

光伏用高耐蚀锌铝镁镀层产品开发

李智丽¹, 罗新龙², 杨小明², 岳祎楠¹, 惠鑫¹, 靳燕¹

- (1. 内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心, 内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古包钢钢联股份有限公司稀土钢冷轧板材厂, 内蒙古 包头 014010)

摘要:包钢锌铝镁产线改造后,对光伏用高耐蚀锌铝镁镀层产品进行了开发和试制。开展了锌铝镁产品镀层的组织结构分析、锌铝镁镀层产品的中性盐雾试验以及镀层表面缺陷分析和控制研究。分析结果表明包钢锌铝镁镀层产品其镀层组织是由富Zn相、Zn/MgZn₂/Al三元共晶相和Zn/MgZn₂二元共晶相构成,Al、Mg元素在镀层中均匀分布;中性盐雾试验表明包钢生产的锌铝镁镀层产品具有良好的耐腐蚀性能、加工成形性能以及切口自愈能力。试制结果表明包钢锌铝镁产线工艺控制稳定,锌铝镁镀层产品实现了稳定批量生产,产品的合格率达到95.33%,成材率达到了97.84%,各项性能均满足技术条件要求。

关键词:光伏;锌铝镁镀层;耐蚀性

中图分类号: TG174.44; TG115

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2023)05-0037-05

Development of High Corrosion-resistant Products with Zn-Al-Mg Coating for Photovoltaic Applications

Li Zhi-li¹, Luo Xin-long², Yang Xiao-ming²,
Yue Yi-nan¹, Hui Xin¹, Jin Yan¹

(1. Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou 014010,
Inner Mongolia Autonomous Region, China;

2. Rare Earth Steel Cold Rolled Plate Plant of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd.,
Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China)

Abstract: The development and trial production of high corrosion-resistant products with Zn-Al-Mg coating for photovoltaic applications are carried out after transform Zn-Al-Mg production line of Baotou Steel. The microstructure of coating for Zn-Al-Mg products is analyzed, neutral salt spray test and surface defects of the products with Zn-Al-Mg coating are analyzed, controlled and studied. The analysis results showed that the microstructure of the coating was composed of Zn-rich phase, ternary eutectic phase of Zn/MgZn₂/Al and binary eutectic phase of Zn/MgZn₂ as well as the elements of Al and Mg were with uniform distribution in the coating; the neutral salt spray test results showed that the products with Zn-Al-Mg coating manufactured by Baotou Steel were with good corrosion resistance, processability, formability and self-healing ability of notch. The trial production results showed that the process control of Zn-Al-Mg production line of Baotou Steel was stable, stable batch productions of products with Zn-Al-Mg coating were realized, qualified rate of products reached 95.33% and yield reached 97.84% so that all performances could meet the technical requirements.

收稿日期: 2023-08-12

作者简介: 李智丽(1971-),女,辽宁省盘锦市人,硕士,正高级工程师,现从事金属材料热处理及物理检测工作。

Key words: photovoltaic; Zn - Al - Mg coating; corrosion resistance

随着钢铁材料及涂镀技术的发展,人们对镀层钢材耐蚀性提出了更高要求,传统的纯镀锌层钢材已经不能满足应用要求,同时由于我国锌资源的短缺,也促进了可替代纯镀锌防腐技术的研发^[1]。研究表明锌铝镁镀层钢板具有超强的抗腐蚀性、耐磨性、良好的涂装性和焊接加工性能,可适应各种恶劣环境,是一种新型的环保节能型钢板,其切口及打孔位置具有自愈功能,无需后处理,这一特殊性能克服了传统镀锌板的先天缺陷,综合性价比高,可应用于光能光伏产业、装备制造、家电制造、高铁、大型变电站及汽车制造等多种领域^[2]。

光伏发电作为一种绿色能源供给方式,近年来发展迅猛,内蒙古由于具有得天独厚的地理条件成为光伏发电的重要区域。为此,包钢于2022年底完成了锌铝镁产线改造,产品定位于光伏支架、建筑以及畜牧用途的中铝系锌铝镁镀层产品。经过近一年的产线调试和产品开发,目前已经具备批量稳定生产锌铝镁镀层产品的能力。

1 包钢开发的锌铝镁镀层钢板品种

包钢瞄准光伏、建筑、畜牧、家电、汽车钢市场,产品定位于中铝系锌铝镁镀层产品,已开发的锌铝镁镀层产品覆盖了 CQ、DQ、S220GD ~ S550GD、SGC340 ~ SGC570,镀层重量为 60 ~ 450 g/m² (双面),厚度范围在 0.3 ~ 2.5 mm,宽度范围在 830 ~ 1 880 mm,具备光伏支架用钢全系列产品供货能力,详见表 1。对锌铝镁镀层产品的镀层成分、镀层重量、镀层粘附性以及镀层产品的力学性能等进行检测分析,均满足 BGZJ 566—2022《连续热浸镀锌

铝镁合金镀层冷轧钢板及钢带》暂行技术条件要求。

表 1 包钢开发的锌铝镁镀层产品信息

项目	参数
产品规格	厚度:0.3 ~ 2.5 mm;宽度:830 ~ 1 880 mm
表面处理方式	涂油、钝化、耐指纹
镀层重量	60 ~ 450 g/m ² (双面)
机组产量	40 万 t/年
产品种类	CQ、DQ、S220GD ~ S550GD、SGC340 ~ SGC570、HC260LAD ~ HC500LAD

2 锌铝镁镀层产品镀层的组织结构

中铝系锌铝镁镀层的组织是由富 Zn 相、Zn/MgZn₂/Al三元共晶相和 Zn/MgZn₂二元共晶相构成^[3]。图 1 所示为包钢生产的镀层重量为 275 g/m²的 S450GD + ZAM 锌铝镁镀层产品的横截面组织结构,是由富 Zn 相、Zn/MgZn₂/Al三元共晶相和 Zn/MgZn₂二元共晶相构成,可见各相在镀层中均匀分布,图中的白色单相为富 Zn 相,由小颗粒组成的深灰色椭圆形部位为 Zn/MgZn₂/Al三元共晶相,镀层基底是由浅灰色的片层状和颗粒状的 Zn/MgZn₂二元共晶相构成。对锌铝镁镀层样品进行了扫描电镜(SEM)元素面分布分析,见图 2。从元素面分布图可见,Al元素均匀分布在镀层中的三元共晶相中,Mg元素均匀分布在二元共晶相中,两种元素在镀层的整个截面中均匀分布。

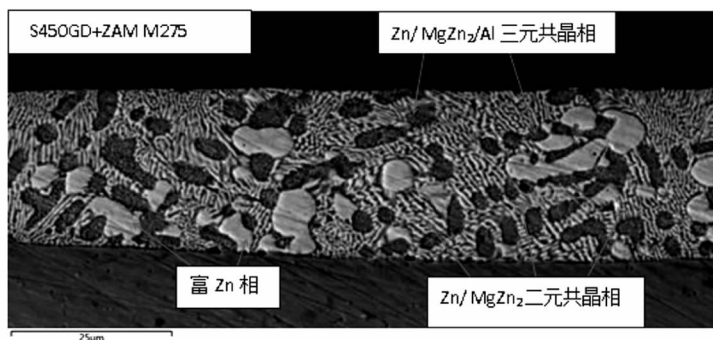


图 1 锌铝镁镀层产品的横截面组织结构

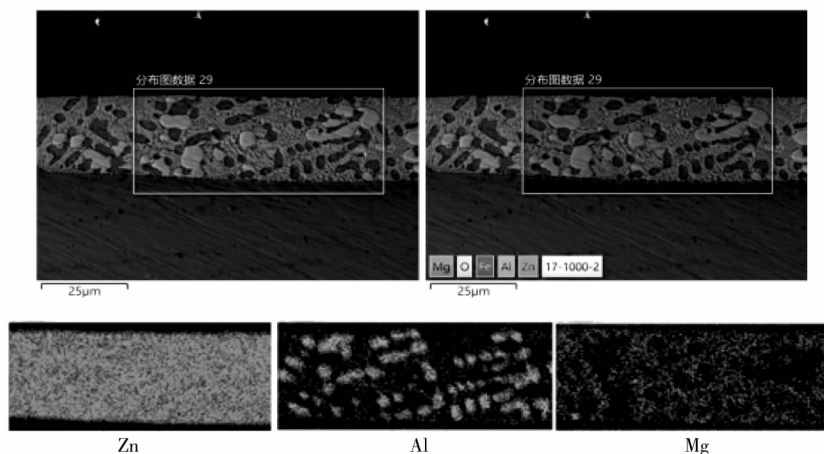
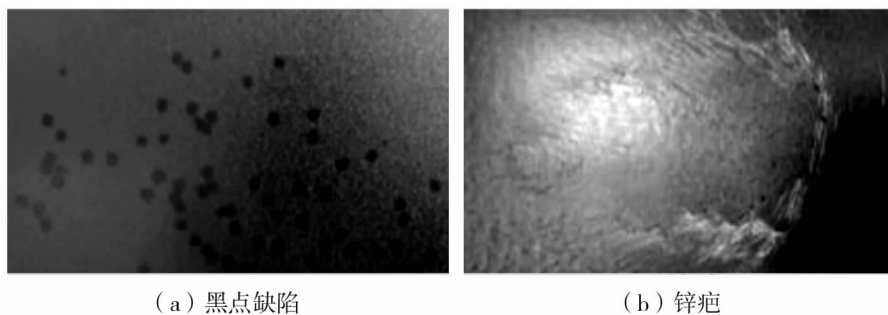


图2 锌铝镁镀层中各元素的面分布形貌

3 锌铝镁镀层表面缺陷及工艺控制措施

在锌铝镁镀层产品试制过程中,出现的表面缺

陷主要为黑点缺陷和锌疤缺陷,见图3。对这两类主要缺陷进行了观察分析及对应的工艺控制改进。



(a) 黑点缺陷

(b) 锌疤

图3 锌铝镁镀层产品表面的典型缺陷形貌

3.1 黑点缺陷的成因及控制

对锌铝镁镀层产品表面黑点缺陷特征进行了总结。黑点缺陷部位无明显的触感,黑点形状近似圆形,大多数黑点直径为2 mm左右,部分3~5 mm;黑点缺陷在放置一段时间后颜色会加深,变的更加明显。当带钢的厚度和炉区速度变化时易出现黑点缺陷。对黑点成因的研究认为,黑点的产生是由于在冷却凝固过程中锌铝镁镀层的局部区域出现了大面积的共晶组织,这种共晶组织在仓储时更易于氧化,造成光线的散射导致视觉上的黑点现象^[4]。经扫描电镜对黑点部位进行观察分析,在多数黑点位置存在氧化铝、氧化硅、氧化钙等为主的异物颗粒,

见图4。这种杂质的异质形核作用导致黑点缺陷位置的Zn/MgZn₂相比比例明显高于镀层的正常部位,见图5。由于Zn/MgZn₂相中的Mg易于氧化,因此黑点部位的氧化速度要快于正常部位。针对分析结果制定了工艺改进方向,定期清理风机过滤网,对风机管道进行清理、除锈,调整沙尘天气的生产,并根据产品的品种规格制定镀后冷却制度。

生产前更换冷却塔上行段风机过滤网,保证冷却空气干净;另一方面通过摸索不同规格带钢在对应速度下的冷却温度,调整镀后冷却风机功率,对黑点缺陷进行控制,黑点缺陷有了明显改善。

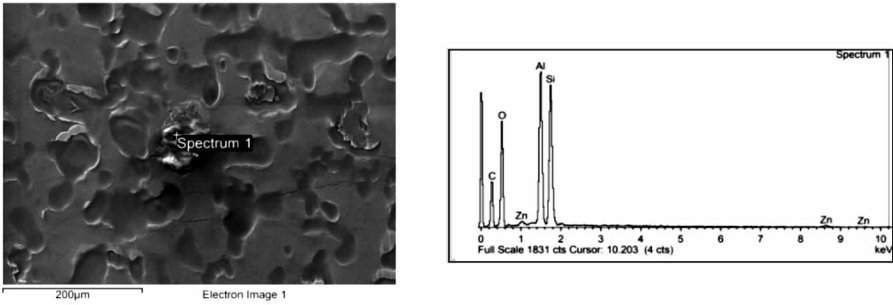


图 4 黑点缺陷部位的异物颗粒形貌及能谱分析

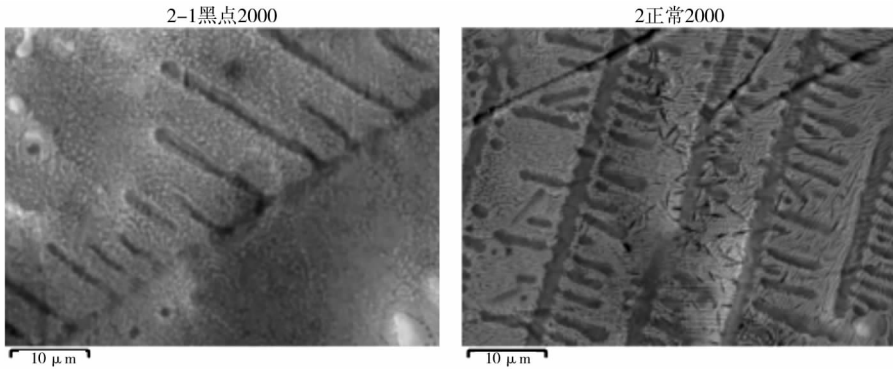


图 5 镀层表面的黑点缺陷和正常部位组织对比

3.2 锌疤缺陷的成因及控制

锌铝镁镀层产品表面的锌疤缺陷具有以下特点,形状为椭圆或者长条状,严重时会有轻微手感;边界部位有放射状斜纹,斜纹包围的区域有大量的点状缺陷;分布无明显规律,上下表面均存在,时轻时重;主要出现在高强结构钢中,普钢中出现的频率较低。利用扫描电镜对锌疤缺陷进行了检测分析,见图 6,锌疤缺陷位置的镀层形成不完整,其内部的点状缺陷周围镀层较薄,能谱图上的铁峰较高,表明已经露出了铁基,存在漏镀现象。观察到在锌疤的流

纹部位有颗粒物聚集,能谱检测含有 C、Mg、Al、Si、Zn、Ca、S 等元素,见图 7。

结合现场试制情况,认为锌铝镁镀层产品锌疤与带钢浸润性差以及锌液在炉鼻子内氧化粘连带钢有关,为此确定了工艺调整措施,加强退火炉气密性,调整炉鼻子加湿量,严格控制锌液温度。通过上述工艺措施的调整,锌疤缺陷得到了较好的控制。

经过不断完善工艺控制,锌铝镁镀层产品实现了稳定批量生产,产品的合格率达到 95.33%,成材率达到了 97.84%。

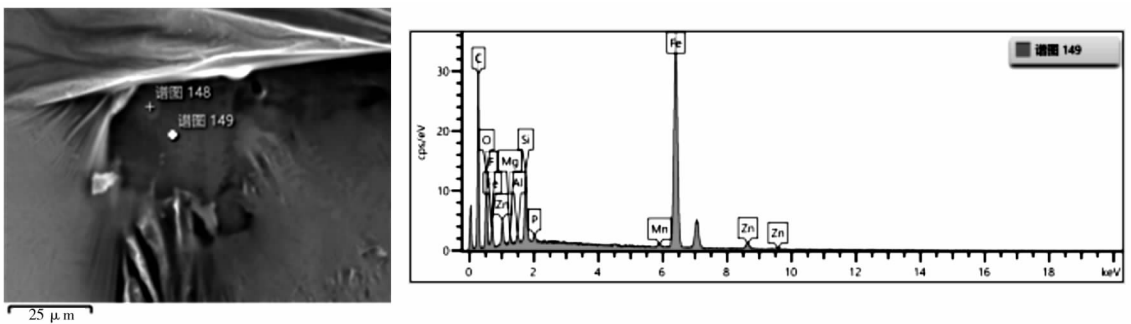


图 6 锌疤缺陷部位的漏镀点形貌及能谱分析

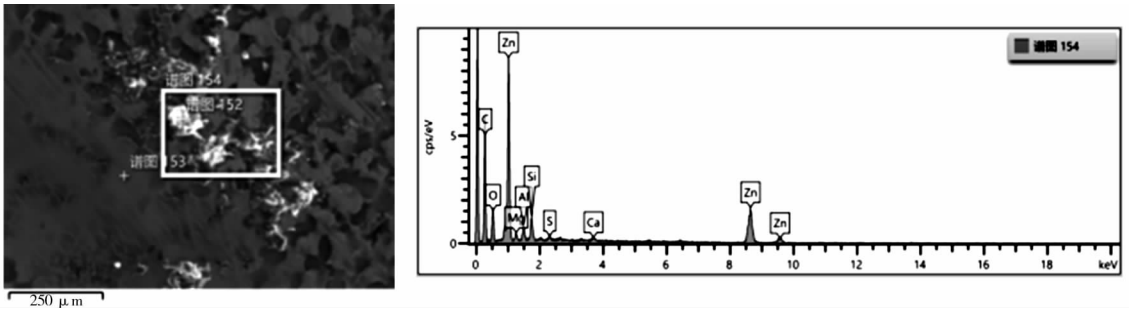


图7 锌疤缺陷部位的颗粒物形貌及能谱分析

4 锌铝镁镀层产品的中性盐雾腐蚀试验

试制的锌铝镁镀层产品按照 GB/T 10125—2012 进行中性盐雾试验。试验参数如下：沉降盐液浓度为 50 ± 5 g/L 的 NaCl 溶液，试验箱温度为 35 ± 2 °C，盐雾沉降率为 1.5 ± 0.5 mL/h (80 cm^2 水平面积)，沉降盐液 pH 值为 6.5 ~ 7.2。分别制备了锌铝镁镀层产品的平面、划叉、杯凸、弯折、切口、冲孔试验样品以及由包钢锌铝镁镀层产品制成的光伏支架样品，观察锌铝镁镀层样品出现红锈的时间。不同锌铝镁镀层样

品经 6 000 h 的中性盐雾试验，结果见图 8。锌铝镁镀层平面样品、划叉样品、杯凸样品、 180° 弯折样品均未见红锈；板厚 2.5 mm 的锌铝镁镀层样品经 2 500 h 中性盐雾腐蚀后的切口和冲孔部位局部可见红锈，继续腐蚀至 6 000 h 后红锈范围没有扩大，原来的红锈部位变为黑色锈迹，见图 8(e)、(f)，光伏支架样品表面冲孔和折弯部位和切口部位均未观察到红锈，见图 8(g)、(h)。中性盐雾腐蚀试验结果表明包钢生产的锌铝镁镀层产品具有良好的耐腐蚀性能、加工成形性能以及切口自愈能力。

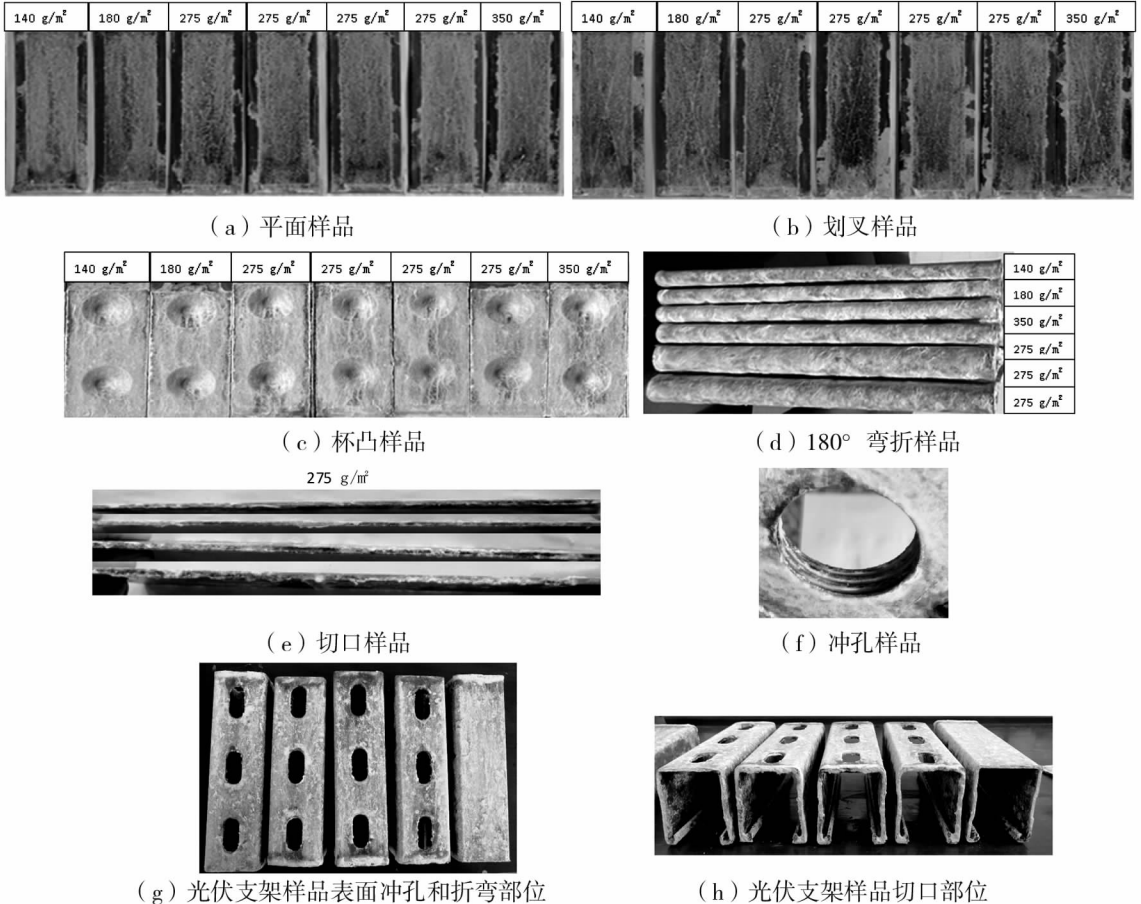


图8 不同锌铝镁镀层样品经 6 000 h 中性盐雾试验的结果 (下转第 54 页)

硅烷处理的 DC04 表面“凹坑”和“凸起”清晰可见,边界分明,而经磷化处理后,部分“凹坑”和“凸起”边界模糊。

(5)磷化膜由大小为 2~4 μm 的磷酸盐组成,颗粒紧密相邻,而硅烷膜由圆形或者不规则形状组成,尺寸变化较大;磷化和硅烷处理对 DC04 钢板表面粗糙度 R_a 影响较小,但使峰值密度 RP_c 略有升高,从 103.5 cm^{-1} 升高到 109.0 cm^{-1} 。

参 考 文 献

- [1] 隋光尧,杨海璐,刘兴涛. 前处理硅烷处理技术与磷化对比简介[J]. 现代涂料与涂装, 2020,23(10):59-61,66.
- [2] 刘颖,王修春,江荣岩. 金属表面改性硅烷处理研究进展[J]. 山东化工, 2021,50(3):72-78.
- [3] 张晓磊,杨维宇,刘妍,等. 划痕对冷轧汽车钢板 DC04 磷化膜质量的影响[J]. 包钢科技, 2022,48(4):37-40.
- [4] 袁志鹏,冯立明. 金属表面硅烷处理研究现状及发展趋势[J]. 山东化工, 2014,43(9):

28-31.

- [5] 李春玲,张伟娜,李红玲. 金属表面硅烷复合化处理的研究进展及发展趋势[J]. 材料保护, 2018,51(2):100-104.
- [6] 不公告发明人. 一种高精度不锈钢制品的制备方法:201910422048.4[P]. 2019-08-09.
- [7] 李文超,张明明,乔静飞,等. 冷轧钢表面磷化膜和硅烷膜的制备与性能[J]. 腐蚀与防护, 2015,36(4):334-337.
- [8] 任彬彬. 冷轧汽车板磷化膜品质的评价方法研究[J]. 中国涂料, 2018,33(1):66-69.
- [9] GB/T 9792—2003,金属材料上的转化膜单位面积膜质量的测定重量法[S].
- [10] GB/T 6807—2001,钢铁工件涂装前磷化处理技术条件[S].
- [11] 颜晨曦,郝玉林,蔡宁,等. 酸洗汽车用钢磷化机理探讨及其质量评价[J]. 电镀与精饰, 2022,44(11):29-34.
- [12] 赵联,黄锋,宋燕利,等. 热轧无头带钢磷化与硅烷化的涂装防护[J]. 电镀与涂饰, 2020,39(16):1084-1089.

(上接第 41 页)

5 结 论

(1)包钢锌铝镁产线改造后,工艺控制稳定,锌铝镁镀层产品实现了稳定批量生产,产品的合格率达到 95.33%,成材率达到了 97.84%,各项性能均满足 BGZJ 566—2022《连续热浸镀锌铝镁合金镀层冷轧钢板及钢带》暂行技术条件要求。

(2)包钢开发的锌铝镁镀层产品其镀层组织是由富 Zn 相、Zn/MgZn₂/Al 三元共晶相和 Zn/MgZn₂ 二元共晶相构成,Al、Mg 元素在镀层中均匀分布。

(3)中性盐雾试验结果表明包钢生产的锌铝镁镀层产品具有良好的耐腐蚀性能、加工成形性能以及切口自愈能力。

参 考 文 献

- [1] 肖学文,杨柏松. 钢板锌铝镁涂镀层的新发展[J]. 工业加热, 2021,50(6):51-52.
- [2] 辜海芳. 国内外锌铝镁镀层开发现状[J]. 冶金管理, 2017(9):54-57.
- [3] 吕家舜,李锋,杨洪刚,等. 热浸镀锌铝镁钢板镀层组织及腐蚀性能研究[J]. 材料工程, 2012(10):89-93.
- [4] 张鹏,梅淑文,张启富. 锌铝镁钢板表面黑点缺陷原因分析与控制[J]. 中国冶金, 2022,32(8):117-123.