膜层材料与技术

Sb 对锌液与 X80 钢表面润湿性影响的研究

崔德荣[1]，雷云[1]，李智伟[1]，苏旭平[2]，刘亚[2]，彭浩平[1,2]

（1.常州大学 江苏省油气储运技术重点实验室，江苏 常州 213164；
2.江苏省材料表面科学与技术重点实验室，江苏 常州 213164）

摘 要：目的 通过添加不同量的 Sb 元素降低锌液表面张力，提升 X80 管线钢热浸镀锌可镀性及镀层质量。**方法** 采用改良座滴法在 450 ℃下进行润湿实验，利用轴对称液滴分析软件（ADSA），计算不同 Zn-Sb 合金熔体在 X80 钢基板上的接触角，得到 450 ℃时 Zn-Sb 合金熔体表面张力。通过能谱仪和扫描电子显微镜对镀层表面及截面的微观形貌和组织结构进行分析。**结果** 当 Sb 添加量为 1.0%时，450 ℃下 Zn-Sb 合金表面张力约为 0.63 N/m，随 Sb 含量的增加，表面张力逐渐减小，当 Sb 含量增加到 4.0%时，表面张力达到 0.46 N/m，远低于纯锌液的 0.79 N/m。同时，Zn-Sb 合金熔体与 X80 钢的接触角也从最初的 57°逐渐减小到 43°。锌合金熔体与 X80 钢界面处形成铁锌化合物组成的连续反应层，且在反应三相线外存在前驱膜，前驱膜的形成使随后的合金液在其上铺展，促进了润湿。**结论** Sb 的添加能有效降低锌液表面张力，减小 Zn-Sb 合金熔体与 X80 钢间的接触角。Sb 的表面张力较小，倾向于在锌合金表面富集，其作为表面活性元素降低锌液表面张力，从而提高润湿性。

关键词：X80 钢；热浸镀锌；表面张力；润湿；前驱膜

中图分类号：TG174.441 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2020)03-0269-06

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.03.034

Effect of Sb on Surface Wettability of Zinc Liquid and X80 Steel

CUI De-rong[1], *LEI Yun*[1], *LI Zhi-wei*[1], *SU Xu-ping*[2], *LIU Ya*[2], *PENG Hao-ping*[1,2]

(1.Jiangsu Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2.Jiangsu Key Laboratory of Material Surface Science and Technology, Changzhou 213164, China)

ABSTRACT: The work aims to reduce the surface tension of zinc solution by adding different amounts of Sb element, and to improve the galvanizability and coating quality of X80 pipeline steel. The wettability test was carried out at 450 ℃ by improved sessile-drop method. The contact angle of different Zn-Sb alloy melts on X80 steel substrate was calculated by using

收稿日期：2019-07-24；**修订日期：**2019-10-11

Received：2019-07-24；**Revised：**2019-10-11

基金项目：国家自然科学基金（51671037，51871030）；江苏省高等学校自然科学研究项目资助（19KJA530001）；江苏高校“青蓝工程”；江苏省普通高校研究生科研创新计划项目（KYCX18-0820）

Fund：National Natural Science Foundation of China (51671037, 51871030), the Natural Science Research Project of Higher Education of Jiangsu (19KJA530001), Qing Lan Project of Jiangsu, Graduate Research and Innovation Program of Jiangsu Province(KYCX18-0820)

作者简介：崔德荣（1994—），男，硕士研究生，主要研究方向为油气管道腐蚀与防护。

Biography：CUI De-rong (1994—), Male, Master, Research focus: oil and gas pipeline corrosion and protection.

通讯作者：彭浩平（1982—），男，博士，副教授，主要研究方向为油气管道腐蚀与防护、材料表面技术、合金热力学。邮箱：penghp@cczu.edu.cn

Corresponding author：PENG Hao-ping(1982—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: oil and gas pipeline corrosion and protection, material surface technology, alloy thermodynamics. E-mail: penghp@cczu.edu.cn

引文格式：崔德荣，雷云，李智伟，等. Sb 对锌液与 X80 钢表面润湿性影响的研究[J]. 表面技术，2020, 49(3): 269-274.

CUI De-rong, LEI Yun, LI Zhi-wei, et al. Effect of Sb on surface wettability of zinc liquid and X80 steel[J]. Surface technology, 2020, 49(3): 269-274.

Axisymmetric Drop Shape Analysis software (ADSA), the surface tension of the Zn-Sb alloy melt at 450 ℃ was obtained. The results show, when Sb content is 1.0wt.%, the surface tension of Zn-Sb alloy at 450 ℃ is about 0.63 N/m. The surface tension decreases gradually with the increase of Sb content. When Sb content increases to 4.0wt.%, the surface tension reaches 0.46 N/m, which is much lower than that of pure zinc melt. At the same time, the contact angle between Zn-Sb alloy melt and X80 steel gradually decreases from 57° to 43°. A continuous reaction layer composed of iron-zinc compound is formed at the interface between the zinc alloy melt and the X80 steel, and a precursor film exists outside the reaction three-phase line, and the formation of the precursor film causes the subsequent alloy liquid spread on it and promotes wetting. The addition of Sb can effectively reduce the surface tension of zinc liquid and reduce the contact angle between Zn-Sb alloy melt and X80 steel. The surface tension of Sb is low and tends to be concentrated on the surface of zinc alloy. As a surface active element, Sb can reduce the surface tension of zinc liquid and improve wettability.

KEY WORDS: X80 steel; hot dip galvanizing; surface tension; wetting; precursor film

随着石油天然气等能源需求量的不断增加，大管径、远距离的高级别管线钢应用已成为趋势[1]，X8 管线钢在保证安全性的前提下，可以降低成本、提高输送效率及经济效益，在国内外被广泛研究和应用[2-4]。然而在管线钢服役过程中，由于铺设距离长、环境条件复杂等导致的管道腐蚀问题日益突出，严重影响到运输生产安全。热浸镀锌作为最佳的管线钢防腐方法之一，它具有工艺简单、成本低廉、产品美观和安全可靠的特点[5-6]。热浸镀锌形成的镀层与钢基体之间具有良好的结合力，起到物理防护和电化学保护的双重作用，经热浸镀锌处理的钢铁材料防腐年限可达 50 年以上[7-9]，因而被广泛应用于能源化工、机械制造等行业。在热浸镀锌过程中，锌液表面性能对界面反应和镀层凝固组织的影响尤为密切，润湿性差可能导致热浸镀锌时出现漏镀和粘附性不强等缺陷，影响镀层质量。因此，锌液的表面性能及其与钢材料表面的润湿性、铺展性和界面反应等与镀层质量密切相关，开展这方面的研究具有重要的实际应用价值。

向锌液中加入合金元素以提高锌液性能一直是许多研究的主题，然而受实验条件和理论模型的限制，锌液中添加合金元素目前还集中在对锌液流动性及镀层质量的影响研究。孔纲[10]、徐其林等[11]研究表明，锌液中添加一定量的 Ni 可提高锌液流动性及镀层耐蚀性，增强与钢基体间的润湿性，并对含硅钢的 Sandelin 效应有一定的抑制作用。许乔瑜等[12]发现锌液中加入少量 Mg 能提高锌液流动性并控制活性钢镀层生长。孔纲等[13]发现锌液中含少量 Sn 能促成锌花形成，并且 Sn 的存在可在锌液中添加较高量的 Al，改善润湿性。吴俊琳[14]、杨栋等[15]研究发现稀土元素添加对 Fe-Zn 界面反应无明显影响，但会增强锌液流动性，降低锌液表面张力及与钢体间的润湿角。Fratesi 等[16]发现添加 0.1%Bi 会增加锌液流动性，降低表面张力，从而改善润湿性，并能促进锌花形成。

综上，合金元素的添加能显著改善锌液表面性能，然而 Sb 元素对锌液表面性能及其与 X80 钢表面润湿性和界面反应的影响研究较少，因此本工作选用 Sb 元素加入锌液，研究锌合金熔体在 X80 管线钢表面的润湿性，探讨合金元素分布与熔体表面张力、润湿性及界面反应之间的相互联系，为研究和开发具有更高应用价值的热浸镀锌产品进行指导。

1 实验

实验用 X80 钢基板尺寸为 20 mm×20 mm×3 mm，其化学成分如表 1 所示。另选用陶瓷（Al_2O_3）基板作对比实验，陶瓷基板尺寸同样为 20 mm×20 mm×3mm。实验开始前，X80 钢基板和陶瓷（Al_2O_3）基板经砂纸打磨并用金刚石抛光剂抛光至表面粗糙度 *Ra* 约为 30 nm，之后放在丙酮中超声清洗 3 次，每次 4 min，以去除表面油污和杂质。

表 1 X80 钢基板的化学成分

Tab.1 Chemical composition of X80 steel substrate

wt%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Nb	V
0.063	0.28	1.83	0.011	0.0006	0.03	0.03	0.016	0.061	0.059

采用纯锌和纯锑配制锌锑合金用于本研究，金属元素锌和锑纯度均为 99.99%，实验过程中配制四种锌锑合金，其锑含量分别为 1.0%、2.0%、3.0%、4.0%（质量分数），并分别命名为合金 A、合金 B、合金 C 和合金 D。将配制好的合金封入石英管进行真空熔炼，熔炼过程中每间隔 1 h 倒置摇晃一次，使其充分熔炼均匀。熔炼后的锌锑合金经打磨除去表层氧化皮，切割成直径为 2~3 mm、质量为 0.22~0.24 g 的类球状颗粒，在丙酮中超声清洗 3 次（每次 4 min），备用。

采用改良座滴法实验装置进行润湿实验[17]，预处理后 X80 钢基板先放置在氧化铝样品台上，调至水平。在室温下用机械泵将实验腔室抽真空至 5×10^{-1} Pa，再用分子泵抽至大约 5×10^{-4} Pa，暂停分子泵后以 10 ℃/min 的速度缓慢加热到 120 ℃进行保温，迅速通入经脱水脱氧净化处理后的高纯 N_2-10%H_2 混合气体。待炉内气压达到 1.2 个大气压后，打开出气系统使炉内气压达到动态平衡，接着以 20 ℃/min 的速度继

续加热到 800 ℃模拟退火，保温 5 min 后，再以 15 ℃/min 的速度降温至 450 ℃滴落温度，待熔锌合金推入 Al_2O_3 滴落管，在滴管中熔融后经气体挤压的方式使熔体滴落到 X80 钢基板表面。用高速高分辨率数码相机记录锌锑合金轮廓，及锌锑合金界面反应全过程。重复实验降低实验误差，每种成分合金获得 3 个有效实验样品以备分析。

滴落实验后，样品在气体环境中冷却至室温。使用轴对称液滴分析软件（ADSA）提取接触角，基于拉普拉斯方程计算锌合金熔体表面张力。选取典型的实验样品，用 4%硝酸酒精腐蚀后，用能谱仪（EDS）和扫描电子显微镜（SEM）观察分析样品表面及截面，并对润湿界面、三相线微观结构及化学组分进行分析。

2　结果与分析

2.1　Sb 对锌液表面张力的影响

液态金属表面张力是一个极为重要的物理化学性质，在液态金属成形加工过程中，表面张力与金属的流动性及其与金属基板间的润湿性密切相关。由于合金熔体与陶瓷的不润湿性，可以通过计算得到较准确的合金熔体表面张力，并进行不同 Zn-Sb 合金熔体在陶瓷（Al_2O_3）基板上的润湿实验，图 1 为实验条件下不同 Zn-Sb 合金熔体在陶瓷基板上的润湿照片。

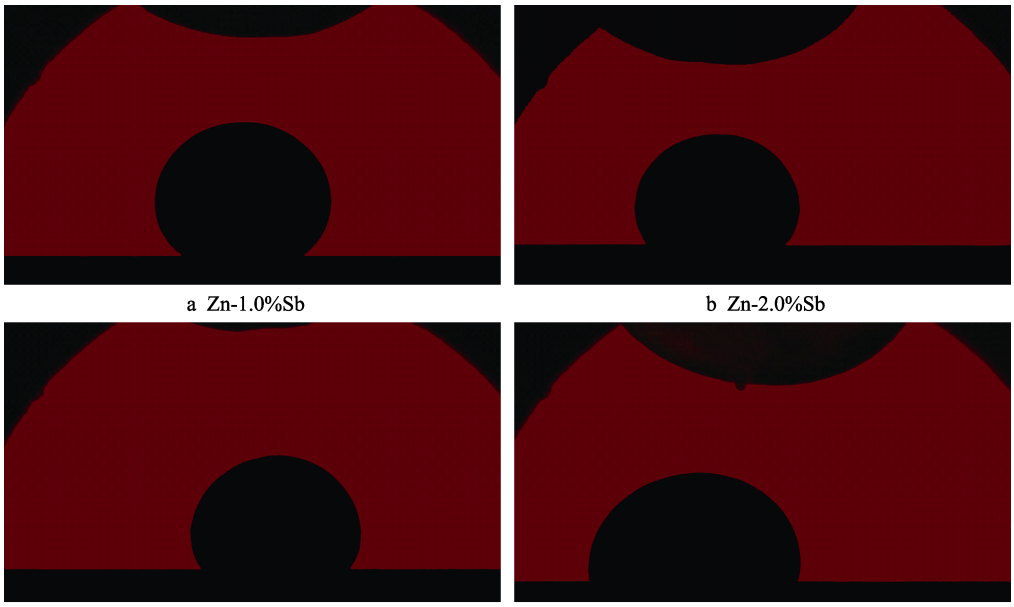


图 1　Zn-Sb 合金在陶瓷（Al_2O_3）基板上的润湿照片

Fig.1 Wetting photo of Zn-Sb alloy on ceramic (Al_2O_3) substrate

如图 1 所示，实验中滴落管与基板距离、液滴大小和高度均有所差异，但考虑到实验所用 Zn-Sb 合金的颗粒质量很小，且每次实验的合金质量差被控制在一定范围，因此重力很难影响到 Zn-Sb 合金熔体由于表面张力而形成的球状形貌，进而重力对合金熔体润湿行为的影响可以忽略。此外，实验过程中滴落管与炉内形成的压力差保持稳定，合金液受压力差挤压通过滴落管底部小孔可以去除其表面氧化膜，且整个过程均在保护性气氛中进行，所述液滴形貌与滴落管高度差异对实验结果几乎没有影响，由此可以保证所计算 Zn-Sb 合金熔体表面张力的有效性。

Zn-Sb 合金熔体表面张力随 Sb 含量的变化曲线如图 2 所示。由图 2 可知，当 Sb 的质量分数为 1.0% 时，Zn-Sb 合金表面张力约为 0.63 N/m，随着 Sb 含量的增大，Zn-Sb 合金熔体表面张力逐渐减小，当 Sb 质量分数为 4.0%时，表面张力达到最小，约为 0.46 N/m。另外通过实验得到 450 ℃下纯锌液的表面张力为 0.79 N/m，这与 W. L. Falke[18]、K. Nogi 等[19]的研究结果较为接近。实验结果表明，与纯锌液的表面张力相比，Sb 的添加能明显减小锌液表面张力，而表面张力减小有利于 Zn-Sb 合金熔体与基板间润湿性的改善。

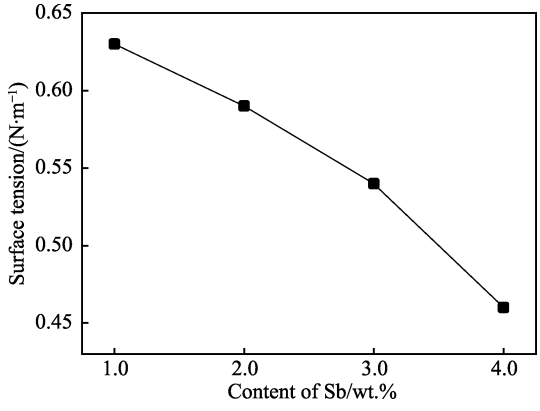


图 2　Zn-Sb 合金熔体表面张力随 Sb 含量的变化

Fig.2 Variation of surface tension of Zn-Sb alloy melt with Sb content

作为溶质的合金元素对金属液表面张力的影响由 Gibbs 吸附公式表示[20]：

$$\Gamma=-\frac{C}{k_{\mathrm{B}}T}\times\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}C} \tag{1}$$

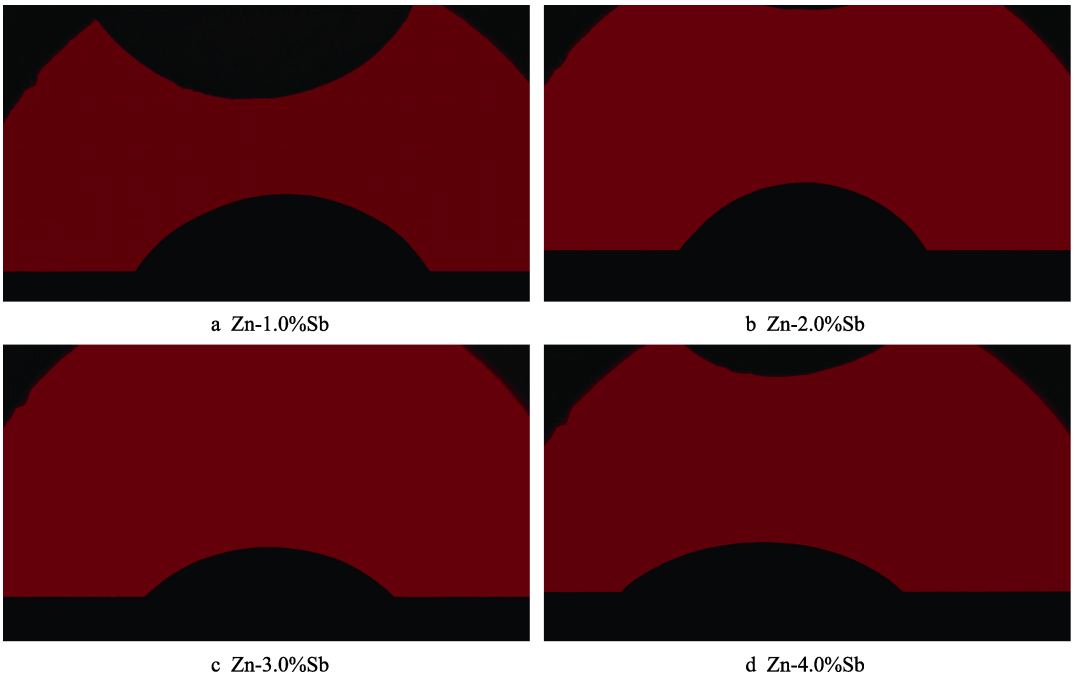
式中：Γ 为单位面积上熔体表面较内部多吸附的溶质量（mol/cm^2）；C 为溶质浓度；k_{B} 为玻尔兹曼常数；T 为热力学温度（K）。由式（1）可得，当液态金属表面比其内部的溶质量多时，Γ 为正，此时表面张力随着溶质浓度的升高呈下降趋势。Sb 作为锌液的表面活性元素，具有正吸附作用，可以降低锌液表面张力，从而促进润湿性。

2.2　Zn-Sb/X80 钢体系的润湿性分析

通常在基板没有氧化的情况下，无论金属/金属体系之间是否存在界面反应，合金熔体与金属基板之间总会润湿，液态金属与金属基板之间的润湿程度常用接触角（θ）来度量，接触角越小说明体系润湿性越好。图 3 为实验条件下 Zn-Sb 合金熔体在 X80 钢上的润湿照片，不同 Sb 含量对锌液与 X80 钢基板间接触角的影响如图 4 所示。实验结果表明，锌液中添加少量 Sb 能有效改善其与 X80 钢间的润湿性。可以看出，Zn-Sb/X80 钢接触角随 Sb 含量的增加而不断减小，当 Sb 的质量分数为 1.0%时，接触角为 57°左右；Sb 的质量分数为 4.0%时，接触角达到最小，约为 43°，此时润湿效果最好。

润湿三相线交汇处的固-液界面张力（σ_{sl}）、液-气界面张力（σ_{lv}）及固-气界面张力（σ_{sv}）可决定润湿性的好坏，当润湿过程达到平衡时即可得到 Young's 方程[21-22]。

$$\cos\theta=\frac{\sigma_{\mathrm{sv}}-\sigma_{\mathrm{sl}}}{\sigma_{\mathrm{lv}}} \tag{2}$$



a Zn-1.0%Sb　　b Zn-2.0%Sb

c Zn-3.0%Sb　　d Zn-4.0%Sb

图 3　Zn-Sb 合金在 X80 钢基板上的润湿照片

Fig.3 Wetting photos of Zn-Sb alloy on X80 steel substrate

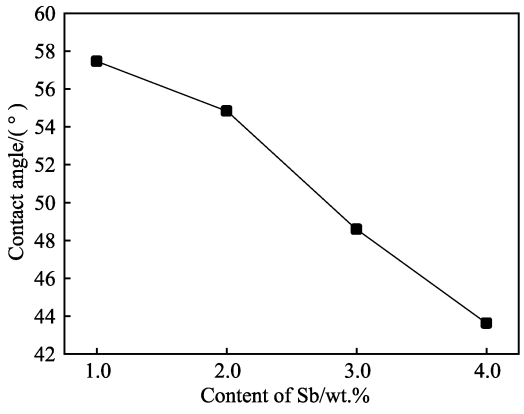


图 4　Zn-Sb/X80 钢接触角随 Sb 含量的变化

Fig.4 Contact angle of Zn-Sb/X80 steel varies with Sb content

由式（2）可知，Zn-Sb 合金熔体在 X80 钢基板上的润湿性由 3 个因素决定，即合金熔体的表面张力、合金熔体与 X80 钢基板的界面张力以及 X80 钢基板的表面张力。以上 3 个决定性因素中，固体表面张力 σ_{sv} 即基板与气相的界面张力，由基板的成分和外界环境所决定。在本研究中基板都是 X80 钢且实验过程中的周围环境相同，因此基板的表面张力可认为是常数。锌合金熔体在 X80 钢基板的润湿为反应性润湿，润湿过程会存在金属间的相互作用和原子扩散，这在一定程度上会降低锌合金熔体与 X80 钢基板的界面张力，从而降低接触角，提高体系润湿性。在实验过程中，锌合金熔体在基板上的润湿时间很短，润湿体系会很快达到平衡，且锌合金熔体中 Sb

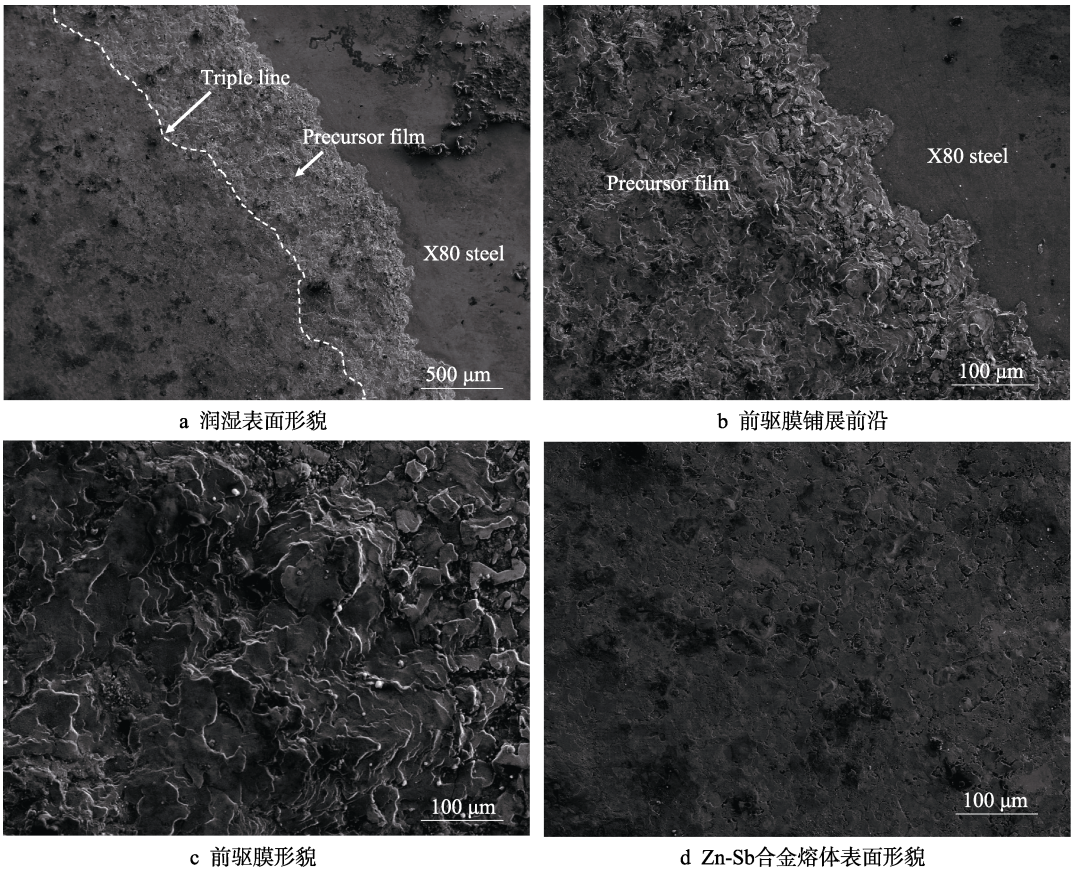
元素的添加量很少，根据 Fe-Sb 二元相图可知[23]，在 450 ℃滴落温度下，Fe 与 Sb 之间的固溶度极小并无化合物生成，与 X80 钢基板发生反应的元素主要是 Zn，可以认为 Sb 添加对降低锌液与 X80 钢基体之间界面张力 σ_{sl} 的影响相对较小，由此 Zn-Sb 合金熔体与 X80 钢基板之间的润湿角主要取决于锌合金熔体的表面张力 σ_{lv}，表面张力 σ_{lv} 越小，接触角越小，即锌合金熔体与 X80 基板之间的润湿性越好。

2.3　Zn-Sb/X80 钢体系润湿机理分析

对 Zn-Sb 合金熔体润湿 X80 钢基板，选取润湿性较好的 Zn-4.0%Sb/X80 钢润湿体系，进行微观组织形貌观察分析。图 5a 为 450 ℃时 Zn-4.0%Sb 合金熔体与 X80 钢润湿冷凝后得到的样品表面形貌，面扫描结果显示，Sb 广泛分布于锌液并在其表面富集，且在 Zn-Sb 合金熔体润湿 X80 钢过程中，三相线外形成了较薄的前驱膜，所谓前驱膜实际是在润湿时锌合金熔体前沿诱发产生的一条极薄且颜色较为鲜亮的润湿环，前驱膜的存在改善体系的润湿性。

图 5b 为前驱膜铺展前沿形貌，由于前驱膜的宽度不均匀，在前驱膜较宽处 Zn-Sb 合金熔体流动较快，较窄的地方熔体流动较慢，因此导致铺展前沿呈曲折状。通过能谱检测发现，前驱膜成分主要是 Zn 与 Fe 的反应产物，在其表面分布有一定量的 Sb 元素，且在前驱膜表面的 Sb 含量高于 Zn-Sb 合金熔体表面的 Sb 含量。分析认为，这是由于锌液表面的活性元素 Sb 在固/液界面富集，在 X80 钢基板表面快速吸附形成薄膜，并在三相线前沿的作用下继续向前流动，产生前驱膜。前驱膜的形成使得之后的锌合金熔体在前驱膜上铺展，铺展到前驱膜的位置时，产生新的前驱膜，直到界面达到平衡停止铺展。

前驱膜形貌及其相邻 Zn-Sb 合金熔体表面形貌分别如图 5c、d 所示，对比锌合金熔体表面形貌，前驱膜表面较不平整，呈阶梯状沟渠形貌，这种沟渠状前驱膜一定程度上加强了液滴在铺展过程中的毛细作用力，有利于锌合金熔体流动，从而提高润湿性。



a 润湿表面形貌　　b 前驱膜铺展前沿

c 前驱膜形貌　　d Zn-Sb合金熔体表面形貌

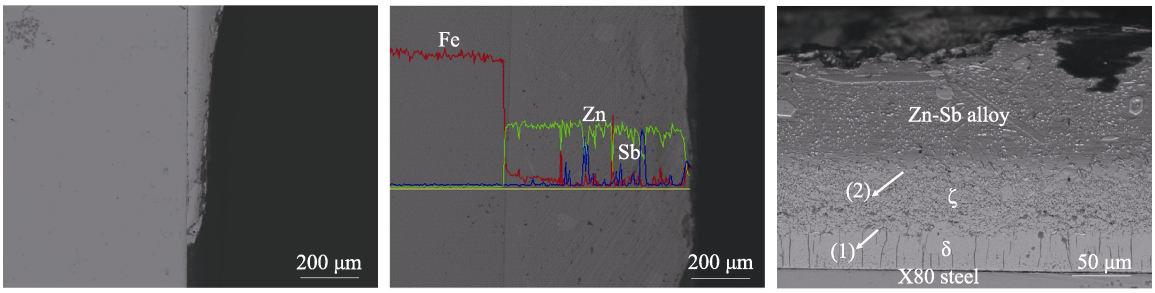
图 5　Zn-4.0%Sb 合金熔体与 X80 钢的润湿表面

Fig.5　Wetting surface of Zn-4.0wt% Sb alloy melt and X80 steel

为进一步探究 Sb 元素分布对锌合金熔体与 X80 钢润湿性的影响，将样品沿截面剖开，进行界面结构观察，图 6a 为三相线（Triple line）附近界面，界面区域线扫描结果如图 6b 所示。线扫描结果显示界面处仅含有少量 Sb，元素 Sb 主要在锌液表面及内部富集。这是因为 Sb 的原子半径要大于 Zn，意味着其原子体积大于 Zn 的原子体积，因此总是倾向于被排挤到锌液表面富集，从而降低锌液的表面张力，提高润湿性。

图 6c 展示了经硝酸酒精腐蚀后，Zn-Sb 合金与

X80 钢润湿的界面反应产物层。利用 EDS 沿界面进行定量检测，发现界面处存在一定量的 Zn、Fe 和极少量的 Sb，Zn-Sb 合金熔体与 X80 钢发生反应生成了铁锌化合物。能谱分析表明，图 6c 中箭头所示（1）、（2）处的含铁量分别为 8.30%和 5.23%，为典型的 δ（$FeZn_{10}$）相和 ζ（$FeZn_{13}$）相，ζ 层紧邻 Zn-Sb 合金熔体，而 δ 层呈栅状，位于 ζ 层的下方，这与徐其林等[11]的研究结果一致。同时发现，随着 Sb 含量的增加，润湿反应所形成的界面产物层并未发生显著变化，说明 Sb 元素的添加对 Fe-Zn 反应基本没有影响。



a 三相线附近界面　　b 界面元素线扫描　　c Fe-Zn界面反应层

图 6　Zn-4.0%Sb 合金熔体/X80 钢界面结构

Fig.6 Zn-4.0wt% Sb alloy melt/X80 steel interface structure

综上分析，Zn-Sb 合金熔体润湿 X80 钢时，Sb 作为表面活性元素在锌液表面富集，使其在界面反应过程中降低锌液表面张力，从而提高润湿性。在锌合金熔体与 X80 钢的反应三相线外形成前驱膜，前驱膜的存在使随后的锌合金熔体在其上铺展，进而促进润湿。

3　结论

1）Sb 的添加能显著降低锌液表面张力，且合金熔体表面张力随 Sb 含量的增大而减小。当 Sb 质量分数为 1.0%时，锌合金熔体表面张力为 0.63 N/m；Sb 质量分数增加到 4.0%时，表面张力达到最小，约为 0.46 N/m。

2）添加元素 Sb 在一定程度上能改善锌液与 X80 钢的润湿性，Zn-Sb/X80 钢润湿体系接触角随 Sb 含量的增大而逐渐减小。当 Sb 的质量分数为 1.0%时，Zn-Sb/X80 钢体系接触角为 57°左右；Sb 质量分数为 4.0%时，接触角约为 43°，此时润湿效果最好。

3）Sb 元素改善锌液与 X0 钢间润湿性的主要原因是 Sb 在锌液表面富集，Sb 作为表面活性元素降低锌液表面张力，从而促进锌液与 X80 钢基板间的润湿。

4）Zn-Sb 合金熔体与 X80 钢润湿过程中反应三相线前沿出现了前驱膜，这相当于随后的锌合金熔体在前驱膜上铺展，且其沟渠状形貌加强了毛细作用力，有利于锌合金熔体在钢基板的流动铺展，从而改善润湿性。

参考文献：

[1] 黄志潜. 国外输气管道技术的发展现状和几点建议[J]. 焊管, 2000, 23(3): 1-20.
HUANG Zhi-qian. The development status of gas transmitting pipeline steel and steel pipe abroad and our suggestions[J]. Welded pipe and tube, 2000, 23(3): 1-20.

[2] ZHOU Jian-long, LI Xiao-gang, DU Cui-wei, et al. Anodic electronchemical behavior of X80 pipeline steel in $NaHCO_3$ solution[J]. Acta metallurgica sinica, 2010, 46(2): 251-256.

[3] 程远, 俞宏英, 王莹, 等. 应变速率对 X80 管线钢应力腐蚀的影响[J]. 材料工程, 2013(3): 77-82.
CHENG Yuan, YU Hong-ying, WANG Ying, et al. Effect of strain rate on stress corrosion cracking of X80 pipeline steel[J]. Journal of materials engineering, 2013(3): 77-82.

[4] 朱敏, 刘智勇, 杜翠薇, 等. 交流电对 X80 钢在酸性土壤环境中腐蚀行为的影响[J]. 材料工程, 2015, 43(2): 85-90.
ZHU Min, LIU Zhi-yong, DU Cui-wei, et al. Effects of alternating current on corrosion behavior of X80 pipeline steel in acid soil environment[J]. Journal of materials engineering, 2015, 43(2): 85-90.

[5] 王华, 李淑英. 镀锌钢板表面硅烷膜的制备及性能研究[J]. 表面技术, 2016, 45(10): 168-172.
WANG Hua, LI Shu-ying. Preparation and performance of silane film on the surface of galvanized steel sheet[J]. Surface technology, 2016, 45(10): 168-172.

[6] 王胜民, 赵晓军, 党建伟, 等. 批量热浸镀锌工艺机理的研究现状[J]. 表面技术, 2016, 45(5): 19-25.
WANG Sheng-min, ZHAO Xiao-jun, DANG Jian-wei, et al. Research status of the process mechanism of batch hot-dip galvanizing[J]. Surface technology, 2016, 45(5): 19-25.

[7] MANNA M, NAIDU G, RANI N, et al. Characterisation of coating on rebar surface using hot-dip Zn and Zn-4.9Al-0.1 misch metal bath[J]. Surface & coatings technology, 2008, 202(8): 1510-1516.

[8] MARDER A R. The metallurgy of zinc-coated steel[J]. Progress in materials science, 2000, 45(3): 191-271.

[9] 朱立. 钢材热镀锌[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
ZHU Li. Hot-dip galvanizing of steel[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.

（下转第 318 页）

的纳米力学性能[J]. 天津大学学报, 2012, 45(7): 656-661.
LIU Yu, WANG Li-jun, WANG Dong-po. Nanomechanical properties of 40Cr surface layer after ultrasonic surface rolling processing[J]. Journal of Tianjin University, 2012, 45(7): 656-661.

[6] 姚成霖, 童景琳, 焦锋, 等. 超声滚压加工 6163 铝合金的表面粗糙度研究[J]. 工具技术, 2017, 51(8): 87-89.
YAO Cheng-lin, TONG Jing-lin, JIAO Feng, et al. Experiment and study on surface roughness of ultrasonic auxiliary rolling on aluminium alloy 6163[J]. Tool technology, 2017, 51(8): 87-89.

[7] ZHANG Qing-long, HU Zhan-qi, SU Wen-wen, et al. Microstructure and surface properties of 17-4PH stainless steel by ultrasonic surface rolling technology[J]. Surface & coatings technology, 2017, 321: 64-73.

[8] ZHAO Xiao-hui, ZHAO Bo, LIU Yu. Research on friction and wear behavior of gradient nano-structured 40Cr steel induced by high frequency impacting and rolling [J]. Engineering failure analysis, 2018, 83: 167-177.

[9] ZHANG Qin-jian, CAO Jian-guo, WANG Hui-ying. Ultrasonic surface strengthening of train axle material 30CrMoA[J]. Electro physical and chemical machining, 2016, 42: 853-857.

[10] WANG Hai-bo, SONG Guo-lin, TANG Guo-yi. Effect of electro pulsing on surface mechanical properties and microstructure of AISI 304 stainless steel during ultrasonic surface rolling process[J]. Materials science &engineering A, 2016, 622: 456-467.

[11] BOUZID W, TSOUMAREV O, SAÏ K, An investigation of surface roughness of burnished AISI 1042 steel[J]. International journal of advanced manufacturing technology, 2004, 24: 120-125.

[12] 张天增. 超声滚压装置及其工艺试验的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2019.
ZHANG Tian-zeng. Research on ultrasonic rolling device and its processing experiment[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019.

[13] 刘杰. 超声滚压加工对改善金属表面性能的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2013.
LIU Jie. Ultrasonic surface rolling processing research to improve the metal properties[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2013.

[14] 黄炎. 局部应力及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 1986: 157-158.
HUANG Yan. Local stress and its application[M]. Beijing: China Machine Press, 1986: 157-158.

（上接第 274 页）

[10] 孔纲, 卢锦堂, 陈锦虹, 等. 热浸 Zn-Ni 合金镀层技术的研究与应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(4): 223-225.
KONG Gang, LU Jin-tang, CHEN Jin-hong, et al. Review on progress of technigalvan[J]. Corrosion science and protection technology, 2001, 13(4): 223-225.

[11] 徐其林, 朱中喜, 尹付成. 热浸镀锌浴中的 Ni, Sb 对合金镀层组织的影响[J]. 材料保护, 2015, 48(12): 20-22.
XU Qi-lin, ZHU Zhong-xi, YIN Fu-cheng. Effect of Ni and Sb on microstructure of alloy coating in hot-dip galvanizing bath[J]. Materials protection, 2015, 48(12): 20-22.

[12] 许乔瑜, 卢锦堂, 陈锦虹, 等. 国外活性钢热镀锌技术研究的进展[J]. 材料保护, 2000, 33(11): 5-7.
XU Qiao-yu, LU Jin-tang, CHEN Jin-hong, et al. Progress in zinc hot dipping of reactive steel[J]. Materials protection, 2000, 33(11): 5-7.

[13] 孔纲, 卢锦堂, 陈锦虹, 等. 锌浴中元素对钢结构件热镀锌的影响[J]. 表面技术, 2003, 32(4): 7-11.
KONG Gang, LU Jin-tang, CHEN Jin-hong, et al. Effects of elements in zinc bath on batch hot dip galvanizing[J]. Surface technology, 2003, 32(4): 7-11.

[14] 吴俊琳, 余仲兴, 朱永达. 微量添加元素对热镀锌层性能的影响[J]. 上海有色金属, 2001, 22(2): 54-58.
WU Jun-lin, YU Zhong-xing, ZHU Yong-da. Influence of adding some trace elements on performances of hot dipped zinc layer[J]. Shanghai nonferrous metals, 2001, 22(2): 54-58.

[15] YANG D, CHEN J S, HAN Q, et al. Effects of lanthanum addition on corrosion resistance of hot-dipped galvalume coating[J]. Journal of rare earths, 2009, 27(1): 114-118.

[16] FRATESI R, RUFFINI N, MALAVOLTA M, et al. Contemporary use of Ni and Bi in hot-dip galvanizing[J]. Surface & coatings technology, 2002, 157(1): 34-39.

[17] SHEN P, FUJJI H, MATSUMOTO T, et al. The influence of surface structure on wetting of α-Al_2O_3 by aluminum in a reduced atmosphere[J]. Acta mater, 2003, 51(16): 4897-4906.

[18] FALKE W L, SCHWANEKE A E, NASH R W. Surface tension of zinc: The positive temperature coefficient[J]. Metall trans B, 1977, 8(1): 301-303.

[19] NOGI K, OGINO K, MCLEAN A, et al. The temperature coefficient of the surface tension of pure liquid metals[J]. Metall trans B, 1986, 17(1): 163-170.

[20] 郭景杰, 傅恒志. 合金熔体及其处理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
GUO Jing-jie, FU Heng-zhi. Alloy melt and its treatment[M]. Beijing: China Machine Press, 2005.

[21] HANS J B, GOLOVKO D S, ELMAR B. On the derivation of Young's equation for sessile drops: Nonequilibrium effects due to evaporation[J]. The journal of physical chemistry B, 2007, 111(19): 5277-5283.

[22] YOUNG T. An essay on the cohesion of fluids[J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1805(95): 65.

[23] RICHTER K W, IPSER H. Reinvestigation of the binary Fe-Sb phase diagram[J]. Journal of alloys & compounds, 1997, 247(1): 247-249.