

宝钢热镀锌无铬钝化钢板的生产

刘 朴, 魏 宇, 谢贤龙

(宝钢新日铁汽车板有限公司 技术质量部, 上海 200941)

摘要:概述了热镀锌钝化及无铬钝化技术的发展历程。对比分析传统与新型的热镀锌后处理工艺得知, 有机/无机复合型无铬钝化药剂具有较好的综合性能, 辊涂机工艺参数对膜厚及表面质量的控制尤为重要, 合理的烘干及冷却设备及工艺, 是保证最终产品性能的关键。采用新型的辊涂、热风烘干生产工艺, 设备投资低, 产品质量稳定, 生产出性能优良的热镀锌无铬钝化钢板, 得到了用户的认可并进行了批量生产。

关键词:热镀锌; 无铬钝化; 辊涂机

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** B **文章编号:** 1008-0716(2008)01-0077-04

Production of Hot Dip Galvanized Steel Sheet with Chromate-free Passivation Treatment

Liu Pu, Wei Yu, Xie Xianlong

(Technical and Quality Control Div., Baosteel-Nsc/Arcelor Automotive Steel Sheets Co., Ltd., Shanghai 200941, China)

Abstract: The development progress of chromate and chromate-free passivation for hot dip galvanized sheet is described and discussed. It was found that organic/inorganic compound chromate-free agent has better composite performance, parameters of roll coaters are very important for thickness and surface quality of the film, and reasonable drying and cooling equipments and process are something to guarantee the quality of final products through comparison and analysis between traditional and new hot dip galvanizing process after the treatment. Using new roll coaters and hot air dryers, the investment for equipments can be greatly reduced and the product quality will be stable. The chromate-free hot dip galvanized steel sheets produced in this way have been accepted by users and put into mass production.

Key words: hot dip galvanizing; chromate-free passivation; roll coater

0 前言

一段时间以来,为抑制镀锌钢板发生白锈,对镀锌钢板表面进行铬酸盐处理的后处理方式在生产中得以广泛应用。因铬酸盐膜中的 3 价铬(Cr^{3+})水合氧化膜的屏蔽性和六价铬(Cr^{6+})的自修复性,极薄的铬酸盐膜就能发挥出良好的防锈效果,该处理方式廉价而高效。但是, Cr^{6+} 对环境和人体健康会造成较大的危害。

近年来,随着环境保护要求越来越严格,尤其是欧洲颁布了《关于回收报废电子电器产品的指令》(WEEE)及《电子电器产品中有害物质限制使用的指令》(RoHS),明确规定产品中限制或禁止使用包括 Cr^{6+} , Pb, Cd, Hg 等 6 种物质。为满

足对环境友好型热镀锌表面处理钢板的需求,无铬(Cr^{3+} , Cr^{6+})热镀锌钝化涂层钢板的开发和生产逐渐得到重视,并取得了较快发展。

1 无铬钝化表面处理技术

1.1 铬酸盐钝化机理

开发无铬表面处理技术,应首先了解铬酸盐钝化的机理。经铬酸盐钝化的金属表面结构如图 1^[1]所示。可以看到,当含有 Cr^{6+} 的处理药剂与金属表面接触后,部分 Cr^{6+} 被还原并在金属表面形成一层由 Cr^{3+} 的水合氧化物的致密皮膜。这层膜可以很大程度上阻隔环境中水、氧分、盐分等腐蚀性物质侵入到金属表面。一旦皮膜受损,皮膜中未被还原的 Cr^{6+} 会自动氧化新裸露的金属表面,被还原形成的 Cr^{3+} 水合氧化物形成新的皮膜修复损伤部位。因此由于这两种功能的相互配合,使得含铬皮膜具有较好的耐腐蚀性能。

刘 朴 工程师 1970 年生 1997 年毕业于东北大学
现从事热镀锌专业 电话 26646307
E-mail liupu@baosteel.com

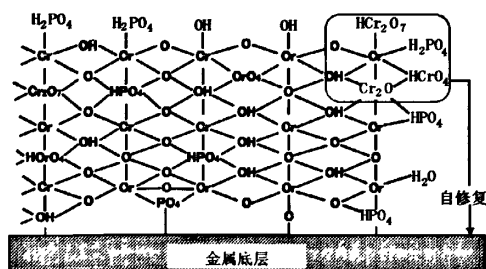


图1 有铬钝化示意图

Fig. 1 Schematic diagram of chromate passivation

1.2 无铬钝化技术

在寻找铬酸盐的替代物过程中,国内外研究较多的有钼酸盐、钨酸盐、硅酸盐、钛盐^[2]、含锆溶液、含钴溶液、稀土金属盐溶液、 Cr^{3+} 溶液、磷酸盐钝化等无机盐类钝化^[3],也有采用单宁酸、植酸、丙烯酸、环氧树脂、有机硅烷等有机类钝化^[4-6]。但是研究发现没有单一的无机或有机物具有与铬酸盐相近的成膜性和自我修复能力。

经过多年的研究,无铬表面处理药剂的开发必须走复合成型的技术路线。即由多种具有优良单一功能的有机/无机物复合形成在成膜性及自我修复能力上发挥极致的无铬药剂,见图2。

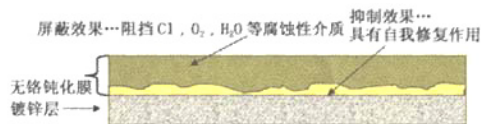


图2 无铬钝化膜示意图

Fig. 2 Schematic diagram of chromate-free passivation film

由图2可见,无铬表面处理药剂由成膜剂和缓蚀剂两大类复合而成。成膜剂的主要成分由树脂、螯合剂等复合而成,使得成膜的致密性得到了最大程度的强化。同样,起到自我修复作用的缓蚀剂也是由多种金属化合物及有机螯合剂所复合而成,可发挥不同缓蚀剂的各自特长,使得总体缓蚀效果达到或接近 Cr^{6+} 水平。另外,该产品在导电性、耐碱性、耐溶剂性、耐黑变性、涂装性等方面也具有优良的性能表现。

目前国内外钢铁厂家生产的无铬钝化产品主要为有机/无机复合型药剂,国外的如新日铁开发的ZC21,GI21,JFE公司开发的ECO FRONTIER JN等环境友好型产品,国内的如宝钢、攀钢等开发的热镀锌无铬钝化产品。

2 热镀锌机组无铬钝化钢板的生产工艺

2.1 热镀锌机组传统的后处理生产工艺

传统热镀锌机组后处理工艺为喷淋—挤干—热风烘干,见图3。

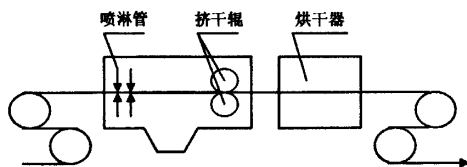


图3 热镀锌机组传统后处理工艺

Fig. 3 Traditional post-treatment of the hot dip galvanizing line

用泵把钝化液从循环槽中抽取到喷淋管,由喷淋管喷淋到带钢表面,随后用橡胶挤干辊把多余的钝化液挤干,最后进入热风烘干装置把带钢表面的钝化液烘干。传统的热镀锌后处理工艺由于采用喷淋的方式,钝化液易阻塞喷管造成带钢表面漏涂等缺陷,尤其是采用有机/无机复合型无铬钝化液时,由于有机成分在较高温度下易产生结晶,更容易造成喷头的阻塞。另外烘干装置采用蒸气加热循环空气的方式,带钢的烘干能力不足,一般只能把带钢温度升高到 $25 \sim 40^\circ\text{C}$ 左右,如果采用有机/无机复合型无铬钝化液,需要较高的烘干温度(带钢温度一般要求 80°C 以上),不适合有机/无机复合型无铬钝化产品的生产。因此,传统的热镀锌后处理工艺只能适合使用 Cr^{3+} 等无机盐类无铬钝化产品的生产。

2.2 热镀锌机组新型的后处理生产工艺

为了适应有机/无机复合型无铬钝化产品的生产,必须采用新型的热镀锌后处理工艺。目前较为成熟的工艺为辊涂机涂覆—烘干机—冷却器。

2.2.1 辊涂工艺

图4为典型的辊涂机类型。

辊涂机的形式有卧式和立式两种,两种辊涂机各有优缺点。立式辊涂机操作和维护较为简便,对于膜厚控制、板面质量控制及换辊等均有较大优势,但是立式辊涂机由于涂覆后的带钢在烘干前不能与辊子接触,因此对涂层段的带钢稳定性的要求高。卧式辊涂机的操作和维护较为不便,但是有利于涂层段带钢稳定性的控制。因此可以根据机组的平面布置可以采用不同的形式。取液辊材质一般为不锈钢,涂覆辊材质一般为聚氨酯等软性材料,托盘材质为不锈钢。

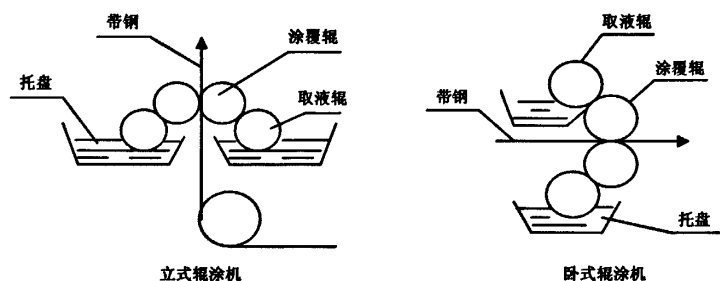


图4 辊涂机类型

Fig.4 Types of roll coaters

辊涂机的主要作用是在带钢表面涂覆一层均匀而致密的钝化膜。与其他纯有机型涂料相比，有机/无机复合型无铬钝化液中的固体含量相对较低。另外，为了使无铬钝化产品获得良好的综合性能，钝化膜的厚度要控制在一定的范围内，膜太薄，耐蚀性低，膜太厚，导电性差，一般膜厚的控制范围为每面 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ ，因此对辊涂机的工艺参数要求极高。

涂膜的质量与辊涂机的控制方式有关，辊涂机涂覆辊的旋转方向与带钢运行方向相反称为逆涂，辊涂机涂覆辊的旋转方向与带钢运行方向相同称为顺涂，对于表面质量要求高的产品，均采用逆涂的方式进行控制。

涂膜的厚度主要与药剂黏度、取液辊速度、涂覆辊速度、带钢速度、取液辊与涂覆辊间压力等参数有关。取液辊的主要功能为通过辊子旋转从托盘中把钝化液带到涂覆辊上，转速高，药剂黏度大，带上的药剂就多，取液辊的转速一般控制为 $30\% \sim 70\%$ 的带钢速度。涂覆辊的转速与膜厚成正比关系，一般涂覆辊的转速控制为 $130\% \sim 200\%$ 的带钢速度。涂覆辊与取液辊间的压力与膜厚成反比关系，压力越大，膜越薄，压力越小，膜越厚，因此需要选择合适的压力，使膜厚控制在合理的范围内。涂覆辊与带钢间的压力对膜厚的影响较小，主要是把涂覆辊上的钝化液涂覆到带钢上，压力太大会影响涂覆辊的使用寿命。

宝钢分公司 2030mm 热镀锌机组采用卧式辊涂机，宝日汽车板公司 2[#] 热镀锌机组采用立式辊涂机，均能满足无铬钝化产品的生产。

2.2.2 烘干及冷却工艺

烘干方式有热风烘干、感应加热烘干、红外加热烘干等。冷却一般均采用空气冷却。图5为热镀锌后处理烘干及冷却设备的示意图。

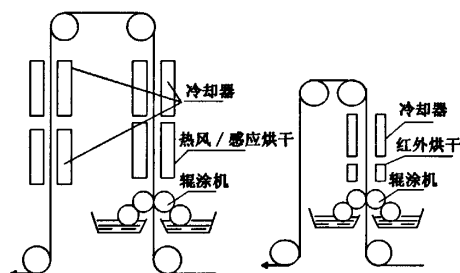


图5 烘干与冷却器形式

Fig.5 Forms of dryers and coolers

有机/无机复合型无铬钝化液要求较高的烘干温度，因此热风烘干设备的能力要比传统热镀锌设备的大。热风烘干是采用辐射管及电加热管等加热设备来加热循环空气，其优势是由外到内地加热带钢，烘干时间长，能有效地烘干带钢表面的钝化液，不易产生气孔等缺陷；劣势是由于热风加热的热效率低，需要配置较长的设备达到烘干温度。采用热风烘干的设备高度（或长度）需要 $10 \sim 15 \text{ m}$ ，才能保证涂膜烘干质量。另外长时间的烘干也使带钢温度有较大的提高，需配备较强的冷却设备来把带钢冷却到常温，如果采用立式辊涂的方式，涂层段的高度要在 20 m 以上，因此对带钢稳定性提出很高的要求。

感应加热烘干也被经常用来快速加热带钢，能使带钢在很短时间内达到要求的温度，加热速度快，其缺点是带钢在很短的时间里达到较高温度，不利于钝化液中水分的充分挥发，易造成水分残留在钝化膜中，影响产品质量；另外其热能是通过由内而外的加热方法，带钢温度高，能耗大，因此与热风烘干一样，需要配置较长的冷却设备冷却带钢。

红外加热烘干是一种较为先进的带钢烘干方

式,近期才开始应用在冶金行业,除了与热风烘干一样,由外到内的加热带钢外,红外线可穿透涂层,具有更强的加热能力,有利于钝化液中水分的挥发,使钝化膜具有较好的成膜质量;另外由于红外加热烘干的热效率高,带钢温度较低,能够缩短烘干及冷却段的长度,其加热和冷却设备的高度(或长度)一般需要 6~10 m 即可,因此能够有效地节约空间,适用于老机组的改造,其劣势是单体设备投资较大。

烘干后的带钢采用常规的空气冷却方式,把温度降到室温,防止钝化膜在高温下发生划伤、黏结等缺陷。

宝钢分公司 2030mm 热镀锌机组采用新型的红外加热烘干技术,1550mm 镀铝锌机组采用感应加热技术,宝日汽车板公司 2[#]热镀锌机组采用辐射管间接加热的热风干燥技术,均能满足高质量热镀锌无铬钝化产品的生产。

3 结语

随着人们生活水平的提高,对环保型产品的需求会越来越高,通过对无铬钝化液的开发、合理的设备选择及工艺参数的调整,可得出如下结论:

(1)有机/无机复合型无铬钝化药剂具有较好的综合性能。

(2)辊涂机工艺参数对膜厚及表面质量的控

制尤为重要。

(3)合理的烘干和冷却设备及工艺,是保证最终产品性能的关键。

宝钢目前已经生产了数十万吨的热镀锌无铬钝化产品,各项性能优越,主要应用在空调、冰箱、洗衣机、电脑及液晶电视等家用电器及办公设备行业。我们相信,随着无铬钝化技术的进一步发展,会开发出越来越多的新产品,以满足不同用户差异化的需求。

参 考 文 献

- [1] 海野茂,尾形浩行,加藤千昭. 家电和办公设备用无铬表面处理钢板的发展[J]. 世界钢铁,2006,6(4):14-19.
- [2] Boose C A, Stancu R. Chromate free passive layers on zinc and zinc alloy coating[J]. UPB Sci Bull Ser B, 2001, 36(3):105-110.
- [3] 柳长福,涂元强,郭玉华. 镀锌板的无铬钝化[J]. 武钢技术,2003,41(5):47-49.
- [4] 韩廷亮,刘钧泉,罗韦因. 镀后处理技术的研究及其发展动态[J]. 材料保护,2005,38(8):31-34.
- [5] 周渝生. 无铬钝化技术研究的发展[J]. 钢铁,2003,38(4):68-71.
- [6] 吴海江,陈锦虹,卢锦堂. 镀锌层无铬钝化耐蚀机理的研究进展[J]. 材料保护,2004,37(3):43-45.

(收稿日期:2007-08-08)

(改稿日期:2007-10-18)

(上接第 62 页)

据和信息。通常系统中还会有多个 Intouch HMI 可视化界面,用于对生产过程进行监控和操作。而 IAS 完全组件化的应用和架构,统一的命名空间,使得它可以灵活地在多个计算机中部署,所采用的计算机数量根据应用的大小来决定,从而可以适应不同层次的应用需求。

尽管 IAS 系统对工厂过程自动化数据进行了有效的集成。并且在 Factory Suite A2 软件套件中也提供了很多分析、决策与管理软件。但是由于管理需求的多样性和不同工厂所面临的不同的信息集成环境,在 ERW 分厂的 MES 系统中,仍然

增加了额外的主数据库服务器和相关的管理应用,以便对 IAS 系统的管理功能进行补足与增强,更好地满足 ERW 生产运营中的管理要求。

参 考 文 献

- [1] 刘玉文,余大典,李建新,等. 宝钢 ERW610 焊管机组的技术先进性分析[J]. 钢管,2006,35(1):32-36.
- [2] 毕英杰. MES 的整体架构及在钢铁行业的应用[J]. 控制工程,2005,12(6):530-532.

(收稿日期:2007-06-27)

(改稿日期:2007-11-05)