

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.12.011

环保高效热镀锌合金钢丝技术研究

李永迪¹, 宫明江², 于茂来², 王占学², 王志广², 周宗才^{1*}

(1. 天津市工大镀锌设备有限公司, 天津 300130; 2. 天津华源线材制品有限公司, 天津 301600)

摘要: 采用预加热和环保除锈技术, 优化了钢丝热镀锌铝镁合金的前处理工艺。结果表明: 在钢丝热镀锌铝及锌铝镁合金过程中采用预加热技术, 无需添加助镀剂即可达到质量要求, 减少了锌渣的产生和废气的排放; 环保除锈技术在 40~60 °C 可以达到和盐酸在 20~40 °C 相同的除锈效果, 可以保证钢丝表面清洁均匀、完整, 镀后钢丝表面质量和产品性能均可满足其技术要求。采用新型前处理工艺的综合成本可降低 25%~75%。

关键词: 热镀锌; 合金; 钢丝; 耐腐蚀; 环保

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

Environmental Protection and High-Efficiency Hot-Dip Zinc Alloy Steel Wire Technology Research

LI Yongdi¹, GONG Mingjiang², YU Maolai², WANG Zhanxue², WANG Zhiguang²,
ZHOU Zongcai^{1*}

(1. Tianjin Gongda Galvanizing Equipment Co., Ltd., Tianjin 300130; 2. Tianjin Huayuan Wire Products Corporation, Tianjin 301600)

Abstract: The pretreatment process of hot-dip galvanized aluminum magnesium alloy steel wire was optimized by using pre heating and environmental protection derusting technology. The results show that the pre heating technology can meet the quality requirements without adding plating assistant agent in the process of hot-dip galvanizing aluminum and zinc aluminum magnesium alloy of steel wire, and reduce the generation of zinc slag and waste gas emission; The environmental protection derusting technology can achieve the same derusting effect as hydrochloric acid at 40 — 60 °C and ensure that the steel wire surface is clean, uniform and complete. The surface quality and product performance of the steel wire after plating can meet its technical requirements. The comprehensive cost of the new pretreatment process can be reduced by 25 % — 75 %.

Keywords: hot galvanizing; alloy; steel wire; corrosion resistance; environment protection

为提高钢丝的耐腐蚀性能, 可在其表面镀覆保护金属层或合金层, 从而大幅提高其使用寿命。根据钢丝的不同用途, 常选择不同的物理化学方法或者电化学方法实现表面耐腐蚀层的镀覆, 主要包括: 热镀、电镀、喷镀、渗镀、化学镀、真空镀等方法^[1-3]。

在沿海地区、海洋环境、桥梁缆索等领域应用的钢丝, 对其耐腐蚀性有更加苛刻的要求, 通常应采用热镀的方式镀覆合金耐腐蚀层, 这种工艺是将钢、不锈钢、铸铁等金属浸入熔融液态金属或合金中获得镀层的一种工艺技术, 获得的镀层厚度较大, 有利于提

收稿日期: 2021-11-09

修回日期: 2021-11-29

作者简介: 李永迪, liyongdi2008@126.com

*通信作者: 周宗才, 高级工程师。邮箱: 13752555418@163.com

高耐腐蚀性能^[4]。锌铝镁合金镀层的抗腐蚀性能远优于纯锌镀层和铝合金镀层,因此多采用热镀锌铝合金和热镀锌铝镁合金^[5]。

目前国内企业主要采用国内普遍采用先镀锌后镀合金的方法,即双镀法对钢丝进行热镀,但是这种方法需要进行两次助镀、烘干和热浸镀,这种方式会导致合金液的稀释,需要定期检测、调整镀液的成分和重复加热,造成合金镀液和能源浪费的同时,致使工艺流程过程长,生产成本低^[6]。因而生产企业纷纷采用单丝高速热浸镀工艺,但是由于提高车速致钢丝在镀液中停留时间过短,镀层与基体结合力不好,大幅降低了成品率^[7]。因此改进高速热工艺,实现节能环保地高速热镀锌合金,是国内各个热镀锌企业的当务之急。

本文研究了钢丝前处理工艺,采用预加热、机械除脂和环保除锈的方法,实现了不添加助镀剂的高速热浸镀锌铝及锌铝镁合金前处理工艺,能提高生产效率、提高产品质量、降低生产成本、减少环境污染。

1 工艺改进

1.1 助镀工序改进

针对线径为 5.10 mm 的半成品钢丝热镀锌铝及锌铝镁合金时,传统工艺无法避免助镀剂的使用,常用的助镀剂是氯化铵、氯化锌或者多种氯化物的混合物。氯化铝是低熔点高黏度的化合物,会附着在钢丝基体表面,在热浸镀过程中,使镀液对钢丝的浸润性变差,镀层表面产生大量的漏镀、针孔和气泡^[8]。生产过程中不但会产生大量的烟雾,会造成对环境的污染和对生产设备的腐蚀,而且氯离子的引入也会导致锌锅中会产生大量锌渣,降低锌的利用率。将预热技术引入单丝高速热浸镀工艺是一种节能环保,生产效率高的解决方法。

预热工艺将钢丝先预热至 200 °C 以上,再浸入锌合金锅,预热过程使钢丝表面快速升至与镀液温度相近,钢丝表面的铁原子在高温下更易于与镀液中锌合金结合,可以形成致密的镀层。钢丝在锌锅中省去了冷态升温的过程,直接与镀液反应,使镀层与基体有很好的结合力。在 150 ~ 500 m/min 的高速热镀过程中,锌锅主要起到供锌的作用,工件在镀液中停留的时间短且反应快,锌铁合金层迅速形成,阻挡了铁原子向锌液里的扩散,因此锌渣产生少。

此外,锌锅所承受的热负荷小,腐蚀减轻,因此锌锅的寿命长。

本工艺不需使用助镀剂,不会生成氨气、氯化氢等气体,污染环境。同时,这种预热工艺减少了锌锅对钢丝加热所需的容量,相当于传统锌锅容量的五分之一至十分之一,节约了成本和能源。而且由于省去了助镀工序,一条生产线即可进行单镀锌尽可以用于合金镀。

1.2 脱脂工序改进

常见的脱脂方法是用热碱。热碱即氢氧化钠,存在以下缺点:(1)具有强腐蚀性,片状或粉末状固体遇水会放出大量的热,容易发生危险。(2)在 80 ~ 90 °C 的温度下,会产生刺激性的气味,对车间环境和人体呼吸器官都有危害。(3)碱液与钢丝表面的拉丝粉、油脂发生反应,在碱液表面产生大量浮渣,槽底产生碱泥,需要人工捞渣,费时费力。

针对以上缺点,本文采用机械脱脂+超声脱脂的工艺设计。先将钢丝表面的拉丝粉、油脂用机械法脱离,再利用超声波的直进流和空化作用,快速软化残留在钢丝表面的拔丝粉和油脂。不再采用化学试剂 NaOH,而是改用超声波振板,振板采用上置式,避免因杂质的沉积造成振板的损坏,同时上置式振板产生的直进流作用可以通过反作用力实现对钢丝下半面的表面清洗,使钢丝表面清洁均匀、完整。整个过程清洁、环保,无废液、废气的排放。

1.3 除锈工序改进

传统的钢丝除锈方法使用的是盐酸溶液。但除锈时间控制不好可能产生氢脆^[9],主要导致金属韧性降低、开裂。挥发的氯化氢会造成对人体呼吸器官的损伤,同时对环境也造成污染。盐酸在使用后,又存在废酸的倒运问题。为解决这一问题。本论文酸洗工艺采用环保型有机酸酸洗,无废气和废水排放,仅产生极少量的废液和废固。环保除锈综合费用盐酸除锈相当,降低了环保处理的费用。

1.4 流程改进

根据上述从前处理工序各个方面的技术改进,优化了工艺:放线→机械+超声脱脂→水洗→预加热→热镀合金→气体抹拭→水冷→收线。

2 结果与讨论

2.1 环保酸洗性能

将半成品钢丝进行热镀锌铝镁实验,分别用无

表2 除锈方法及效果

Tab.2 Rust removal method and effect

方案	除锈剂种类	浓度/%	温度/℃	除锈时间/s	实验结果
试样1	HCl	15 ~ 20	20 ~ 40	20	钢丝表面镀层漏镀面积超过 50%, 有锌瘤
试样2	HCl	15 ~ 20	20 ~ 40	20	钢丝表面镀层质量合格, 无漏镀
试样3	环保酸	X 浓度	20 ~ 40	20	钢丝表面镀层厚度不均, 存在少量漏镀
试样4	环保酸	X 浓度	40 ~ 60	20	钢丝表面镀层质量合格, 无漏镀
试样5	无酸洗	-	-	-	钢丝表面镀层漏镀面积超过 90%

酸洗、盐酸洗和环保酸洗 3 种方式进行除锈处理详见表 2。不同除锈方法得到的实验结果表明, 新型的环保酸在 40 ~ 60 ℃ 可以达到和盐酸在 20 ~ 40 ℃ 相同的除锈效果。

2.2 工艺改进后产品性能

按照改进工艺的试验方法, 将半成品钢丝进行热镀锌铝镁实验, 并与传统镀后钢丝做对比, 其性能试验结果见表 3。

表3 镀后钢丝质量与性能对比

Tab.3 Comparison of quality and performance of steel wire after dipping

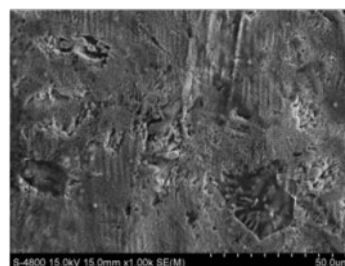
方案	工艺要求	传统工艺	改进工艺
镀后实测直径/mm	5.17(-0.04 ~ +0)	5.141~5.167	5.135~5.145
上锌量/(g/m ²)	≥215	232	219
抗拉强度/MPa	≥1160	1171	1203
扭转 δ/(次/360°) (L=100d)	≥16	16	16
硫酸铜次数/次	≥3	3	3

通过对比试验可以发现, 两种工艺都可以得到满足技术要求所需要的表面质量合格的锌铝镁镀层。如图 1 所示, 改进工艺得到的镀层组织结构更致密, 表面更平滑。这是由于没有助镀剂, 热浸镀过程钢丝表面反应体系变得简单, 较少气孔和杂质的发生。

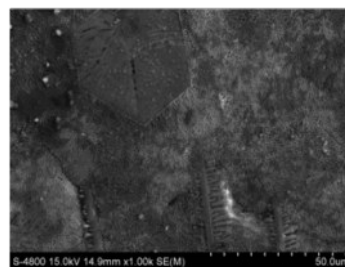
改进工艺镀后钢丝的抗拉强度略高于传统工艺的抗拉强度, 这主要是由于两次浸镀过程, 对钢丝强度的损失更多一些, 而一次浸镀的过程可以尽少量的降低镀损, 新工艺更适合高强钢丝的热浸镀锌铝镁合金的生产。塑韧性和耐蚀性两者相近。

2.3 生产成本比较

为验证新型环保高效热镀锌铝及锌铝镁合金钢丝工艺的可行性, 并在生产成本上与传统热镀锌工



(a) 传统工艺



(b) 改进工艺

图1 不同工艺下锌铝镁镀层微观结构

Fig.1 Microstructure of zinc-aluminum-magnesium coating under different processes

艺做对比实验。

按照改进工艺, 在 200 m/min 的线速度下, 生产 Ø1.6 mm、2.5 mm、3.5 mm、4.5 mm、6.0 mm 热镀锌铝镁钢丝, 上锌量分别是 30 g/m²、75 g/m²、200 g/m²、300 g/m²。

对原料(拔后丝、合金锭)、辅料(水、电)、前处理环节、热浸镀环节、抹拭方式、水冷、人工费各方面做成本统计, 与用工艺生产热镀锌镁铝合金的生产成本(包括 2 个高端数据、1 个中端数据、2 个中端数据)核算原工艺平均成本, 年利润情况见表 4。结论: 吨产品最高利润 684 元, 最低利润 434 元。

表 4 经济性分析表

Tab.4 Economic analysis table

直径/ mm	上锌量/ (g·m ⁻²)	原工艺 平均成 本/(元· 吨)	改进工 艺成本/ (元· 吨)	增加利 润/ (元· 吨)	年增加 利润/ 万元
1.6	30	880	272	608	231
	75	1167	502	665	252
	200	1727	1308	419	64
	300	2335	1820	515	78
2.5	30	698	152	546	499
	75	862	300	562	514
	200	1269	788	481	176
	300	1554	1120	434	159
3.5	30	668	100	568	1029
	75	771	206	565	1024
	200	1100	533	567	411
	300	1289	766	523	379
4.5	30	641	76	565	1711
	75	729	158	571	1729
	200	1014	406	609	737
	300	1169	588	581	704
6.0	30	685	60	625	3321
	75	760	120	640	3400
	200	974	300	674	1433
	300	1121	437	684	1454

3 结论

(1)新工艺解决了无法单镀合金钢丝的难题,实现了一条生产线可以同时满足单镀锌和单镀合金钢丝的生产要求。

(2)环保有机酸的研发以及无助镀的工艺,大大降低了生产成本和环保处理的费用。

(3)环保有机酸在 40 ~ 60 °C 可以达到和盐酸在 20 ~ 40 °C 相同的除锈效果。

(4)新工艺生产的镀后钢丝,其表面质量和产品性能合格,适合高强钢丝的热浸镀锌铝和锌铝镁合金的生产。

(5)新工艺总体生产成本可降低 25 % 以上。

参考文献

[1] 张启富, 刘邦津, 仲海峰. 热镀锌技术的最新进展[J].

钢铁研究学报, 2002(4): 65-72.

Zhang Q F, Liu B J, Zhong H F. Develop trend of hot-dip galvanized technology[J]. Journal of Iron and Steel Reach, 2002(4):65-72 (in Chinese).

[2] 魏绪钧. 稀土在热镀锌中的应用[J]. 稀土, 1992, 12(2): 46-50.

Wei X J. Application of rare earth in hot dip galvanizing [J]. Chinese Rare Earths, 1992, 12(2):46-50 (in Chinese).

[3] 孔纲, 卢锦堂, 陈锦虹, 等. 钢中元素对钢结构件热镀锌的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(3):162-165.

Kong G, Lu J T, Chen J H, et al. Reviews on effect of steel composition on batch hot dip galvanizing[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2004, 16(3): 162-165 (in Chinese).

[4] 孔纲, 卢锦堂, 许乔瑜. 热浸镀锌助镀工艺的研究与应用[J]. 材料保护, 2005, 38(8): 56-58.

Kong G, Lu J T, Xu Q Y. Research and practice on fluxing technology for hot dip galvanizing[J]. Materials Protection. 2005, 38(8): 56-58 (in Chinese).

[5] 魏云鹤, 于萍, 刘秀玉, 等. 钢基表面热镀锌镁合金镀层及其耐蚀性能研究[J]. 材料工程, 2005(7): 40-42.

Wei Y H, Yu P, Liu X Y, et al. Study on hot dip galvanized magnesium alloy coating on steel substrate and its corrosion resistance [J]. Materials Engineering, 2005(7): 40-42 (in Chinese).

[6] Saka H, Nunome K, H. Hong, et al. Cross-sectional TEM observation of multilayer structure of a galvanized steel[J]. Thin Solid Films, 1998, 319, 132-139.

[7] 魏世丞, 朱晓飞, 魏绪钧. 添加铝和钛对热镀锌层的影响[J]. 有色金属, 2003, 55(3): 23-24.

Wei S C, Zhu X F, Wei X J. Effect of Al and Ti addition on hot-dipped zinc-coating[J]. Nonferrous Metals, 2003, 55(3): 23-24 (in Chinese).

[8] 高波, 李世伟. 热浸镀及相关技术研究[M]. 北京: 科学出版社, 2016.

Gao B, Li S W. Research on Hot Dip Coating and Related Technologies[M]. Beijing: Science Press, 2016 (in Chinese).

[9] 杨德钧, 沈卓身. 金属腐蚀学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.

Yang D J, Shen Z S. Metal Corrosion[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999 (in Chinese).