

文章编号:2095-0411(2017)02-0001-06

## 连续热浸镀 Zn-Al 合金镀层表面龟纹研究

苏旭平,刘兆彬,刘 亚,吴长军

(常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164;江苏省材料表面科学与技术重点实验室(常州大学),江苏 常州 213164;江苏省光伏科学与工程协同创新中心(常州大学),江苏 常州 213164)

**摘要:**连续热浸镀锌常在锌浴中添加 Al 元素,以获得所需的镀层,满足工业应用。当 Al 含量在一定量的范围内,镀层表面出现“龟纹”(网格状)现象,影响镀层表面质量。在锌锅 Al 的质量分数(名义成分)为 2.2%、2.4%、3.3%、4.2%、4.8% 和 5.2% 时,连续热浸镀层均出现了龟纹。通过光学显微镜、扫描电镜能谱仪对出现龟纹的 Zn-Al 合金镀层表面形貌、成分和截面微观组织进行了分析。结果表明:树枝晶  $\eta$ -Zn 相的形核和长大是形成宏观上龟纹结构的主要因素;Al 含量的变化直接影响龟纹的大小,Al 含量越低,龟纹越明显,Zn-2.2%Al 镀层的龟纹最明显;龟纹区显微组织呈现明显地凹凸不平,其中 Zn-4.8%Al 龟纹区域相对比较平坦,龟纹最不明显。

**关键词:**连续热浸镀锌;龟纹; $\eta$ -Zn 相;Zn-Al 合金;Fe-Al 化合物

**中图分类号:** TG 174.44

**文献标志码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.2095-0411.2017.02.001

## Research on the Surface Moire of Coating in Continuous Hot-Dip Zn-Al Alloy

SU Xuping, LIU Zhaobin, LIU Ya, WU Changjun

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; Jiangsu Key Laboratory of Materials Surface Science and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China; Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Element Al is generally added in zinc bath of continuous galvanizing to get needed coating for industrial application. While the content of Al is in a certain range, “moire” (square pattern) will form on the surface of coating and affect the quality of the coating surface. When mass fraction of Al in continuous hot-dip galvanizing baths are (nominal composition) 2.2%, 2.4%, 3.3%, 4.2%, 4.8% and 5.2% respectively, surface moire was appeared in the surface coating. Surface morphology, composition, macrostructure and microstructure of section of Zn-Al alloy were analyzed by Light Microscope and Scanning Electron Microscope with Energy Disperse Spectroscopy. The results indicate that; the nucleation and growth of dendritic  $\eta$ -Zn phase are main factors of forming moire on the macro level; Variation of Al content directly influences length of moire, the lower of the content of Al, the more obvious of the moire, and the most obvious moire of coating is Zn-2.2%Al coating; The microstructure of the moire is uneven, the least obvious moire is Zn-4.8%Al which is relatively smoother than others.

**收稿日期:** 2016-11-28。

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51271040, 51271041)。

**作者简介:** 苏旭平(1961—),男,湖南湘潭人,博士,教授,主要从事材料设计、材料表面技术研究。

**Key words:** continuous hot-dip galvanizing; moire;  $\eta$ -Zn phase; Zn-Al alloy; Fe-Al compound

连续热浸镀锌是钢铁防腐蚀最有效的方法之一,已经被广泛应用于交通、建筑、电力、通讯等领域<sup>[1-2]</sup>。自 1836 年热浸锌被用于工业生产已有 180 年的历史。同时,由于批量镀锌投资少、工艺简单,能够浸镀各种构型、尺寸以及厚度的钢结构件,如输电铁塔、路灯杆、高速公路护栏、微波塔等<sup>[3-5]</sup>,也成为钢铁制件一种最为广泛和经济的防腐蚀方式。

Zn-Al 合金镀层由于具备纯 Zn 镀层的耐腐蚀性能和热浸镀 Al 层的抗氧化能力<sup>[6]</sup>,一直受到国内外的广泛关注。目前以 Galvalume、Galfan 和 Super-Zinc 镀层的应用最广,特别是 Galvalume(GL)<sup>[7-11]</sup>,以优良的耐大气和海洋腐蚀能力而备受关注,与之相关的 Fe-Zn-Al 相图被多次测量和研究<sup>[12-16]</sup>。国内许多企业开发 Al 的质量分数为 2%~23%的镀层,这些镀层工业控制简单,没有底渣形成,但会出现表面龟纹等缺陷。因此,对 Zn-Al 合金镀层表面出现龟纹进行研究具有重要的理论和应用价值。在连续热浸镀锌表面常见的质量缺陷有漏镀、条状羽毛状花纹、镀层过厚、灰暗、泪痕条纹、龟纹、晶状突起纹、“白锈”等。造成这些表面缺陷的影响因素较多,其表面质量也较难控制。国内学者<sup>[17-25]</sup>对热浸锌表面的缺陷展开了相关的研究。陈冬<sup>[26]</sup>对镀层表面龟纹凹陷纹转变为龟纹凸起纹进行了研究,研究表明,在连续热镀锌时,合金层  $\zeta$  相的生长速度比  $\delta$ 1 相快,在一定时间后, $\delta$ 1 相生长速度加快,因此在凹处开始形成较厚的  $\zeta$  相,由于  $\delta$ 1 相的快速增长而使  $\zeta$  相破裂并被挤出凹处开始形成较厚的  $\zeta$  相,形成凸起物,此时钢基体龟纹凹陷转变为龟纹(晶体)凸起纹。但对钢铁连续热浸镀表面龟纹的形貌以及形成和影响机制的研究较少,目前还未形成统一的解释。

## 1 实验与分析

### 1.1 连续热镀锌

实验采用 Q195 钢板,连续热镀锌主要设备包括连续退火炉、锌锅、气刀和光整机。

控制锌池中 Al 的质量分数(下同)分别为 2.2%、2.4%、3.3%、4.2%、4.8%和 5.2%,设定锌锅的温度为 450℃,镀锌线速度是 180m·s<sup>-1</sup>,经过上料—开卷—夹送、矫直—焊接—清洗—入口活套—退火—镀锌—冷却—中间活套—平整—拉矫—出口活套—检查卷取,得到实验样品。

### 1.2 样品分析

选取热浸镀的截面为观察面,依次经过热镶嵌、粗磨、细磨、氧化铝溶液抛光、4%硝酸酒精溶液腐蚀腐蚀、无水乙醇清洗、吹干等常规处理后进行金相观察,确定合金镀层形貌,采用工作电压为 20kV 的 JSM-6510 扫描电镜(SEM)对样品的组织进行观察与分析。使用 OXFORD 能谱仪(EDS)对龟纹处进行元素分析,并根据已有的相图判定龟纹处的物相,使用 X 射线衍射(XRD)鉴定龟纹表面存在的物相。

## 2 结果与讨论

### 2.1 镀锌板表面形貌分析

图 1 为不同 Al 含量镀层表面所形成的宏观龟纹结构照片。图 1(a)的龟纹最明显且致密,随着 Al 含量的增加,龟纹越来越不明显,图 1(c)已经出现龟纹不连续的状态,图 1(d)至图 1(f)龟纹呈现逐渐消失的趋势,图 1(e)镀锌板表面龟纹特别细小。

使用扫描电镜对 Zn-2.2%Al 镀层表面龟纹区域进行分析,如图 2 所示,图中黑色部分是为了精确找到龟纹区而作的标记(下同)。龟纹区域表面凹凸不平,而非龟纹区域表面相对平坦。随着锌池中 Al 含量的提高,龟纹越细小,龟纹变得越平坦。从图 2(b)可以看出,镀层表面存在着大量的呈“雪花状”的树枝晶结

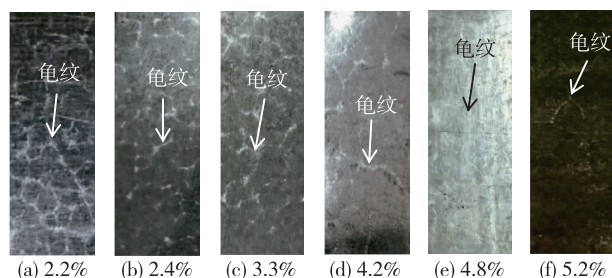


图 1 不同 Al 含量镀锌板表面龟纹的宏观照片

构,但是,在龟纹区,枝晶比正常区域的要密集。龟纹区内的枝晶组织与其他区域存在明显的不同。在非龟纹区,枝晶的主枝很长,而在龟纹区,枝晶的长度很短。因此由于显微组织的不同,并且龟纹区域高低不平,从而导致其对光的反射程度不一样。树枝状对光线的反射能力更强,故在宏观上显示为亮的龟纹结构。

图1(d)所示的镀层表面的龟纹区域比图1(a)少得多。图3为 Zn-4.2%Al 镀层表面在扫描电镜下的二次电子图像和背散射图像。可以看出,其龟纹区的宽度窄很多,龟纹区也凹凸不平,而非龟纹区域相对平坦。由于 Al 含量接近 Zn-Al 共晶点,在整个镀层表面没有明显的枝晶形成,而在龟纹处晶粒较大,如图3(b)所示。图3(e)和图3(f)为图3(c)中龟纹A处放大后的 SEI 图和 BSE 图。可以看出,凸起的区域为亮色的  $\eta$ -Zn 相, $\eta$ -Zn 相主要是呈颗粒状或长棒状。

图4为 Zn-4.8%Al 龟纹区域的组织图。从图4(b)可以看出,该镀层的龟纹区明显存在一些凹坑,这些凹坑是一些晶粒的晶界。Zn-4.8%Al 镀层表面龟纹处更细,龟纹区域相对比较平坦,需要仔细观察才能看出,且显微组织与非龟纹区也存在明显的不同。龟纹区表面比其他部位低,并呈现明显地凹凸不平,凸起的是富锌相,反光能力强,形成龟纹。

## 2.2 镀锌板表面物相分析

由于锌池中加入不同质量分数的 Al,这些 Al 在冷凝过程中浓度的分布会影响到镀层表面的亮暗程度。从表1中可以看出,锌池成分(名义成分)为 Zn-2.2%Al 镀层表面的 Al 的质量分数高达 5.3%,而且镀层表层的 Fe 的质量分数高达 3.1%。Fe 在 Zn-2%Al 合金液中的溶解度极低( $<0.01\%$ )。偏高的 Al 的质量分数和高达 3.1%的 Fe 的质量分数表明镀层表面形成了 Fe-Al 化合物。而在 Zn-4.2%Al 镀层表面,其 Fe 的质量分数仅为 0.7%,且其 Al 的质量分数的偏差也与镀锌池的成分相差较小。Zn-4.2%Al 镀层表面的龟纹相对较少。由于 Fe 在锌池中的溶解,逐渐形成 Fe-Al 化合物( $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  或  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ )。图5和图6分别是所有样品的龟纹区和非龟纹区 Fe 的质量分数分布折线图和 Al 的质量分数折线图,龟纹区和非龟纹区的质量分数变化不大。从图7可以看出,不同 Al 质量分数的样品形成的镀层组织中,其 Al 的质量分数的变化并没有明显的规律性,但镀层表面 Al 的质量分数比名义成分高出许多,表明在镀层表面形成 Al 的化合物。前3组样品 Al 的质量分数相对熔池来说变化较大,实际 Al 成分高出名义 Al 成分的一倍左右,前3组的龟纹相对也较明显。后3组实际 Al 的成分相对接近名义锌池的 Al 成分质量分数,而后3组的龟纹相对不明显。

利用扫描电镜所配备的能谱仪分别对图1样品表面总体成分和龟纹区域、非龟纹区域进行成分分析,分

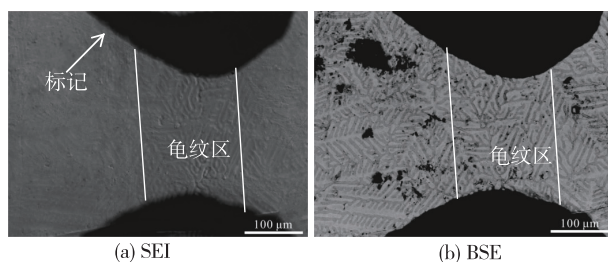


图2 Zn-2.2%Al 龟纹区域在二次电子(SEI)和背散射电子(BSE)下的微观形貌

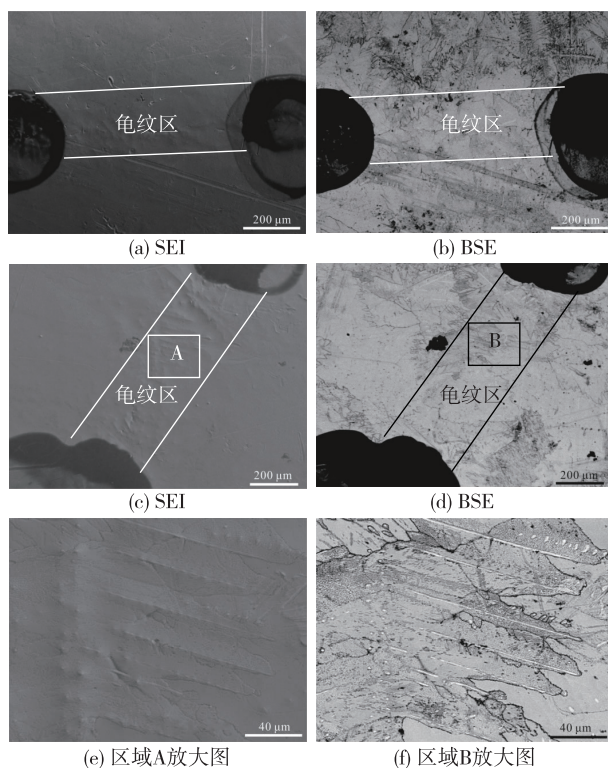


图3 Zn-4.2%Al 龟纹区域的二次电子和背散射图

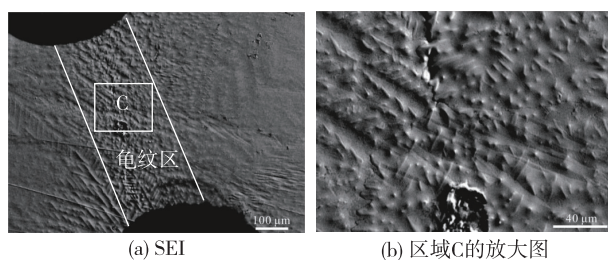


图4 Zn-4.8%Al 镀层龟纹区附近的形貌



析结果见表 1。

表 1 Zn-2.2%Al 和 Zn-4.2%Al 镀层表面的各元素质量分数

%

区域	Zn-2.2% Al coating			Zn-4.2% Al coating		
	Al	Fe	Zn	Al	Fe	Zn
总成分	5.3	3.1	91.6	6.8	0.8	92.4
龟纹区成分	4.1	2.9	93.0	6.6	1.3	92.1
非龟纹区成分	4.6	3.3	92.1	6.2	1.0	92.8

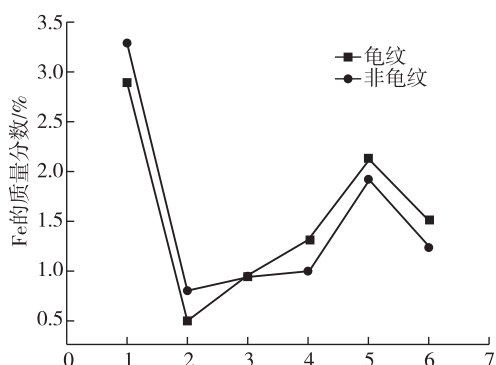


图 5 所有样品镀层表面龟纹处 Fe 的质量分数

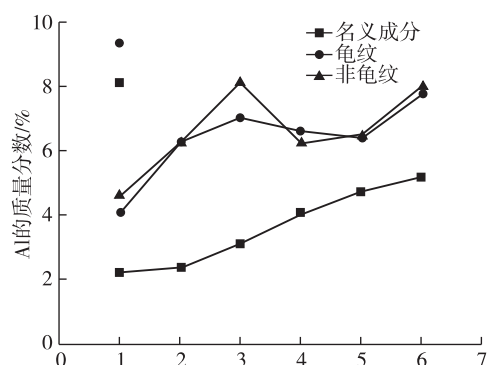
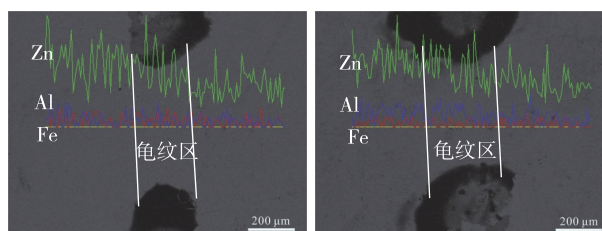


图 6 所有样品镀层表面龟纹处 Al 的质量分数

对于相同样品,样品表面龟纹区与非龟纹区的 Al 的质量分数差别并不明显,与表面的总体 Al 的质量分数差别也不大。为了进一步验证 Al 有没有在龟纹处富集,在垂直于龟纹线处进行线扫描分析,图 7 为线扫描分析结果。从图 7 可以看出,Zn-2.2%Al 和 Zn-4.2%Al 镀层表面龟纹区域和非龟纹区域的 Al 浓度分布并无较大差别,说明 Al 并不在龟纹处富集,产生龟纹的主要因素并不是由于 Al 在龟纹处的富集。

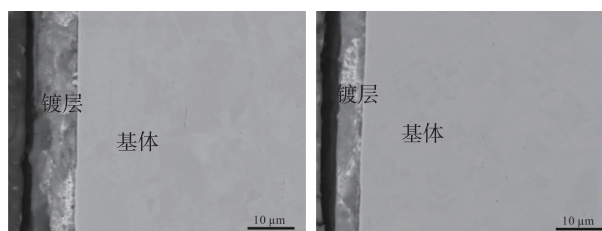


(a) Zn-2.2%Al (b) Zn-4.2%Al

图 7 龟纹处线扫描图谱

### 2.3 镀层截面形貌和成分分析

选取样品 Zn-2.2%Al 和 Zn-4.2%Al,采用传统金相制备技术沿样品横切面方向制备金相样品。图 8 是样品 Zn-2.2%Al 和 Zn-4.2%Al 的 SEM 图像。从图中可知,镀层中白色和灰色区域分布不均。这主要是由于锌池中的 Al 的质量分数不均导致的。锌池中的 Al 与从 Fe 基体上溶解到锌池中的铁形成锌渣,造成 Al 的不均匀分布,图 8(a)和图 8(b)均存在 Al 分布不均匀的现象,表明 Al 的不均匀分布不是造成龟纹的原因。



(a) 2.2% (b) 4.2%

图 8 铁基在熔池中热浸镀后形成的镀层

对两个样品的截面分别进行线扫描分析,如图 9 所示。镀层中的 Al 主要分布在镀层中部,而表面的 Al 含量较低。图 9(b)中 Al 在镀层中所占的比例比图 9(a)明显高很多,且图 9(b)中 Al 在镀层中的分布相对均匀,在表面也存在一定量的 Al。Al 的质量分数为 4.2%时,锌池中 Al 含量较高,在镀层冷凝过程中,抑制镀层表面树枝晶  $\eta$ -Zn 的形核和长大,从而抑制龟纹的产生。

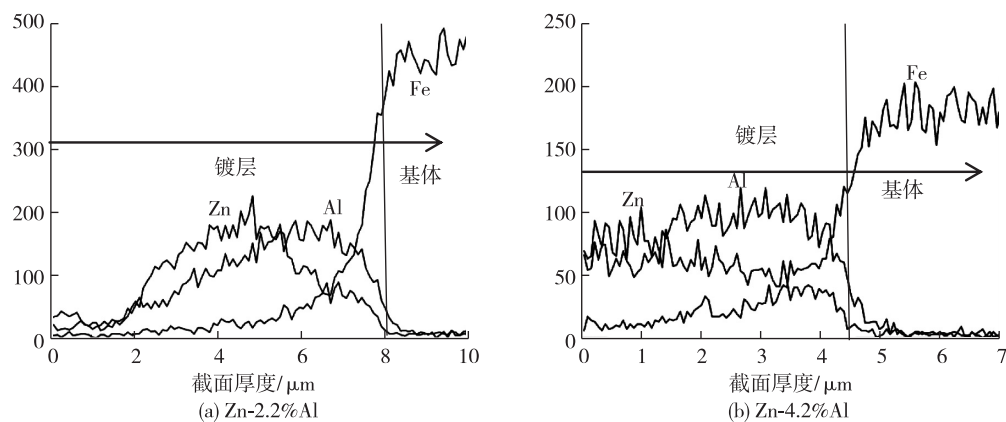


图 9 样品截面线扫描图谱

## 2.4 讨论

从图 10 所示的 Zn-Al 二元相图可以看出,当 Al 的质量分数为 2.2% 时,随着温度下降,从液相中先析出  $\eta$ -Zn 相,温度继续下降,液相中的含 Al 量则向共晶点靠近,最后发生共晶反应。在镀层冷凝过程中, $\eta$ -Zn 相优先形核并长大, $\eta$ -Zn 相是树枝状结构,随着  $\eta$ -Zn 树枝晶生长,液相成分向共晶点成分靠近,并将液相分割。富 Al 液体在树枝状中形成共晶,由于冷却到体积收缩,导致后凝固的区域液体面下降,枝晶束之间液相不能补充,形成共晶组织下降,造成先共晶  $\eta$ -Zn 相凸起,形成龟纹结构。由于镀层中 Al 的质量分数越低, $\eta$ -Zn 相越多;所以 Al 的质量分数越低,龟纹越明显。所以图 1(a) 龟纹非常明显,存在致密且连续的龟纹。形成宏观上的龟纹结构与树枝晶的  $\eta$ -Zn 相形核和长大有关。当 Al 的质量分数为 4.2% 时,成分在共晶点附近, $\eta$ -Zn 相含量很少,镀层表面龟纹少,甚者,没有出现,如图 1(d)~图 1(f)。

镀层表面 Al 的质量分数在 1%~3%,如前所述,Fe 在 Zn-2Al 合金液中的溶解度极低( $<0.01\%$ )。图 11 为根据 Zn-Fe-Al 热力学数据库计算出的 Zn-Fe-Al 三元系 450℃ 富 Zn 角关系。在 450℃ 下,含 1%~3% Fe 的 Zn-Al 合金液中,均存在  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  或  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$  化合物。表明 Fe-Al 化合物的出现,不是龟纹产生的原因。

## 3 结论

通过以上实验分析和研究讨论可知:

- 1) 在有龟纹的热浸镀锌合金板中,Al 含量越低,龟纹越明显,其中 Zn-2.2%Al 镀层的龟纹最明显。
- 2) 龟纹区显微组织呈现明显地凹凸不平,其中 Zn-4.8%Al 龟纹区域相对比较平坦,龟纹最不明显。
- 3) 镀层冷凝过程中,先共晶的枝晶生长分割液相,后凝固的区域液体面下降,使枝晶束之间共晶组织下降,先共晶  $\eta$ -Zn 相凸起,形成龟纹结构;Al 的富集、成分不均和 Fe-Al 化合物的生成,不是产生龟纹的原因。

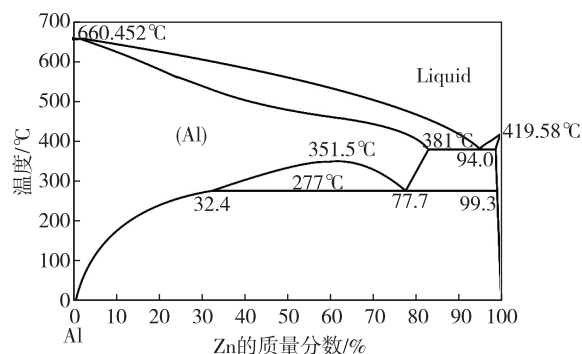
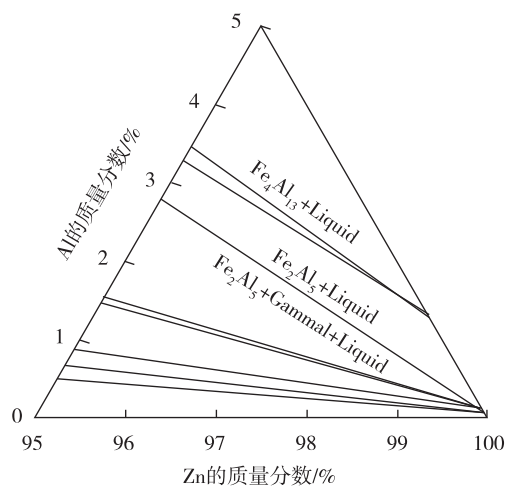
图 10 Zn-Al 二元相图<sup>[27]</sup>

图 11 根据 Zn-Fe-Al 热力学数据库计算出的 Zn-Fe-Al 三元系 450℃ 富 Zn 角

## 参考文献:

- [1] 吴光治, 陈志远. 带钢热镀锌及其保护气体的技术发展[J]. 四川冶金, 2010, 32(5): 25-28.
- [2] 程千磊. 带钢连续热镀锌工艺研究[J]. 内蒙古科技与经济, 2016(16): 108-110.
- [3] 李远鹏, 杨佑华, 唐因, 等. 热镀锌钢铁制件表面颗粒缺陷成因分析及预防措施[J]. 理化检验(物理分册), 2015, 51(4): 263-266.
- [4] 王燕飞, 黄宛真, 郑遗凡, 等. 脆性材料截面透射电镜样品的制备[J]. 理化检验: 物理分册, 2011, 47(4): 225-228.
- [5] 李新华, 李国喜, 吴勇. 铁制件热浸镀与渗镀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009, 4-5.
- [6] 彭浩平, 苏旭平, 王建华, 等. 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.
- [7] CHEN R Y, DANIEL Y. Microstructure and crystallography of Zn-55Al-1.6Si coating spangle on steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2012, 43(12): 4711-4723.
- [8] WU G X, ZHANG J Y, REN Y L, et al. Investigation of Ti addition effects on the thickness of 55pct Al-Zn-1.6pct Si coating by first-principles calculation[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2012, 43(6): 2012-2017.
- [9] MARDER A R. Metallurgy of zinc-coated steel [J]. Progress in Materials Science, 2000, 45(3): 191-271.
- [10] 史良权. 热镀锌合金钢板[J]. 世界钢铁, 2003, 3(3): 4-11.
- [11] 邓陟, 王先进. 55% Al-Zn 合金镀层钢板的发展与应用[J]. 钢铁, 1994, 29(4): 77-82.
- [12] PERROT P, TISSIER J C, DAUPHIN J Y. Stable and metastable equilibria in the Fe-Zn-Al system at 450°C [J]. Zeitschrift Für Metallkunde, 1992, 83: 786-790.
- [13] TANG N Y. Discussion of “kinetics and phase transformation evaluation of Fe-Zn-Al mechanically alloyed phases” [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1997, 28(11): 2433-2434.
- [14] UWAKWEH O N C, LIU Z. Kinetics and phase transformation evaluation of Fe-Zn-Al mechanically alloyed phases [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1997, 28(3): 517-525.
- [15] REUMONT G, FOURMENTIN R, PERROT P, et al. Thermodynamical assessment of the Fe-Zn-Al-Cr system at 460°C [J]. British Medical Journal, 2004, 101(6): 823-830.
- [16] TANG N Y, SU X. On the ternary phase in the zinc-rich corner of the Zn-Fe-Al system at temperatures below 450°C [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33(5): 1559-1561.
- [17] 陈连生, 胡宝佳, 宋进英, 等. 镀锌板表面胞状凸起缺陷[J]. 钢铁, 2016, 51(4): 59-63.
- [18] 张彦文, 陈宇, 许竹桃, 等. 热镀锌板线状缺陷分析方法探讨[J]. 武汉科技大学学报, 2013, 36(3): 186-189.
- [19] 李超, 高菊, 朱立光, 等. 热镀锌板表面颗粒状缺陷的分析研究[J]. 铸造技术, 2015, 36(8): 1953-1954.
- [20] 刘李斌, 蒋光锐, 马兵智, 等. 连续退火热镀锌板镀层表面黑点缺陷研究[J]. 金属热处理, 2014, 39(9): 137-140.
- [21] 杨伟, 李婷婷, 李腾飞, 等. 热镀锌表面亮点缺陷分析及控制[J]. 金属热处理, 2016, 41(7): 168-172.
- [22] BI W Z, JIN X Y, WANG L. Investigation of a novel spot defect on a hot dipgalvanized high-silicon AHSS sheet [J]. Baosteel Technical Research, 2015, 9(3): 54-60.
- [23] HAN Y, KUANG S, LIU H S, et al. Effect of chromium on microstructure and mechanical properties of cold rolled hot-dip galvanizing DP450 steel [J]. 钢铁研究学报(英文版), 2015, 10(11): 1055-1061.
- [24] LI Q S, WANG L. Analysis of causes and influence factors of small black spot defects in hot-dip galvanized pure Zn products [J]. Baosteel Technical Research, 2016, 10(2): 7-13.
- [25] LI Q S, YU J L, LU W. Application of thermal spray and surface treatment techniques in hot-dip galvanizing line pot hardware [J]. Baosteel Technical Research, 2015, 9(1): 3-7.
- [26] 陈冬, 刘建锋, 王建新, 等. 钢材表面缺陷对镀锌层的影响 [C] // 第六届中国热浸(渗)镀学术技术交流会论文集. 上海: 中国腐蚀与防护协会, 2001.

(责任编辑: 李艳)