分钟保温完成第一阶段石墨化退火，获得珠光体——铁素体基体的铸件，经表面清理、助镀处理后浸入熔融铝液中，取出水冷，获得浸渍型镀铝层。(3)

2. 热镀铝——石墨化同步工艺(4)

将经过镀前处理的白口坯件以一定的速度浸入熔融的铝或铝合金液中，保温10~90分钟，可同时完成镀铝和铸件第一阶段石墨化退火。工件从镀液中取出空冷可获得珠光体——铁素体基体和呈银白色的镀铝层。镀液温度一般高于850℃，以950~1000℃温度时石墨化过程最快。浸镀时间视工件壁厚确定，壁厚20毫米的工件，可以在30分钟内完成。

若需获得铁素体基体镀件，在完成上述工艺后可将工件投入退火炉内，进行第二阶段石墨化退火。同时，镀层也可完成扩散退火。一九七五年苏联申报的专利指出：该法在降低能耗、减轻劳动强度和减少设备投资方面均有显著效果。

一九八〇~一九八三年间，我室针对高长线路金具——铁帽进行了试验研究，并得到如下结果：

a. 用孕育处理的铁水浇注的白口坯件（壁厚20毫米以内），在熔融铝液中浸镀15~30分钟，可完成第一阶段石墨化退火，获得珠光体基体的镀铝件。其机械性能不低于常规退火后热镀锌的同类产品；

b. 生产铁素体基体的可锻铸铁镀铝件，可考虑两级热镀铝——石墨化同步工艺。即经第一阶段同步工艺后的工件，立即投入第二阶段同步工艺。第二阶段浸镀时间约30~50分钟。

c. 浸镀时间与镀液成份、孕育方法及工件是否进行预热处理等因素有关。

试验发现镀层厚度不易控制；温度过高时少数工件有脆化现象。(3)

3. 白口坯件镀铝后石墨化工艺

a. 镀铝后采用常规石墨化退火工艺

白口坯件经表面清理后，以0.5~10米/分的速度浸入680~950℃的铝或铝合金液中，保持一定时间后以同样速度取出空冷或水冷，再将镀铝后的工件放入退火炉内进行常规退火。退火时间及温度视需要获得的组织和性能而定。一九七一年波兰申报的专利指出：生产片状珠光体可锻铸铁镀铝件，在900~1000℃保温8~16小时，随炉冷至780~880℃，然后空冷，生产铁素体件采用900~1000℃，保温18~24小时，随炉冷至730~880℃保温30~60小时，然后出炉空冷至室温。

b. 镀铝后采用低温石墨化退火工艺

采用冲天炉熔炼的铁水，在铁水包内进行硅—铋—铝孕育处理后浇注的白口坯件，经表面清理，放入氯化钠、氯化钾、氟化铝、氟化钠组成的水溶液中，在煮沸条件加热1~10分钟，取出烘干后浸入780~850℃铝或铝合金液中0.5~10分钟，取出空冷，再用清水冲洗，得到表面镀铝的坯件。再将镀铝件放入退火炉中加热到400℃保温4小时，然后升温到750℃保温6~8小时，降温到730℃保温6~8小时，在720℃保温6~10小时，最后随炉冷至680℃出炉空冷。可以获得扩散型镀铝层的铁素体黑心可锻铸铁件。

该工艺昆明工学院一九八五年申报了专利。它比常规退火工艺的退火温度降低约200℃，使基体一次退火得到铁素体组织，同时完成镀铝层的扩散退火。对于壁厚10~30毫米的铸件退火总周期缩短为30~50小时，铸件机械性能可达KT33—8以上。该工艺方法简便，能耗明显降低。铸件表面有镀铝层保护，在退火时可避免氧化脱碳造成的缺陷，对退火炉炉内气氛要求亦可降低。(5)

三、热镀铝在其它铸铁件上的应用

据国外文献报导，热镀铝在球墨铸铁、灰铸铁件亦有应用。

——原始组织为珠光体或珠光体——铁素体基体的内燃机和机床用的球墨铸铁零件，经清理和预热后，以1~10米/分的速度浸入到730~900℃的铝或铝合金液中，浸镀时间30分钟以内，然后以0.1~8米/分的速度出液。在浸入镀液里和出液冷却过程中，铸件表面的铝扩散层就形成了。同时，铸件组织也得到了均匀化和细化。形成具有高度弥散的珠光体和球状石墨组织；或者是具有共晶状石墨的铁素体与珠光体组织。

——珠光体球墨铸铁机床零件，经清理和预热后，以4~6米/分的速度浸入800~900℃的铝或铝合金液中，浸镀时间不超过30分钟，出液后浸入油、熔盐或是250~350℃的合金液中，随后在空气或水中冷却。零件除了可得到镀铝扩散层外，还可获得贝氏体基体组织。

——石油管道灰铸铁阀门，经清理预热处理后置于穿孔的吊栏内，以0.2~6米/分的速度浸入550~650℃的铝合金液中，浸镀时间不超过30分钟，然后以0.1~5米/分的速度出液。可获得分布均匀的镀铝层。

以上几例均属于热镀铝后控制冷却方式达到镀铝——热处理同步工艺。若要进一步提高

镀铝层的塑性和耐蚀性可以再进行扩散退火处理,获得扩散型镀铝层。

四、铸铁热镀铝与热镀锌的比较

从热镀生产工艺和技术角度分析,似乎铸铁件热镀锌比热镀铝更容易。然而,国内外对铸铁件热镀铝技术的应用研究继续向更深入的领域发展,其产品在国外有广泛采用的趋势。其原因是铸铁件热镀铝与热镀锌相比,有如下优点:

1. 热镀铝形成的防护层有优异的抗腐蚀性大气的耐蚀性能。它能抵抗硫化氢、二氧化硫、二氧化碳、硝酸、碳酸、液氨、水煤气等的腐蚀。抗硫化氢腐蚀性能尤佳。更适合电力、石油化工、冶金、海洋等行业的器械、管道和容器的表面防护。
2. 铝的氧化层具有难熔的特性。铝氧化层与铁基间存在一个具有较高导热率的过渡层,其稳定工作温度可达950℃,它可使在高温下的破坏降到最低程度。
3. 在镀铝层和镀锌层厚度相同条件下,锌的比重比铝高2.6倍;而在大气腐蚀条件下,铝层比锌层耐蚀性高3~5倍。因此,采用热镀铝可延长铸件使用寿命,增加构件工作可靠性,一定程度上减轻构件重量。
4. 由于热镀铝浸镀温度一般高于铁的奥氏体转变温度,通过控制工件出液冷却方式可实现多种热处理效果。铝液具有优良的导热性,工件加热和基体中相的转变能以较快的速度进行,有利于形成均匀和致密的组织结构,有利于防止因氧化脱碳引起的表面缺陷的产生。
5. 可锻铸铁件采用热镀铝与综合热处理相结合的工艺,可以分别生产具有镀铝层的珠光体、珠光体——铁素体、贝氏体等基体的产品。更重要的是:可锻铸铁件可把热镀铝与石墨化有机结合起来,降低退火温度,缩短退火周期,降低能源消耗。

五、结束语

国内需要采用金属镀层防护的铸铁件,目前仍以热镀锌为主,其生产工艺水平远远达不到国外的发展水平,与国内钢制品热镀锌技术也存在一定的差距。随着国外铸铁件热镀铝技术的应用研究迅速发展,国内少数研究部门和厂家开始研究和试生产热镀铝产品,这是一个可喜的现象。尽管热镀铝技术尚不如热镀锌技术那样成熟,但是,它将其镀层耐高温和强抗蚀性能的优势,以其工艺适应能力宽、原料丰富等优点,显示出广阔的发展前景。本文的目的之一,就是期望有关的技术界和用户能够重视这一新技术的发展,争取在较短的时间能使之在我国获得推广应用。

参考文献

- (1) 波兰专利, 69244. 1971.
- (2) Iron Castings Society, Inc 《Iron Castings Handbook》. 1981. P777~778
- (3) 陈永民、郎本智、何明爽:可锻铸铁热浸镀铝快速石墨化试验第一阶段报告。《昆明工学院学报》1981.No2
- (4) 英国专利, 1405315. 1975.7.10.
- (5) 中国专利, 申请号: 85106680. 1985.

可锻铸铁热浸镀技术综述

郎本智 何明奕 (执笔) 徐 勇

(昆明工学院可锻铸铁研究室)

国内可锻铸铁热镀锌存在锌耗大, 温度高, 污染严重的问题。面对原料价格高, 环保要求和市场竞争的现状, 应寻找新的技术对原工艺作重大改进。

热浸镀铝和Zn—Al合金镀, 由于镀层有特殊的性能, 有巨大潜在市场, 在生产上有推广应用的价值。

可锻铸铁的表面防护传统是采用热浸镀锌, 近年来发展出热浸镀铝, 进而发展出Zn—Al合金热镀技术。本文旨在就以上热镀技术发展的动向和应用中存在的问题提出一些初步的看法。

在热浸镀锌技术发展的二百多年时间中, 具有代表性的是三种工艺: 1. 湿法, 2. 烘干溶剂法, 3. 氧化还原法或无氧化还原法。湿法属于早期技术, 氧化还原法或无氧化还原法是70年代发展起来的。目前已广泛用于钢板、钢带热镀锌、可锻铸铁件热镀锌, 世界各国主要是用烘干溶剂法。

一、国内生产现状和存在的问题

国内大多数厂家采用的可锻铸铁件热镀锌工艺基本类似。即: 退火后的工件经过表面初步清理, 去除粘砂、氧化皮等杂物, 然后经抛丸、酸洗、溶剂处理、烘干、钝化。酸洗采用硫酸或盐酸, 溶剂采用氯化铵和氯化锌。这些工艺和国外采用的工艺差别不大, 其主要不同是镀锌的温度。国内普遍采用580~640℃的高温镀锌, 而据调查美国采用的温度为450~460℃, 法国430~460℃间变化, 不超过480℃, 日本为460~520℃。主要工业国的镀锌温度均比我国低100℃以上。

镀锌炉采用上热式、下热式、侧加热式三种; 能源为煤, 工业煤气、电、天然气。镀锌锅除上热式采用耐火材料并部分封闭外。其它都是采用敞开的铸铁或钢板锅, 镀锌操作以手工为主, 许多厂不用测温装置, 也无定期化验锌液中含铁量的习惯。所以国内的可锻铸铁镀锌较长时间以来就存在以下几个问题:

1. 锌耗大

根据全国可锻铸铁情报网统计, 锌耗平均为每吨镀件121.5kg, 最高的甚至可达200kg, 锌耗可分为三个部分: 氧化锌灰约占总锌量的25~30%; 锌渣约占总锌量的25%; 主要是锌与铁锅壁和工件反应生成的锌铁合金; 其余部分为形成工件镀层而耗用的锌, 由此可以看出50%左右的锌变为锌灰和锌渣, 丧失了直接的使用价值。

83年以来国内锌价由2100元/吨上涨到4700元/吨, 每吨镀件投入的锌原料费由250元上

升到564元。减少锌耗成了降低成本的关键。

2. 镀锌温度高

国内镀锌温度过高的现象不仅仅是个习惯问题,本质上是由于锌池的热容量不足以补偿工件带走的热量。溶剂烘干法镀锌时,工件入锌液时的温度一般不超过 150°C 。当锌锅容锌量小时,工件在锌液中吸热必然造成由局部锌液降温导致的锌池整体降温。提高镀锌温度或增加锌锅的熔融锌量都是增加热容量的方法,提高镀锌温度显得方便易行,可是带来的隐患无穷,诸如锌液严重渗铁和氧化,熔点升高,流动性下降,铁锅过载加热外部氧化龟裂,内部锌铁反应加剧导致侵蚀使寿命缩短等问题。增加锌锅容量,势必加大炉子,铁锅尺寸和一次性投入的锌量,从资金设备上使一些厂难于实施。

3. 污染严重

随着生产的环保要求逐渐提高,酸洗后废酸的排放受到控制,许多厂必须添置废酸液的中和,水质净化装置。此外酸洗和浸助镀剂段的气氛污染也使工人们难以忍受。酸洗工段是镀锌生产中占地最大,工作条件最恶劣的部分。酸洗和浸助镀剂的目的是为了去除工件表面的氧化皮和活化工件表面,是否能用其它的办法达到一目的,从而取消酸洗和浸助镀剂?

二、研究和生产发展动向

针对以上问题,研究部门和厂家都作了一些有益的尝试,大抵可以得到以下看法:

解决热镀锌温度高的问题,应该从保持锌池的热平衡和减少渗铁入手。当锌锅容锌量小,即铁锌比低,工件入锌池的温度低时,简单地降低温度,那么由于工件吸热和外部供热之间不能平衡,锌池降温太快以致无法保持长时间的低温镀锌。

从镀层的结构分析和不同温度的铁锌反应结果,可以认为 460°C 左右镀锌比较理想。这一温度下铁锌反应不强烈。尤其是不易形成铁锌合金漂移相进入锌液,工件上渗出的铁主要结合在锌层中,铁锅上渗出的铁也相对少。如温度高于 540°C ,二者的铁都大部分渗入锌液,工件浸泡时间短其渗铁量不大,铁锅渗出的铁则成倍增加。

实际生产中可以考虑加大锌池的容锌量,使之接近国际通行的铁锌比1:20,或者采用气氛保护条件下加热工件到接近或等于镀锌温度,这样锌池的容量可以小些。解决了镀锌时的供热和失热的平衡,才能实现稳定的低温镀锌。

铁锅渗铁可以采用耐高温防蚀涂料涂于铁锅上,隔绝铁锅与锌液的相互作用,这是一种经济有效,便于实施的防止渗铁的方法,同时可以延长铁锅的寿命。

镀锌温度降低和渗铁减少,伴随而来的益处是锌耗下降。因为温度低液面氧化锌少,锌铁渣也随渗铁量降低而减少。如果对锌液面采用封闭和气氛控制的方法,无疑会带来更多的好处,例如法国可锻铸铁的镀锌池上部就是采用氮气保护。

减少和取消酸洗,浸助镀剂工作是解决污染问题的主要方法。国内外有些厂家进行了这方面的尝试,例如广西黎塘线路器材厂采用的无酸洗镀锌工艺,为无酸洗镀锌取得了成功的经验。日本申请的可锻铸铁无酸洗镀锌工艺则更有新意,其原理是在可锻铸铁石墨化退火时,控制隧道窑中 CO/CO_2 的分压比,使之小于3,防止工件的氧化和退火白边的形成,然

后工件经抛丸处理和清水漂洗，浸助镀剂后就可以镀锌。该工艺减少了抛丸的工作量和取消了酸洗工序，为石墨化退火到镀锌的机械化操作提供了一种新的方法。

面对锌价上涨和其它原材料价上涨的威胁可锻铸铁镀锌行业必须考虑发展和采用新技术，这需要科研和生产部门的高度合作。

三、热浸镀铝技术

可锻铸铁的热浸镀铝是近20年来发展出的新技术，表面氧化和钝化了的铝能成为铁的耐腐蚀和耐高温保护层，热镀铝的可锻铸铁件其镀层耐腐蚀性是锌层的三倍以上，抗高温氧化温度可达到900℃以上，这是镀锌层无法达到的。因此在强腐蚀和高温条件下，镀铝件显示出明显的优势。表面镀铝的可锻铸铁线路金具和石油管道件在美国已成为产品，西德、波兰也建立了生产线。

热镀铝的工艺与热镀锌相同，铸件酸洗和抛丸处理后，浸入由氯化钠、氯化钾、氟化铝、氟铝酸钠组成的水溶剂中，取出烘干后即可投入铝池浸镀，温度一般在750~850℃。此外，采用浸入还原性融盐，如含氯化锌，氯化钡，氯化钙的融盐中进行表面脱碳，然后再镀铝也可以的。

就目前而言，尽管国外已有热浸镀铝的生产规范，国内昆明工学院研究的可锻铸铁盐液石墨化后镀铝工艺已通过鉴定，镀铝后低温石墨化工艺已通过中国专利审定，但是我国几乎还没有镀铝的可锻铸铁产品。

国内原生产热镀锌件的厂家可以在设备不变更的情况下转而生产热镀铝件。从成本上考虑，工业铝锭的价格高于锌锭，目前约为6000~7000元/吨，但是值得注意的是铝的比重约为锌的1/3。同样厚度的镀层消耗的铝量只是锌的1/3。而耐腐蚀性则为三倍以上，并能用在同时具有高温氧化和强腐蚀的环境。我们曾经实测过可锻铸铁件热镀铝的铝耗量，一般为30~40公斤/吨工件，热镀锌则为120公斤/吨工件。所以从金属成本上计算镀铝远低于镀锌。镀铝采用750~850℃高温，从能耗和设备寿命上带来一些不利，但是总的成本会低于热镀锌。如果采用盐液石墨化或低温石墨化镀铝工艺成本还会下降。

许多厂家都有试产镀铝产品的愿望，然而造成目前可锻铸铁热镀铝件在国内的发展迟迟未能起步的主要原因还是设计部门习惯于采用传统的热镀锌件，使厂家无法找到定货，因此不敢贸然投产。尽管如此，由于热镀铝件所具有的特性，随着沿海工业，海洋采油，电力和航天工业的发展，必然出现特有的市场。

四、锌——铝合金热镀技术

热镀锌层在腐蚀环境中具有牺牲阳极的保护特性，当局部锌层破损后，裸露的铁基可受到其它锌层的保护而不产生锈蚀或扩散，但是不具备抗高温氧化性，而且抗盐类腐蚀性能差。热镀铝层不具备牺牲阳极的保护特性，而是依赖于铝的氧化膜高度的致密性以防止腐蚀，因此当局部破损时基铁将出现锈蚀，但速度很慢，在海洋和高度工业化大气中镀铝层具有阴极保护作用。

由于上述原因70年代以来在钢件热镀中发展出锌——铝法，镀层结合了铝和锌的最佳特