

专题——2016年度国家自然科学基金研究进展

Si、Mg、RE 对热浸镀锌铝基合金镀层组织与性能的影响研究进展

周英伟, 高波

(东北大学 冶金学院, 沈阳 110004)

摘要: 热浸镀技术是钢铁材料长效防腐的一种有效方法, 因其可以显著提高钢铁材料的耐蚀性能、延长材料的使用寿命而被广泛应用。近年来, 随着科技水平的不断提高, 传统的热浸镀层已经无法满足市场多样化的需求, 多元合金镀层的研究成为热浸镀领域的研究热点。随着研究的不断深入, 人们发现在热浸镀过程中添加合金元素能够明显提高热浸镀层的综合性能, 但是合金元素的加入是如何影响镀层组织结构及性能是值得探讨的问题。为此, 详细介绍了硅、镁、稀土等合金元素的加入对热浸镀层的微观组织、耐蚀性能和耐蚀机理的影响。通过列举国内外的研究实例, 进一步分析了合金元素的添加量对热浸镀层性能的影响规律。最后提出, 继续研究各种合金元素及其添加量对热浸镀层组织性能的影响规律及机制, 并深入探讨添加合金元素之后, 合金镀层中金属间化合物层的形成和生长规律, 开发性能优异的新型热浸镀层及相应的热浸镀工艺是未来热浸镀技术的主要研究方向。

关键词: 热浸镀; 合金元素; 镀层; 微观组织; 耐蚀性能; 耐蚀机理

中图分类号: TG174.443 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)11-0183-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.025

Effects of Si, Mg and RE on Microstructure and Properties of Hot Dip Galvanized Alloy Coatings

ZHOU Ying-wei, GAO Bo

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

ABSTRACT: Hot dipping technology is an effective method for long-term corrosion of steel materials, it has been widely used as it can significantly improve corrosion resistance of steel materials and extend service life of the materials. Recently, with the continuous improvement of technological level, traditional hot-dip coating has failed to meet the demands of market diversification, and study on multicomponent alloy coating has become a hotspot in the field of hot dipping. With the constant deepening of study, it was found that overall performance of hot-dip coating could be greatly improved by adding alloy elements in the hot dipping process could significantly improve the comprehensive performance of the hot-dip coating. However, it was worthy to discuss how addition of alloying elements affected coating microstructure and performance. The effects of the addition of sever-

收稿日期: 2017-09-02; 修订日期: 2017-10-17

Received: 2017-09-02; Revised: 2017-10-17

基金项目: 国家自然科学基金 (51671052)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51671052)

作者简介: 周英伟 (1992—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面处理。

Biography: ZHOU Ying-wei (1992—), Male, Master, Research focus: material surface treatment.

通讯作者: 高波 (1976—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面处理。

Corresponding author: GAO Bo (1976—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: material surface treatment.

al alloying elements including silicon, magnesium and rare earth on the microstructure, corrosion resistance and anticorrosion mechanism of hot-dip coating were introduced in detail. Influence rule of additive amount of alloying elements on properties of hot dip coating was further analyzed by enumerating research examples at home and abroad. Finally, influence rule and mechanism of various alloying elements and additive amount on the microstructure and properties of hot-dip coating were further studied, formation and growth rules of intermetallic compound layer in alloy coating after addition of alloy elements were discussed thoroughly, and developing new high-performance hot-dip coating and corresponding hot-dipping process was proposed to be the main research direction of hot dipping technology in the future.

KEY WORDS: hot dipping; alloying element; coating; microstructure; corrosion resistance; corrosion resistance mechanism

钢铁是目前世界上应用范围最广的金属材料,但是钢铁材料在使用过程中常与外界环境发生一些物理和化学反应而发生金属腐蚀,引起金属结构的破坏或变质^[1]。金属腐蚀不仅会给社会生产造成严重的经济损失^[2-3],而且还会危及人民的生命和财产安全^[4-6]。近年来,各国科研人员提出了大量的钢铁材料防腐手段和方法,其中热浸镀技术是目前世界上钢铁材料防腐技术中应用最广泛、最有效的方法。

热浸镀锌技术发明于 18 世纪中叶,由于其具有价格低廉、操作简单、耐腐蚀性能好等优点,而被广泛用于钢材的热浸镀^[7-8]。近年来,随着科技水平的不断提高,纯锌镀层已经无法满足市场多样化的需求。多元锌基合金镀层的研究成为热浸镀领域的研究热点^[9-10]。相关研究表明^[11-12],在热浸镀锌液中添加 Al 元素可以显著改善镀层表面的光泽度,而且能减小锌池中溶 Fe 的不良影响,改善加工性能。锌铝镀层通过发挥镀锌层和镀铝层各自的优势,已成为新一代的耐腐蚀镀层。

近年来,随着研究的不断深入,人们发现在热浸镀过程中添加合金元素能够细化合金晶粒,改善合金组织,明显提高热浸镀层的综合性能。目前常用的为改善热浸镀层性能而人为加入的合金元素有: Si、Mg、RE、Ti、Mn、Ni 等。本文综述了 Si、Mg、RE 几种主要合金元素对热浸镀层的组织结构和耐蚀性的影响。

1 硅的添加对热浸镀层的影响

硅在热浸镀锌铝中的应用较多,硅元素的加入能够抑制铁铝或铁锌金属间化合物的生长,提高镀层的附着力^[13],并且硅元素能够细化镀层晶粒,添加适量的硅可以提高合金镀层的耐蚀性能^[14-15]。美国的伯利恒钢铁公司在 20 世纪 70 年代成功开发了成分为 Zn-55Al-1.6Si 的合金镀层,并将其商品命名为 Galvalume^[16-18]。Galvalume 合金镀层的耐腐蚀性能为普通纯锌镀层的 2~6 倍。加拿大 Comico 公司开发的 Zn-23Al-0.3Si 合金镀层的耐蚀性高、韧性好,具有极

好的变形能力,甚至可以在弯曲 180°的情况下不产生裂纹。

胡金星等^[18]研究了硅对锌铝镀层表面质量和耐蚀性能的影响,结果表明,在 Zn-10Al、Zn-15Al 熔池中加入极少量的硅,即可产生抑制合金层过快过厚生长的效果,使合金层减薄,并能使自由层的晶粒得到细化。实验发现,硅的添加对镀层腐蚀产物成分没有明显影响。通过与纯锌镀层腐蚀后表面显微形貌进行对比发现,纯锌镀层腐蚀后的产物非常松散,而且表面裂纹较多(如图 1a 所示)。添加硅后的锌铝合金镀层腐蚀后,可以清晰地看到其内部的网状组织结构,腐蚀后产生的腐蚀产物填充在富铝相形成的网格内(如图 1b 所示),从而有效地阻止了腐蚀的继续,提高了镀层的耐蚀性能。

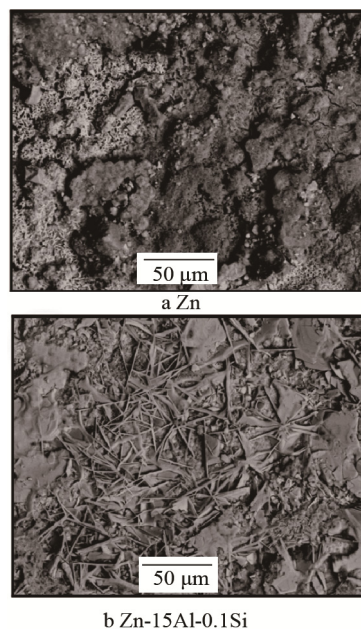


图 1 纯锌镀层和 Zn-15Al-0.1Si 镀层腐蚀后表面显微形貌图^[18]
Fig.1 Apparent microscopic morphology of pure zinc coating and Zn-15Al-0.1Si coating after corrosion^[18]

陈一磊等^[19]发现硅元素可以使锌铝镁合金液的过冷度增加,镀层表面层组织中,粗大树枝状富 Al 相发生明显的细化,而且硅含量越高,树枝晶越细小。

李振峰等^[20]同样发现在 Zn-40Al 中添加硅时,随着硅含量的增加,外层凝固组织中富铝枝晶相的晶粒逐渐变小,枝晶的排列越来越规则。王建华等^[21]发明了一种含 Si 的热浸镀 Galfan 合金,通过利用 Si 和稀土元素之间的协同作用,能有效地提高 Galfan 合金的耐蚀性能。涂浩等^[22]研究了硅对 Galfan 合金组织及耐蚀性能的影响。实验结果表明, Si 的添加并没有改变合金显微组织的构成,但是对合金的显微组织形貌有显著影响,导致单位面积晶胞界和晶胞表面积的增加。Si 的添加没有改变合金腐蚀产物的类型,但可以通过改变腐蚀产物中 ZnO 和 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相对量的大小,来使合金呈现出不同的耐蚀性能。

李世伟等^[23]发现 Si 的添加对 Zn-6Al-3Mg 镀层的表面微观组织有一定影响, Zn-6Al-3Mg 镀层主要由共晶组织构成,并且共晶组织分布在共晶团中(如图 2a—b 所示)。随着 Si 的加入,镀层表面组织发生了显著变化,镀层表面出现了富铝枝晶、针状和点状的 Mg_2Si 相,并且晶界变为线状(如图 2c—d 所示)。实验中还发现 Si 的加入抑制了 Al-Fe 反应,在 Zn-6Al-3Mg-0.1Si 镀层中, Al-Fe 合金层基本消失,镀层厚度减小,这与胡金星等^[18]的结论一致。通过电化学测试发现,添加硅可以明显提高 Zn-6Al-3Mg 镀层的耐蚀性,但添加硅对镀层腐蚀产物的物相组成没有影响,这与涂浩等人^[22]的结果一致。

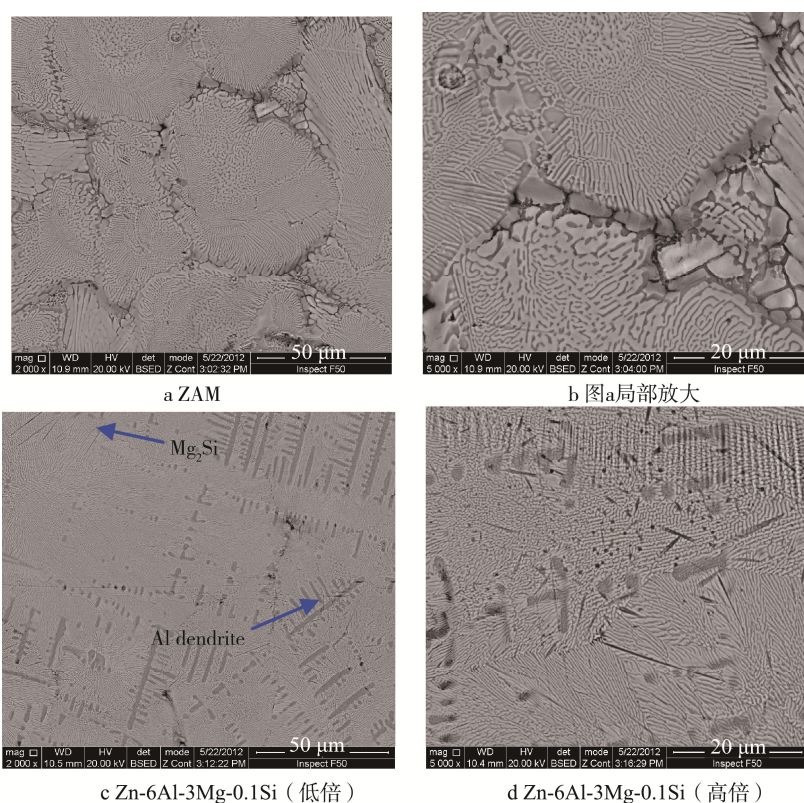


图 2 Zn-6Al-3Mg 和 Zn-6Al-3Mg-0.1Si 镀层的 SEM 图^[23]

Fig.2 SEM images of Zn-6Al-3Mg and Zn-6Al-3Mg-0.1Si coatings^[23] (a) ZAM, (b) magnified image of local area in (a), (c) Zn-6Al-3Mg-0.1Si (low magnification), (d) Zn-6Al-3Mg-0.1Si (high magnification)

2 镁的添加对热浸镀层的影响

大量的文献表明^[24-27],在热浸镀锌铝合金镀层中加入镁,可以显著提高镀层的耐蚀性能。这是由于 Mg 元素的加入,抑制了对镀层没有保护作用的碱式碳酸锌和氧化锌等腐蚀产物的生成,从而提高了镀层的耐蚀性能^[18]。近年来,锌铝镁合金镀层得到了广泛应用,并且已经有许多锌铝镁合金镀层实现了商品化。从 20 世纪 90 年代开始,日本日新钢铁有限公司先后开发出了 Mg 质量分数为 0.1% 的 Super Zinc 镀层、Mg 质量分数为 0.5% 的 Dyma Zinc、含有 3%Mg

和 0.2%Si 的 Super Dyma 镀层以及成分为 Zn-6Al-3Mg 的 ZAM 镀层^[28]。还有其他一些锌铝镁镀层也得到了商业化应用,如塔塔钢铁开发的镁的质量分数为 1.6% 的 Magi Zinc 镀层,山东科瑞钢板开发的 Zn-11Al-2.5Mg 镀层^[29]等。

刘继拓等^[30]通过对 Zn-2Al-xMg 合金镀层的显微组织、硬度和摩擦性能进行研究,发现随着 Mg 含量的增加,合金镀层的硬度有所提高,并且晶粒得到细化。霍镜亮等^[31]也发现 Mg 元素可以细化晶粒,并且能使热浸镀 Zn-Al-Mg 合金的过渡层变薄。李凯良等^[32]发现在 Zn-11Al-xMg 合金中, Mg 元素的存在可以明显推迟 Zn 进入 Fe-Al 合金层的时间,从而使 Fe-Al 合金层更

加稳定、致密。童晨等人^[33]研究发现,在 Zn-6Al 锌池中加入 Mg 后,形成合金层的时间有所减少,合金层的生长变得更加致密均匀,并且稳定了合金层,使其不被液相侵蚀破坏而溶解。

Dutta 等人^[34]发现随着 Mg 元素的加入,镀层中会逐渐出现具有良好耐蚀性的 MgZn_2 金属间化合物。何斐等^[35]也同样发现,在锌铝合金镀液中加入镁,镀层中会逐渐出现细密的 $\text{Zn}/\text{Al}/\text{MgZn}_2$ 三元共晶体,并且镀层组织得到细化,耐蚀性有明显提高。吴晶晶等^[36]对热浸镀 Zn-6Al-3Mg 合金镀层的表面质量和耐蚀性能进行了研究,研究表明, Mg 元素在合金镀层中形成的 MgZn_2 金属间化合物具有良好的耐蚀性,并且镀层中形成的 $\text{Zn}/\text{Al}/\text{MgZn}_2$ 三元共晶组织结构致密,能有效阻止孔蚀和晶间腐蚀的发生,从而显著提高了镀层的耐蚀性能。

张平等^[37]的研究结果表明,锌铝合金镀层中, Mg 的加入促进了 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 向腐蚀产物 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}_6\text{Al}(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 转变,使生成的腐蚀产物附着在镀层表面,形成了结构致密的保护膜,有效地降低了腐蚀反应向镀层内部进行的速率,提高了镀层的耐蚀性能。胡金星等人^[18]也发现,在锌铝合金镀层中,添加镁后的镀层腐蚀产物会由 ZnO 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合物膜层转变为结合紧密的 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 膜层,从而提高了镀层的耐蚀性能。朱广林等^[17]在研究中也发现, Mg 的添加会抑制 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ 的生成,使得 Zn-23Al-0.3Si 镀层的腐蚀产物主要为 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (如图 3 所示)。林源等人^[38]的研究表明,镁的加入会使镀层具有更加稳定细致的组织结构和更致密的腐蚀产物。但是镁含量并不是越多越好,需要将其控制在一定范围内,镁含量过高反而会出现镀层耐蚀性下降、表面质量变差等情况。

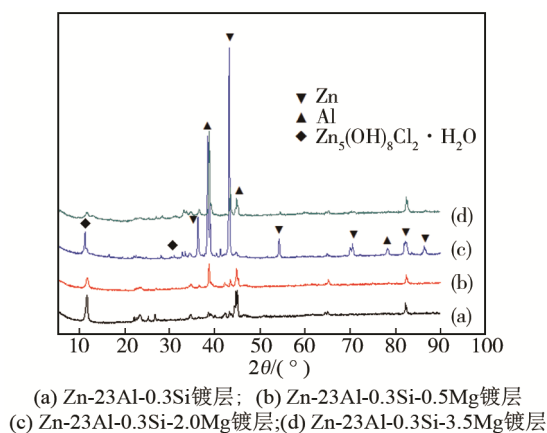


图3 Mg 含量不同的 Zn-23Al-0.3Si 合金镀层腐蚀产物的 XRD 图谱^[17]

Fig.3 XRD patterns of corrosion products of Zn-23Al-0.3Si alloy coatings with different Mg contents^[17]

3 稀土的添加对热浸镀层的影响

稀土 (RE) 是一种表面活性元素,作为微量元素加入到热浸镀锌铝合金镀液中,能够发挥出明显的作用。大量研究表明^[17,23,39-42],添加一定量的稀土能够有效抑制合金镀层的晶界腐蚀,使其耐腐蚀能力提高。稀土元素能够与铝在镀层表面形成一层致密的保护膜,从而有效延缓镀层的腐蚀过程。稀土的加入还可以明显提高镀液的流动性,改善镀层的表观质量。稀土元素还可以和镀液中的硫、氧等杂质反应并将其脱除掉,具有净化熔体的作用,同时稀土还具有细化镀层组织、改善镀层性能的作用^[43-44]。

经过不断的研究,稀土元素在锌铝镀层中的应用取得了显著成果,最有影响的是混合稀土 (La、Ce) 在 Galfan 合金镀层中的成功应用。目前国内关于稀土对镀层影响的研究逐渐增多。赵云杰等^[45]发明了一种含稀土的 Galvalume 合金制备方法,在 Galvalume 合金的基础上,通过加入适量的稀土元素 La (或 Ce, 或 La+Ce),得到含稀土的热镀锌铝合金。当加入的稀土含量为 0.05%~0.09% 时,能够明显提高 Galvalume 镀层的耐蚀性、加工成形性,并且能够细化镀层的表面锌花,提高熔体的流动性。当加入的稀土含量为 0.10%~0.15% 时,能够明显提高镀层的耐蚀性和表面外观质量。方舒等人^[46]的研究表明, RE 具有较高的化学活性,添加一定量的稀土到镀液中,能够起到净化合金液及镀层表面的作用。徐远志等人^[47]的研究表明,加入稀土能提高镀层的耐蚀性,当稀土的加入量为 0.070% 和 0.137% 时,镀层的耐蚀性最好,并且随稀土含量的升高,镀层的耐蚀性有降低的趋势。而在朱良等人^[48]的研究中发现,加入的稀土含量在 0.18%~0.21% 范围内,镀层的耐蚀性会得到极大的提高。

桂艳等人^[49-50]发现,在镀液中添加稀土 Ce 有利于提高 Zn-Al-Mg 合金镀层的耐蚀性能,但是稀土铈的添加量并不是越多越好,当铈元素的添加量超过 0.05% 时,镀层的合金相厚度会骤减,合金相层变薄对提高镀层的耐蚀性十分不利。朱广林等人^[17]的研究表明,添加一定量 RE 能够细化 Zn-23Al-0.3Si-2.0Mg 镀层的组织,改善镀层均匀性,提高镀层腐蚀产物的致密性,可以有效地提高镀层的耐腐蚀性。但是当 RE 加入过量时,镀层的耐腐蚀性反而会降低。李世伟等^[23]发现,与 Zn-55Al-1.6Si-1.5Mg 镀层 (如图 4a) 相比,加入 0.15% RE 可以提高 Zn-55Al-1.6Si-1.5Mg 镀层腐蚀产物的致密性,并且能彻底消除微裂纹 (如图 4b),使镀层具有较高的耐蚀性能。当 RE 的加入量提高至 0.25% 时,镀层的腐蚀产物内会有较多的微孔 (如图 4c),而且均匀性有所降低,耐腐蚀性降低。

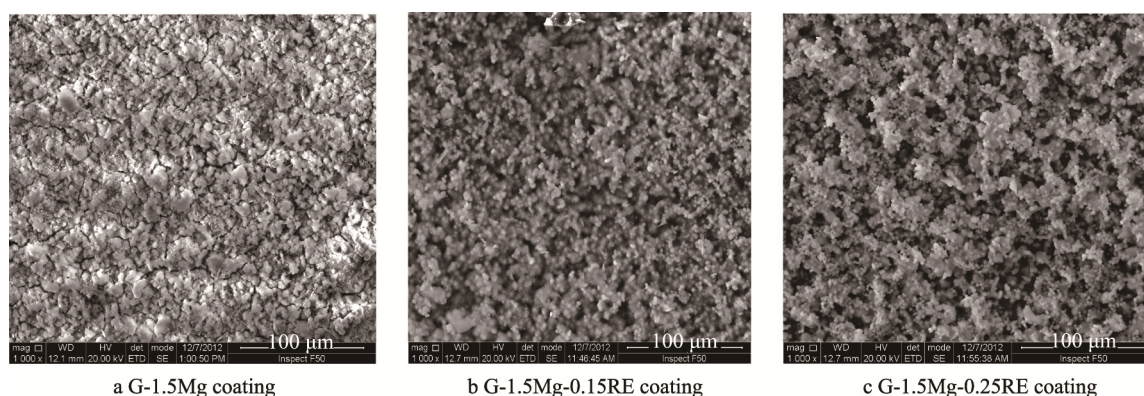


图 4 G-1.5Mg 镀层及 RE 含量不同的 G-1.5Mg 镀层经 168 h 盐雾实验后表面的 SEM 图^[23]

Fig.4 SEM images of G-1.5Mg coating surface and G-1.5Mg coating surface with different RE contents after 168 h exposure to salt spray test^[23]

4 结语

钢材经热浸镀后,其耐蚀性能和使用寿命可显著提高,因而热浸镀材料被广泛应用于各种行业。随着热浸镀新工艺和新产品的不断开发,以及市场需求的不断变化,热浸镀层已经由最初的纯锌镀层,发展到了现在的多元合金镀层。在镀层中加入一些合金元素,可以明显改变镀层的组织结构和表面质量,并且通过调整合金元素的加入量及加入合金元素的种类,可显著提高镀层的加工性能和耐蚀性能。但是,目前仍不能确定一些合金元素在镀液中的具体添加量,对一些镀层在添加合金元素后的耐蚀机理的研究也不够透彻。因此,为了完善热浸镀工艺,今后应继续研究各种合金元素及其添加量对合金镀层组织性能的影响规律及机制,并深入探讨添加合金元素后,合金镀层中金属间化合物层的形成和生长规律,努力开发出适合工业生产、具有良好的经济效益且性能优异的新型热浸镀层及相应的热浸镀工艺。

参考文献:

- [1] 张玉玺. 浅谈金属腐蚀危害与防护[J]. 科技展望, 2017, 27(7): 158.
ZHANG Yu-xi. Metal Corrosion Hazard and Protection[J]. Technology Outlook, 2017, 27(7): 158.
- [2] 李宁. 浅谈金属材料的防腐能力改进措施[J]. 世界有色金属, 2016(24): 233-234.
LI Ning. Discussion on Improvement Measures of Anticorrosion Capability of Metal[J]. World Nonferrous Metals, 2016(24): 233-234.
- [3] 李雪爱, 王文彪. 浅谈金属腐蚀危害与防护[J]. 化工管理, 2013(12): 158.
LI Xue-ai, WANG Wen-biao. Metal Corrosion Hazard and Protection[J]. Chemical Enterprise Management, 2013(12): 158.
- [4] 郭璐. 金属腐蚀防护有机涂层的研究现状[J]. 广东化工, 2017, 44(6): 109-110.
- [5] GUO Lu. Metal Corrosion and Progress in Anti corrosion Organic Coatings[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(6): 109-110.
曾凡勇, 李养良, 张德勤. 热镀锌法提高 B82MnQL 材料的抗拉强度研究[J]. 表面技术, 2016, 45(3): 96-102.
ZENG Fan-yong, LI Yang-liang, ZHANG De-qin. Improving the Tensile Strength of B82MnQL Materials by Hot Dip Galvanizing[J]. Surface Technology, 2016, 45(3): 96-102.
- [6] YU H D, ZHANG Z, HAN M Y. Metal Corrosion for Nanofabrication[J]. Small, 2012, 8(17): 2621-35.
- [7] 王胜民, 赵晓军, 党建伟. 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.
- [8] 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.
- [9] 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 & Advanced Materials, 2007, 9(6): 1653-1659.
- [10] VOURLIAS G, PISTOFIDIS N, STERGIODIS G, et al. Influence of Alloying Elements on the Structure and Corrosion Resistance of Galvanized Coatings[J]. Physica Status Solidi, 2004, 201(7): 1518-1527.
- [11] WANG K K, CHANG L, GAN D, et al. Heteroepitaxial Growth of Fe₂Al₃ Inhibition Layer in Hot-dip Galvanizing of an Interstitial-free Steel[J]. Thin Solid Films, 2010, 518(8): 1935-1942.
- [12] RINCON O D, RINCON A, SANCHEZ M, et al. Evaluating Zn, Al and Al-Zn Coatings on Carbon Steel in a Special Atmosphere[J]. Construction & Building Materials, 2009, 23(3): 1465-1471.

- [13] ZERVOUDIS J, ANDERSON G. A Review of Bath Alloy Additives and Their Impact on the Quality of the Galvanized Coating[J]. *Crystal Research & Technology*, 2005, 45: 125-136.
- [14] 贺志荣, 刘继拓, 解亚丹, 等. Al 和 Si 对热浸 Zn-Al-Mg 合金镀层组织和耐腐蚀性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2015(5): 1250-1255.
HE Zhi-rong, LIU Ji-tuo, XIE Ya-dan, et al. Effect of Al and Si on Microstructure and Corrosion Resistance of Hot Dipping Zn-Al-Mg Alloy Coatings[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015(5): 1250-1255.
- [15] 刘继拓, 贺志荣, 吴佩泽, 等. 热浸 Zn-Al-Mg 和 Zn-Al-Mg-Si 合金镀层的组织与耐腐蚀性[J]. *陕西理工学院学报(自然科学版)*, 2015(3): 1-7.
LIU Ji-tuo, HE Zhi-rong, WU Pei-ze, et al. Microstructure and Corrosion Resistance of Hot-dip Zn-Al-Mg and Zn-Al-Mg-Si Alloy Coatings[J]. *Journal of Shaanxi University of Technology(Natural Science Edition)*, 2015(3): 1-7.
- [16] 林安邦. 热浸镀 Zn-6Al-3Mg 合金镀层组织结构与性能的研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2014.
LIN An-bang. Study on the Microstructure and Performance of Hot Dipping Zn-6Al-3Mg Alloy Coating[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2014.
- [17] 朱广林. Mg 和 RE 对 Zn-23Al-0.3Si 镀层的改性研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
ZHU Guang-lin. Study on Mg and RE in the Modification of Zn-23Al-0.3Si Coating[D]. Shenyang: Northeastern University, 2014.
- [18] 胡金星. 合金元素对热浸镀 Zn-(10~15)%Al 镀层组织及性能的影响[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2013.
HU Jin-xing. The Effect of Alloy Elements Addition on Hot-dipped Zn-(10~15)%Al Alloy Coatings[D]. Xiang-tan: Xiangtan University, 2013.
- [19] 陈一磊. 钛磷对 Fe-Zn 合金层生长及硅钛对 ZAM 镀层组织影响的研究[D]. 常州: 常州大学, 2015.
CHEN Yi-lei. Study on the Effect of Ti/P on the Growth of Fe-Zn Intermetallic Layer and Si/Ti on the Microstructure of ZAM Coating [D]. Changzhou: Changzhou University, 2015.
- [20] 李振锋, 苏旭平, 涂浩, 等. 硅含量对热浸镀 Zn-40%Al 合金层凝固组织及耐蚀性的影响[J]. *材料保护*, 2012, 45(5): 9-11.
LI Zhen-feng, SU Xu-ing, TU Hao, et al. Effect of Silicon Content on Solidified Structure and Corrosion Resistance of Hot-dipped Zinc-40% Aluminum Alloy Coating[J]. *Materials Protection*, 2012, 45(5): 9-11.
- [21] 王建华, 李凯良, 苏旭平, 等. 一种含硅的 Galfan 镀锌合金: 中国, CN104818445 A[P]. 2015-08-05.
WANG Jian-hua, LI Kai-liang, SU Xu-ping, et al. A Silicon-containing Galfan Galvanized Alloy: China, CN 104818445 A[P]. 2015-08-05.
- [22] 涂浩, 魏大圣, 周圣洁, 等. 冷却速度对 Zn-5Al-0.1RE-xSi 合金显微组织及耐蚀性能的影响[J]. *北京科技大学学报*, 2016, 38(8): 1132-1138.
TU Hao, WEI Da-sheng, ZHOU Sheng-jie, et al. Effect of Cooling Rate on the Microstructure and Corrosion Properties of Zn-Al-0.1RE-xSi Alloys[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2016, 38(8): 1132-1138.
- [23] 李世伟. RE、Mg、Si 对 ZAM 和 Galvalume 镀层的改性研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2013.
LI Shi-wei. Study on RE, Mg and Si in the Modification of ZAM and Galvalume Coatings[D]. Shenyang: Northeastern University, 2013.
- [24] 仲海峰, 张启富, 刘茹, 等. Zn-Al-Mg 系热浸镀层钢板的研究进展[J]. *钢铁研究*, 2012, 40(1): 58-62.
ZHONG Hai-feng, ZHANG Qi-fu, LIU Ru, et al. Progress of Research and Development for Hot-dip Zn-Al-Mg Serial Galvanizing Strip[J]. *Research on Iron and Steel*, 2012, 40(1): 58-62.
- [25] 李锋, 吕家舜, 杨洪刚. 热浸镀 Zn11Al3Mg0.2Si 合金镀层微观组织实验研究[J]. *表面技术*, 2011, 40(3): 32-35.
LI Feng, LYU Jia-shun, YANG Hong-gang. The Experiment Research of Microstructure of Hot-dip Galvanized Zn11Al3Mg0.2Si Alloy Coating [J]. *Surface Technology*, 2011, 40(3): 32-35.
- [26] 曹博蕊, 彭望君, 吴广新. 23%Al-Zn-0.3%Si-xMg 合金腐蚀过程研究[J]. *上海金属*, 2017, 39(3): 31-34.
CAO Bo-rui, PENG Wang-jun, WU Guang-xin. Study on Corrosion Process of 23%Al-Zn-0.3%Si-xMg Alloy[J]. *Shanghai Metals*, 2017, 39(3): 31-34.
- [27] 李世伟, 高波, 涂赣峰, 等. Mg 对 Galvalume 镀层微观结构、耐蚀性和成形性的影响[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2013, 34(8): 1136-1139.
LI Shi-wei, GAO Bo, TU Gan-feng, et al. Effects of Mg on the Microstructure, Corrosion Resistance and Formability of Galvalume Coatings[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2013, 34(8): 1136-1139.
- [28] 谢英秀, 金鑫焱, 王利. 热浸镀锌铝镁镀层开发及应用进展[J]. *钢铁研究学报*, 2017, 29(3): 167-174.
XIE Ying-xiu, JIN Xin-yan, WANG Li. Development and Application of Hot-dip Galvanized Zinc Aluminum-Magnesium Coating[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2017, 29(3): 167-174.
- [29] 蔺新亮, 温洪宇, 盛建光. 锌铝镁钢板: 中国, CN 103993251 A[P]. 2014-08-20.
LIN Xin-liang, WEN Hong-yu, SHENG Jian-guang. Zinc-Aluminum-Magnesium Steel Plate: China, CN 103993251 A[P]. 2014-08-20.
- [30] 刘继拓, 贺志荣, 张永宏, 等. 热浸 Zn-Al-Mg 合金镀层的显微组织和摩擦性能[J]. *金属热处理*, 2014, 39(11): 27-30.
LIU Ji-tuo, HE Zhi-rong, ZHANG Yong-hong, et al. Microstructure and Tribological Properties of Hot-dipped Zn-Al-Mg Alloy Coatings[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2014, 39(11): 27-30.
- [31] 霍镜亮, 武建军, 马瑞娜, 等. 热浸镀 Zn-Al-Mg 合金过渡层组织的研究[J]. *河北工业大学学报*, 2017, 46(1): 83-86.
HUO Jing-liang, WU Jian-jun, MA Rui-na, et al. Microstructure of Interface Layer of Hot-dip Galvanizing Zn-Al-Mg Alloy Coating[J]. *Journal of Hebei University of Technology*, 2017, 46(1): 83-86.

- [32] 李凯良, 吴长军, 彭浩平, 等. Mg 对 Zn-11% Al 合金镀层凝固组织及合金层生长的影响[J]. 北京科技大学学报, 2016, 38(8): 1123-1131.
LI Kai-liang, WU Chang-jun, PENG Hao-ping, et al. Effect of Mg on the Solidification Structure and Growth of the Intermetallic Layer of a Zn-11% Al Alloy Coating[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2016, 38(8): 1123-1131.
- [33] 童晨, 苏旭平, 李智, 等. 热浸镀 Zn-6%Al-3%Mg 镀层合金层生长研究[J]. 材料工程, 2013(7): 54-60.
TONG Chen, SU Xu-ping, LI Zhi, et al. Research on Hot-dipped Zn-6%Al-3%Mg Alloy Coatings Intermetallics Layer Growth[J]. Journal of Materials Engineering, 2013(7): 54-60.
- [34] 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 & Coatings Technology, 2010, 205(7): 2578-2584.
- [35] 何斐, 骆心怡, 胡玉冰, 等. 镁对热浸镀锌铝合金层耐蚀性的影响[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(8): 686-689.
HE Fei, LUO Xin-yi, HU Yu-bing, et al. Influence of Mg on Corrosion Resistance of Hot-dip Zn-Al Alloy Coating[J]. Corrosion & Protection, 2013, 34(8): 686-689.
- [36] 吴晶晶. 热浸镀 Zn-6Al-3Mg 合金工艺及性能的研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2013.
WU Jing-jing. Study on the Process and Properties of Hot-dipping Zn-6Al-3Mg Alloy[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2013.
- [37] 张平平, 马瑞娜, 周宗才, 等. 热浸镀 Zn-6Al-3Mg 合金镀层组织结构与性能研究[J]. 金属制品, 2014, 40(6): 26-30.
ZHANG Ping-ping, MA Rui-na, ZHOU Zong-cai, et al. Research on Structure and Property of Hot-dip Galvanizing Zn-6Al-3Mg Alloy coating[J]. Metal Products, 2014, 40(6): 26-30.
- [38] 林源. 热浸镀锌铝镁镀层组织结构与耐蚀机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
LIN Yuan. Study on Microstructure and Corrosion Resistance of Hot-dip Galvanized Aluminum-Magnesium Coating[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014.
- [39] 肖承玉. 热浸镀铝锌镀层电化腐蚀行为研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2010.
XIAO Cheng-yu. Research of Electrochemical Corrosion Behavior of Hot-dip Aluminized Zinc Plating[D]. Gangzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2010.
- [40] 朱良, 张玉杰, 张应稳. 稀土热镀锌基合金的研究进展[J]. 中外企业家, 2010(7): 67-68.
ZHU Liang, ZHAO Yun-jie, ZHANG Ying-wen. Research Progress of Rare Earth Hot-dip Galvanized Alloy[J]. Chinese & Foreign Entrepreneurs, 2010(7): 67-68.
- [41] HOSSEINI M, ASHASSI-SORKHABI H. Corrosion Protection of Electro-Galvanized Steel by Green Conversion Coatings[J]. Journal of Rare Earths, 2007, 25(5): 537-543.
- [42] 许乔瑜, 陈虎东, 栾向伟. 稀土铈对热浸镀锌层耐蚀性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(13): 553-556.
XU Qiao-yu, CHEN Hu-dong, LUAN Xiang-wei. Effect of Rare Earth Cerium on Corrosion Resistance of Hot-dip Galvanized Coating[J]. Electroplating & Finishing, 2014, 33(13): 553-556.
- [43] DONG Y, CHEN J, 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.
- [44] 从善海, 熊志红, 王亮, 等. 稀土 Ce 对 Zn-Al-Mg 合金组织和耐蚀性能的影响[J]. 武汉科技大学学报, 2008, 31(3): 323-327.
CONG Shan-hai, XIONG Zhi-hong, WANG Liang, et al. Influence of Ce on the Structure and Corrosion Resistance of Zn-Al-Mg Alloy[J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology, 2008, 31(3): 323-327.
- [45] 赵云杰, 周一林, 徐远志, 等. 一种含稀土的热镀锌合金及其制备方法: 中国, CN103045980A[P]. 2013-04-17.
ZHAO Yun-jie, ZHOU Yi-lin, XU Yuan-zhi, et al. A Hot-dip Aluminized Zinc Alloy Containing Rare Earth and Its Preparation Method: China, CN103045980-A[P]. 2013-04-17.
- [46] 方舒, 魏云鹤, 李长雨, 等. 稀土、铝、镁对热镀锌基合金镀层耐蚀性能的影响[J]. 材料保护, 2011, 44(2): 7-9.
FANG Shu, WEI Yun-he, LI Chang-yu, et al. Effect of Rare Earth, Aluminum and Magnesium on Corrosion Resistance of Hot-dipped Galvanizing Coatings[J]. Materials Protection, 2011, 44(2): 7-9.
- [47] 徐远志. 稀土元素对热镀锌镀层的影响研究[J]. 云南冶金, 2015, 44(2): 92-96.
XU Yuan-zhi. The Study on the Effect of Rare Earth Element on Hot Dip Al-Zn Coating[J]. Yunnan Metallurgy, 2015, 44(2): 92-96.
- [48] 朱良, 赵云杰, 陈昆, 等. 稀土在热镀锌合金生产线上的研究应用[J]. 云南冶金, 2017, 46(3): 47-50.
ZHU Liang, ZHAO Yun-jie, CHEN Kun, et al. Research and Application of Rare Earth on Hot Plating Al-Zn Alloy Production Line[J]. Yunnan Metallurgy, 2017, 46(3): 47-50.
- [49] 桂艳, 栾向伟. 铈元素对热浸锌-铝-镁合金镀层显微组织及耐蚀性的影响[J]. 电镀与涂饰, 2015(9): 476-479.
GUI Yan, LUAN Xiang-wei. Effect of Cerium on Microstructure and Corrosion Resistance of Hot-dip Galvanized Zinc-Aluminum-Magnesium Alloy Coating[J]. Electroplating & Finishing, 2015(9): 476-479.
- [50] 桂艳, 许乔瑜, 栾向伟, 等. 热浸 Zn-Al-Mg-Ce 合金镀层的耐腐蚀性能[J]. 电镀与涂饰, 2016(3): 136-140.
GUI Yan, XU Qiao-yu, LUAN Xiang-wei, et al. Corrosion Resistance of Hot-dip Galvanized Zn-Al-Mg-Ce Alloy Coating[J]. Electroplating & Finishing, 2016(3): 136-140.