

Ti 对连续热镀锌熔池悬浮渣形成的影响

王银军^{1,2}, 张杰¹, 徐勇², 江社明¹, 张启富¹

(1.钢铁研究总院 先进金属材料涂镀国家工程实验室, 北京 100081;

2.上海梅山钢铁公司, 南京 210039)

摘要: 目的 为研究添加 Ti 对连续热镀锌生产过程中熔池悬浮渣形成的影响, 探讨添加 Ti 的熔池锌渣的种类、成分、尺寸、数量的变化特点以及生长机制。方法 通过向铝锌熔池添加 Ti (钛铝锌合金) 的方法, 对预熔锅、主锌锅的铝锌熔池液面下方约 350 mm 位置处的含悬浮渣熔液取样, 添加 Ti 试验结束更换沉浸辊时, 提取主锌锅的锅沿面渣、底渣样品。采用火花直读光谱仪 (S-OES) 分析添加 Ti 前后不同时期的悬浮渣熔液中的 Ti 含量, 采用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 对锌渣进行形貌、尺寸、组成及数量分析。结果 添加 Ti 后 2 h, 预熔锅熔液中出现了较多粒径约 10~43 μm 的椭球形 Al-V-Ti 系锌渣, 其中约 80% 锌渣的粒径为 10~25 μm , 一些较大的椭球形锌渣相的心部出现大小不等的孔洞。主锌锅熔液添加 Ti 形成的悬浮渣包括椭球形 Al-V-Ti 系锌渣和多边形、块状 Al-Fe-Si 系锌渣, Al-V-Ti 系锌渣粒径约为 10~50 μm , 大部分的 Al-Fe-Si 系锌渣尺寸相比 Al-V-Ti 系锌渣更大。熔池添加 Ti 后, 锅沿面渣、底渣主要由多边形 Al-Fe-Si 系锌渣、椭球形 Al-V-Ti 系锌渣及熔液凝固组织构成, 粒径约为 10~46 μm 的 Al-V-Ti 系锌渣较多, 在锅沿面渣、底渣的 Al-V-Ti 系锌渣中的比例分别为 93%、97%, 有大约 50% 的锅沿面渣、底渣的 Al-Fe-Si 系锌渣粒径分别约为 150、200 μm 。结论 预熔锅熔液 Ti 含量变化较快, 主锌锅熔液 Ti 含量变化较慢, 随时间大致呈线性增长。随着主锌锅熔池 Ti 含量的增加, Al-V-Ti 系锌渣有数量增多、团聚长大的趋势, 但其尺寸较小, 生长较慢, 粒径约为 30~80 μm 的 Al-Fe-Si 系锌渣出现增多现象, 生产状态下, 部分悬浮渣转变为锅沿面渣、底渣。锌渣相出现的孔洞为锌渣交联生长提供了空间, 有助于形成更大的锌渣。

关键词: 连续热镀锌; 热镀锌铝; 铝锌熔池; Ti; 悬浮渣; 锅沿面渣; 底渣

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)01-0304-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.01.036

Effects of Ti on Formation of Suspending Dross in Continuous Hot Dip Galvanizing Al-Zn Molten Bath

WANG Yin-jun^{1,2}, ZHANG Jie¹, XU Yong², JIANG She-ming¹, ZHANG Qi-fu¹

(1.National Engineering Laboratory of Advanced Coating Technology for Metal Materials, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China; 2.Shanghai Meishan Iron & Steel Co., Ltd, Nanjing 210039, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the effects of titanium on the formation of suspending dross in continuous hot dip

收稿日期: 2019-08-12; 修订日期: 2019-12-22

Received: 2019-08-12; Revised: 2019-12-22

基金项目: 国家重点研发计划课题 (2017YFB0304305)

Fund: National Key R & D Program of China (2017YFB0304305)

作者简介: 王银军 (1972—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为先进金属材料涂镀、连接技术。

Biography: WANG Yin-jun (1972—), Male, Doctor, Engineer, Research focus: advanced coating and joining techniques for metal materials.

通讯作者: 张启富 (1965—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为先进金属材料涂镀、连接技术。邮箱: zhqifu@vip.sina.com

Corresponding author: ZHANG Qi-fu (1965—), Male, Doctor, Professor, Research focus: advanced coating and joining techniques for metal materials. E-mail: zhqifu@vip.sina.com

galvanizing aluminum zinc molten bath, and then explore the types, sizes, amounts and growth mechanism of the zinc slags in the molten bath added with Ti. Titanium aluminum zinc alloys were added to the Al-Zn bath to take zinc slag samples from premelting zinc pot and the main zinc pot about 350 mm below the molten bath surface. After addition of Ti, top dross around pot edge and bottom dross were extracted during the replacement of sinking roll. Spark optical emission spectrometer (S-OES) was used to analyze Ti content in the molten bath during different periods before and after addition of Ti. The morphologies, sizes, compositions and amounts of zinc slags were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). Some Al-V-Ti system zinc slags in ellipsoidal shape with sizes between about 10~43 μm occurred in the premelting pot after Ti-Al-Zn alloy was added continuously for about 2 hours. The sizes of 80% zinc slags were about 10~25 μm and some holes in different sizes appeared in center of the larger slags. After addition of Ti, suspending dross in main zinc pot Al-Zn bath contained Al-V-Ti system zinc slags of ellipsoidal shape and Al-Fe-Si system zinc slags of polygonal and block shape. The sizes of most Al-Fe-Si system zinc slags were about 10~50 μm and much larger than that of Al-V-Ti system zinc slags. After addition of Ti, the top dross around pot edge and the bottom dross were mainly composed of Al-V-Ti system zinc slags in ellipsoidal shape Al-Fe-Si system zinc slags in polygonal shape, and molten solidifying structure. Al-V-Ti system zinc slags with size of 10~46 μm were most, accounting for 93% in top dross and 97% in bottom dross. The sizes of 50% of Al-Fe-Si system zinc slags were about 150 μm in top dross and 200 μm in bottom dross. Ti content in main zinc pot changes more slowly than that in the premelting pot, which basically increases linearly with time. Following the subsequent increase of Ti content in main zinc pot, the Al-V-Ti system zinc slags tend to aggregate in scale and amount. The Al-V-Ti system zinc slags have small sizes and increase slowly. The amount of Al-Fe-Si system zinc slags with size of 30~80 μm tend to increase. Under production condition, some suspending dross changes to top dross and bottom dross. Some holes in zinc dross provide space for cross-link growth of zinc slags, which is beneficial to forming larger zinc slags.

KEY WORDS: continuous hot dip galvanizing; hot dip aluminizing; Al-Zn molten bath; Ti; suspending dross; top dross around pot edge; bottom dross

钢板表面热镀锌及锌合金是提高钢板耐蚀性的重要方法, Galvalume 镀层 (Al (55 \pm 2)%, Zn (43.5 \pm 1)%, Si (1.6 \pm 0.3)%) 是一种高耐蚀热镀 Al-Zn 镀层, 最早为美国 Bethlehem Steel 公司开发, 并应用于工业化镀层钢板生产。Galvalume 镀层产品市场长期需求旺盛, 应用广泛^[1-4], 以澳洲 BlueScope Steel 公司为核心的镀铝锌涂层技术联盟组织 (ZAC) 成员企业获得了显著的投资收益。2004 年 6 月, 中国大陆首次面向建筑、电力、汽车、家电等行业的 Galvalume 镀层钢板生产线在宝钢投产, 此后, 国内陆续建设了三十多条 Galvalume 镀层钢板生产线。近年来, 小锌花 Galvalume 镀层钢板因表面锌花极富立体感、花纹美观, 镀层更加均匀致密, 成形性、热反射性、耐蚀性好等优点, 在建筑、家电、电气等行业极受关注。厚度 2 mm 左右的热镀 Al-Zn 小锌花镀层钢板市场需求大, 生产技术要求高, 其相关技术主要在以澳洲 BlueScope Steel 公司为核心的 ZAC 内部交流, 对外公开报道极少。作为铝锌镀层钢板领军型生产企业, BlueScope 公司在 Galvalume 技术领域较早地开展了相关研究, 开发的相关产品的质量稳定可靠, 而中国大陆由于钢厂起步晚, 该领域的技术开发及商业化应用在高端用户市场的拓展较缓慢。Al-Zn 熔池中添加适量的 Ti, 可形成更多的异质形核质点, 促进镀层凝固时小锌花的形成, 这是公开的获得小锌花 Galvalume 镀层的重要方法之一^[5-12]。

热镀 Al-Zn 熔池锌渣主要由一种或多种金属化合物、氧化物等物质组成, 添加 Ti 后的 Al-Zn 熔池锌渣明显增多, 导致熔池捞渣周期缩短, 生产效率降低,

铝锌的损耗增加, 严重时, 锅底锌渣结块高度超限, 必须长时间停机处理, 且捞渣极困难。熔池锌渣控制技术在热镀锌领域极受重视^[12-18]。熔池锌渣按照分布位置, 从锌锅底部、熔池中部至熔池液面及锅沿主要分为底渣、悬浮渣、面渣。底渣主要沉积于锌锅底部, 影响熔池温度场、流场, 使熔池控制极其复杂, 只能在生产线停产时捞渣; 面渣相对来说容易处理, 生产状态下也可以随时撇渣去除; 而悬浮渣位于底渣与面渣之间, 其构成与锌渣相的密度、大小、形貌有关, 与静态熔池相比, 由于受电磁搅拌、带钢运行速度变化等的影响, 连续热镀 Al-Zn 熔池温度场、流场、浓度场也会发生复杂的动态变化, 悬浮渣处于向底渣、面渣动态转变的状态。刘富春等^[13]分别对生产状态下和停产静置后两种情况下的 Galvalume 熔池悬浮渣进行了比对, 验证了悬浮渣的转变。潘修河等^[14]采用分层取样方法, 以实验室石墨坩埚配制、熔炼 Zn-55%Al, 并加入 2% 的纯 Fe, 搅拌使 620 $^{\circ}\text{C}$ 熔池的 Fe 含量过饱和, 将熔池保温 12 h 静置冷却, 研究了熔池面层、中间层和底层锌渣的分布特点, 结果显示, 静置的中间层锌渣是与熔液密度接近的悬浮渣, 主要构成是 τ_6 (55.5%Al-23.2%Fe-14%Si-7.3%Zn)、针状单质 Si。

目前, 关于含钛的连续热镀 Al-Zn 熔池悬浮渣的研究鲜有公开报道, 由于实验室 Al-Zn 熔池温度场、流场、微量元素浓度场与工业生产状态的锌锅熔池并不完全一致, 因而研究生产状态下的连续热镀锌锅熔池悬浮渣的形成与转变, 对生产应用具有更加直接的参考意义。为研究添加 Ti 对连续热镀锌熔池悬浮

渣形成的影响规律,本文在某连续热镀锌机组对锌锅熔池添加钛铝锌合金的工业试验基础上,分析了熔池悬浮渣的成分、构成、形貌、大小等特点,探讨了影响悬浮渣形成的因素及其转变、分布特点,为生产状态下的锌锅熔池渣控制提供依据。

1 试验

某连续热镀锌机组锌锅装置如图1所示,将Ti含量为0.18%的钛铝锌合金悬吊于预熔锅内(630℃)的铝锌熔池中,通过控制悬吊高度,控制合金的熔化量与主锌锅内熔液的消耗量匹配平衡,经电磁搅拌、感应加热的预熔锅熔液,沿溜槽(倾角2°~5°)流入熔池温度为(605±5)℃的主锌锅内。钛铝锌合金、常规铝锌合金成分对比见表1。

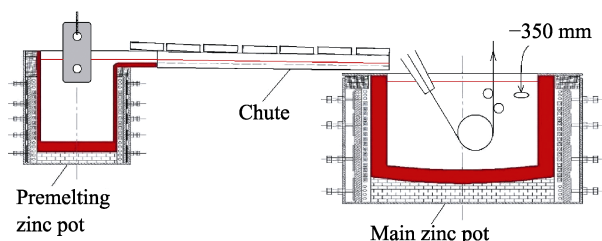


图1 连续热镀锌的锌锅装置

Fig.1 Continuous hot dip galvanizing aluminum zinc pot

表1 铝锌合金的主要成分

Tab.1 Chemical compositions of aluminum zinc alloys wt%

Sample	Al	Zn	Si	Fe	Ti	V
Al-Ti-Zn alloy	54.79	43.57	1.53	<0.02	0.18	<0.001
Al-Zn alloy	55.13	43.16	1.61	<0.02	<0.001	<0.001

预熔锅熔液取样方法是:添加钛铝锌合金前后2h,分别提取预熔锅熔液液面350 mm下方熔液倒入敞口不锈钢铸模内(内径35 mm,内腔深度30 mm),待空凝固、脱模,获得预熔锅熔液凝固样品。主锌锅熔液取样方法是:添加Ti前后2h及后面每隔4h,在熔池液面-350 mm位置处提取熔液,倒入上述不锈钢

铸模内,用同样方法获得主锌锅熔液凝固样品。用火花直读光谱仪(S-OES)测定提取的熔液凝固样品的Ti含量,当主锌锅熔液Ti含量首次达到0.008%~0.01%时,钛铝锌合金不再连续加入预熔锅。

添加Ti试验结束后,更换沉没辊系总成装置,提取主锌锅的锅沿面渣、底渣样品。锅沿面渣是锅沿温度偏低时,面渣、电磁搅拌泛起的悬浮渣与圆周锅沿的熔液局部凝固而成的混合物,其位于熔液液面与锅沿耐火材料接触区域。底渣为沉积在沉没辊下方至锅底区域的多种高比重的金属间化合物。不同于熔液凝固样品,锅沿面渣、底渣样品中的各类型渣相的数量多,体积分数约为样品的80%以上。

将所提取工业生产状态下的含悬浮渣的熔液凝固样品、锅沿面渣、底渣切割并加工制备测试分析试样。先用180#~1000#金相砂纸进行逐级打磨,再用金刚石抛光膏进行镜面抛光,然后用4%(体积分数)的硝酸酒精腐蚀抛光表面5~10 s,清水冲洗10~20 s后,立即用无水酒精冲洗3~5 s,最后快速烘干。用FEI-Quanta650 FEG场发射扫描电镜(SEM)观察样品中的渣相,采用Pegasus Apex 4型号能谱仪(EDS)对不同区域组织进行元素含量的半定量分析,通过背散射电子相(BE)分析不同类别渣的形貌、大小、数量。

2 结果与讨论

2.1 添加Ti前后的预熔锅熔液对比

预熔锅添加Ti前后2h的熔液凝固样品的Ti含量分别为<0.001%、0.0105%,相比主锌锅,预熔锅容积小,熔液Ti含量变化较快,可以更灵活调节主锌锅熔液的体积、浓度。如图2所示,从凝固组织观察到预熔锅添加Ti前2h的熔液与常规熔液(55%Al-43.5%Zn-1.6%Si)基本一致,凝固组织为α-Al、β-Zn、共晶Si,添加Ti后2h的熔液中出现了较多粒径约10~43 μm的椭球形渣,其中约80%渣的粒径为10~25 μm,一些白色椭球形渣相的心部出现大小不等的孔洞。如表2所示,能谱半定量分

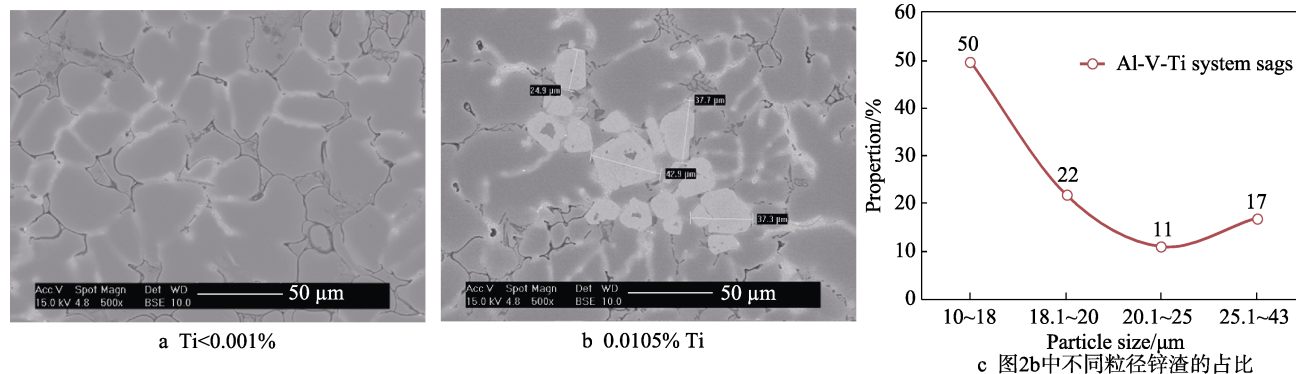


图2 预熔锅熔液悬浮渣对比

Fig.2 Contrast of suspending dross in the molten bath: a) Ti<0.001%; b) 0.0105% Ti; c) percentages of zinc slags in different sizes in Fig.2b

表 2 图 2b 中 0.0105%Ti 熔液锌渣的能谱成分分析
Tab.2 Composition analysis of zinc slags in the molten bath with 0.0105%Ti by EDS in Fig.2b

Special interest areas	Elements/%						Phases
	Al	Zn	Si	Fe	V	Ti	
Whitezinc slag (24.9 μm)	44.3	41.79	—	—	13.91	—	Al-V rich phase
Whitezinc slag (37.3 μm)	43.58	43.43	—	—	12.98	—	Al-V rich phase
Whitezinc slag (42.9 μm)	42.95	41.88	—	—	12.22	2.95	Al-V-Ti system zinc slag
Black line shape phase	16.17	15.87	69.96	—	—	—	Si rich phase

析表明,白色椭球形锌渣属于 Al-V-Ti 系锌渣,有的是 Al-V 富集相,有的是 Al-V-Ti 富集相,但都不含 Fe、Si,这说明这些椭球形 Al-V-Ti 系锌渣并不是单一的相,并且来自所添加的钛铝锌合金。尽管钛铝锌合金中的 V 含量很少,但在熔池悬浮渣中出现局部富集,而且 V 含量明显高于 Ti 含量。此外,根据 Al-Si 二元相图,凝固组织中的黑色线条状共晶 Si 相在预熔锅内 630 ℃时能够完全溶解。因此,预熔锅熔液添加 Ti 产生的悬浮渣主要为来自钛铝锌合金的 Al-V-Ti 系锌渣。

2.2 添加 Ti 前后的主锌锅熔液对比

主锌锅添加 Ti 前后 2 h 及后续间隔 4 h 的熔液凝固样品中 Ti 含量变化趋势是:在初期,Ti 含量基本

随时间呈线性增长,但增长速度小于预熔锅熔池 Ti 含量变化;添加 Ti 后 2 h,Ti 含量达到 0.0015%,连续加钛铝锌合金 6~10 h 即可达到(0.005±0.002)%,持续添加钛铝锌合金 18~22 h,主锌锅熔池 Ti 含量可达到 0.008%~0.01%,随后不再连续添加 Ti,以降低 Ti 含量。图 3 为不同 Ti 含量熔液凝固样品的锌渣背散射电子(BE)图像。由图 3a 可知,添加 Ti 前,铝锌液凝固态基体组织为 α-Al、β-Zn、共晶 Si,基体上可见成分相呈灰色且大小不等的多边形锌渣(用虚线标识该组织轮廓,下文同)。当添加 Ti 约 2 h 后,熔池 Ti 含量约 0.0015%、0.0051%,并陆续发现粒径约为 15~30 μm 的椭球形白色颗粒组织吸附于多边形块状锌渣周围,如图 3b、c 所示,能谱分析(表 3)表明,两种锌渣相为 Al-V-Ti 系锌渣和 Al-Fe-Si 系锌渣。随

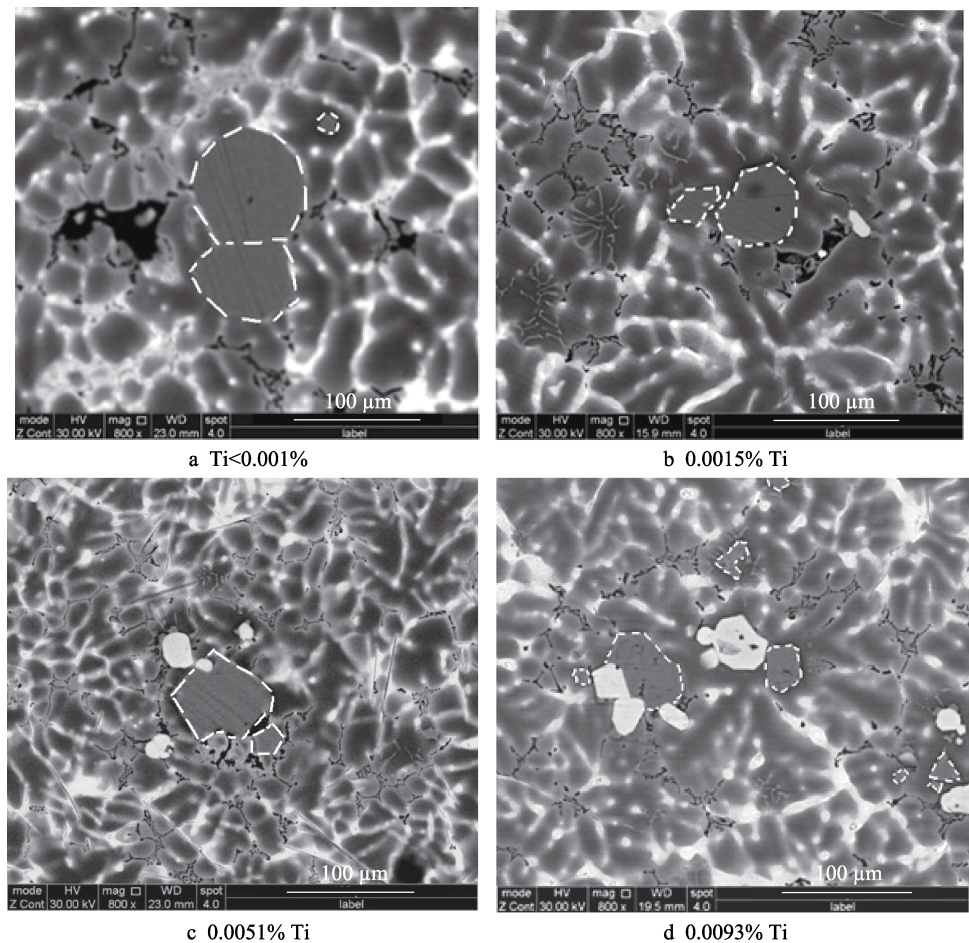


图 3 不同 Ti 含量熔液锌渣相背散射电子图

Fig.3 BE images of the zinc slags in molten bath before and after addition of different content of Ti

表 3 图 3c 中锌渣的能谱成分分析
Tab.3 Compositions analysis of zinc slag in Fig.3c by EDS

Special interest areas	Elements/%						Phases
	Al	Zn	Si	Fe	V	Ti	
White ellipsoidal shape slag	52.33	27.79	—	—	17.37	2.52	Al-V-Ti system zinc slag
Grey polygonal and block shape slag marked with white dot line	59.99	6.65	6.87	26.49	—	—	Al-Fe-Si system zinc slag

着 Ti 的持续添加, 当添加 Ti 约 18~22 h 时, 熔池 Ti 含量达到 0.008%~0.01%, 如图 3d 所示, 典型锌渣相为多个 20~30 μm 粒径的椭圆形白色锌渣的团聚体, Al-V-Ti 系锌渣有增多、团聚长大的趋势, 部分椭圆形锌渣相的心部出现孔洞。对不同时间节点、不同 Ti 含量的每个样品, 选取典型的 4 个视场, 统计分析所含悬浮渣的类别、大小、数量, 如图 4 所示, Al-V-Ti 系锌渣粒径约为 10~50 μm , 随着熔池 Ti 含量的增加, Al-V-Ti 系锌渣数量增多, 约 30~80 μm 粒径的 Al-Fe-Si 系锌渣也出现增多现象。

2.3 添加 Ti 后的锅沿面渣、底渣分析

图 5 为锅沿面渣、底渣样品的锌渣背散射电子 (BE) 图像。由图可知, 锅沿面渣、底渣主要由白

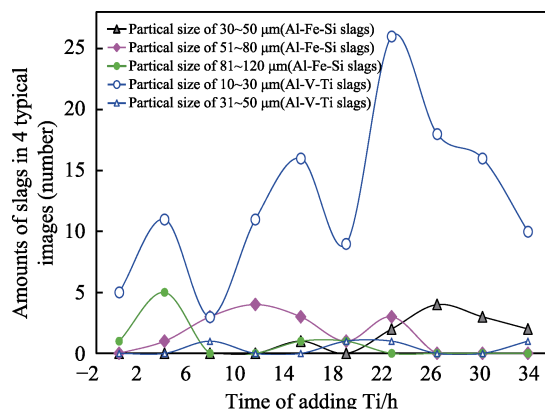


图 4 添加 Ti 前后熔液中锌渣相的大小、数量分布
Fig.4 Distribution of the sizes and amounts of zinc slags in molten bath before and after addition of Ti

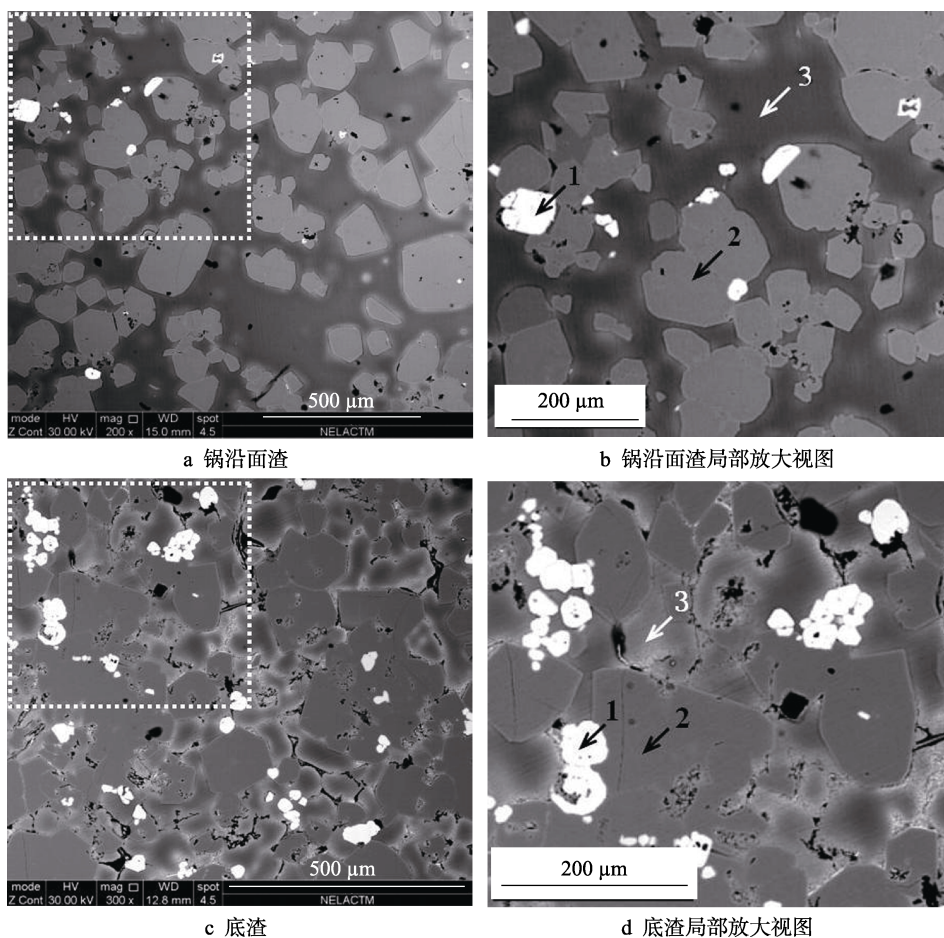


图 5 添加 Ti 的锅沿面渣、底渣对比

Fig.5 Contrast of top dross around pot edge and bottom dross after addition of Ti: a) top dross around pot edge; b) partial enlarged view of top dross around pot edge; c) bottom dross; d) partial enlarged view of bottom dross

色椭圆形锌渣 1、多边形锌渣 2 及熔液凝固组织 3 构成, 粒径较大的白色锌渣 1 实际上是由多个椭圆形锌渣团聚形成(图 5b、d)。能谱分析(表 4)表明, 两种锌渣相分别为椭圆形 Al-V-Ti 系锌渣和多边形 Al-Fe-Si 系锌渣。图 6 为典型视场中观察到的 Al-V-Ti 系锌渣大小、数量分布。粒径约为 10~46 μm 的较多, 在锅沿面渣、底渣样品 Al-V-Ti 系锌渣中比例分别为 93%、97%; 粒径为 47~63 μm 的较少, 粒径较大的白色椭圆形锌渣为多个小尺寸锌渣团聚而成。Al-Fe-Si 系锌渣数量多, 平均尺寸大, 是构成锅沿面渣、

底渣的主要锌渣相, 所观察的锅沿面渣、底渣中约 50% 的 Al-Fe-Si 系锌渣粒径分别约为 150、200 μm。进一步观察可知(图 7), 多边形 Al-Fe-Si 系锌渣 1、2、3 以扩散偶方式烧结形成长度约 400 μm 的大尺寸锌渣, 部分椭圆形锌渣相、Al-Fe-Si 系锌渣截面也出现大小不等的孔洞, 锌渣 1、2、3 的截面的孔洞中出现了 Al-V-Ti 系锌渣, 大颗粒 Al-Fe-Si 系锌渣 4 的孔洞中出现了小颗粒 Al-Fe-Si 系锌渣 5, 图中位置 6 是 Al-V-Ti 系锌渣和 Al-Fe-Si 系锌渣交联形成的孔洞。

表 4 锅沿面渣、底渣的能谱成分分析
Tab.4 Compositions analysis of top dross around pot edge and bottom dross by EDS

Special interest areas	Elements/%						Phases
	Al	Zn	Si	Fe	V	Ti	
No.1 white slag in Fig.5b	44.68	35.12	—	—	17.011	3.19	Al-V-Ti system zinc slag
No.2 grey block slag in Fig.5b	59.728	6.46	6.3	29.52	—	—	Al-Fe-Si system zinc slag
No.3 solidified molten alloy in Fig.5b	73.794	25.17	0.67	0.37	—	—	Matrix phases (α-Al+β-Zn)
No.1 white slag in Fig.5d	41.83	38.95	—	—	16.38	2.92	Al-V-Ti system zinc slag
No.2 grey block slag in Fig.5d	57.578	6.54	5.97	29.92	—	—	Al-Fe-Si system zinc slag
No.3 solidified molten alloy in Fig.5d	65.384	33.23	0.71	0.76	--	—	Matrix phases (α-Al+β-Zn)

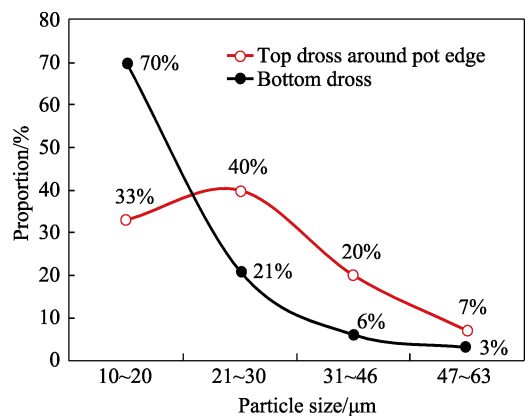


图 6 不同粒径 Al-V-Ti 系锌渣的占比
Fig.6 Amount and proportions of Al-V-Ti system zinc slags in different sizes

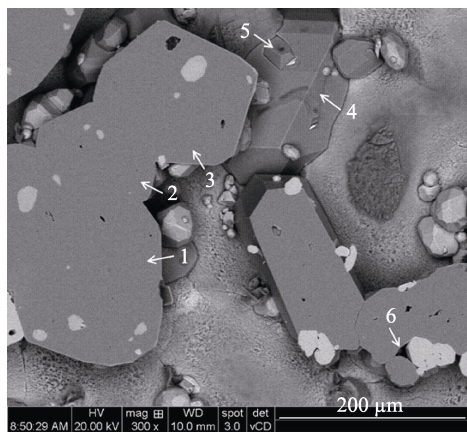


图 7 底渣的孔洞形貌
Fig.7 Morphology of holes in bottom dross

2.4 讨论

本文通过能谱半定量分析了熔池液面-350 mm 位置的悬浮渣中 Al-V-Ti 系锌渣、Al-Fe-Si 系锌渣的化学成分。Al-V-Ti 系锌渣、Al-Fe-Si 系锌渣不同部位的元素成分都不是固定的, 表明其并不一定是单一的渣相, 所以文中根据成分及电子背散射图像形貌将锌渣区分为两大类。基于本文试验研究目的, 没有描述、验证这些锌渣组分的具体物相, 这可以根据需要进一步通过制样方法、检测方法及其他途径研究探讨。相关文献研究^[13-17]表明, 铝锌熔池中的 Al-V-Ti 系锌渣可能包括 TiAl₃、Al₄₅V₇、Al₂₁V₂、Al₃V 等, Al-Fe-Si 系锌渣可能包括 FeAl₃、Fe₄Al₁₃、τ₅ (Fe₂Al₈Si)、τ₆ 等。630 ℃ 的预熔锅铝锌熔池中添加钛铝锌合金, 熔化即产生 Al-V-Ti 系锌渣, 并陆续扩散至主锌锅熔池, 在电磁搅拌和带钢高速运行形成的流场作用下, 部分滞留于锅沿与锅底, 形成锅沿面渣、底渣的组分之一。无论是在 630 ℃ 还是 605 ℃ 的主锌锅熔池中, 电子背散射图像显示 Al-V-Ti 系锌渣都是白色椭圆形, 预熔锅熔池悬浮渣中约 80% 以上 Al-V-Ti 系锌渣粒径为 10~25 μm, 少数锌渣粒径约为 25~43 μm, 主锌锅熔池悬浮渣中 Al-V-Ti 系锌渣粒径为 10~50 μm。随着熔液 Ti 含量的增加, Al-V-Ti 系锌渣数量增多, 部分团聚长大, 但没有发现粒径大于 65 μm 的 Al-V-Ti 系锌渣。预熔锅、主锌锅熔液成分存在差别是由于, 主锌锅熔液中含有过饱和浓度的 Fe, 连续生产状态下, 带钢源源不断提供 Fe, 主锌锅熔液悬浮渣中形成数量更多的 Al-Fe-Si 系锌渣。能谱分析表明, Al-V-Ti 系

锌渣中不含 Fe、Si, 说明在 605 °C 熔池中, Al-V-Ti 系锌渣不发生 Fe、Si 扩散反应, 主锌锅熔液 Fe 含量的骤增并不能促进 Al-V-Ti 系锌渣的形成、长大。

随着熔液 Ti 含量的增加, 粒径约为 30~80 μm 的 Al-Fe-Si 系锌渣出现增多现象。主锌锅熔液悬浮渣中的 Al-Fe-Si 系锌渣的形成, 主要受熔液中 Fe 的饱和浓度、磁场、流场、温度场等多个因素的影响^[17-18]。Al-Fe-Si 系锌渣是主锌锅熔液悬浮渣、锅沿面渣、底渣的主要组分, Galvalume 熔液密度约为 3.27 g/cm³, FeAl₃、 $\tau 5$ (Fe₂Al₈Si)、 $\tau 6$ 等 Al-Fe-Si 系锌渣的密度约为 3.4、3.6、4 g/cm³, 尽管 Al-Fe-Si 系锌渣的密度高于熔液密度, 但由于电磁搅拌及带钢运行产生的复杂流场变化, 基于尺寸效应, 流场对大颗粒 Al-Fe-Si 系锌渣的作用力既可驱动其上浮, 也可以减缓其下沉。相对锅沿面渣、底渣, 熔液悬浮渣中的 Al-Fe-Si 系锌渣数量比例较少, 且粒径大于 150 μm 的极少。能谱分析结果表明, Al-Fe-Si 系锌渣也不含 V、Ti, 说明在 605 °C 熔池中, Al-Fe-Si 系锌渣也不发生 V、Ti 扩散反应。Xu 等人^[17]研究了 Ti 和 La 对实验室 Al-Zn-Si 熔池金属间化合物形成的影响, 发现随着 Ti 含量从 0% 增加到 0.15%, 熔池底渣 Fe₄Al₁₃ 相的平均尺寸从 161 μm 增长到 232 μm , 形成了大块底渣。Ti 促进 Fe₄Al₁₃ 相的形成、长大的原因在于, Ti 降低了 Galvalume 熔池中 Fe 的饱和度。因此可以认为, 熔池 Ti 含量的增加促进了悬浮渣中 Al-Fe-Si 系锌渣的形成, 使其数量增多, 在生产状态下, 受流场驱动的影响, 部分悬浮渣转变为锅沿面渣、底渣。

试验所观察的部分较大粒径的 Al-V-Ti 系锌渣、Al-Fe-Si 系锌渣中出现孔洞, 孔洞既可能是原子扩散的柯肯达尔效应——异种原子速度不同形成的空穴缺陷, 也可能是流场作用下锌渣之间耦合形成的孔隙。孔洞的存在为锌渣交联生长提供了空间, 交联生长时又会形成新的孔隙, 有助于形成更大尺寸的锌渣, 这从图 7 中的锌渣形貌可以得到验证。另外, 出现孔洞的锌渣由于不致密, 一些 Al-Fe-Si 系锌渣孔洞中会形成低密度的 Al-V-Ti 系锌渣, 其密度降低, 不易下沉, 以悬浮渣状态滞留时间更长, 更容易转变为锅沿面渣, 这就进一步解释了为何在锅沿面渣中出现了较多 Al-Fe-Si 系锌渣。

3 结论

1) 预熔锅熔液 Ti 含量变化较快, 主锌锅熔液 Ti 含量变化较慢, 随时间大致呈线性增长。添加 Ti 后 2 h, 预熔锅熔液中出现了较多粒径约 10~43 μm 的椭圆形 Al-V-Ti 系锌渣, 其中约 80% 锌渣的粒径为 10~25 μm , 一些较大的椭圆形锌渣相的心部出现大小不等的孔洞。

2) 主锌锅熔液添加 Ti 后形成的悬浮渣包括椭圆形 Al-V-Ti 系锌渣和多边形、块状 Al-Fe-Si 系锌

渣, Al-V-Ti 系锌渣粒径约为 10~50 μm , 大部分的 Al-Fe-Si 系锌渣尺寸相比 Al-V-Ti 系锌渣更大。随着熔池 Ti 含量的增加, Al-V-Ti 系锌渣有数量增多、团聚长大的趋势, 此外, 粒径约为 30~80 μm 的 Al-Fe-Si 系锌渣出现增多现象。在生产状态下, 部分悬浮渣转变为锅沿面渣、底渣。

3) 熔池添加 Ti 后, 锅沿面渣、底渣主要由多边形 Al-Fe-Si 系锌渣、椭圆形 Al-V-Ti 系锌渣及熔液凝固组织构成, 粒径约为 10~46 μm 的 Al-V-Ti 系锌渣较多, 在锅沿面渣、底渣 Al-V-Ti 系锌渣中的比例分别为 93%、97%。有大约 50% 的锅沿面渣、底渣的 Al-Fe-Si 系锌渣粒径分别约为 150、200 μm 。Al-V-Ti 系锌渣尺寸偏小, 生长较慢。锌渣相出现的孔洞为 Al-V-Ti 系锌渣和 Al-Fe-Si 系锌渣的交联生长提供了空间, 有助于形成更大的锌渣。

参考文献:

- [1] WILLIS D J. Developments in hot dipped metallic coated steel processing[J]. Materials forum, 2005, 29(1): 9-16.
- [2] 张启富, 刘邦津, 黄建中. 现代钢带连续热镀锌[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 611.
ZHANG Qi-fu, LIU Bang-jin, HUANG Jian-zhong. Modern continuous hot dip galvanizing of steel sheets[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 611.
- [3] 张召恩, 刘利, 李学涛. 热镀锌板表面控制技术[J]. 表面技术, 2009, 38(5): 90-92.
ZHANG Zhao-en, LIU Li, LI Xue-tao, et al. Hot galvanized sheet surface control technology[J]. Surface technology, 2009, 38(5): 90-92.
- [4] SELVERIAN J H, NOTIS M R, MARDER A R. The microstructure of 55% Al-Zn-Si (Galvalume) hot dip coatings[J]. J materials engineering, 1987, 9(2): 133-140.
- [5] MONHANTY P S, GRUZLESKI J T. Mechanism of grain refinement in aluminium[J]. Acta metall master, 1995, 43(5): 2001.
- [6] 汤皓元, 陈越, 杨钢, 等. 铝钛硼晶粒细化机理[J]. 材料导报, 2012, 26(19): 133-136.
TANG Hao-yuan, CHEN Yue, YANG Gang, et al. Al-Ti-B grain refinement mechanism[J]. Materials review, 2012, 26(19): 133-136.
- [7] GARCIA F, SALINAS Rodriguez, NAVA E. The role of Ti inoculation of Al-Zn-Si coating alloys on the formation of intermetallic compounds by interaction with solid steel[J]. Materials science forum, 2007, 560: 97-102.
- [8] 郭太雄, 刘常升, 刘春富. 工艺条件对热浸镀铝锌合金镀层锌花尺寸的影响[J]. 材料保护, 2015, 48(12): 32-36.
GUO Tai-xiong, LIU Chang-sheng, LIU Chun-fu. Influence of process conditions on spangle size of hot-dip 55% Al-Zn alloy coating steel sheet[J]. Materials protection, 2015, 48(12): 32-36.

(下转第 325 页)

- and coatings technology, 2014, 251: 254-263.
- [17] ROKNI M R, WIDENER C A, CHAMPAGNE V K, et al. The effects of heat treatment on 7075 Al cold spray deposits[J]. Surface & coatings technology, 2016, 310: 1-8.
- [18] 靳磊, 彭徽, 李文亚, 等. 冷喷涂工艺参数对 TC4 涂层性能的影响[J]. 宇航材料工艺, 2018(1): 62-66.
JIN Lei, PENG Hui, LI Wenyi, et al. Effect of cold spray parameters on properties of TC4 coatings[J]. Aerospace materials & technology, 2018(1): 62-66.
- [19] XIANG Qiu, HAQ T N U, WANG Ji-qiang, et al. Microstructure, microhardness and tribological behavior of Al₂O₃ reinforced A380 aluminum alloy composite coatings prepared by cold spray technique[J]. Surface and coatings technology, 2018, 350: 391-400.
- [20] YINGCHUN X, SHUO Y, JAN C, et al. Formation mechanism and microstructure characterization of nickel-aluminum intertwining interface in cold spray[J]. Surface and coatings technology, 2018, 337: 447-452.
- [21] SABARD A, LOVELOCK H L D V, HUSSAIN T. Microstructural evolution in solution heat treatment of gas-atomized Al alloy (7075) powder for cold spray[J]. Journal of thermal spray technology, 2018: 145-158.
- [22] YIN S, SUO X, LIAO H, et al. Significant influence of carrier gas temperature during the cold spray process[J]. Surface engineering, 2014, 30(6): 443-450.
- [23] 唐文勇, 张克声, 蒋学勤, 等. 主气流温度对高压冷喷涂粉末速度和温度的影响[J]. 表面技术, 2016, 45: 38-43.
TANG Wen-yong, ZHANG Ke-sheng, JIANG Xue-qin, et al. Effects of main gas temperature on powder velocity and temperature in high pressure cold spraying[J]. Surface technology, 2016, 45: 38-43.
- [24] LI C J, LI W Y, WANG Y Y. Formation of metastable phases in cold-sprayed soft metallic deposit[J]. Surface & coatings technology, 2005, 198(1): 469-473.
- [25] WENYA L I, ZHANG C, GUO X, et al. Study on impact fusion at particle interfaces and its effect on coating microstructure in cold spraying[J]. Applied surface science, 2007, 254(2): 517-526.

(上接第 310 页)

- [9] 董学强, 郭太雄, 李峰, 等. 热浸镀铝锌液中 Ti 添加量对镀层性能的影响[J]. 材料保护, 2015, 48(8): 63-65.
DONG Xue-qiang, GUO Tai-xiong, LI Feng, et al. Influence of Ti content in hot-dip Al-Zn bath on structure and properties of alloy coatings[J]. Materials protection, 2015, 48(8): 63-65.
- [10] WU G, ZHANG J, REN Y, et al. Investigation of Ti addition effects on the thickness of 55 pct Al-Zn-1.6 pct Si coating by first-principles calculation [J]. Metallurgical & materials transactions A, 2012, 43(6): 2012-2017.
- [11] 岳崇锋, 江社明, 刘昕, 等. Ti 对热镀锌铝硅镀层锌花大小及结构的影响[J]. 材料保护, 2014, 47(12): 45-46.
YUE Chong-reng, JIANG She-ming, LIU Xin, et al. Effect of titanium on spangle size and microstructure of hot-dipped aluminum-zinc-silicon coatings[J]. Materials protection, 2014, 47(12): 45-46.
- [12] 欧阳明辉, 李智, 王鑫铭, 等. 55%Al-Zn 池中底渣的形成与控制[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2008, 13(3): 139-144.
OUYANG Ming-hui, LI Zhi, WANG Xin-ming, et al. Control of bottom dross in 55%Al-Zn bath[J]. Materials science and engineering of powder metallurgy, 2008, 13(3): 139-144.
- [13] 刘春富, 彭浩平, 苏旭平, 等. 热浸镀 Galvalume 熔池中铝锌渣的形态及分布[J]. 云南冶金, 2012, 41(6): 44-48.
LIU Chun-fu, PENG Hao-ping, SU Xu-ping, et al. The form and distribution of Al-Zn slag in Galvalume bath[J]. Yunnan metallurgy, 2012, 41(6): 44-48.
- [14] 潘修河, 涂浩, 苏旭平, 等. 温度和铝含量对铝锌池中锌渣形成的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2015, 20(2): 259-265.
PAN Xiu-he, TU Hao, SU Xu-ping, et al. Effects of temperature and aluminium content on formation of zinc dross in zinc-aluminium bath[J]. Materials science and engineering of powder metallurgy, 2015, 20(2): 259-265.
- [15] LUO Qun, JIN Feng, LI Qian. The mechanism of dross formation during hot-dip Al-Zn Alloy coating process[J]. J manuf sci prod, 2013, 13(1/2): 85-89.
- [16] CARPENTER K R, DIPPENAR R, et al. Synthesis of intermetallics based on the Fe-Al-Si-Zn alloy system by magneto-mechanical milling of ductile elemental powders[J]. Advanced materials research vols, 2007(15-17): 1032-1037.
- [17] XU Jin, GU Qin-fen, LI Qian, et al. Influence of Ti and La additions on the formation of intermetallic compounds in the Al-Zn-Si bath[J]. Metallurgical and materials transactions A, 2016, 47A: 6542-6554.
- [18] 张闯, 周俐, 谢一夔, 等. 圆锅流场中锌渣的物理模拟研究[J]. 表面技术, 2018, 47(12): 299-306.
ZHANG Chuang, ZHOU Li, XIE Yi-kui, et al. Physical simulation of zinc-slag in circular pot flow field[J]. Surface technology, 2018, 47(12): 299-306.