

批量热浸镀锌工艺机理的研究现状

王胜民, 赵晓军, 党建伟, 何明奕

(昆明理工大学, 昆明 650000)

摘 要: 热浸镀锌是钢铁材料户外长效防护的最佳选择。传统的调整参数、试加合金等“试错法”难以满足现代制造业的发展, 故全面、完整的热浸镀锌机理研究已迫在眉睫。针对我国批量热浸镀锌产量大、重经验轻理论、技术落后、污染严重等特点, 从镀层的形成机理、镀层的合金化机理、锌浴液态特征等方面综述分析了批量热浸镀锌工艺理论的研究现状和不足, 指出了基体和锌浴界面之间的相互作用、合金元素添加的可预测性、浸镀后表面粘附锌液层的结晶、锌浴液态特征等研究的重要性。建议从以下几个方面完善热浸镀锌机理: 加强基材离开锌浴至冷却结晶结束这一阶段镀层组织结构的演变研究; 在研究镀层合金化机理的同时, 注重合金化镀层的应用推广, 尤其是加强低合金高强钢的热浸镀锌研究; 重视并加强锌浴表面张力、流动性、结晶特性的液态特征研究和数据积累; 在形层机理研究的基础上, 结合工艺参数进行镀层的预设计及镀层预控制研究。

关键词: 批量热浸镀锌; 热浸镀锌; 镀锌; 镀锌层; 形层机理; 合金镀层; 锌浴

中图分类号: TG174.443 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)05-0019-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.05.003

Research Status of the Process Mechanism of Batch Hot-dip Galvanizing

WANG Sheng-min, ZHAO Xiao-jun, DANG Jian-wei, HE Ming-yi

(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650000, China)

ABSTRACT: Hot dip galvanizing is the best method for outdoor long-term protection of steel materials. The traditional parameters adjustment and tentatively adding alloy are difficult to meet the requirement of development of modern manufacturing, so comprehensive study of mechanism in hot dip galvanizing is imminent. In view of the large output of hot-dip galvanized steels, the emphasis on the experience and ignoring the theory, the outdated techniques and the serious pollution, the research status and deficiencies of the process theory of batch hot-dip galvanizing in China were comprehensively analyzed based on the coating formation mechanism, the mechanism of alloying coating, and zinc bath liquid characteristics. At the same time, it was pointed out that the interfacial reaction between the matrix and the zinc melt, the adding predictability of zinc alloy elements, the crystallization of zinc on the surface of the workpiece after withdrawing from zinc bath, are very important in the study on mechanism of hot dip galvanizing. It was recommended to improve the mechanism of hot-dip galvanized from the following aspects: the development of the microstructure of zinc coating from the workpiece leaving from zinc bath to the crystallization

收稿日期: 2016-01-23; 修订日期: 2016-03-25

Received: 2016-01-23; **Revised:** 2016-03-25

基金项目: 国家自然科学基金 (51561017, 51161010)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51561017, 51161010)

作者简介: 王胜民 (1977—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属表面工程。

Biography: WANG Sheng-min (1977—), Male, Ph.D., Professor, Research focus: surface engineering of metallic materials.

ending of zinc on the surface of the coating, the application of alloying coating is more important than the mechanism study of alloying coating, to strengthen the research of high-strength low-alloy steel in hot dip galvanizing, to strengthen the research and data accumulation of the surface tension, fluidity and crystallization characteristics of the zinc bath, to study on the pre-design and pre-control of the coating with the combination of the mechanism and the galvanizing parameters.

KEY WORDS: batch hot-dip galvanizing; hot-dip galvanizing; galvanizing; zinc coating; deposition mechanism; alloy coating; zinc bath

热浸镀锌技术应用至今已有近 180 多年的历史,实践表明,它仍是目前最可靠的长效防腐技术。批量热浸镀锌是将加工、前处理的钢构件单件或批量浸入锌浴进行镀锌,其主要应用于不适合连续镀锌生产(如带钢、钢管、钢丝)的交通、建筑、电力、通信等领域的护栏、焊接钢构、灯杆、水暖器材、线路金具、铁塔构件等。据 2014 年统计,我国批量热浸镀锌规模以上企业年生产能力总计超过 1000 万吨,从业厂家超过 1000 家,其中容锌量超过 300 吨的锌锅数量达到 260 口,我国已成为世界上批量热浸镀锌产量最大的国家^[1]。目前我国批量热浸镀锌技术的现状表现为:总体产量大,重经验轻理论,技术落后(缺少理论支撑,部分企业甚至没有技术人员),污染严重(三废排放严重,尤其是氨氮排放严重超标)。国际铅锌组织和中国腐蚀防护学会启动的 CFC 项目(批量热浸镀锌的技术转换与促进需求项目)从宏观上对改进我国热浸镀锌技术与装备、工业环境起到了一定的带头作用^[2-3],但仍难以从根本上提升我国的热浸镀锌技术水平,更难以扭转我国批量热浸镀锌行业的技术困境(技术不稳定、镀件质量仅靠工人的经验控制、操作环境恶劣、年轻从业人员越来越少)。所以,有着 300 多年历史的热浸镀锌至今仍属于污染行业、技术落后行业,甚至有的地区将其归类为夕阳产业、落后淘汰产业。

随着锌资源短缺,户外钢构设施延寿要求的逐渐苛刻,以及雪灾、冻雨、地震等自然灾害的频繁发生,工程领域对钢构件的热浸镀锌层质量及服役寿命提出了更高的要求,这促进了热浸镀锌技术的应用和广泛推广,同时也暴露了热浸镀锌工艺基础理论亟待发展的迫切性。2005—2015 年国家自然科学基金批准立项的项目检索表明,10 年期间共批准 27 项与热浸镀锌技术直接相关的项目,其中连续热浸镀锌领域 16 项,批量热浸镀锌领域 5 项,锌浴环境腐蚀及控制领域 4 项,锌渣处理领域 2 项。可见,批量热浸镀锌的基础理论研究进程已远远落

后于其应用推广的发展速度。鉴于此,文中从镀层的形成机理、合金化机理、锌浴液态特征等方面,全面介绍了批量热浸镀锌技术机理的研究现状,并对其发展前景给出了相关建议,以期促进热浸镀锌技术的科学发展。

1 热浸镀锌的形层机理

热浸镀锌的经典理论认为,热浸镀锌层的形层过程主要是铁-锌金属间化合物(Γ 、 δ 、 ζ)的形成过程,但关于 Γ 、 δ 、 ζ 三相层的形成顺序及机理一直存在争议。早期认为,化合物的形成顺序为 $\alpha \rightarrow \Gamma \rightarrow \delta \rightarrow \zeta$,后期认为化合物的形成顺序为 $\alpha \rightarrow \zeta \rightarrow \delta \rightarrow \Gamma$ 。这些早期的研究均是根据末端(镀层试样)的金相显微组织观察并结合 Fe-Zn 二元相图进行分析和推测而来。随着现代分析测试技术的发展,高分辨率的电子显微镜、能谱分析、电化学逐层剥离^[4-5]、微区分析等变得普及,使得镀层的组织结构、化学成分分析更加精确,但这些研究方法或手段仍属于传统意义上的末端分析法,并没有针对锌浴和基体界面的接触、传热、传质、固液界面的分离等过程进行直接研究。李新华指出^[6],镀层的形成应该分为两个阶段——浸镀阶段和离开锌浴后的冷却阶段,前一阶段为液固界面间的化学作用,后一阶段为固固界面间的扩散及液相的凝固过程,但他并未给出相关的研究数据。显而易见,镀件刚刚离开锌浴时,镀层并没有完全形成,即此时基体表面已存在的合金相层也并不是室温下的合金相状态,其合金相层仍然发生着锌、铁原子的扩散,况且此时合金相层表面粘附着一层液态锌层且伴随着液锌的凝固。在生产实践中,浸镀后的冷却阶段往往没有引起重视,然而操作不当可能造成严重的质量问题。Seiler 研究发现^[7],高于 200~220 °C 时,锌和铁之间会发生扩散,若长时间处于这种温度环境下,因铁和锌具有不同的扩散速度,可能产生柯肯达尔效应,导致镀层脱落。由此可见,热浸

镀锌层的形成过程仍有许多问题等待研究, 也许冶金热力学才是其形层过程的根本。

随着计算科学的发展, 人们采用冶金热力学、相图计算等方法对热浸镀锌的形层理论进行了研究, 尤其是对锌基二元、三元甚至四元合金进行了大量的计算分析。Jinichiro Nakano^[8]基于冶金热力学计算了 Zn-Fe-Al 系, 计算时综合了热力学、动力学和相关实验数据, 通过计算和试验验证证明了所得到的 Zn-Fe-Al 相图适合用于镀锌和镀锌退火的机理分析。Baidurya Bhattacharya^[9]采用分子动力学、神经网络法、多目标遗传算法计算了 Zn-Fe 系的晶体结构及变形行为, 从原子的晶体结构尺度分析了温度、镀层厚度、加载时的 Zn-Fe 力学行为。Wei Xiong^[10-11]基于热动力学计算了 Zn-Fe 系、Zn-Ni 系, 所建立的 Zn-Fe 系、Zn-Ni 系与先前的热力学模型相比, 参数更少, 与物理试验结果更加吻合, 可以在理论上促进 Zn-Fe 合金相生成的从头计算, 优化 Zn-Ni 锌浴热浸镀锌工艺参数。Liu Chunmei^[12]、Pan Shiwen^[13]基于热分析法分别研究了 Zn-Bi-Fe-Ni 系和 Zn-Al-Fe-Si 系。Liu Chunmei 研究的 Zn-Bi-Fe-Ni 系中确定了 4 个两相区、5 个三相区、2 个四相区, 并发现 2 个液相 L(Zn)、L(Bi) 和 T、 ζ 、 δ -Ni 共存; Pan Shiwen 在研究中发现 Zn-Al-Fe-Si 系富锌角存在 3 个 Al-Fe-Si 三元合金相, 分别定义为 T₁、T₂₃ 和 T, 并确定了金属 Zn 在它们中的溶解度, 研究结果确定的 Zn-Al-Fe-Si 系富锌角与 Zn-Al-Fe、Zn-Al-Si 和 Zn-Fe-Si 相吻合, 但缺少与 Al-Fe-Si 系的对比研究数据。这些研究基于冶金热力学和相平衡理论, 促进了批量热浸镀锌的理论发展, 但其研究过程均忽视了镀层形成过程的界面及表面作用, 并且这些理论分析也没有同时考虑浸镀和冷却两个阶段。

2 热浸镀锌镀层合金化机理

热浸镀锌层合金化添加合金元素的主要作用就是抑制枝晶生长, 减小表面张力, 抑制晶界腐蚀, 降低合金熔点, 增加流动性, 提高耐腐蚀性等^[14-19]; 另一个重要作用是在满足钢铁制件耐腐蚀性能的前提下, 尽量减薄镀层, 降低生产成本。近 10 年以来, 镀层的合金化已成为热浸镀锌技术的一个研究热点, 国内在此方向开展了大量的研究工作, 目前研究较多的合金元素主要有 Al、Pb、Ni、RE、

Bi、V、Sn、Ti、Mg 等^[20-21]。例如, 许乔瑜发现在锌浴中添加 Ti 后, 所得合金镀层的耐电化学腐蚀性能和耐盐雾腐蚀性能优于纯锌镀层, 且抑制了含硅活性钢的“Sandelin”效应^[22]。黄国雄制备了含钛 0.06% 的热浸镀锌-钛镀层, 发现镀层的耐电化学腐蚀性能优异^[23]。但是, 由于 Zn 和 Ti 的熔点、密度相差较大, 锌浴中添加 Ti 后, 会存在 Ti 在锌浴中发生偏析、锌浴流动性变差等问题, 甚至造成漏镀。为此, 王胜民在锌浴中添加钛和铝制备了 Zn-Ti-Al 三元镀层, 并确定了最佳的 Ti、Al 添加范围^[24]。苏旭平研究发现, V 可以在一定程度上抑制“Sandelin”效应, 且随着 V 含量的增加, 其对“Sandelin”效应的抑制作用增强; 另外, V 的加入会使 ζ 相和液相相界处出现三元合金相^[25]。国外研究者对镀层合金化的研究工作主要集中在带钢的连续镀锌方面, 在批量热浸镀锌技术中所做的研究工作较少。Pistofidis 在锌浴中添加 Ti、Ni、Bi, 提高了镀层耐蚀性能, 并抑制了镀层晶间腐蚀^[26]。Stefano Natali 在锌浴中添加 Ti 并研究了镀层中含 Ti 合金化合物的机理^[14], 最终获得了彩色镀层。Oohashi 在锌浴中添加适量 Cu 和 Al 后, 明显改善了制件镀锌后的外观质量^[27]。

这些合金元素及新型元素的添加没有统一的规律及预见性, 主要依靠对工艺末端所制备镀层的厚度、化学成分、结合强度和耐腐蚀性能等测试结果进行判别和做出合金元素的取舍, 并且目前的研究和应用多局限于从经验出发, 改变浸镀温度、时间、合金元素种类、合金元素添加量等, 分析镀层的组织结构和性能, 最终反馈到合金元素及其添加量的正确与否。这种“试错法”机制阻碍了热浸镀锌合金化的工业应用, 具有一定生产规模、生产稳定、质量体系健全的热浸镀锌企业难以接受。而在生产实践中, 热浸镀锌加工企业在锌浴中添加合金元素的主要目的有: 1) 提高镀层的外观质量, 使镀层外观呈现色泽均匀的银亮色; 2) 在满足客户要求的前提下, 最大限度地降低镀层厚度, 减少上锌量, 节约成本。至于添加合金元素后镀层的耐腐蚀性能提高与否, 热浸镀锌加工或生产企业基本不予考虑。可见, 目前在批量热浸镀锌领域, 镀层的合金化研究工作和镀层合金化的应用存在着一定的分歧。随着户外钢构设施机械强度及安全性要求的不断提高, 近两年来 Q345、Q420 甚至 Q460 材质的型钢用量逐年增多, 且发展迅速, 而这些低合金高强度钢

的热浸镀锌质量,尤其是外观质量,并不尽人意,易存在暗斑、色差等质量缺陷^[28-32]。虽然按照相关标准(如 GB/T 13912、ISO 1461 等),这些质量缺陷不能作为拒收的理由,但随着质量管理的逐渐规范,这些低合金高强钢的热浸镀锌质量的确有待提高。

在实际生产中,合金元素通常以中间合金的方式向锌锅内添加。目前从事热浸镀锌中间合金制造和销售的公司众多,中间合金产品种类、质量较为混乱,并且有的制造商采用标号等级差的锌锭制造中间合金,甚至有的制造商鼓吹自己的多元合金是万能的,可以解决多种热浸镀锌质量问题。这些导致目前热浸镀锌的合金化研究、合金应用、市场认可度之间存在较大的问题,以至于批量热浸镀锌技术发展至今,只有 Zn、Zn-Al 得以广泛应用,Zn-Ni、Zn-Al-RE 在部分领域应用,其中 Zn-Al 合金中 Al 的含量也远远低于连续热浸镀锌的 Al 添加量^[33-35]。随着海洋气候、雨林气候、远距离土壤环境等恶劣条件下对高耐腐蚀要求的不断提出,高耐蚀性合金镀层将会引起业界的重视。然而镀层合金化的研究和商业应用并不仅由热浸镀锌生产企业决定,它还明显受相关标准及市场的决策。所以,未来热浸镀锌镀层合金化的研究和应用推广应由与热浸镀锌生产及产品应用的上下游行业协同开展工作,从研究、生产、标准制订和市场等多方面入手,尽快研发可商用化的稳定合金化镀层。

3 热浸镀锌的锌溶液态特征

批量热浸镀锌过程的核心是钢铁制件在锌浴内浸镀,以至于热浸镀锌工程师都坚持一个相同的观点:只要伺候好这一锅锌,镀锌质量就能保证。这显而易见地表达出了锌浴及其特征的重要性。到目前为止,液态锌及锌合金相关的特征数据可分为两类:一类是在真空或惰性气氛下获得的相对标准的物理特性,如真空状态下液态锌的表面张力、密度、黏度以及杂质元素对锌凝固收缩率的影响,而这些特征并非它们在工况(如铸造、热浸镀)和特定使用条件(如特殊锌基合金、杂质元素不可避免且含量较高等)下的特性^[36-39];另一类为与连续热浸镀锌相关的数据,如连续镀工艺过程中带钢表面状态、成分、温度对锌液润湿性的影响^[40-44]。

批量热浸镀锌由于以手工和半机械化操作为

主,影响因素众多,导致 300 多年来批量热浸镀锌浴的研究数据甚为匮乏,从早期前苏联的 Bablik、斯米尔诺夫到近期的国内外研究者对热浸镀锌的机理研究都只能利用终态镀层进行末端分析和推测^[45-47]。A. R. Marder 对批量热浸镀锌也进行了全面的机理和工艺研究,但研究对象和结果仍基于镀层和性能,而对锌浴的研究甚少^[48]。针对这种现状,德国的热浸镀锌协会指出,未来热浸镀锌技术的发展应将基础研究和工艺理论研究放在首位。近几年来,德国热浸镀锌协会在 Bablik 的基础上重新研究总结了一定温度区间内镀层的生长规律,预测了镀层的组织和镀层厚度,并在热浸镀锌工艺及镀层预设计方面开展了一定的工作,在研究过程中还发现了热浸镀锌后镀层冷却过程中铁原子和锌原子扩散的柯肯达尔效应^[49],但其研究过程仍缺乏针对锌浴的研究。值得注意的是,他们开展了锌浴和基体相互作用过程中基体的脆化机理^[50]研究,并总结了 Pb、Bi、Ni 对锌浴黏度的影响规律。

热浸镀锌的形层并不完全是传统理论的逐层扩散形层,更不能简单归为熔融锌在基材表面的凝固过程。热浸镀锌的形层发生于锌浴与铁基的界面,终止于基材表面上锌液的表面,镀层的最终组织结构和物化性能与锌浴熔体有着密切、直接的联系。形层开始时,铁基表面的助镀盐膜蒸发,铁基裸露,锌浴与铁基在界面处发生相互作用,锌浴在铁基表面的润湿、铺展、覆盖直接影响到 Fe、Zn 的相互扩散,进而形成的界面的性质和结构将决定着镀层中 α 、 γ 、 δ 、 ζ 合金相的生成及长大。浸镀之后,基材离开锌浴,但液态锌和基材之间的相互作用仍在继续,基材表面粘附了一层锌液流体,此时薄层锌液的表面张力、流动性、结晶特性对镀层质量和性能的影响作用更加重要,它决定了镀层厚度均匀性、覆盖完整性、镀层致密性等。所以在镀层的形成过程中,锌与基材之间发生着复杂的界面和表面作用,锌浴伴随了镀层形成的整个过程。

温度、时间、合金元素总类及添加量等只是热浸镀锌的工艺条件,但这些条件的变化直接影响锌浴的表面张力、流动性、结晶特性,进而影响浸镀过程及镀件移出后液态锌或锌合金在基体表面的润湿、铺展和反应,并最终决定镀层的组织结构、外观特征及物化性能。于波涛研究 Zn-0.05%Al、Zn-0.2%Al-0.2%RE、Zn-0.2%Al-0.3%RE 发现^[51-52],450 °C 时,随着铝和稀土含量增加,锌浴的过冷度

ΔT 逐渐增大, 锌浴凝固后的枝晶面积百分比和腐蚀速率逐渐减小。450 °C 时, 可以通过测定锌浴结晶时的过冷度 ΔT 来评判镀层的耐腐蚀性能。热浸镀锌浴的表面张力因合金元素的添加, 也存在一定程度的差别。在 420 ~ 480 °C 区间, 纯锌浴的表面张力介于 0.8753 ~ 0.5215 N/m, 而锌-铝-稀土合金浴的表面张力介于 0.5289 ~ 0.2605 N/m, 相比之下, 纯锌浴的流动性最好, 锌-铝-稀土合金浴的流动性次之, 锌-铝合金浴的流动性最差, 稀土可以改善锌-铝合金浴的流动性。罗龚综述了热浸镀锌过程反应性润湿及镀层形成的研究进展, 并指出了反应性润湿在镀层形成过程中的重要性^[53]。所以, 有关锌浴表面张力、流动性、结晶特征的研究将有助于揭示镀层形成过程中锌浴与基材间的作用机理。针对此, A. Sémoroz^[54] 基于结晶动力学和 EBSD 测试数据建立了数学模型, 采用计算机模拟了热浸镀锌后锌镀层的结晶过程, 结果表明镀层结晶过程的计算机仿真结果与验证实验具有一定的吻合度。这对以后加强热浸镀锌浴特征的研究具有一定的启发作用。

4 结论及建议

热浸镀锌虽然是一项传统的钢铁防腐工艺技术, 但随着材料以及零部件延寿要求的不断提高, 它在一段时期内仍将是钢铁材料户外长效防护的最佳选择。传统的调整参数、试加合金等“试错法”难以满足现代制造业的发展, 故全面、完整的热浸镀锌机理研究已迫在眉睫。

热浸镀锌过程是一个复杂的能量传递、表面浸润、界面反应、原子扩散及金属凝固过程, 建议从以下几个方面完善热浸镀锌机理的研究: 1) 加强基材离开锌浴至冷却结晶结束这一阶段镀层组织结构的演变研究; 2) 在研究镀层合金化机理的同时, 注重合金化镀层的应用推广, 尤其是加强低合金高强钢的热浸镀锌研究; 3) 重视并加强锌浴表面张力、流动性、结晶特性等液态特征的研究和数据积累; 4) 在形层机理研究的基础上, 结合工艺参数进行镀层的预设计及性能预控制研究。

参考文献

[1] 江社明, 张启富. 中国批量热浸镀锌行业的现状与技术进步[C]//第10届中国热浸镀锌学术技术交流会议论文集.

- 天津: 中国腐蚀与防护学会热浸镀专业委员会, 2014.
- JIANG She-ming, ZHANG Qi-fu. The Present Situation and Technological Progress of China Batch Hot Dip Galvanizing Industry[C]//The Tenth National Hot Dip Galvanizing Conference Symposium. Tianjin: Chinese Society for Corrosion and Protection Speciality Committee of Hot-dip Galvanizing, 2014.
- [2] 张启富. 联合国商品共同基金“技术转换与促进需求: 中国批量热浸镀锌”项目进展与实施[C]//第9届中国热浸镀锌学术技术交流会议论文集. 成都: 中国腐蚀与防护学会热浸镀专业委员会, 2011.
- ZHANG Qi-fu. Development and Activities of Common Fund of Commodities, UN“Transfer of Technology and Promotion of Demand: Zinc Batch Hot-dip Galvanizing in China” [C]//The Ninth National Hot Dip Galvanizing Conference Symposium. Chengdu: Chinese Society for Corrosion and Protection Speciality Committee of Hot-dip Galvanizing, 2011.
- [3] 朱文德. 联合国共同基金 CFC 项目实施成果报告[C]//第9届中国热浸镀锌学术技术交流会议论文集. 成都: 中国腐蚀与防护学会热浸镀专业委员会, 2011.
- ZHU Wen-de. The United Nations Common Fund for Commodities (CFC) Project Implementation Summary[C]//The ninth national hot dip galvanizing conference symposium. Chengdu: Chinese Society for Corrosion and Protection Speciality Committee of Hot-Dip Galvanizing, 2011.
- [4] 袁训华, 仲海峰, 朱利明, 等. 不同铝含量热镀锌合金化镀层的电解剥离实验[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(7): 175—180.
- YUAN Xun-hua, ZHONG Hai-feng, ZHU Li-ming, et al. Electrolytic Stripping of Galvannealed Coatings with Different Aluminum Contents[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2013, 34(7): 175—180.
- [5] 袁训华, 刘昕, 张启富. 热镀锌合金化镀层相结构的定量化[J]. 材料保护, 2011, 44(1): 71—74.
- YUAN Xun-hua, LIU Xin, ZHANG Qi-fu. Quantitative Analysis of Phase Structure of Hot Galvanized Alloying Coatings[J]. Materials Protection, 2011, 44(1): 71—74.
- [6] 李新华, 张大兴. 热浸镀锌合金层形成机理的新观点[C]//第七届亚太镀锌大会论文集. 北京: 中国腐蚀与防护学会热浸镀专业委员会, 2007.
- LI Xin-hua, ZHANG Da-xing. New Viewpoint on Formation Theory of Hot Dip Galvanizing Intermetallic Layer[C]//The Seventh Asia Pacific General Galvanizing Conference. Beijing: Chinese Society for Corrosion and Protection Speciality Committee of Hot-Dip Galvanizing, 2007.
- [7] SEILER J. Bruch Eines Stahldrahtseils durch Fehlerhaften Einsatz Eines Korrosionsschutzes[J]. Korrosion(Dresden), 1987, 18(5): 270—276.
- [8] NAKANO A J, MALAKHOVB D V, YAMAGUCHI S, et al. A Full Thermodynamic Optimization of the Zn-Fe-Al System within the 420~500 °C Temperature Range[J]. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2007, 31(1): 125—140.
- [9] BHATTACHARYA B, KUMAR G R D, AGARWAL A, et al. Analyzing Fe-Zn System Using Molecular Dynamics,

- Evolutionary Neural Nets and Multi-objective Genetic Algorithms[J]. *Computational Materials Science*, 2009, 46(4): 821—827.
- [10] WEI Xiong, KONG Yi, DU Yong, et al. Thermodynamic Investigation of the Galvanizing Systems, I: Refinement of the Thermodynamic Description for the Fe-Zn System[J]. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2009, 33(2): 433—440.
- [11] WEI Xiong, XU Hong-hui Xu, DU Yong. Thermodynamic Investigation of the Galvanizing Systems, II: Thermodynamic Evaluation of the Ni-Zn System[J]. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2011, 35(3): 276—283.
- [12] LIU Chun-mei, WANG Jian-hua, YIN Fu-cheng, et al. The Zn-rich Corner of the 450 °C Isothermal Section of the Zn-Bi-Fe-Ni Quaternary System[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 482(1/2): 213—218.
- [13] PAN Shi-wen, YIN Fu-cheng, ZHAO Man-xiu, et al. The Zinc-rich Corner of the 450 °C Isothermal Section of the Zn-Al-Fe-Si Quaternary System[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 470(1/2): 600—605.
- [14] NATALI S, VOLPE V, ZORTEA L, et al. Mechanical and Structural Characterization of Zn-Ti Colored Coatings[J]. *Procedia Engineering*, 2015, 109:105—112.
- [15] 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.
- [16] YUTTANANT B, SAENGKIETTIYUT K, RATTANAWALEEDIROJN P, et al. Effect of NiCl_2 Based Fluxes on Interfacial Layer Formation of Hot Dip Galvanized Steels[J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2010, 17(8):74—78.
- [17] 许乔瑜, 曾秋红. 热浸镀锌合金镀层的研究进展[J]. *材料导报*, 2008, 22(12): 52—55.
XU Qiao-yu, ZENG Qiu-hong. Research Progress in Hot-dip Zinc Alloy Coatings [J]. *Materials Review*, 2008, 22(12): 52—55.
- [18] MANDAL G K, MANDAL D, DAS S K, et al. Microstructural Study of Galvanized Coatings Formed in Pure as well as Commercial Grade Zinc Baths [J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2009, 62(1):35—40.
- [19] COCCO V D, LACOVIELLO F, NATALI S. Damaging Micromechanisms in Hot-dip Galvanizing Zn Based Coatings [J]. *Theoretical & Applied Fracture Mechanics*, 2014, 70(2): 91—98.
- [20] 车淳山, 曾发明, 孔纲, 等. 热浸镀锌铝系列合金镀层的研究进展[J]. *材料导报*, 2013, 27(15): 135—138.
CHE Chun-shan, ZENG Fa-ming, KONG Gang, et al. Research Progress in Hot-dip Zinc-Aluminum Alloy Coatings[J]. *Materials Review*, 2013, 27(15): 135—138.
- [21] 吴长军, 苏旭平, 王建华, 等. Zr, Co, Ni, V 微合金化对含硅结构钢热浸镀锌性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2012, 33(1): 69—73.
WU Chang-jun, SU Xu-ping, WANG Jian-hua. Effect of Multi-alloying Addition in Bath on Hot-dip Galvanizing of Si-containing Steels[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2012, 33(1): 69—73.
- [22] 许乔瑜, 桂艳, 卢锦堂, 等. 热浸镀 Zn-Ti 合金镀层的显微组织与耐蚀性能[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2008, 36(7): 82—86.
XU Qiao-yu, GUI Yan, LU Jin-tang, et al. Microstructure and Corrosion Resistance of Hot-dipped Zn-Ti Coating[J]. *Journal of South China University of Technology(Natural Science Edition)*, 2008, 36(7): 82—86.
- [23] 黄国雄, 王胜民, 何明奕, 等. 热浸镀 Zn-Ti 及 Zn-Ti-Al 合金层的耐蚀性能[J]. *材料保护*, 2010, 43(12):11—13.
HUANG Guo-xiong, WANG Sheng-min, HE Ming-yi, et al. Corrosion Resistance of Hot-dipping Zn-Ti and Zn-Ti-Al Coatings[J]. *Materials Protection*, 2010, 43(12): 11—13.
- [24] 王胜民, 黄国雄, 何明奕, 等. 添加 Ti、Al 对热浸镀锌层组织结构的影响[J]. *材料热处理学报*, 2013, 34(8): 158—162.
WANG Sheng-min HUANG Guo-xiong, HE Ming-yi, et al. Effect of Ti and Al Addition on Microstructure of Hot-dip Zinc Coating[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2013, 34(8):158—162.
- [25] SU Xu-ping, WU Chang-jun, LIU Daniel, et al. Effect of Vanadium on Galvanizing Si-containing Steels [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205(1): 213—218.
- [26] PISTOFIDIS N, VOURLIAS G, PAVLIDOU E, et al. Effect of Ti, Ni and Bi addition to the Corrosion Resistance of Zn Hot-dip Galvanized Coatings[J]. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2007, 9(6): 1653—1659.
- [27] OOHASHI K, KOSAKA Y. Hot-dip Galvanizing Bath and Galvanized Iron Article: US, 7811674 [P]. 2010-10-12.
- [28] 瓮金鹏, 储双杰, 张理扬, 等. 热镀锌高强钢的研究进展[J]. *材料保护*, 2012, 45(8): 40—44.
WENG Jin-peng, CHU Shuang-jie, ZHANG Li-yang, et al. Research Progress of Hot-dip Galvanizing for High Strength Steel[J]. *Materials Protection*, 2012, 45(8):40—44.
- [29] 孙捷, 万明攀. 热浸镀锌池中的 Bi 对 Q235 钢和 Q345 钢硅反应性的作用[J]. *材料保护*, 2012, 45(6): 25—27.
SUN Jie, WAN Ming-pan. Effect of Bismuth in Hot-dipped Galvanizing Bath on Silicon Reactivity of Q235 and Q345 Steel [J]. *Materials Protection*, 2012, 45(6):25—27.
- [30] BLUMENAU M, NORDEN M, SCHULZ J, et al. Wetting and Reactive Wetting during Hot-dip Galvanizing of High Mn Alloyed Steel with Zn-Al-Mg Baths [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(23): 4194—4201.
- [31] ARNDT M, DUCHOSLAV J, STEINBERGER R, et al. Nanoscale Analysis of the Influence of Pre-oxidation on Oxide Formation and Wetting Behavior of Hot-dip Galvanized High Strength Steel[J]. *Corrosion Science*, 2015, 93(4):148—158.
- [32] SHIBLI S M A, MEENA B N, REMYA R. A Review on Recent Approaches in the Field of Hot Dip Zinc Galvanizing Process [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 262(2): 210—215.
- [33] MANNA M. Effect of Fluxing Chemical: An Option for Zn-5wt.%Al Alloy Coating on Wire Surface by Single Hot Dip Process[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(12):3716—3721.
- [34] SANTOS A P D, MANHABOSCO S M, RODRIGUES J

- S, et al. Comparative Study of the Corrosion Behavior of Galvanized, Galvannealed and Zn55Al Coated Interstitial Free Steels [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 279(19): 150—160.
- [35] BELLHOUSE E M, MCDERMID J R. Analysis of the Fe-Zn Interface of Galvanized High Al-Low Si TRIP Steels[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 491(1):39—46.
- [36] GUTHRIE R I L, 飯田 孝道. 液态金属的物理性能[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- GUTHRIE R I L, 飯田 孝道. *The Physical Properties of Liquid Metals* [M]. Beijing: Science Press, 2006.
- [37] LIU Y H. Density and Viscosity of Molten Zn-Al Alloys [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2006, 37(9): 2767—2771.
- [38] BLUMENAU M, NORDEN M, FRIEDEL F, et al. Wetting Force and Contact Angle Measurements to Evaluate the Influence of Zinc Bath Metallurgy on the Galvanizability of High Manganese Alloyed Steel[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205(3): 828—834.
- [39] 高仑. 锌与锌合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- GAO Lun. *Zinc, Zinc Alloys and Their Applications*[M]. Beijing: Chemical industry Press, 2011.
- [40] 张启富, 刘邦津, 黄建中. 现代钢带连续热镀锌[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- ZHANG Qi-fu, LIU Bang-jin, HUANG Jian-zhong. *Modern Continuous Hot Dip Galvanizing of Steel Strip*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.
- [41] BLUMENAU M, NORDEN M, FRIEDEL F, et al. Use of Pre-oxidation to Improve Reactive Wetting of High Manganese Alloyed Steel during Hot-dip Galvanizing[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 206(3): 559—567.
- [42] BLUMENAU M, NORDEN M, FRIEDEL F, et al. Reactive Wetting during Hot-dip Galvanizing of High Manganese Alloyed Steel[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 205(10):3319—3327.
- [43] PROSEK T, PERSSON D, STOULIL J, et al. Electrochemical Properties of Corrosion Products Formed on Zn-Mg, Zn-Al and Zn-Al-Mg Coatings in Model Atmospheric Conditions[J]. *Corrosion Science*, 2014, 86(10): 231—238.
- [44] ZHANG Yan, CUI Qi-peng, SHAO Fu-qun, et al. Influence of Air-knife Wiping on Coating Thickness in Hot-dip Galvanizing [J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2012, 19(6):70—78.
- [45] BABLIK H. 热镀锌原理与工艺[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1959.
- BABLIK H. *Principle and Technology of Hot Dip Galvanizing* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1959.
- [46] 卢锦堂, 许乔瑜, 孔刚. 热浸镀技术与应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006.
- LU Jin-tang, XU Qiao-yu, KONG Gang. *The Technology and Application of Hot Dip Galvanizing* [M]. Beijing: China Machine Press, 2006.
- [47] LIU Ya, TANG Mao-you, SONG Yuan-yuan, et al. Reactions of Fe-Cr Alloys with Liquid Zinc in Hot-dip Galvanizing[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 276(16): 714—720.
- [48] MARDER A R. The Metallurgy of Zinc-coated Steel[J]. *Progress in Materials Science*, 2000, 45(3):191—271.
- [49] MAASS Peter, PEISSKER Peter. *Hand Book of Hot-dip galvanization*[M]. Ahner Translate. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KgaA, 2011: 313—314.
- [50] MAASS P, PEISSKER P. *Hand Book of Hot-pip Galvanization*[M]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KgaA, 2011:120—121.
- [51] 于波涛, 何明奕, 王胜民, 等. 热浸镀锌基合金流动性研究及组织分析[J]. *钢铁研究*, 2011, 39(2): 30—32, 42.
- YU Bo-tao, HE Ming-yi, WANG Sheng-min, et al. Investigation on Fluidity of Hot-dip Galvanizing Zinc-based Alloys and Microstructure Analysis[J]. *Research on Iron and Steel*, 2011, 39(2): 30—32, 42.
- [52] 于波涛, 何明奕, 王胜民, 等. 工况条件下锌基合金表面张力测定及极化曲线分析[J]. *钢铁研究*, 2010, 38(4): 20—22, 27.
- YU Bo-tao, HE Ming-yi, WANG Sheng-min, et al. Surface Tension Measurement and Polarization Curves Analysis of Zinc Based Alloys under Operational Conditions[J]. *Research on Iron and Steel*, 2010, 38(4): 20—22, 27.
- [53] 罗龚, 曾建民. 热浸镀锌反应性润湿及镀层形成研究进展[J]. *应用化工*, 2014, 43(3): 543—548.
- LUO Gong, ZENG Jian-min. Reactive Wetting and Coating Formation of Galvanizing [J]. *Applied Chemical Industry*, 2014, 43(3): 543—548.
- [54] SÉMOROZ A, STREZOV L, RAPPAZ M. Numerical Simulation of Zn Coating Solidification[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2002, 33(8): 2685—2694.