

热浸镀锌铝镁钢板镀层组织及腐蚀性能研究

Research on Coating Microstructure and Corrosion Behavior of Galvanized Zn-Al-Mg Coated Steel Sheet

吕家舜^{1,2}, 李 锋², 杨洪刚², 康永林¹

(1 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;

2 鞍钢股份技术中心, 辽宁 鞍山 114009)

LU Jia-shun^{1,2}, LI Feng², YANG Hong-gang², KANG Yong-lin¹

(1 School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2 Angang Steel Company Limited Technology Centre, Anshan 114009, Liaoning, China)

摘要: 锌铝镁镀层钢板比普通的镀锌钢板具有更加优异的耐腐蚀性能, 本研究利用热镀锌模拟器在实验室制备了热浸镀锌铝镁合金镀层钢板, 利用扫描电子显微镜 SEM 观察了镀层表面及截面的微观组织, 利用能谱 EDS 进行了微区成分分析; 利用电子探针 EPMA 对镀层的表面及截面进行了元素分布分析, 利用盐雾试验方法对锌铝镁镀层钢板的耐腐蚀性能进行了研究, 利用 X 射线衍射分析了镀层及镀层盐雾试验腐蚀产物的物相组成。结果表明, 热浸镀锌铝镁镀层钢板比普通镀锌板具有更加细致的组织, 镀层主要由 $MgZn_2$ 与含 Al 富锌相构成的共晶相和 $MgZn_2$ 组成, 另外还存在一些粒状富铝相和块状富锌相, Zn-Al-Mg 镀层比普通镀锌板具有更强的耐腐蚀性能, 最后分析了锌铝镁镀层钢板的耐盐雾腐蚀机理。

关键词: 热浸镀; 锌铝镁镀层; 盐雾试验; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.433 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)10-0089-05

Abstract: Galvanized Zn-Al-Mg coated steel sheet offer higher corrosion resistance than conventionally galvanized steel because aluminum magnesium has a positive effect on the corrosion resistance of steel coating. In this research, Galvanized Zn-Al-Mg coated steel sheet was prepared in laboratory by hot dip simulator. By SEM and EDS, the surface and cross section microstructure Zn-Al-Mg coating was analyzed. The distribution of elements in coating includes Zn, Al, Mg and Fe was observed by EPMA. The anti-corrosion capability of Zn-Al-Mg coating was studied by salt spray test. Coating itself and the erode production was inspect by X-ray diffraction. It was proved that the Zn-Al-Mg coating has finer microstructure, and has even more excellent corrosion resistance. The protection mechanism of Zn-Al-Mg coating steel sheet in salt spray test was analyzed.

Key words: galvanized; Zn-Al-Mg coating; salt spray test; corrosion behavior

随着人们对汽车节能环保性能要求的不断提高, 汽车用材料也必须不断地发展以适应这种要求, 目前全世界的材料工作者都在进行这方面的努力, 方向主要有两个: 一是提高材料的强韧性, 以 DP 钢、TRIP 钢、CP 钢为代表的先进高强度钢先后被开发出来并获得了广泛的应用; 二是提高材料的寿命, 镀锌是主要的也是最有效的防护手段, 然而普通镀锌已经不能满足汽车工业越来越高的耐蚀性要求, 于是在过去的几十年里, 以 ZnFe, Galfan, Galvalume, ZAM 等为代表的具有更高耐腐蚀性能的新型镀层先后被开发出

来^[1-5]。

日本 Nippon Steel 和 Nisshin Steel 开发了 Super Zinc, Super Dyma, Dymazinc, ZAM 等镀层品种^[6], 欧洲的钢铁公司也开展了相应的研究^[7], 主要是开发不同合金含量的镀层品种。相关研究表明, 锌铝镁镀层具有优良的耐腐蚀性能、耐磨性能、焊接性能、涂漆性能以及与镀锌板相当的加工成型性能, 被认为是下一代的汽车用防护镀层^[8-10]。

本研究在实验室制备了两种不同锌、铝、镁元素含量的镀层钢板, 通过组织结构的观察以及盐雾试验, 目

的是揭示 ZAM 镀层的组织结构特征、耐腐蚀性能以及耐腐蚀机理。

1 实验材料及方法

1.1 镀层钢板制备

热浸镀实验在 HDP SIMULATORS EU AV 热镀锌模拟器上进行,基板采用普通商业级冷轧钢板,厚度规格为 1.0mm,钢板经过脱脂、清洗、烘干处理后,进行热浸镀实验。热浸镀实验过程中热镀锌模拟器内通入保护气体(90%N₂+10%H₂),保证钢板表面不被氧化并且得到活性表面,镀液成分为 Zn-6%Al-3%Mg 和 Zn-1%Al-1%Mg。

1.2 镀层组织观察分析

利用 QUANTA-400 扫描电镜对热浸镀 Zn-Al-Mg 钢板镀层微观组织及合金层厚度进行了观察,并利用其能谱附件 EDS 对微观组织中各相进行了成分

分析,利用 MS-46 型电子探针对镀层的表面及截面进行了成分扫描,耐腐蚀性能试验在 Q-FOG CCT100 盐雾腐蚀试验机上按照 ASTM 相关标准进行,利用 X'PERT PRO X 射线衍射仪对镀层物相及盐雾腐蚀后的腐蚀产物进行了分析。

2 实验结果及分析

2.1 镀层组织及结构

图 1 分别为 Zn-6%Al-3%Mg, Zn-1%Al-1%Mg 镀层钢板表面微观形貌。从图 1(a),(b)中可以看出, Zn-6%Al-3%Mg 镀层表面主要由块状相和共晶相两种相组成,另外还存在一些典型的粒状相,结合图 2 的微区成分分析(见表 2)及图 4(a)的元素面分布可知,块状相为 MgZn₂,共晶相由 MgZn₂ 及含 Al 富锌相组成,粒状相为富铝相。共晶相分布于块状的 MgZn₂ 周围,呈放射状向外分布。

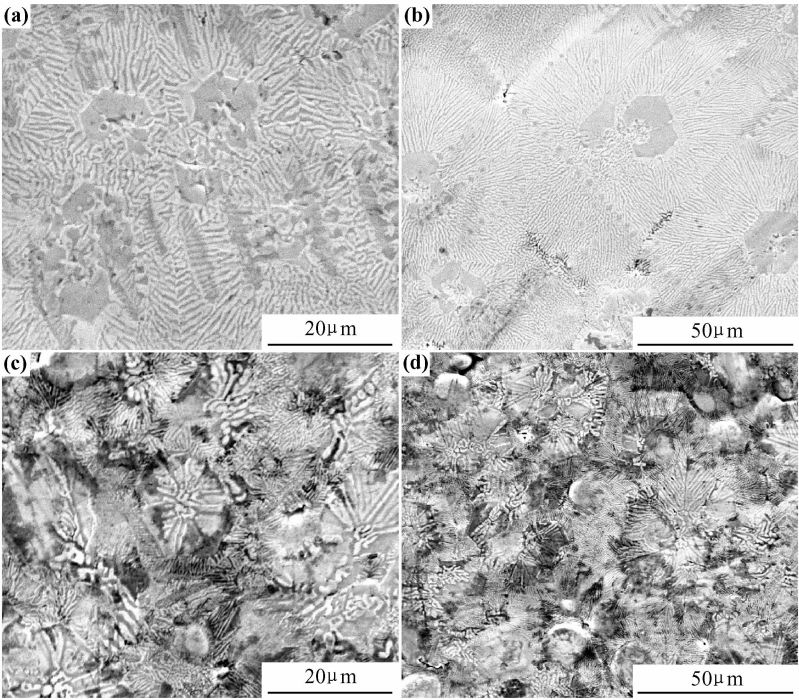


图 1 锌铝镁镀层钢板表面微观形貌 (a),(b)Zn-6%Al-3%Mg 镀层;(c),(d)Zn-1%Al-1%Mg 镀层
Fig. 1 The surface morphology of ZnAlMg coated steel sheet
(a),(b)Zn-6%Al-3%Mg;(c),(d)Zn-1%Al-1%Mg

从图 1(c),(d)中可以看出,Zn-1%Al-1%Mg 镀层表面主要由共晶相和块状相组成,同时也存在一些点状、粒状相,结合图 3 的微区成分分析(见表 2)及图 4(b)的元素面分布可知,块状相为富锌相,共晶相由 MgZn₂ 及含 Al 富锌相组成,粒状相部分为富铝相,另外还有一部分是 MgZn₂。与 Zn-6%Al-3%Mg 镀层比

较可知,Zn-1%Al-1%Mg 由于 Mg 元素的含量明显减少,MgZn₂ 的含量急剧降低,已经不能够形成块状的 MgZn₂ 聚集,同时 Al 含量的降低使得共晶相中的含 Al 富锌相的量随之减少,结果是共晶相和富铝相的量也随之减少。与上述各相的含量减少相对应,块状富锌出现并占据了很大的体积分量。

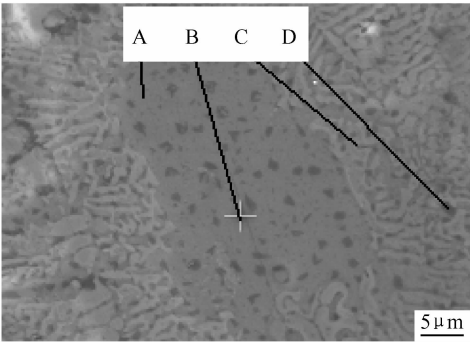


图2 Zn-6%Al-3%Mg 镀层钢板表面
A,B,C,D点的形貌

Fig. 2 The surface morphology of A,B,C and D points in Zn-6%Al-3%Mg coated steel sheet surface

表1 图2中A,B,C,D点的微区成分分析

Table 1 The chemical composition of A,B,C and D points in fig. 2

| Element | A | | | | | B | | | | | C | | | | | D | | | | |
|-----------------|------|-------|------|------|-------|------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|-------|------|------|-------|------|-------|
| | O | Mg | Al | Fe | Zn | O | Mg | Al | Fe | Zn | O | Mg | Al | Fe | Zn | O | Mg | Al | Fe | Zn |
| Mass fraction/% | 0.99 | 14.37 | 1.17 | 1.54 | 81.93 | 1.30 | 15.63 | 1.16 | 1.37 | 80.54 | 1.06 | 2.84 | 5.17 | 1.47 | 89.46 | 3.55 | 4.74 | 16.21 | 1.73 | 73.77 |

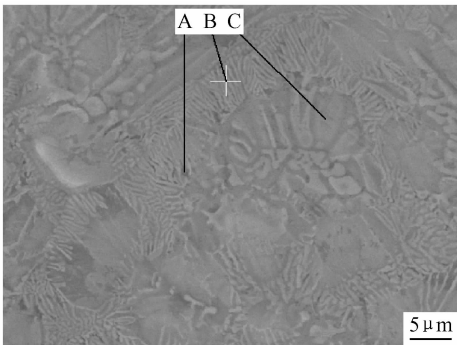


图3 Zn-1%Al-1%Mg 镀层钢板表面
A,B,C点的形貌

Fig. 3 The morphology of A,B,C points in Zn-1%Al-1%Mg coated steel sheet surface

表2 图3中A,B,C点的微区成分分析

Table 2 The chemical composition of A,B and C points in fig. 3

| Element | A | | | | | B | | | | | C | | | | |
|-----------------|------|-------|------|------|-------|---|------|------|------|-------|---|------|------|------|-------|
| | O | Mg | Al | Fe | Zn | O | Mg | Al | Fe | Zn | O | Mg | Al | Fe | Zn |
| Mass fraction/% | 2.43 | 10.88 | 1.22 | 0.96 | 84.51 | — | 4.05 | 5.08 | 1.21 | 89.66 | — | 6.36 | 3.69 | 1.42 | 89.54 |

基本一致。Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O 为不溶性的胶状物质,Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O 的存在隔断了镀层与外界的物质传输,增强了 Zn-Al-Mg 镀层的耐腐蚀性能。

Zn-Al-Mg 镀层比普通镀锌板耐蚀可以这样理解,第一,传统镀锌板表面的氧化锌薄膜被氧化镁薄膜替代。ZnO 具有半导体的性质,而且具有体积大、疏松多孔,限制阴极反应的作用较小,而 MgO 的带隙为 5.2eV,远大于 ZnO 的 3.5eV,即 MgO 传递电子的能

图 5(a),(b)分别为 Zn-6%Al-3%Mg,Zn-1%Al-1%Mg 镀层钢板表面微观形貌。从图 5(a)中可以看出,Zn-6%Al-3%Mg 镀层由于合金元素含量较多,在镀层中形成了体积分数较大的 MgZn₂ 以及少量富铝相,表现在截面组织上就是较明显的成分衬度。而 Zn-1%Al-1%Mg 合金含量较少,镀层基本上均为富锌相,因此成分衬度并不明显,表现在截面元素分布图上就是镀层基本上全是 Zn。

2.2 镀层物相及耐腐蚀性能

从表 3 可以看出,在中性盐雾试验条件下,Zn-6%Al-3%Mg,Zn-1%Al-1%Mg 镀层的耐腐蚀能力均比普通镀锌板有大幅度的提高,至少提高 5 倍以上。

图 6(a),(b)为 Zn-6%Al-3%Mg,Zn-1%Al-1%Mg 镀层的 X 射线衍射物相分析,从图中可以看出,两种镀层中的物相均为 Al,Zn 及 MgZn₂,区别在于 Zn-6%Al-3%Mg 镀层的 MgZn₂ 衍射峰较强,说明其含量较高,这可能与其 Mg 含量较高有关。

图 7(a),(b)为 Zn-6%Al-3%Mg,Zn-1%Al-1%Mg 镀层盐雾试验腐蚀产物的 X 射线衍射物相分析,从图中可以看出,Zn-6%Al-3%Mg 镀层盐雾试验腐蚀产物的物相为 NaCl,Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O,Zn₄CO₃(OH)₆·H₂O 和 FeO(OH),Zn-1%Al-1%Mg 镀层盐雾试验腐蚀产物的物相为 NaCl,Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O 和 Zn₅(CO₃)₂(OH)₆,可见两种镀层的盐雾腐蚀产物

力要小于 ZnO 薄膜,因此氧气还原的效率较低。第二,镀层中析出的 Mg 与水反应形成氢氧化物,随后吸收空气中的 CO₂,形成碳酸盐,降低了表面的 pH 值,促进了腐蚀产物的生成,从而减缓了腐蚀过程。腐蚀产物为电导率较低的 Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O,覆盖在自由表面上,与表面相垂直,形成了致密且有效的保护层,在腐蚀环境下起到了保护作用,ZnO 的生成受到了抑制。

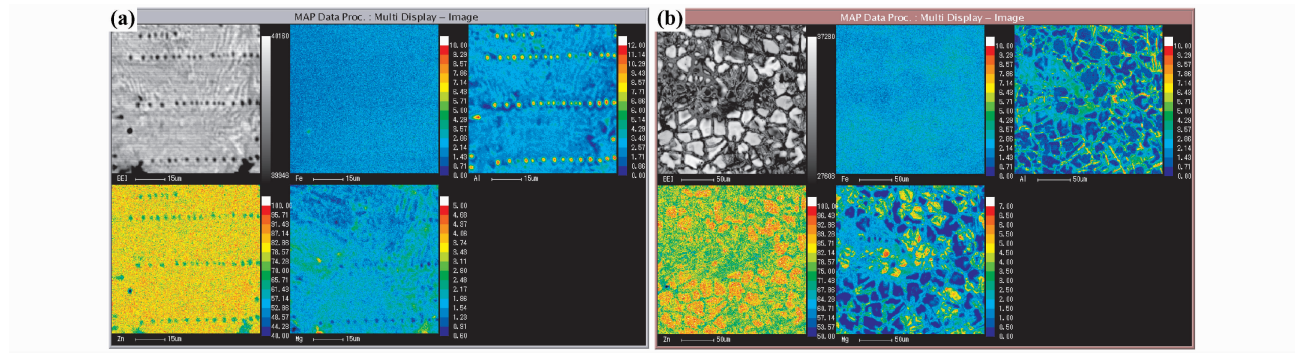


图 4 Zn-Al-Mg 镀层钢板表面元素分布 (a) Zn-6% Al-3% Mg 镀层; (b) Zn-1% Al-1% Mg 镀层
Fig. 4 The elements distribution of ZnAlMg coated steel sheet surface
(a) Zn-6% Al-3% Mg coating; (b) Zn-1% Al-1% Mg coating

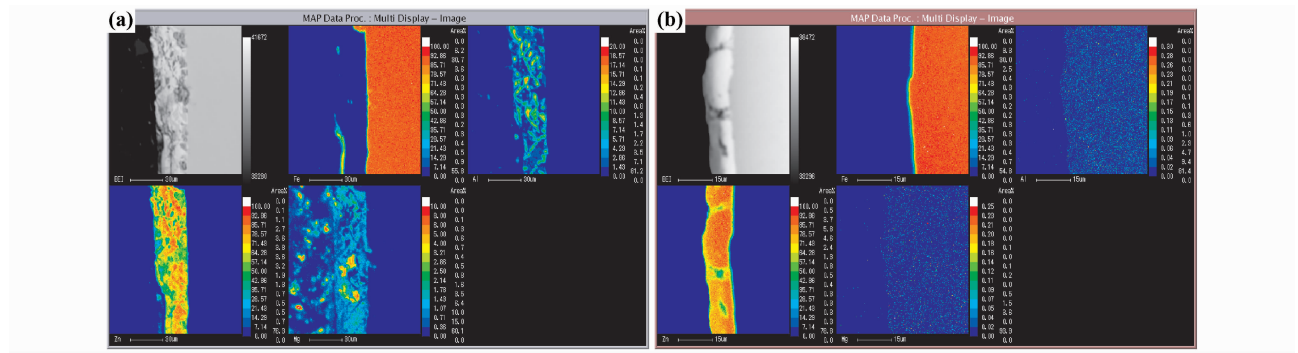


图 5 Zn-Al-Mg 镀层截面元素分布 (a) Zn-6% Al-3% Mg 镀层; (b) Zn-1% Al-1% Mg 镀层
Fig. 5 The elements distribution of cross section Zn-Al-Mg coated steel sheet
(a) Zn-6% Al-3% Mg coating; (b) Zn-1% Al-1% Mg coating

表 3 Zn-Al-Mg 镀层钢板盐雾试验结果

Table 3 The results of Zn-Al-Mg steel sheet SST

| Edge treatment | Coating kind | Coating mass/(g · m ⁻²) | Time of 5% red rust come forth/h | Relative corrosion resistance * |
|----------------|--------------|-------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| No edge seal | GI | 103 | 144 | 1.0 |
| No edge seal | Z6A3M | 140 | >1296 | >6.6 |
| No edge seal | Z1A1M | 101 | 1144 | 8.1 |
| Edge seal | GI | 103 | 144 | 1.0 |
| Edge seal | Z6A3M | 140 | 1122 | 5.7 |
| Edge seal | Z1A1M | 101 | 942 | 6.7 |

Note: relative corrosion resistance=(time of 5% red rust come forth of ZAM coating/coating mass of ZAM coating)/(time of 5% red rust come forth of GI/coating mass of GI).

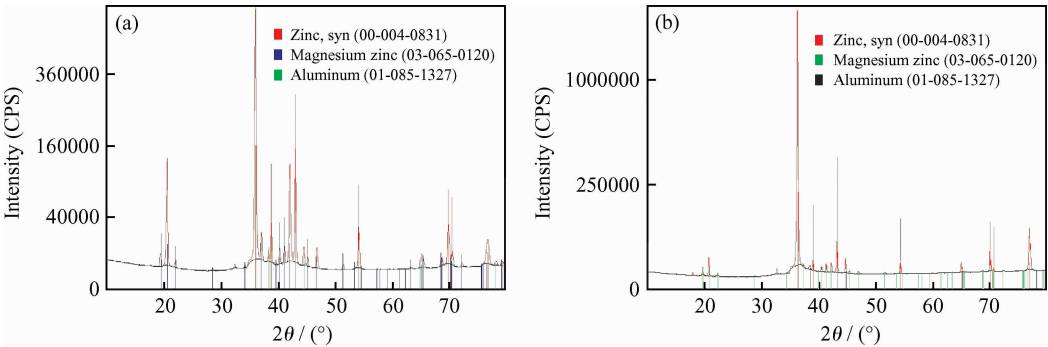


图 6 Zn-Al-Mg 镀层 X 射线衍射图谱 (a) Zn-6% Al-3% Mg 镀层; (b) Zn-1% Al-1% Mg 镀层

Fig. 6 The result of X-ray diffraction of Zn-Al-Mg coated steel sheet (a) Zn-6% Al-3% Mg coating; (b) Zn-1% Al-1% Mg coating

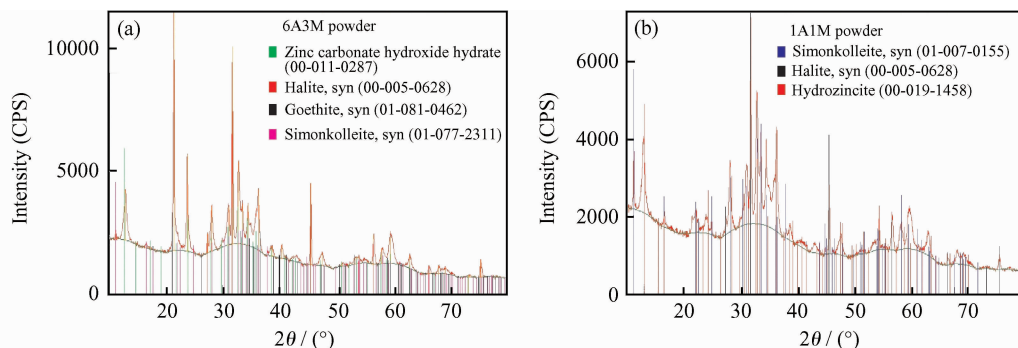


图7 ZnAlMg 镀层腐蚀产物 X 射线衍射图谱 (a)Zn-6%Al-3%Mg 镀层;(b)Zn-1%Al-1%Mg 镀层

Fig. 7 The result of X-ray diffraction of erode production of ZnAlMg coated steel sheet

(a)Zn-6%Al-3%Mg Coating;(b)Zn-1%Al-1%Mg Coating

3 结论

(1)Zn-6%Al-3%Mg,Zn-1%Al-1%Mg 镀层主要由三种相组成:富 Zn 相、含 Al 富 Zn 相、 $MgZn_2$,其中 $MgZn_2$ 可以以单相存在,也可以与含 Al 富 Zn 相形成二元共晶;与 Zn-6%Al-3%Mg 镀层的相比较,Zn-1%Al-1%Mg 镀层富 Zn 相的体积分数明显增加, $MgZn_2$ 的含量显著降低。

(2)Zn-1%Al-1%Mg 镀层由于 Al 含量的显著降低,镀层表面的晶粒尺寸显著降低,组织更加细致;Zn-6%Al-3%Mg 镀层内部各相的分布更加均匀。

(3)两种成分镀层在中性盐雾试验条件下的耐腐蚀能力均远高于普通镀锌板,出红锈时间比普通镀锌板高 5 倍以上,其中 Zn-6%Al-3%Mg 镀层较 Zn-1%Al-1%Mg 镀层的耐蚀性要稍高一些,腐蚀产物均为 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ 。

参考文献

- [1] SPEER J G, ASSUNCAO F C R, MATLOCK D K, et al. The "quenching and partitioning" process: background and recent progress[J]. Materials Research, 2005, 8(4): 417-423.
- [2] LI Y. Formation of nano-crystalline corrosion products on Zn-Al alloy coating exposed to seawater[J]. Corrosion Science, 2001, 43(9): 1793-1800.
- [3] ROCCO A M, NOGUEIRA T M C, SIMÃO R A, et al. Evaluation of chromate passivation and chromate conversion coating on 55% Al-Zn coated steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 179(2-3): 135-144.
- [4] KONG F R, SANTHANAKRISHNAN S, LIN D CH, et al. Modeling of temperature field and grain growth of a dual phase

steel DP980 in direct diode laser heat treatment[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(18-19): 5996-6003.

- [5] SCHUERZ S, FLEISCHANDERL M, LUCKENEDER G H, et al. Corrosion behaviour of Zn-Al-Mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment[J]. Corrosion Science, 2009, 51(10): 2355-2363.
- [6] ELVINS J, SPITTLE J A, SULLIVAN J H, et al. The effect of magnesium additions on the microstructure and cut edge corrosion resistance of zinc aluminum alloy galvanised steel[J]. Corrosion Science, 2008, 50(6): 1650-1658.
- [7] HIDESHI F, RIE K, HIROSHI I. Hot-dip Zn-5% Al alloy-coated steel sheets[J]. JFE Technical Report, 2009, 14(12): 41-45.
- [8] BRUYCKER E D, ZERMOUT Z, COOMAN B C D. Zn-Al-Mg coatings: thermodynamic analysis and microstructure related properties[J]. Materials Science Forum, 2007, 539-543: 1276-1281.
- [9] BRUYCKER E D, COOMAN B C D, MEYER M D. Experimental study and microstructure simulation of Zn-Al-Mg coatings[J]. Revue de Metallurgie, 2005, 102(7-8): 543-550.
- [10] KOMATSU U A, IZUTAN I H. Corrosion resistance and protection mechanism of hot-dip Zn-Al-Mg alloy coated steel sheet under accelerated corrosion environment[J]. Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, 2000, 86(8): 36-43.

收稿日期:2011-03-29;修订日期:2011-11-28

作者简介:吕家舜(1978—),男,博士研究生,高级工程师,从事汽车与家电用钢开发,特别是金属镀层钢板的新产品开发和工艺研究,联系地址:辽宁省鞍山市铁东区五一一路 63 号鞍钢技术中心汽车与家电用钢研究所(114009),E-mail:lvjiashun947@sohu.com