



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104099550 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 15

(21) 申请号 201410314622. 1

(22) 申请日 2014. 06. 27

(71) 申请人 陕西理工学院

地址 723001 陕西省汉中市汉台区朝阳路

(72) 发明人 贺志荣 解凯

(51) Int. Cl.

C23C 2/06 (2006. 01)

C22C 18/00 (2006. 01)

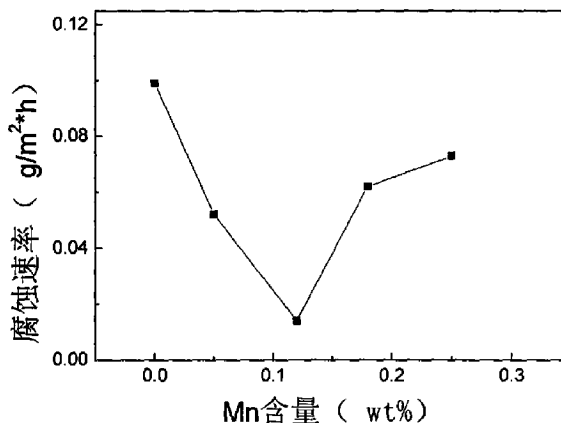
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种热浸镀 Zn-Al-Mn 合金的制备方法及其热浸镀工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种热浸镀 Zn-Al-Mn 合金的制备方法及其热浸镀工艺。本发明的 Zn、Al、Mn 镀液比纯 Zn 镀液和 Zn、Al 镀液所得镀层的表面状况和性能有很大改善,主要表现为锌灰、锌渣和镀层厚度减少,镀层表面光亮度 and 耐腐蚀性能提高,热浸镀工艺简单,操作方便。



1. 一种热浸镀 Zn-Al-Mn 合金的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
 - S1、按比例称取 Zn、Al、Mn ;
 - S2、将石墨坩埚放入电阻炉中预热到深红色后,将 Zn 放置石墨坩埚中,撒上盐类覆盖剂,加热,使得 Zn 熔化,得 Zn 液 ;
 - S3、将步骤 S2 所得 Zn 液加热至 590 ~ 610℃后,将 Al 压入 Zn 液中,保温一小时后用陶瓷棒搅拌使其完全均匀溶解,得 Zn-Al 合金液 ;
 - S4、将步骤 S3 所得的 Zn-Al 合金液升温至 810 ~ 840℃后,将 Mn 压入 Zn-Al 合金中,保温两小时后搅拌均匀,得到 Zn-Al-Mn 合金液 ;
 - S5、关闭电阻炉,使 Zn-Al-Mn 合金液随炉降温,在降温过程中进行充分搅拌 ;
 - S6、随炉降温至 470℃,除去液面杂质,使用已预热的钢模进行浇注。
2. 如权利要求 1 所述的热浸镀 Zn-Al-Mn 合金的制备方法,其特征在于,所述 Zn、Al、Mn 的比例分别为 :Zn :97.48 ~ 97.52%, Al :0.49 ~ 0.51%, Mn :1.99 ~ 2.01%。
3. 如权利要求 1 中所述的热浸镀 Zn-Al-Mn 合金,其特征在于,所述步骤 S2 中的盐类覆盖剂的配制过程为称量、研钵研磨、混合均匀 (粒度小于 2.0mm)、烘干 (150℃,20min)。
4. 如权利要求 1 中所述的热浸镀 Zn-Al-Mn 合金,其特征在于,所述步骤 S2 中的盐类覆盖剂各组分的纯度等级为分析纯。
5. 如权利要求 2 中所述的热浸镀 Zn-Al-Mn 合金,其特征在于,所述步骤 S2 中的盐类覆盖剂各组分含量按重量百分比为 :CaCl₂20-35%、KCl40-50%、LiCl15-40%。
6. 如权利要求 2 中所述的热浸镀 Zn-Al-Mn 合金,其特征在于,所述步骤 S6 中的钢模在浇注前,在 300℃下于箱式电阻炉中预热 60min。
7. 一种 Zn-Al-Mn 合金的热浸镀工艺,其特征在于,包括如下步骤:
 - (1) 取 Q235 钢,切割成尺寸为 30mm×30mm×3mm 的试样,经打磨去除表面氧化皮,然后钻孔并在孔内固定铁丝 ;用上述 Zn-Al-Mn 合金配置所需浓度的合金镀浴成分,配置的合金镀浴成分为 Zn-0.5% Al-xMn ;
 - (2) 将试样放入质量分数为 10%的热氢氧化钠溶液中进行脱脂处理,氢氧化钠溶液的温度为 45℃,五分钟后取出放入纯水中清洗 ;
 - (3) 将清洗后的试样放入质量分数为 10%的盐酸中进行除锈处理,盐酸溶液的温度为室温,90s 后取出放入纯水中清洗 ;
 - (4) 将清洗后的试样放入 70℃的助镀剂溶液中进行电解活化助镀 ;
 - (5) 电解活化助镀后取出试样,放入干燥箱进行烘干处理,干燥箱温度为 120℃,干燥时间为 10 分钟 ;试样烘干后将试样取出进行热浸镀锌,浸镀温度为 455℃~ 465℃,浸镀时间为 60s ;
 - (6) 试样浸镀后放入纯水中冷却。
8. 根据权利要求 7 所述的一种 Zn-Al-Mn 合金的热浸镀工艺,其特征在于,所述步骤 (4) 中的助镀剂为 550g/L 氯化锌、100g/L 氯化铵、20g/L 氯化亚锡、15g/L 氟铝酸钠、15g/L 氟化钠和 10g/L 氯化铈的混合溶液。
9. 根据权利要求 7 所述的一种 Zn-Al-Mn 合金的热浸镀工艺,其特征在于,所述步骤 (4) 中电解活化助镀的具体过程为 :将石墨碳棒作为电解阳极,将试样悬挂在阴极铜棒上,助镀 60s 后将试样换面继续电解助镀 60s,使试样两侧的助镀剂盐膜更加均匀,电解电流为

0.5A。

一种热浸镀 Zn-Al-Mn 合金的制备方法及其热浸镀工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及钢铁材料防腐蚀领域,具体涉及一种热浸镀 Zn-Al-Mn 合金的制备方法及其热浸镀工艺。

背景技术

[0002] 近年来,热浸镀锌以其良好的耐蚀性和较高的性价比被广泛应用于钢铁材料防腐蚀领域。由于金属锌的金属活动性较高,并且电极电位低于铁的电极电位,所以纯锌镀层有良好的阳极保护作用,但纯锌镀层的镀锌件工作寿命短。为了提高镀层的耐蚀性以及综合性能,科研工作者提出并且尝试在锌液中添加一种或多种合金元素进行热浸镀。实验发现向锌浴中添加稀土、Bi、Al、Ti、Mg 以及 Mn 等合金元素,能使镀层的某些性能得到优化或者提高,同时加入多种合金元素能得到综合性能良好的镀层。

[0003] 圣德林效应会导致镀件出现灰暗、超厚、粘附性差的镀层,锌耗增加,产品质量下降。减轻或消除圣德林效应、得到综合性能良好的镀层是热浸镀锌行业的期盼。

[0004] 在锌液中加入微量 Al,能有效减少锌灰、锌渣的产生,并且锌液流动性增大。另外,Al 和 Fe 原子有较强的亲和力,若锌浴中添加 Al,在浸镀初期,钢基表面会生成抑制 Fe-Zn 相生长的 Fe-Al 金属间化合物,使合金镀层变薄,可以减轻圣德林效应。随着锌液中 Al 含量增加,合金镀层中会相继生成稳定的 Fe_2Al_5 、 $FeAl_3$ 化合物相,镀层中 ζ 、 δ 和 Γ 相会逐渐消失。在锌液中添加 Mn 元素,可以在镀层表面形成致密均匀的 Mn 的富氧化物薄膜(如 MnO 、 $ZnMn_2O_4$ 、 Mn_2O_3 等),能够有效的隔绝腐蚀介质,增强镀层的耐蚀性。另外,锌浴中添加的 Mn 元素能阻止 Zn 向 Fe 界面的扩散,从而有效的抑制 Zn、Fe 反应,克服含硅钢热浸镀锌产生的镀层超厚现象,有效的减轻圣德林效应。锌液中同时加入 Al 和 Mn 可以得到综合性能良好的镀层。

[0005] 通过查阅国内外文献并结合中国专利检索结果知,有关 Zn-Al-Mn 合金制备及其热浸镀方法尚未见报道,因此,研制 Zn-Al-Mn 合金、制备方法及其热浸镀工艺,对获得具有自主知识产权的新型热浸镀锌合金及其镀层,促进热浸镀锌行业的发展具有重要理论和实际意义。

发明内容

[0006] 为解决上述问题,本发明提供了一种热浸镀 Zn-Al-Mn 合金的制备方法及其热浸镀工艺。

[0007] 为实现上述目的,本发明采取的技术方案为:

[0008] 一种热浸镀 Zn-Al-Mn 合金的制备方法,包括如下步骤:

[0009] S1、按比例称取 Zn、Al、Mn;

[0010] S2、将石墨坩埚放入电阻炉中预热到深红色后,将 Zn 放置石墨坩埚中,撒上盐类覆盖剂,加热,使得 Zn 熔化,得 Zn 液;

[0011] S3、将步骤 S2 所得 Zn 液加热至 $590 \sim 610^\circ\text{C}$ 后,将 Al 压入 Zn 液中,保温一小时后

用陶瓷棒搅拌使其完全均匀溶解,得 Zn-Al 合金液;

[0012] S4、将步骤 S3 所得的 Zn-Al 合金液升温至 810 ~ 840℃后,将 Mn 压入 Zn-Al 合金中,保温两小时后搅拌均匀,得到 Zn-Al-Mn 合金液;

[0013] S5、关闭电阻炉,使 Zn-Al-Mn 合金液随炉降温,在降温过程中进行充分搅拌;

[0014] S6、随炉降温至 470℃,除去液面杂质,使用已预热的钢模进行浇注。

[0015] 所述 Zn、Al、Mn 的比例分别为:Zn:97.48 ~ 97.52%, Al:0.49 ~ 0.51%, Mn:1.99 ~ 2.01%。(重量百分比)

[0016] 所述步骤 S2 中的盐类覆盖剂的配制过程为称量、研钵研磨、混合均匀(粒度小于 2.0mm)、烘干(150℃,20min)。

[0017] 所述步骤 S2 中的盐类覆盖剂各组分的纯度等级为分析纯。

[0018] 所述步骤 S2 中的盐类覆盖剂各组分含量按重量百分比为:CaCl₂20-35%、KCl140-50%、LiCl15-40%。

[0019] 所述步骤 S6 中的钢模在浇注前,在 300℃下于箱式电阻炉中预热 60min。

[0020] 上述的一种热浸镀 Zn-Al-Mn 合金的热浸镀工艺,包括如下步骤:

[0021] (1) 取 Q235 钢,切割成尺寸为 30mm×30mm×3mm 的试样,经打磨去除表面氧化皮,然后钻孔并在孔内固定铁丝;用上述 Zn-Al-Mn 合金配置所需浓度的合金镀浴成分,配置的合金镀浴成分为 Zn-0.5% Al-xMn(x = 0.00、0.05、0.12、0.18、0.25wt%);

[0022] (2) 将试样放入质量分数为 10%的热氢氧化钠溶液中进行脱脂处理,氢氧化钠溶液的温度为 45℃,五分钟后取出放入纯水中清洗;

[0023] (3) 将清洗后的试样放入质量分数为 10%的盐酸中进行除锈处理,盐酸溶液的温度为室温,90s 后取出放入纯水中清洗;

[0024] (4) 将清洗后的试样放入 70℃的助镀剂溶液中进行电解活化助镀;

[0025] (5) 电解活化助镀后取出试样,放入干燥箱进行烘干处理,干燥箱温度为 120℃,干燥时间为 10 分钟;试样烘干后将试样取出进行热浸镀锌,浸镀温度为 455℃~465℃,浸镀时间为 60s;

[0026] (6) 试样浸镀后放入纯水中冷却。

[0027] 所述步骤 (4) 中的助镀剂为 550g/L 氯化锌、100g/L 氯化铵、20g/L 氯化亚锡、15g/L 氟铝酸钠、15g/L 氟化钠和 10g/L 氯化铈的混合溶液。

[0028] 所述步骤 (4) 中电解活化助镀的具体过程为:将石墨碳棒作为电解阳极,将试样悬挂在阴极铜棒上,助镀 60s 后将试样换面继续电解助镀 60s,使试样两侧的助镀剂盐膜更加均匀,电解电流为 0.5A。

[0029] 本发明的 Zn、Al、Mn 镀液比纯 Zn 镀液和 Zn、Al 镀液所得镀层的表面状况和性能有很大改善,主要表现为锌灰、锌渣和镀层厚度减少,镀层表面光亮度和耐腐蚀性能提高,热浸镀工艺简单,操作方便。

附图说明

[0030] 图 1 为 Mn 含量对 Zn-0.5% Al-xMn(x = 0.00、0.05、0.12、0.18、0.25wt%) 镀层表面微观形貌的影响:(a)0.00% Mn, (b)0.05% Mn, (c)0.12% Mn, (d)0.18% Mn, (e)0.25% Mn。

[0031] 图 2 为 Mn 含量对 Zn-0.5% Al-xMn (x = 0.00、0.05、0.12、0.18、0.25wt%) 镀层显微硬度的影响 : (a) 0.00% Mn, (b) 0.05% Mn, (c) 0.12% Mn, (d) 0.18% Mn, (e) 0.25% Mn。

[0032] 图 3 为 Mn 含量对 Zn-0.5% Al-xMn (x = 0.00、0.05、0.12、0.18、0.25wt%) 镀层厚度的影响 : (a) 0.00% Mn, (b) 0.05% Mn, (c) 0.12% Mn, (d) 0.18% Mn, (e) 0.25% Mn。

[0033] 图 4 为 Mn 含量对 Zn-0.5% Al-xMn (x = 0.00、0.05、0.12、0.18、0.25wt%) 镀层全浸腐蚀速率的影响 : (a) 0.00% Mn, (b) 0.05% Mn, (c) 0.12% Mn, (d) 0.18% Mn, (e) 0.25% Mn。

具体实施方式

[0034] 为了使本发明的目的及优点更加清楚明白, 以下结合实施例对本发明进行进一步详细说明。应当理解, 此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明, 并不用于限定本发明。

[0035] 本发明实施例提供一种热浸镀 Zn-Al-Mn 合金的制备方法包括如下步骤 :

[0036] S1、按比例称取 Zn、Al、Mn ;

[0037] S2、将石墨坩埚放入电阻炉中预热到深红色后, 将 Zn 放置石墨坩埚中, 撒上盐类覆盖剂, 加热, 使得 Zn 熔化, 得 Zn 液 ;

[0038] S3、将步骤 S2 所得 Zn 液加热至 590 ~ 610°C 后, 将 Al 压入 Zn 液中, 保温一小时后用陶瓷棒搅拌使其完全均匀溶解, 得 Zn-Al 合金液 ;

[0039] S4、将步骤 S3 所得的 Zn-Al 合金液升温至 810 ~ 840°C 后, 将 Mn 压入 Zn-Al 合金中, 保温两小时后搅拌均匀, 得到 Zn-Al-Mn 合金液 ;

[0040] S5、关闭电阻炉, 使 Zn-Al-Mn 合金液随炉降温, 在降温过程中进行充分搅拌 ;

[0041] S6、随炉降温至 470°C, 除去液面杂质, 使用已预热的钢模进行浇注。

[0042] 所述 Zn、Al、Mn 的比例分别为 : Zn : 97.48 ~ 97.52%, Al : 0.49 ~ 0.51%, Mn : 1.99 ~ 2.01%。(重量百分比)

[0043] 所述步骤 S2 中的盐类覆盖剂的配制过程为称量、研钵研磨、混合均匀 (粒度小于 2.0mm)、烘干 (150°C, 20min)。

[0044] 所述步骤 S2 中的盐类覆盖剂各组分的纯度等级为分析纯。

[0045] 所述步骤 S2 中的盐类覆盖剂各组分含量按重量百分比为 : CaCl₂ 20-35%、KCl 140-50%、LiCl 115-40%。

[0046] 所述步骤 S6 中的钢模在浇注前, 在 300°C 下于箱式电阻炉中预热 60min。

[0047] 为实现上述目的, 本发明实施例还提供了一种热浸镀 Zn-Al-Mn 合金的热浸镀工艺, 包括如下步骤 :

[0048] (1) 取 Q235 钢, 切割成尺寸为 30mm×30mm×3mm 的试样, 经打磨去除表面氧化皮, 然后钻孔并在孔内固定铁丝, 得到实验用的表面光滑、平整的试样 ; 用上述 Zn-Al-Mn 合金配置所需浓度的合金镀浴成分, 配置的合金镀浴成分为 Zn-0.5% Al-xMn (x = 0.00、0.05、0.12、0.18、0.25wt%) ;

[0049] (2) 将试样放入质量分数为 10% 的热氢氧化钠溶液中进行脱脂处理, 氢氧化钠溶液的温度为 45°C, 五分钟后取出放入纯水中清洗 ;

[0050] (3) 将清洗后的试样放入质量分数为 10% 的盐酸中进行除锈处理, 盐酸溶液的温

度为室温,90s 后取出放入纯水中清洗;

[0051] (4) 将清洗后的试样放入 70℃的助镀剂溶液中进行电解活化助镀;

[0052] (5) 电解活化助镀后取出试样,放入干燥箱进行烘干处理,干燥箱温度为 120℃,干燥时间为 10 分钟;试样烘干后将试样取出进行热浸镀锌,浸镀温度为 455℃~465℃,浸镀时间为 60s;

[0053] (6) 试样浸镀后放入纯水中冷却。

[0054] 所述步骤 (4) 中的助镀剂为 550g/L 氯化锌、100g/L 氯化铵、20g/L 氯化亚锡、15g/L 氟铝酸钠、15g/L 氟化钠和 10g/L 氯化铈的混合溶液。

[0055] 所述步骤 (4) 中电解活化助镀的具体过程为:将石墨碳棒作为电解阳极,将试样悬挂在阴极铜棒上,助镀 60s 后将试样换面继续电解助镀 60s,使试样两侧的助镀剂盐膜更加均匀,电解电流为 0.5A。

[0056] 如表 1-3 和图 1-4 所示,本实施例中 Zn、Al、Mn 镀液比纯 Zn 镀液和 Zn、Al 镀液所得镀层的表面状况和性能有很大改善,主要表现为锌灰、锌渣和镀层厚度减少,镀层表面光亮度 and 耐腐蚀性能提高,其中热浸镀 Zn-0.5% Al-0.12% Mn 合金镀层的性能最佳。

[0057] 表 1 合金成分对镀层显微硬度的影响

[0058]

镀层合金成分	1 (HV)	2 (HV)	3 (HV)	4 (HV)	5 (HV)	平均值 (HV)
Zn-0.5%Al-0.0Mn	110.4	100.3	111.6	131.8	118.6	114.5
Zn-0.5%Al-0.05%Mn	119.1	114.3	135.8	132.3	129.6	126.1
Zn-0.5%Al-0.12% Mn	135.9	141.1	141.6	131.5	132.3	136.5
Zn-0.5%Al-0.18% Mn	113.7	138.5	136.1	135.9	117.3	128.3
Zn-0.5%Al-0.25% Mn	124.9	120.1	129.7	116.6	112.6	120.8

[0059] 表 2 合金成分对镀层厚度的影响

[0060]

镀层合金成分	1 (um)	2 (um)	3 (um)	4 (um)	5 (um)	平均值 (um)
Zn-0.5%Al-0.0Mn	63.1	60.7	61.0	59.8	60.9	61.1
Zn-0.5%Al-0.05%Mn	55.3	50.4	56.4	53.8	56.7	54.5
Zn-0.5%Al-0.12% Mn	51.8	53.1	53.7	50.4	49.7	51.7
Zn-0.5%Al-0.18% Mn	46.8	52.9	48.8	49.1	50.2	49.6
Zn-0.5%Al-0.25% Mn	43.4	45.9	45.1	44.6	46.3	45.1

[0061] 表 3 合金成分对镀层腐蚀速率的影响

[0062]

镀层合金成分	M1 (g)	M2 (g)	M1-M2 (g)	A (cm ²)	V (g/m ² *h)	平均腐蚀速 率(g/m ² *h)
	31.9752	31.9463	0.0289	23.06	0.131	
Zn-0.5%Al-0.0Mn	31.0711	31.0527	0.0184	21.55	0.089	0.099
	34.1459	34.1222	0.0237	23.06	0.077	
	32.6124	32.6009	0.0115	23.06	0.052	
Zn-0.5%Al-0.05% Mn	32.6980	32.6866	0.0114	23.17	0.051	0.052
	32.8448	32.8332	0.0116	23.17	0.052	
	32.4279	32.4237	0.0042	23.16	0.014	
Zn-0.5%Al-0.12% Mn	31.9310	31.9281	0.0029	23.18	0.013	0.014
	33.9712	33.9677	0.0035	23.17	0.016	
	33.1664	33.1557	0.0107	22.97	0.049	
Zn-0.5%Al-0.18% Mn	33.0904	33.0765	0.0139	21.63	0.067	0.062
	32.1976	32.1833	0.0143	21.50	0.069	
	32.1770	32.1585	0.0185	22.73	0.084	
Zn-0.5%Al-0.25% Mn	33.0063	32.9900	0.0163	23.39	0.072	0.073
	32.4279	32.4136	0.0143	23.31	0.064	

[0063]

[0064] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

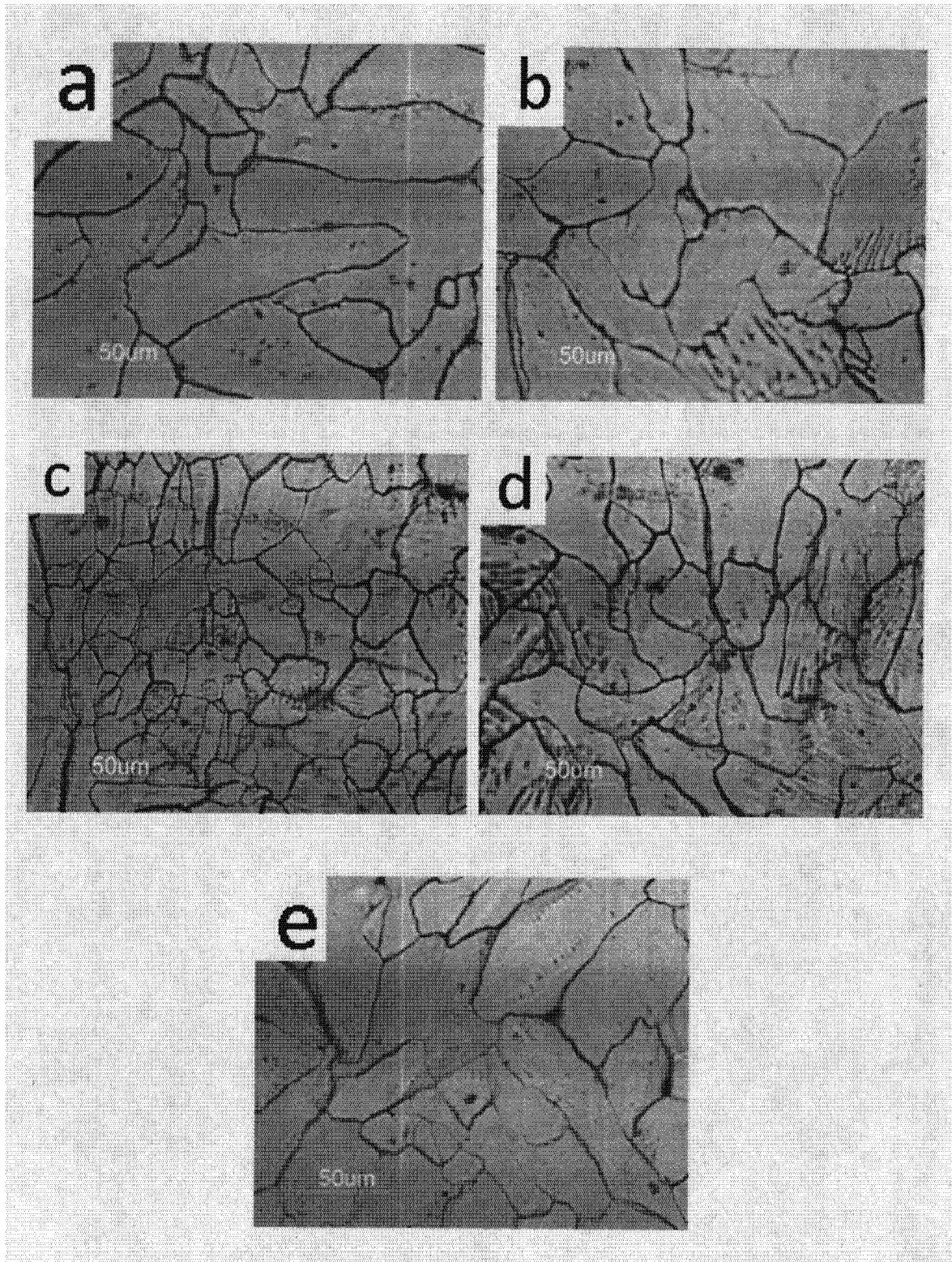


图 1

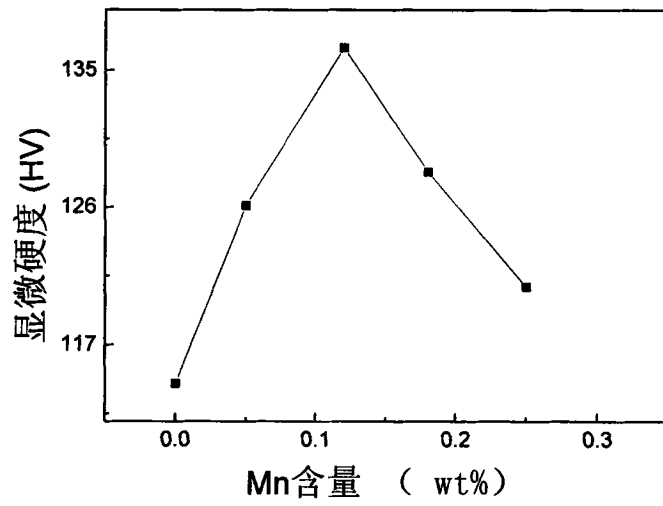


图 2

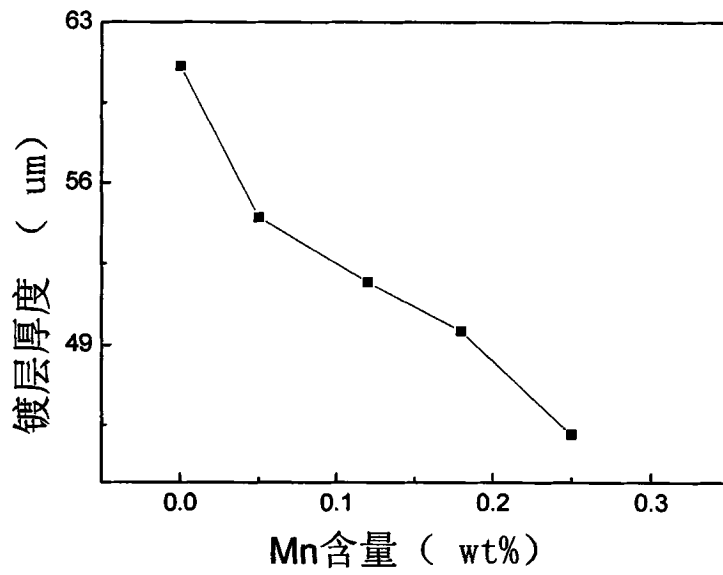


图 3

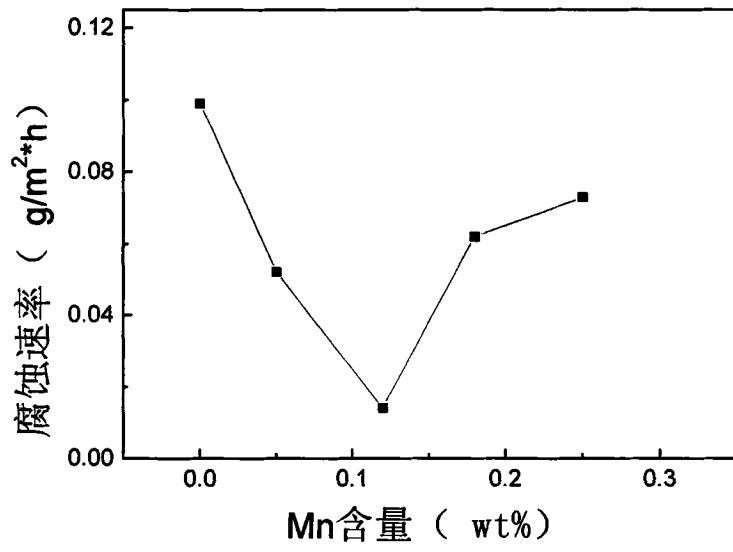


图 4