

热浸镀 Zn-6%Al-3%Mg 镀层合金层生长研究

Research on Hot-dipped Zn-6%Al-3%Mg Alloy Coatings Intermetallics Layer Growth

童 晨^{1,2}, 苏旭平^{1,2}, 李 智², 王建华^{1,2}, 吴长军¹, 彭浩平^{1,2}, 徐 鹏²

(1 常州大学 先进金属材料常州市重点实验室, 江苏 常州 213164;

2 湘潭大学 材料设计及制备技术湖南省重点实验室, 湖南 湘潭 411105)

TONG Chen^{1,2}, SU Xu-ping^{1,2}, LI Zhi², WANG Jian-hua^{1,2},

WU Chang-jun¹, PENG Hao-ping^{1,2}, XU Peng²

(1 Key Laboratory of Advanced Metal Materials of Changzhou City,

Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China;

2 Key Laboratory of Materials Design and Preparation Technology of Hunan Province, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan, China)

摘要: 将 Q235 钢分别在 Zn-6%(质量分数,下同)Al 和 Zn-6%Al-3%Mg 合金锌浴中浸镀不同的时间,使用扫描电子显微镜(SEM)、能谱分析仪(EDS)以及 X 射线衍射仪(XRD)对样品合金镀层显微进行观察,分析镀层层合金层的相组成及生长过程,研究 Mg 对合金层生长的作用。通过研究发现,在 Zn-6%Al 和 Zn-6%Al-3%Mg 合金镀层中合金界面层组成主要是 Fe-Al-Zn 化合物,Fe-Al-Zn 合金界面层阻碍了脆性 Fe-Zn 层的形成。Mg 加入 Zn-6%Al 锌池中后促进了界面反应,缩短了合金层出现所需时间,并使合金层的生长更加致密均匀,稳定合金层使其不被液相侵蚀破坏而溶解。Mg 的加入阻碍了扩散通道随着时间延长逐渐向两扩散组元成分点连线移动的趋势,减少了锌液进入合金层,稳定了合金层。Zn-6%Al-3%Mg 镀层合金层随着时间延长而增厚,合金层的生长呈抛物线规律,主要受扩散反应控制。

关键词: 热浸镀; Zn-Al-Mg; 合金层; 扩散通道; 动力学

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.07.011

中图分类号: TG111.3; TG111.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2013)07-0054-07

Abstract: Zn-6%Al alloy and Zn-6%Al-3%Mg alloy coating was galvanized by hot-dip method in different immersion time to get intermetallics layer with different thickness. Samples were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) to investigate the interfacial reaction and phase composition of intermetallics layer. It is found that the hot-dip Zn-6%Al-3%Mg alloy coating intermetallics layer consisted of the Fe-Al-Zn intermetallics compound, the Fe-Al-Zn intermetallics layer inhibited formation of the brittleness Fe-Zn compound layer. The addition of Mg into the Zn-6%Al bath promotes the interface reaction and growth of the intermetallics layer and makes it dense. With the Mg addition, the trend of the diffusion path moving gradually to the line connecting with two diffusion component points was inhibited, and intermetallics layer would be dense. Meanwhile, the intermetallics layer becomes too stable to be eroded by the liquid zinc. The thickness of the coating increases with prolonging of dipping time. The growth of the coating in Zn-6%Al-3%Mg bath is controlled by diffusion.

Key words: hot-dip galvanizing; Zn-Al-Mg; intermetallics layer; diffusion path; growth kinetics

工业生产中应用最广泛的钢铁材料在大气、海水、油田或其他介质(如有机溶剂、液态金属等)中使用时会发生不同程度的腐蚀。热浸镀锌作为一种经济有效的钢材保护手段长期被人们所关注,广泛应用于轨道

运输、通讯、电力、建筑等行业^[1]。为提高抗腐蚀性能,其他一些合金元素被加入锌池中,从而提升镀层产品各方面性能,如 Al, Mg 等^[2,3]。目前,性能优良的成熟热浸镀锌铝产品(如“Galvalume”,“Galfan”^[4]等)

已投入到各个工业生产领域中应用。

含 Mg 合金镀层以其卓越的抗腐蚀性能著称,近年来,学者们对 Mg 加入锌铝合金镀层耐腐蚀性能的影响研究展开了大量研究。欧洲一些科研机构研究了 0.4%~5%Al(质量分数,下同)及 0.01%~2%Mg 的合金镀层^[5]。日本日新制钢公司成功开发成分为 Zn-6%Al-3%Mg 的“ZAM”合金镀层钢板^[6],新日铁公司推出的“Super Dyma”(Zn-11%Al-3%Mg-1%Si)^[7]、“Superzinc”(Zn-4.5%Al-0.1%Mg)^[8]和“Dymazinc”(Zn-0.2%Al-0.5%Mg)^[9]等几种新型锌铝镁合金镀层产品,它们的耐蚀性为传统纯锌镀层和锌铝合金镀层的数倍乃至数十倍。

一般热浸镀锌中加入合金元素后,通过合金元素的作用,形成合金阻挡层或者改变镀层合金层的形成秩序来控制 Fe-Zn 反应,以获得具有致密而连续的层状组织、适当的锌层厚度、较好的外观质量和耐腐蚀性及黏附性的镀层^[10]。在一些研究 Zn-Al-Mg 合金镀层的文献中,关于镀层微观组织结构的详细研究是十分有限的^[11]。Sugimaru 等^[12]对 Zn-11%Al 中加入一定量 Mg 后的镀层进行观察,研究中发现了合金层的出现,并认为这可能为 Fe-Al 向 Fe-Zn 转换的过渡层。但是,他们都没有对其作更进一步的研究,文献没有关于 Zn-6%Al-3%Mg 热浸镀层合金层的报道^[13],其界面反应过程也有待澄清。本工作主要是针对热浸镀 Zn-6%Al 和 Zn-6%Al-3%Mg 合金镀层中合金界面层的镀层相组成和厚度随时间变化开展实验研究,分析 Mg 对镀层合金界面层的形成过程的影响及生长动力学规律。

1 实验

1.1 实验设备及原材料

使用纯度分别为 99.95% 的 Zn 锭,99.5% 的 Al 锭,99.7% 的 Mg 锭,钢材基体使用的是 Q235 钢(0.12%~0.20% C, 0.30%~0.670% Mn, Si≤0.30%, S≤0.045%, P≤0.045%)。

1.2 预处理及浸镀

使用实验室用电阻式井式炉,2# 石墨黏土坩埚熔炼锌池。将钢材使用线切割设备加工成 12mm×12mm×3mm 的钢基体,经磨光后,采用烘干溶剂法进行浸镀。工艺流程为:碱洗→水洗→酸洗→水洗→熔剂处理→烘干→热浸镀→冷却。实验中熔剂处理所使用的助镀剂为本团队反复实验所得,助镀剂主要成分为每 100mL 水中 10.7g ZnCl₂, 10g NH₄Cl, 8g SnCl₂, 它可以帮助清除被镀金属表面的氧化物和残存的铁盐,降低熔融金属的表面张力,促进界面之间反应,并

防止钢件浸入锌池时炸锌的危险。为防止 Mg 元素的氧化及烧损,加入实验室自制改良的 RJ-2 熔剂覆盖保护可以起到更好的效果。

1.3 观察

对实验后的样品使用金相镶样机进行镶样和磨样,并使用扫面电子显微镜 SEM 和能谱分析仪 EDS 对样品进行微观组织观察和成分分析。

2 实验结果和讨论

2.1 合金层厚度随时间的变化

图 1 为 Zn-6%Al 合金锌池中浸镀不同时间的镀层横截面。在 Zn-Al 二元相图中可知,当 Al 的含量在 5.02%,温度在 382℃时会发生二元共晶反应,由于成分和冷却速率不同镀层的凝固组织可以是全共晶组织,或初生富 Zn 相和共晶的亚共晶组织,或者由初生富 Al 相和共晶组成的过共晶组织。镀层和钢基之间基本看不到有间隙存在,由于 Al 的抑制作用,Zn 没有和基体反应生成柱状的 Fe-Zn 化合物,耐蚀性也得到了提高。如图 1 所示,在 Zn-6%Al 合金镀层中凝固组织与 Zn-5%Al 合金镀层类似,主要由 Zn-Al 二元共晶组织以及初生 Zn 相组成,靠近基体的 Zn-Al 二元共晶组织为层片状晶粒,而靠近外层时为等轴晶粒,镀层中晶粒大小不均可能是由于冷却速率不均匀造成的。而且随着浸镀时间的延长,凝固组织晶粒的尺寸也随着增加。如图 1(a)和(b),浸镀时间分别为 10s 和 30s 的镀层中,镀层的组织形貌变化不大,镀层和钢基之间没有发现明显的合金层,镀层的总厚度与时间成正比,镀层中共晶组织的晶粒尺寸也随着浸镀时间延长而变得粗大。当浸镀时间达到 60s 时,如图 1(c),界面处一层深色小于 10μm 的合金层呈锯齿状分布于钢基上。图 1(d)中合金层经过 180s 的浸镀后在镀层中十分明显,几乎占据了镀层中的一半,但合金层的形貌疏松而不致密,厚度为 25μm 左右。300s 后可以看到图 1(e)中合金层的厚度已经有 50μm 以上,同时合金层也被 Zn 液严重侵蚀,靠近钢基一侧的合金层较为均匀致密,而靠近凝固层的合金层变得松散,大量液相出现在了合金界面层中。从图 1(f)可以直观地观察到合金层外侧被 Zn 液侵蚀后破碎的现象,虽然合金层的生长厚度随着时间变得很厚,但是同时也被 Zn 液侵蚀掉很大一部分,可以看到许多破碎分散的合金相分布于整个镀层中。通过 EDS 分析,在 Zn-6%Al 合金镀层界面反应形成的是 Fe-Al 化合物,Zn 在 Fe-Al 化合物中的溶解量大约为 6%~15%(原子分数),所以 Zn-6%Al 合金镀层中形成的是 Fe-Al-Zn 合金界面层。

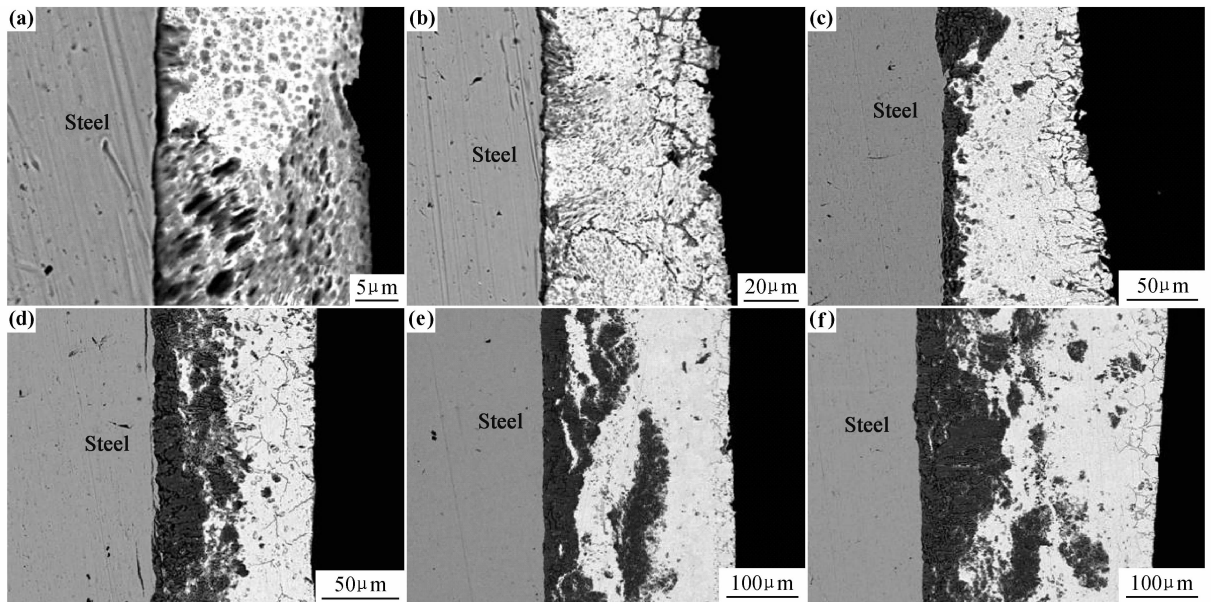


图 1 Zn-6%Al 锌池中浸镀不同时间的电子扫描显微镜 BSE 图片 (a)10s;(b)30s;(c)60s;(d)180s;(e)300s;(f)600s

Fig. 1 BSE images for Zn-6%Al coating corresponding to different dipping time (a)10s;(b)30s;(c)60s;(d)180s;(e)300s;(f)600s

将钢片在 Zn-6%Al-3%Mg 成分的锌池浸镀不同时间后的镀层横截面如图 2 所示。图 2(a)显示的是浸镀时间为 10s 的镀层,可以看到它与工业生产的 ZAM 镀层结构相似,镀层主要由富 Zn 的 hcp 相、Zn-Mg 二元共晶和 Zn/Al/MgZn₂ 三元共晶组成,合金界面层的出现有一定的孕育期,由于时间短,合金层非常薄难以观察。研究表明锌 Zn-6%Al-3%Mg 合金镀层合金层以外的自由凝固组织中主要存在富 Al 的 fcc 相、富 Zn 的 hcp 相、粗晶的 MgZn₂ 或 Mg₂Zn₁₁ 相和 Zn-MgZn₂ 二元共晶以及 Zn/Al/MgZn₂ 三元共晶^[14]。浸镀 30s(图 2(b))样品中可以观察到化合物层的存在,合金层呈锯齿状,厚度小于 5μm,也不均匀。在浸镀 60s(图 2(c))后,钢基/液锌界面上的反应明显,可以发现合金界面层的生长有向液相延伸的趋势,合金层为两层结构,靠近凝固层的一层为锯齿状,组织疏松;靠近基体的一侧的合金层平滑的在基体上生长。180s(图 2(d))后,可以很直观地观察到较为均匀致密厚度大约 20μm 的合金层。一直到 300s(图 2(e)),合金层的厚度没有明显大幅度的增加,形貌和结构也无变化。浸镀时间达到 600s(图 2(f)),合金界面层的厚度增加到大约 50μm。同样,在 Zn-6%Al-3%Mg 合金镀层和钢基之间的界面层组成也是 Fe-Al-Zn 化合物,Zn 在 Fe-Al 化合物中的溶解量大约为 5%~10%(原子分数),比 Zn-6%Al 合金层中的溶 Zn 量少,所以也可以认为 Zn-6%Al-3%Mg 合金镀层中主要形成了 Fe-Al-Zn 合金界面层。通过两组图片和实验数据表明,Zn-6%Al 和 Zn-6%Al-3%Mg 合金镀层

在短时间内形成的 Fe-Al-Zn 合金层较薄,从图片中难以观察到,但超过一定时间后合金层已经比较明显,所以,浸镀时间对合金层的影响是明显的,其原因是由于随着时间的延长,扩散越来越充分,合金层就会随着增长。Mg 加入到 Zn-6%Al 合金锌池中后,促进钢基和镀层间发生界面反应,使合金层在更短的时间内行核并生长,在无 Mg 的镀层中,几乎要浸镀 60s 左右时才会出现中间合金层,而加入 3%Mg 后 30s 左右钢基上就能观察到合金层的生长。

2.2 镀层合金层的生长

图 3 为不同时间 Zn-6%Al 和 Zn-6%Al-3%Mg 合金镀层合金层局部放大的 SEM 照片。研究表明,当镀层中 Al 超过 0.2%时,由于 Al 对 Fe 的亲合力大于 Zn,所以会在短时间内有一个 FeAl₃ 或 Fe₂Al₅“抑制层”的出现来阻挡 Fe 与 Zn 之间形成 Fe-Zn 化合物^[15]。许多学者在研究了 Zn-5%Al 合金镀层后表示^[16],在合金层破裂之前,界面上靠近钢基的一侧形成了 0.02~0.2μm 的 Fe₂Al₅Zn_x 合金层,而外侧为 FeAl₃Zn_x 合金层,该合金层能够阻挡 Fe-Zn 化合物层的形成。但也有文献^[17]认为 Al 加入锌池后形成的 Fe-Al 化合物层会起到抑制 Fe-Zn 合金形成的作用,但这种作用有一个孕育期,当孕育期结束,这个合金层会被破坏。浸镀短时间的 Zn-6%Al-3%Mg 合金镀层中肉眼很难观察到合金层的存在,但是通过 EDS 能谱分析后发现,靠近界面处的 Al 浓度较高,在形成过渡层的瞬间,Al 原子在液固界面处大量聚集,形成 Al 含量较高的金属间化合物。根据文献研究^[18],此时界面

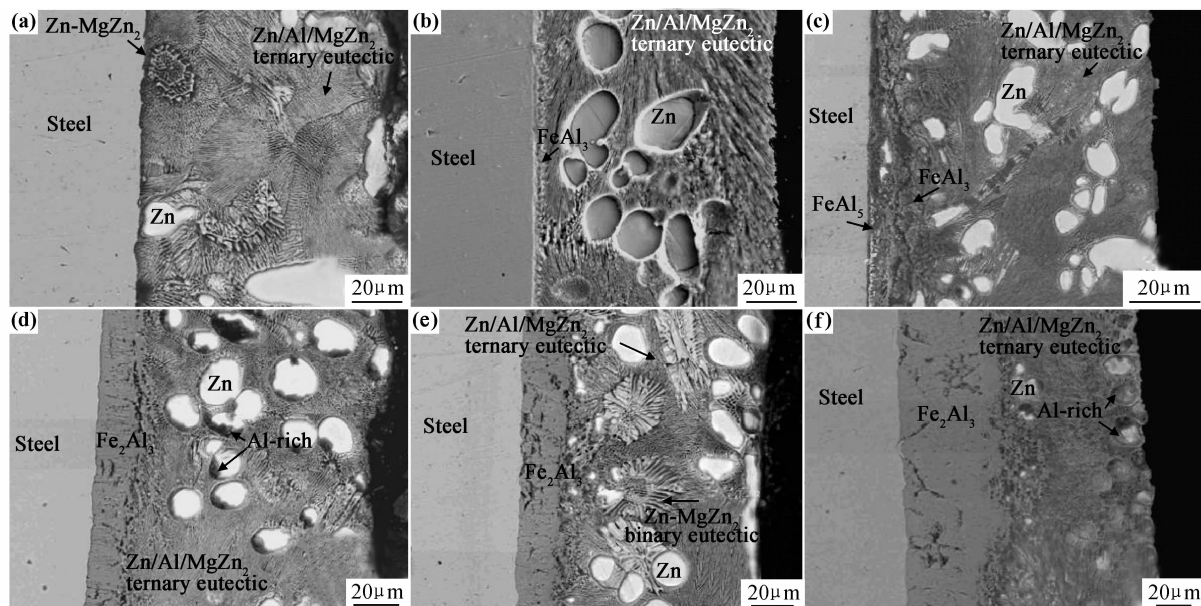


图2 Zn-6%Al-3%Mg 锌池中浸镀不同时间的电子扫描显微镜 BSE 图片 (a)10s;(b)30s;(c)60s;(d)180s;(e)300s;(f)600s

Fig 2 BSE images for Zn-6%Al-3%Mg coating corresponding to different dipping time (a)10s;(b)30s;(c)60s;(d)180s;(e)300s;(f)600s

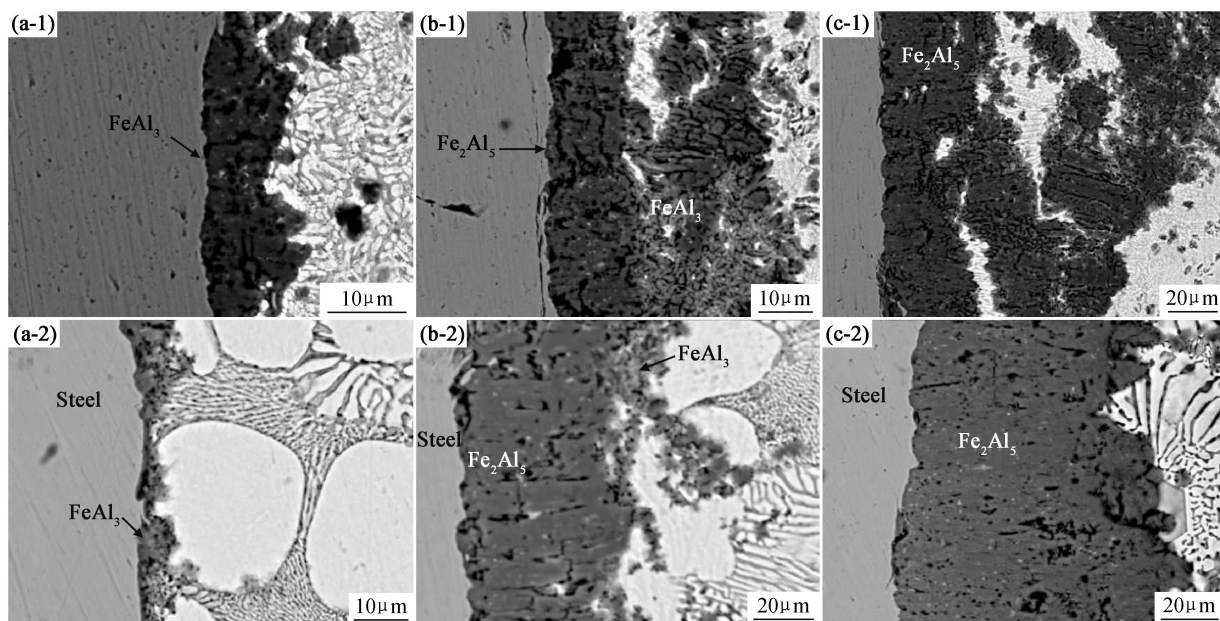


图3 Zn-6%Al 镀层合金层(1)及 Zn-6%Al-3%Mg 镀层合金层(2)分别在 30s(a), 180s(b), 600s(c)的 SEM 图片

Fig. 3 SEM photos of intermetallic layer formed in Zn-6%Al (1) and Zn-6%Al-3%Mg (2) alloy coating (a)30s;(b)180s;(c)600s

层厚度大约在 $0.1\mu\text{m}$ 。Zn-6%Al 合金层镀层在浸镀 30s 以内都没有观察到合金层的出现,在 Zn-6%Al 合金锌池中浸镀 60s 后(图 3(a-1)),镀层中出现合金界面层,厚度小于 $10\mu\text{m}$,但其形貌疏松,合金相中有孔隙,通过成分分析确定此化合物为 FeAl_3Zn_x (能谱分析结果:67.22%Al, 23.22%Fe, 9.56%Zn,原子分数)。浸镀 180s(图 3(b-1))的 Zn-6%Al 合金镀层中合金层的厚度超过了 $20\mu\text{m}$,但是明显有液相进入了合金层,合金层长时间的生长后致密连续的层状结构

被破坏,靠近基体的 Fe-Al-Zn 化合物中 Fe 原子含量有所上升,Al 和 Zn 原子含量都有所下降,通过 EDS 能谱分析可知靠近钢基体生成的合金层主要由 FeAl_3Zn_x 变为 $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ (能谱分析结果:64.49%Al, 26.02%Fe, 9.49%Zn,原子分数),而接近凝固层并有部分被破坏进入凝固镀层的合金相为 FeAl_3Zn_x 。经过 600s 的长时间浸镀,合金层生长已经受到严重侵蚀,可以在图 3(c-1)中看到大量的液相出现在了合金层中,层状结构被破坏, Fe_2Al_5 合金相向液相中溶

解,并出现在整个镀层中分布无规律。Zn-6%Al-3%Mg 合金层如图 3(a-2),在浸镀时间达到 30s 后,界面上可以看到一层厚度不均小于 $5\mu\text{m}$ 的合金层,图中合金层为灰色小颗粒状,合金相层刚行核后不久,结构疏松也不均匀,同样通过扫面电子显微镜的能谱测试分析确定此化合物为 FeAl_3Zn_x (能谱分析结果:0.32% Mg, 68.54% Al, 22.7% Fe, 8.44% Zn, 原子分数)。图 3(b-2)中 Zn-6%Al-3%Mg 合金层的厚度随着浸镀时间的延长有了明显的增加,并且合金层的成分发生了改变,生成了双层结构的合金层,并且内侧合金层明显变得致密,通过 EDS 能谱分析可知内侧的合金层主要为 $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ (能谱分析结果:0.10% Mg, 67.34% Al, 26.38% Fe, 6.18% Zn, 原子分数),而在靠近自由凝固层较为疏松的为 FeAl_3Zn_x 。浸镀时间超过 600s 后(图 3(c-2)),Zn-6%Al-3%Mg 镀层中形成的合金层厚度均匀,结构致密,形成的整个合金层全部为 $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$,形成的合金层稳定性较好,牢固地附着在钢基体上,相对于 Zn-6%Al 镀层中的合金界面层不存在明显被液相侵蚀的现象。根据实验结果,结合 MANDAL 等^[19]和 HEN 等^[20]的理论,可以认为 Zn-6%Al 和 Zn-6%Al-3%Mg 合金镀层界面处合金层的生长为:(1)基体表面的 Fe 快速溶解,以及 Al 在液固界面处聚集;(2) FeAl_3 在基体上成核生长;(3)疏松的 FeAl_3 转变为致密的 Fe_2Al_5 : $\text{FeAl}_3 + 2\text{Al}$ (锌液中) + Fe (基体) $\rightarrow \text{Fe}_2\text{Al}_5$;(4) FeAl_3 继续扩散反应转变为 Fe_2Al_5 ,长成可以观察到的两层结构,靠近基体的一侧为致密的 Fe_2Al_5 ,外侧为疏松的 FeAl_3 ;(5) Fe_2Al_5 继续生长,亚稳的 FeAl_3 消失。研究表明, $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ 具有良好的取向性,其(001)面平行于基体和金属的界面,能很好地阻挡 Fe 向 Zn 液中扩散,并且 Tang 等^[21]指出 $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ 会沿着 $\langle 100 \rangle_{\text{FA}}$ 方向优先生长,正因如此,Zn-6%Al-3%Mg 合金镀层中生成的 $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ 使得 Fe-Al 合金层长时间稳定存在不被破坏,阻碍 Fe-Zn 化合物的生长。通过上述实验对比发现,Zn-6%Al 镀层中的合金界面层为 Fe-Al-Zn 合金层,Al 的加入抑制了 Fe-Zn 相的出现,但合金层不会长期稳定存在,在长时间浸镀后被逐渐溶解破坏,而 Mg 加入 Zn-6%Al 锌池后,不仅使 Fe-Al 合金层出现在镀层中的时间提前,而且使合金界面层的生长更为致密和均匀,并且稳定了合金层的生长,减少了液相对合金层的侵蚀破坏,Fe-Al 相不被溶解进入镀层。

由于 Zn-6%Al 合金层浸镀超过一定时间后被液相侵蚀,合金层厚度不均匀,无法准确测量,故仅对浸镀不同时间的 Zn-6%Al-3%Mg 合金镀层样品的合金层厚度采用 Smileview 软件进行测量所得数据使用

Origin8.0 软件对数据进行处理,绘制出 Zn-6%Al-3%Mg 合金镀层合金层厚度与时间的关系曲线,如图 4 所示。可以看出,化合物层的生长与时间的关系呈典型的抛物线生长规律,即初期生长较快,当浸镀时间达到 60s 时,化合物层的厚度为 $21\mu\text{m}$ 左右,此后一段时间内化合物层的增长速度变缓慢。热浸镀 Zn-6%Al-3%Mg 合金镀层为固液反应,金属间界面层生长动力学方程为 $Y=kt^n$, Y 为合金层厚度, k 为生长速率常数, t 为反应时间, n 为生长速率指数,当 n 为 0.5 时,生长速度主要受扩散速度控制,而且生长层的前沿浓度是固定不变的,呈现抛物线规律生长;当 n 为 1.0 时表示扩散过程中界面反应速率为控制因素,生长层厚度与时间为直线关系。利用 Origin8.0 对合金层厚度与时间关系的曲线关系进行拟合,得到动力学方程: $Y=1.2716t^{0.6035}$,可知 n 值为 0.6035,说明热浸镀 Zn-6%Al-3%Mg 合金界面层反应受扩散机制控制。从图 4 中可以看出,实验数据与拟合数据有一定误差,但基本符合合金层的生长趋势,界面层的生长以幂的函数关系增长。

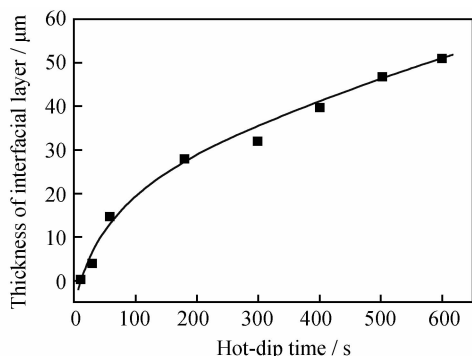


图 4 Zn-6%Al-3%Mg 合金层厚度与时间的关系曲线

Fig 4 The relationship between Zn-6%Al-3%Mg interfacial layer and hot-dip time

2.3 扩散通道对于合金层形成及变化过程的描述

扩散通道表示垂直于扩散方向的平面平均成分点组成的轨迹,一般在三元系中的扩散通道分为真实(real)扩散通道与虚拟(virtual)扩散通道两种^[22]。若扩散通道只穿过单相或沿着连接线(tie-line)穿过两相区,这种扩散通道称为真实扩散通道,在真实扩散通道中,扩散层呈平面层状组织。而当扩散通道切割连接线(tie-line)时,由于三元系中出现第三个组元,增加了一个自由度,中间相的平面层状组织状态就很难被保持,扩散层出现两相混合,形成虚拟扩散通道。

热浸镀过程中钢基与镀液间的界面反应研究与 Fe-Zn-Al 三元系有着十分紧密的联系,对于 Fe-Zn-Al 这个三元体系,在之前已经有过许多专家作过充分的

实验研究,根据他们的实验数据,结合本科研小组所研究的扩散通道理论,所得 450℃ 时 Fe-Al-Zn 三元系等温截面及合金镀层扩散通道示意图如图 5 所示。从上述的实验结果中已知 Zn-6%Al 合金镀层在反应的开始阶段在铁基上形成了层状的 FeAl_3Zn_x 变为 $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ 金属间化合物层。在扩散的初始阶段,由于 Al 的存在,并且 Al 与 Fe 之间比 Zn 更具有亲和力,钢基体进入锌池中时 Al 与 Fe 之间更容易发生反应,界面上首先形成的是 FeAl_3 相,扩散通道很大程度上偏移两扩散组元成分点连线,沿两相区共轭线穿过 ($\text{FeAl}_3 + \text{Liquid}$) 两相区进入 FeAl_3 单相区,最后进入 $\alpha\text{-Fe}$ 的单相区,如图 5 中的 Path 1 所示,镀层中化合物保持层状结构。

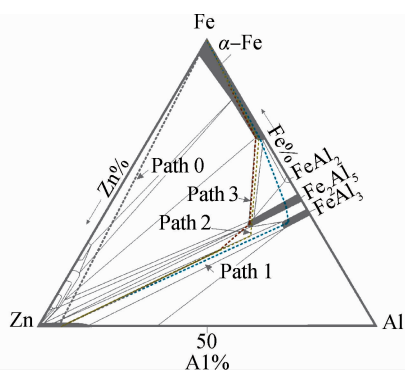


图 5 合金层扩散通道示意图

Fig. 5 Diffusion paths in diffusion layers of alloy coating

随着扩散时间的延长,扩散通道发生一定量的偏移,如图 5 中 Path 2 所示。扩散通道由锌池合金成分点出发,切割 ($\text{FeAl}_3 + \text{Liquid}$) 两相区的共轭线,跨过 ($\text{FeAl}_3 + \text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{Liquid}$) 三相区,然后经由 Fe_2Al_5 单相区进入 $\alpha\text{-Fe}$ 单相区,在通过 ($\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \alpha\text{-Fe}$) 两相区时未切割其共轭线。由于扩散通道切割了 ($\text{FeAl}_3 + \text{Liquid}$) 两相区共轭线进入 ($\text{FeAl}_3 + \text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{Liquid}$) 三相区,镀层中出现液相与化合物两相共存区,所以在合金层中 $\text{FeAl}_3/\text{Fe}_2\text{Al}_5$ 界面上出现了液相使合金层变得不致密。

随着时间的进一步延长,扩散通道不仅切割了 ($\text{FeAl}_3 + \text{Liquid}$) 两相共轭线,也跨过三相区 ($\text{FeAl}_3 + \text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{Liquid}$) 切割了 ($\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{Liquid}$) 两相区的共轭线,导致 Fe_2Al_5 相中也有少量液相进入的迹象,如图 5 Path 3 所示。而扩散通道随时间的最终变化趋势是向锌池合金成分点与铁基成分点连线移动,如图 5 中的 Path 0 所示扩散通道,扩散通道切割了几乎所有含有液相的两相区的共轭线,导致了扩散层不能长期稳定的保持致密层状结构,并且在扩散层中,形成了一

个液相通道,使得合金锌液能直接进入合金层中破坏合金层的致密结构。

而 Mg 加入锌池后,能使镀层(扩散层)的这种致密的层状状态维持更长时间,未出现大量液相进入合金层而破坏其稳定性的现象。主要是因为 Mg 加入后,能阻碍扩散通道向两合金成分点连线靠近的这种趋势,减缓了液相通道的形成,从而使合金层更长时间稳定致密而不破碎。

3 结论

(1) 在 Zn-6%Al 和 Zn-6%Al-3%Mg 合金镀层中,短时间内形成的合金层由于厚度太薄很难被观察到,浸镀超过一定时间后,Fe-Al-Zn 合金层会出现在镀层中,厚度随着浸镀时间的延长而增加,Zn-6%Al-3%Mg 镀层合金界面层行核生长的时间明显早于 Zn-6%Al 合金镀层。

(2) Zn-6%Al 和 Zn-6%Al-3%Mg 镀层合金界面层中主要由 FeAl_3Zn_x 和 $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ 两相组成。Zn-6%Al-3%Mg 镀层合金层的厚度与时间呈典型的抛物线生长规律,合金层生长经过一定孕育期后出现,初期生长较快,此后合金层厚度的增长速度变缓,合金层生长受扩散机制控制,合金界面层厚度的增长以幂函数关系增长。

(3) 合金镀层形成初期,扩散通道穿过合金成分液相与 Fe-Al 化合物构成的两相区,进入 Fe-Al 化合物的单相区,使得一定时间内铁基上形成连续层状致密的 Fe-Al 合金层。但这种状态具有一定的稳定期,随着浸镀时间的延长,扩散通道具有逐渐向两扩散组元成分点连线移动的趋势。而 Mg 的加入阻碍了这种趋势,减少了锌液进入合金层,稳定了合金层。

参考文献

- [1] 李智,苏旭平,贺跃辉,等. Zn/Fe 及 Zn/Fe-Si 固态扩散偶中金属间化合物的生长[J]. 中国有色金属学报,2008,18(9):1639-1644.
LI Z, SU X P, HE Y H, et al. Growth of intermetallic compounds in solid Zn/Fe and Zn/Fe-Si diffusion couples[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2008, 18(9): 1639-1644.
- [2] 魏世丞,朱晓飞,魏绪钧. 添加铝和钛对热镀锌层的影响[J]. 有色金属,2003,55(3): 23-45.
WEI S C, ZHU X F, WEI X J. Effect of Al and Ti addition on hot-dipped zinc-coating[J]. Nonferrous Metals, 2003, 55(3): 23-45.
- [3] 杨栋,陈建设,韩庆,等. 钢丝热镀 Zn-Al-Mg 合金层及其电化学腐蚀行为[J]. 材料保护,2008,41(11): 1-4.
YANG D, CHEN J S, HAN Q, et al. Preparation of hot-dip Zn-Al-Mg alloy coating on steel wire and its electrochemical corrosion

- behavior[J]. *Materials Protection*, 2008, 41(11): 1—4.
- [4] 魏云鹤, 主沉浮, 于萍, 等. 暂态线性极化技术研究 Galfan 与 Galvalume 的耐蚀性能 [J]. *材料工程*, 2003, (7): 17—19.
WEI Y H, ZHU C F, YU P, et al. Study on the corrosion-resistance of Zinc, Galfan and Galvalume coating with transient linear galvanostatic polarization method[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2003, (7): 17—19.
- [5] SCHÜRZ S, LUCKENEDER G H, FLEISCHANDERL M. Chemistry of corrosion products on Zn-Al-Mg alloy coated steel [J]. *Corrosion Science*, 2010, 52: 3271—3279.
- [6] KOMATSU A, TSUJIMURA T, WATANABE K, et al. Hot-dip Zn-Al-Mg coated steel sheet excellent in corrosion resistance and surface appearance and process for the production thereof[P]. USA Patent: US6235410B1, 1999.
- [7] MORIMOTO Y, HONDA K, NISHIMURA K, et al. Excellent corrosion-resistant Zn-Al-Mg-Si alloy hot-dip galvanized steel sheet Super Dyma[J]. *Nippon Steel Tech*, 2006, 87: 24—26.
- [8] TANO K, HIGUCHI S. Development and properties of zinc-aluminum alloy coated steel sheet with high corrosion resistance(Super Zinc)[J]. *Nippon Steel Tech*, 1985, 25: 29—37.
- [9] SHINDO H, NISHIMURA K, OKADO T, et al. Developments and properties of Zn-Mg galvanized steel sheet “Dymazine” having excellent corrosion resistance[J]. *Nippon Steel Tech*, 1999, 79: 63—67.
- [10] 孔纲, 刘仁彬, 车淳山, 等. 锌浴温度对 0.49%Si 活性钢热浸镀锌层组织的影响[J]. *材料工程*, 2010, (1): 81—86.
KONG G, LIU R B, CHE C S, et al. Effects of zinc bath temperature on microstructure of hot dip galvanized 0.49%Si reactive steel[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2010, (1): 81—86.
- [11] DUTTA M, HALDER A K, SINGH S B Morphology and properties of hot dip Zn-Mg and Zn-Mg-Al alloy coatings on steel sheet[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205(7): 2578—2584.
- [12] SUGIMARU S, TANKA S. Zinc alloy coated steel wire with high corrosion resistance[J]. *Nippon Steel Technical Report*, 2007, 96(7): 34—38.
- [13] BRUYCKER E D. Zn-Al-Mg alloy coatings: thermodynamic analysis and microstructure-related properties[D]. Belgium: Gent University, 2005.
- [14] SCHUERZ S, FLEISCHANDERL M, LUCKENEDER G H. Corrosion behavior of Zn-Al-Mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51: 2355—2363.
- [15] MORIMOTOE Y, MCDEVITT, MESHLL M. Characterization of the Fe-Al inhibition layer formed in the initial stages of Hot dipped galvannealing[J]. *ISIJ International*, 1997, 37(9): 906—913.
- [16] 庞建超, 马瑞娜, 温鸣, 等. 钢丝单镀 Galfan 合金耐蚀性能研究 [J]. *河北工业大学学报*, 2006, 35(1): 78—80.
PANG J C, MA R N, WEN M, et al. Study on the anticorrosion of Galfan alloy coating with one-step hot-dipping on steel wire [J]. *Journal of Hebei University of Technology*, 2006, 35(1): 78—80.
- [17] 宋人英, 王兴杰, 唐宝骥, 等. RE 对锌基合金镀层耐腐蚀性能的影响[J]. *中国稀土学报*, 1991, (4): 315—318.
- [18] TIM E, PAPADIMITRIOU G. Cracking mechanisms in high temperature hot-dip galvanized coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 145(12): 176—178.
- [19] MANDAL G K, BALASUBRAMANIAM R, MEHROTRA S P. Theoretical investigation of the interfacial reaction during hot-dip galvanizing of steel[J]. *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International*, 2009, 40A: 637—645.
- [20] HEN L, FOURMENTIN R, MCDERMID J R. Morphology and kinetics of interfacial layer formation during continuous hot-dip galvanizing and galvannealing[J]. *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International*, 2008, 39A: 2128—2142.
- [21] TANG N-Y, ADAMS G R. The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel[C]//Warrendale PA: TMS, 1994. 41—45.
- [22] 苏旭平, 李智, 尹付成, 等. 热浸镀中硅反应性研究[J]. *金属学报*, 2008, 44(6): 718—722.
SU X P, LI Z, YIN F C, et al. A study of the silicon reactivity in galvanizing[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, 44(6): 718—722.
- 基金项目:**国家自然科学基金(51271041, 50971110, 51201023);
收稿日期:2012-04-03; **修订日期:**2012-06-26
作者简介:童晨(1986—), 男, 硕士研究生, 主要从事材料热力学及材料表面改性研究, E-mail: myfc623@gmail.com
通讯作者:苏旭平(1961—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事材料热力学及材料表面改性研究, 联系地址: 江苏省常州市常州大学材料科学与工程学院(213164), E-mail: sxping@cczu.edu.cn
- *****
- (上接第 53 页)
- [13] UNAL A. Production of rapidly solidified aluminum alloy powders by gas atomization and their applications [J]. *Powder Metallurgy*, 1990, 33(1): 53—54.
- [14] UNAL A. Gas atomization of fine zinc powders[J]. *The International Journal of Powder Metallurgy*, 1990, 26(1): 11—21.
- [15] 唐英, 杨杰. 激光熔覆镍基粉末涂层的研究[J]. *热加工工艺*, 2004, 33(2): 16—22.
TANG Ying, YANG Jie. Study on laser cladding Ni-based alloy power of coating[J]. *Hot Working Technology*, 2004, 33(2): 16—22.
- 基金项目:**国家国际科技合作项目(2011DFR1030); 浙江省公益技术应用研究国际科技合作项目(2011C24006)
收稿日期:2012-05-02; **修订日期:**2012-09-25
作者简介:郭士锐(1986—), 男, 博士研究生, 主要从事激光加工技术研究, E-mail: j10312@163.com
通讯作者:姚建华(1965—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事激光加工技术研究, 联系地址: 浙江省杭州市潮王路 18 号浙江工业大学激光加工技术工程研究中心(310014), E-mail: laser@zjut.edu.cn