2015年5月 May 2015

文章编号: 1004-0609(2015)-05-1250-06

Al 和 Si 对热浸 Zn-Al-Mg 合金镀层 组织和耐腐蚀性的影响



贺志荣,刘继拓,解亚丹,周 超,刘 琳,戚云昊

(陕西理工学院 材料科学与工程学院, 汉中 723001)

摘 要:采用X射线衍射仪、扫描电子显微镜、能谱仪、透射电子显微镜、全浸腐蚀及中性盐雾腐蚀试验等方法, 对比研究Zn-0.5Al-1.5Mg、Zn-2Al-1.5Mg和Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si(质量分数,%)合金镀层的组织与性能,探讨Al 和Si对热浸Zn-Al-Mg合金镀层组织和耐腐蚀性能的影响。结果表明:三合金镀层的组成相是Zn相、Al相和 MgZn₂相;Zn-0.5Al-1.5Mg合金镀层由块状富Zn相和晶界Zn+MgZn₂二元共晶组织组成,Zn-2Al-1.5Mg合金镀 层由块状富Zn相和晶界Zn+Al+MgZn₂三元共晶组织组成,Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si合金镀层由块状富Zn相、晶界 Zn+Al+MgZn₂三元共晶组织和针状相Mg₂Si组成;Al、Mg和Si主要分布在晶界,Al和Si有细化镀层晶粒作用, 添加Si能提高Zn-Al-Mg合金镀层的耐腐蚀性能。

Effect of Al and Si on microstructure and corrosion resistance of hot dipping Zn-Al-Mg alloy coatings

HE Zhi-rong, LIU Ji-tuo, XIE Ya-dan, ZHOU Chao, LIU Lin, QI Yun-hao

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China)

Abstract: The microstructure and properties of Zn-0.5Al-1.5Mg, Zn-2Al-1.5Mg and Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si (mass fraction, %) alloy coatings were comparatively studied, and the effects of Al and Si on the microstructure and the corrosion resistance of hot dipping Zn-Al-Mg alloy coatings were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscope, energy dispersive spectrometer, transmission electron microscope, full immersion corrosion and neutral salt spray test. The results show that the composition phases of three alloy coatings are Zn, Al and MgZn₂ phases. Zn-0.5Al-1.5Mg alloy coating is composed of bulk Zn-rich phase and Zn+MgZn₂ eutectic structure at the grain boundary, Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si alloy coating is composed of bulk Zn-rich phase, Zn+Al+MgZn₂ eutectic structure at the grain boundary, Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si alloy coating is composed of bulk Zn-rich phase, Zn+Al+MgZn₂ eutectic structure at the grain boundary, and acicular Mg₂Si. The Al, Mg and Si distribute mainly at the grain boundary. The Al and Si possess the functions of refining the grain size. The corrosion resistance can be enhanced by the addition of Si in Zn-Al-Mg alloy coating.

Key words: Zn-Al-Mg alloy; Zn-Al-Mg-Si alloy; hot-dipping; coating microstructure; corrosion resistance

热浸镀锌技术能有效防止钢铁材料在大气中的腐蚀。自20世纪80年代以来,热浸镀锌合金及其浸镀技术得到了迅速发展,比利时冶金研究中心开发出了具有良好耐大气腐蚀性的 Zn-5Al-0.05RE(高尔凡镀

层)合金镀层;随后的研究发现,在镀液中同时添加 Al和Mg可显著提高镀层耐腐蚀性,又相继开发出了 Zn-5Al-0.1Mg(深镀锌 5%铝镀层)、Zn-0.2Al-0.5Mg (0.5%镁-锌镀层)、Zn-6Al-3Mg(6%铝-镁镀层)和

收稿日期: 2014-06-26; 修订日期: 2015-02-14

基金项目: 陕西省科技统筹创新工程计划(2011KTDZ01-03-06); 陕西省大学生创新创业训练计划(1626); 陕西理工学院研究生创新基金资助项目 (SLGYCX1432); 陕西理工学院研究生教改项目资助(SLGYJG1404)

通信作者: 贺志荣, 教授, 博士; 电话: 0916-2641895; E-mail: hezhirong01@163.com

Zn-11Al-3Mg-0.2Si(镀铝锌镁硅镀层)等合金镀层^[1-3]。 热浸镀锌技术的发展趋势是热浸镀合金多元化,新型 Zn-Al-Mg系合金镀层已成为研究热点之一^[4]。

目前, 对新型 Zn-Al-Mg 系合金镀层研究已取得 了重要进展。DUTTA 等^[5]研究发现, Zn-2.5Mg 合金 镀层中含有 MgZn₂相; Zn-0.5Mg-0.25Al 合金镀层中 含有二元和三元共晶混合物,其耐腐蚀性能好于 Zn-Mg 合金镀层。DEBRUYCKER 等^[6]研究发现, Zn-6Mg-3Al 合金镀层含有 Al 相、MgZn₂相 Zn+Al+MgZn₂ 三元共晶组织。同时发现,在 Zn-5Al 镀液中添加少量 Mg 后, 镀层 Zn+Al 二元共晶组织粗 化, Mg 含量超过 0.2%后, 镀层生成 Zn+Al+MgZn₂ 三元共晶组织。YU 等^[7]在研究 Zn-11Al-3Mg-0.2Si 合 金镀层时发现, 该镀层主要含 Zn 相、Al 相和 Mg₂Zn 相,镀层表面存在雪花状枝晶、双六角组织以及层状 和粒状共晶组织,其中雪花状枝晶为镀层主体结构; 镀层形成过程为枝晶形核、长大→在枝晶附近形成 MgZn2六方晶核→密排六方结构晶粒依靠MgZn2六方 晶核长大→三元共晶组织凝固→枝晶分解为粒状共晶 组织。SCHUERZ 等^[8-9]研究发现,在 Zn-2Al-2Mg 合 金镀层中存在 Zn+MgZn2 二元共晶组织和 Zn+Al+MgZn₂三元共晶组织;若将该镀层进行短暂腐 蚀, 镀层表面会生成一层稳定且附着性较好的富 Al 层, 该富 Al 层由 Zn₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆·4H₂O 组成。 LEBOZEC 等^[10]将 Zn-2Al-2Mg 合金镀层置于 CO2 环 境下的腐蚀结果表明,合金镀层腐蚀速率受环境影响 明显,腐蚀产物主要由 ZnO、Zn_{0 61}Al_{0 39}(OH)₂(CO₃)_{0 195}· H₂O和 Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O 组成。 锌液中添加 Al 后, 镀 层会生成 Fe-Al 化合物层^[11];添加 Mg 后,镀层会出 现 MgZn₂相^[7]; 通过控制 Al、Mg、Si 添加量可改善 镀层组织和耐蚀性^[12]。本文作者拟采用 X 射线衍射 仪、扫描电子显微镜、能谱仪、透射电子显微镜和腐 蚀试验等方法,通过对比研究 Zn-0.5Al-1.5Mg、 Zn-2Al-1.5Mg 和 Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si(质量分数,%) 合金镀层相组成、表面和截面组织及耐腐蚀性能,探 讨Al和Si对热浸Zn-Al-Mg合金镀层组织和耐腐蚀性 能的影响规律及机理,为研发耐蚀性能优异的新型 Zn-Al-Mg 和 Zn-Al-Mg-Si 合金镀层提供理论依据。

1 实验

1.1 试样制备

待镀材料为 Q235 钢板,将其切割、打磨、加工 成尺寸为 30 mm×30 mm×3 mm 的试样。为方便浸 镀,在试样侧面钻孔并挂铁丝。试样镀前处理工艺如 下: 1) 碱洗脱脂: 150 g/L NaOH, 温度为 80 ℃,时间 1 min; 2) 水洗; 3) 酸洗除锈: 15%HCl 加微量缓蚀剂,室温,时间 1 min; 4) 水洗; 5) 电解活化助镀:电流大小为 0.25~0.3 A,室温助镀 2 min; 6) 烘干:温度为 120 ℃,时间: 8~10 min。镀液成分为Zn-0.5Al-1.5Mg、Zn-2Al-1.5Mg和 Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si。先将锌锭放入石墨坩埚中加热熔化,再倒入覆盖剂,然后将镁锭、铝锭压入坩埚底进行熔化并搅拌均匀。浸镀工艺参数:温度 460~480 ℃、时间 1 min、冷却方式为空冷 15 s 后水冷。锌液温度用探针式热电偶测量。

1.2 镀层组织和耐腐蚀性能分析

将镀层截面打磨、抛光,用 2%硝酸酒精腐蚀, 用丙酮超声波清洗,用 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪、 TESCAN Vega XMU 型扫描电镜(SEM)、Oxford 7718 型能谱仪(EDS)和 JEM-2100HR 高分辨率透射电子显 微镜(TEM)观察分析镀层物相及表面、截面组织,用 中性盐雾试验和全浸试验评价镀层耐腐蚀性。中性盐 雾试验:将试样放入 FQY015 型气流式中性盐雾试验 箱中,在35℃下用 5%NaCl(体积分数)溶液周期性喷 雾 192h。全浸腐蚀试验:将试样挂在盛有 5%Na₂SO₄(体 积分数)溶液烧杯中,在35℃恒温箱中保温 112 h。腐 蚀试样再经过蒸馏水冲洗→饱和醋酸铵溶液擦洗→酒 精清洗→吹干等程序后备用。

2 结果与讨论

2.1 镀层相组成

Zn-0.5Al-1.5Mg、Zn-2Al-1.5Mg和Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si(质量分数,%)合金镀层的相组成如图 1 所示。 由图 1 可知,3 种合金镀层主要由Zn相(密排六方 hcp 结构)、Al相(面心立方 fcc 结构)和MgZn₂相组成,与 文献[5-9]的结果相同。在Zn-Al-Mg合金镀层中随Al 含量增加,或在Zn-Al-Mg合金镀液中添加Si后, MgZn₂相的衍射峰逐渐减小,亦即MgZn₂相数量减少, 这可能与该合金中增加Al、Si含量后Zn相的相对量 减少有关。

2.2 镀层表面组织

观察表明,本实验中制备的 Zn-0.5Al-1.5Mg、 Zn-2Al-1.5Mg 和 Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si 合金镀层表面均 平整、无漏镀,镀层表面因 Mg 与空气发生反应形成 氧化膜而有所发灰。图 2 所示为上述 3 种合金镀层表



图1 合金镀层的相组成

Fig. 1 Phase compositions of Zn-0.5Al-1.5Mg, Zn-2Al-1.5Mg and Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si alloy coatings

面扫描电镜(BSE)照片和 EDS 分析结果,由图 2 可以 看出以下几点。

1)3种合金镀层中块状相为富 Zn 相; 镀层晶界处 Al、Mg 和 Si 的含量高于块状相内部, 这表明镀层中 Zn 未与 Al、Mg、Si 形成均匀固溶体。

2) Zn-Al-Mg 合金镀层中,随 Al 含量增加,以及 在该合金镀层中添加 Si 后,镀层晶粒细小、均匀化, 其原因为分布在晶界处的 Al 对晶界迁移有阻碍作用, 使镀层晶粒细化;同时,由于 Mg、Al 和 Si 熔点较高,冷却时先行凝固,对后凝固的 Zn 相产生了分隔作用,因此,亦使镀层晶粒细化。

3) Zn-0.5Al-1.5Mg 合金镀层(见图 2(a))由块状相 和晶界处 Zn+MgZn₂二元共晶组织组成,其中,共晶 组织系富 Mg 液相冷却至共晶温度时形成。

4) Zn-2Al-1.5Mg 合金镀层(见图 2(b))由块状相和 晶界处 Zn+Al+MgZn₂三元共晶组织组成,其中,三元 共晶组织系 Al 与 Zn+MgZn₂二元共晶组织反应而得。

5) Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si 合金镀层(见图 2(c))由块状 相、晶界处 Zn+Al+MgZn₂ 三元共晶组织和针状相组 成。透射电子显微组织及电子衍射分析结果表明,针 状相为直径约 0.1 μm 的 Mg₂Si(见图 3),与文献[13]在 Zn-10Al-3Mg-0.2Si 合金镀层中给出的结果一致。

2.3 镀层截面组织

图 4 所示为 Zn-0.5Al-1.5Mg、Zn-2Al-1.5Mg 和 Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si 合金镀层截面的 BSE 像及能谱线 扫描结果。由图 4 可知, 3 种合金镀层厚度约 20 µm, 以 Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si 合金镀层的晶粒最细,组织最 致密。由能谱线扫描结果知,块状 Zn 相中 Al、Mg 和 Si 含量较低,晶界处 Al、Mg 和 Si 含量较高;钢 基表面均出现 Al 含量的波动,说明钢基表面存在 Fe-Al 化合物相层。文献[14]中指出,Al 含量较低时,



图 2 Zn-0.5Al-1.5Mg、Zn-2Al-1.5Mg和 Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si 合金镀层表面扫描电镜 BSE 像及 EDS 分析结果 Fig. 2 BSE images and EDS analysis of Zn-0.5Al-1.5Mg (a), Zn-2Al-1.5Mg (b) and Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si (c) alloy coatings



- 图 3 Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si 合金镀层中针状相的透射电镜照片及其衍射花样
- Fig. 3 TEM photograph (a) and electron diffraction pattern (b) of acicular phase in Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si alloy coating



图 4 Zn-0.5Al-1.5Mg、Zn-2Al-1.5Mg和 Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si 合金镀层截面组织及各元素线扫描结果 Fig. 4 Microstructures and element line scanning results of Zn-0.5Al-1.5Mg (a), Zn-2Al-1.5Mg (b) and Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si (c) alloy coatings

Fe-Al 化合物层随浸镀时间延长而消失。由图 4(c)知, 钢基表面除 Al 含量波动外, Si 含量也出现了波动, 说明在浸镀过程中 Si 元素在钢基表面聚集,使表面 Si 含量升高。HONDA 等^[13]研究表明,浸镀过程中, 钢基体中 Fe 元素在四元 Fe-Al-Zn-Si 合金中比在三元 Fe-Al-Zn 合金中的扩散更困难,Fe-Al 化合物相层较 为致密,不影响镀层附着力。比较图 4(b)和(c)中能谱 线扫描结果可知,Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si 镀层表面 Fe 元 素含量明显低于 Zn-2Al-1.5Mg 镀层,故在锌液中添加 Si 元素对钢基中 Fe 元素扩散有阻碍作用^[15]。

2.4 镀层耐腐蚀性能

图 5 所示为在中性盐雾和全浸腐蚀试验条件下 Zn-0.5Al-1.5Mg, Zn-2Al-1.5Mg和 Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si 合金镀层的耐腐蚀性能。由图 5 可以看出, 3 种合金 镀层中, Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si 的耐蚀性最好,亦即添 加 Si 元素能提高 Zn-Al-Mg 合金镀层的耐腐蚀性能。



图 5 Zn-0.5Al-1.5Mg、Zn-2Al-1.5Mg和 Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si 合金镀层在中性盐雾和全浸腐蚀试验条件下的腐蚀速率 Fig. 5 Corrosion rates of Zn-0.5Al-1.5Mg, Zn-2Al-1.5Mg and Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si alloy coatings in neutral salt spray (a) and full immersion (b) corrosion tests

其原因主要是由于在Zn-Al-Mg合金镀液中添加Si后, 镀层组织均匀,晶粒细化,腐蚀反应受到抑制; MORIMOTO 等^[3]对不同合金镀层的电化学试验结果 表明,添加Si元素可使镀层自腐蚀电流降低,耐腐蚀 性能提高;Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si 合金镀层存在 Mg₂Si 相,其电位比 MgZn₂相和 Al 相的低^[16],发生腐蚀反 应时,Mg₂Si 相作为阳极先发生溶解腐蚀,其中的高 活性 Mg 元素会优先溶解,而不活泼的 Si 元素发生富 集,促使 Mg₂Si 相的电位正移并转换为阴极^[17],从而 使腐蚀电流降低、耐蚀性能提高。

Zn-0.5Al-1.5Mg和Zn-2Al-1.5Mg合金镀层的腐蚀 速率也比较低。其原因主要是以下几点:1) 锌液中添 加 Mg 元素后会促进镀层表面形成氧化镁薄膜,从而 抑制其形成氧化锌薄膜;氧化锌薄膜对镀层无保护作 用,氧化镁薄膜则能有效限制阴极反应;2) 添加 Mg 后,会在合金镀层形成均匀致密的共晶组织;3) Zn-Al-Mg 合金镀层形成的腐蚀产物会填充在腐蚀裂 缝,且腐蚀产物覆盖在镀层表面会形成致密的保护层。

3 结论

热浸 Zn-0.5Al-1.5Mg、Zn-2Al-1.5Mg和
 Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si合金镀层的组成相是Zn相、Al相和 MgZn₂相,随Al、Si含量增加,MgZn₂相数量减少。

2) Zn-0.5Al-1.5Mg 合金镀层由块状富 Zn 相和晶 界 Zn+MgZn₂二元共晶组织组成; Zn-2Al-1.5Mg 合金 镀层由块状富 Zn 相和晶界 Zn+Al+MgZn₂三元共晶组 织组成; Zn-2Al-1.5Mg-0.3Si 合金镀层由块状富 Zn 相、 晶界 Zn+Al+MgZn₂三元共晶组织和针状相 Mg₂Si 组 成。

3) Al、Mg 和 Si 主要分布在晶界, Al 和 Si 有细 化镀层晶粒作用, 钢基表面 Al 和 Si 含量较高。

4) 添加 Si 元素能提高 Zn-Al-Mg 合金镀层的耐腐 蚀性能。

REFERENCES

- SHINDO H, NISHIMURA K, OKADA T, NISHIMURA N, ASAI K. Developments and properties of Zn-Mg galvanized steel sheet "DYMAZINC" having excellent corrosion resistance[J]. Nippon Steel Technical Report, 1999, 79(2): 62–67.
- [2] NISHIMURA K, KATO K, SHINDO H. Highly corrosion-resistant Zn-Mg alloy galvanized steel sheet for

building construction materials[J]. Nippon Steel Technical Report, 2000, 81(2): 85–88.

- [3] MORIMOTO Y, HONDA K, NISHIMURA KAZUMI, TANAKA S, TAKAHASHI A, SHINDO H, KUROSAKI M. Excellent corrosion-resistant Zn-Al-Mg-Si alloy hot-dip galvanized steel sheet "Super Dyma"[J]. Nippon Steel Technical Report, 2003, 87(1): 24–26.
- [4] 刘继拓,贺志荣,何 应,解 凯. 热浸 Zn-Al-X 合金镀层及 工艺研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(3): 106-109.
 LIU Ji-tuo, HE Zhi-rong, HE Ying, XIE Kai. Research progress of hot-dip Zn-Al-X alloy coatings and processes[J]. Materials Review, 2013, 27(3): 106-109.
- [5] DUTTA M, HALDER A, SINGH S B. Morphology and properties of hot dip Zn-Mg and Zn-Mg-Al alloy coatings on steel sheet[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205(7): 2578-2584.
- [6] DEBRUYCKER E, ZERMOUT Z, DECOOMAN B. Zn-Al-Mg Coatings: Thermodynamic analysis and microstructure related properties[J]. Materials Science Forum, 2007, 539/543: 1276–1281.
- [7] YU Kang-cai, LI Jun, LIU Xin, LI Jian-guo, XUE Xiao-huai. Microstructure of hot-dip galanized Zn-Al-Mg alloy coating[J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University, 2012, 17(6): 663–667.
- [8] SCHUERZ S, FLEISCHANDERL M, LUCKENEDER G H, PREIS K, HAUNSHCHMIED T, MORI G, KNEISSL A C. Corrosion behaviour of Zn-Al-Mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment[J]. Corrosion Science, 2009, 51(10): 2355–2363.
- [9] SCHUERZ S, LUCKENEDER G H, FLEISCHANDERL M, MACK P, GSALLER H, KNEISSL A C, MORI G. Chemistry of corrosion products on Zn-Al-Mg alloy coated steel sheet[J]. Corrosion Science, 2010, 52(10): 3271–3279.
- [10] LEBOZEC N, THIERRY D, ROHWERDER M, PERSSON D, LUCKENEDER G, LUXEM L. Effect of carbon dioxide on the atmospheric corrosion of Zn-Mg-Al coated steel[J]. Corrosion Science, 2013, 74: 379–386.

- [11] 彭浩平,苏旭平,王建华,李 智,刘 亚. 热浸镀锌铝的界面反应机理[J]. 中国有色金属学报,2012,22(11):3168-3175.
 PENG Hao-ping, SU Xu-ping, WANG Jian-hua, LI Zhi, LIU Ya.
 Interface reaction mechanism for galvanizing in Zn-Al baths[J].
 The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(11): 3168-3175.
- [12] 贺志荣,何 应,刘继拓,解 凯. Al和RE对Zn-Al合金镀 层组织和耐蚀性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(8): 2020-2025.
 HE Zhi-rong, HE Ying, LIU Ji-tuo, XIE Kai. Effects of Al and RE on structure and corrosion resistance of Zn-Al alloy coatings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014,
- [13] HONDA K, USHIODA K, YAADA WATARU. Influence of Si addition to the coating bath on the growth of the Al-Fe alloy layer in hot-dip Zn-Al-Mg alloy-coated steel sheets[J]. ISIJ International, 2011, 51(11): 1895–1902.

24(8): 2020-2025.

- [14] INAGAKI J. Studies on Zn-Fe alloying reactions in hot-dip galvanizing and galvannealing process[J]. Surface Technology, 2000, 51(6): 574–579.
- [15] YIN Fu-cheng, ZHAO Man-xiu, LIU Yong-xiong, HAN Wei, LI Zhi. Effect of Si on growth kinetics of intermetallic compounds during reaction between solid iron and molten aluminum[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(2): 556–561.
- [16] LI J F, ZHENG Z Q, LI S C, CHEN W J, REN W D, ZHAO X S. Simulation study on function mechanism of some precipitates in localized corrosion of Al alloys[J]. Corrosion Science, 2007, 49: 2436–2449.
- [17] ZENG Feng-li, WEI Zhong-ling, LI Jin-feng, LI Chao-xing, TAN Xing, ZHANG Zhao, ZHENG Zi-qiao. Corrosion mechanism associated with Mg₂Si and Si particles in Al-Mg-Si alloys[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(12): 2559–2567.

(编辑 李艳红)