

沉没辊基础件的熔融锌液腐蚀研究现状

席艳君, 刘泳俊

(中原工学院 材料与化工学院, 郑州 450007)

摘 要: 根据近些年国内外耐锌腐蚀的研究成果, 将耐锌腐蚀方法分为两大类: 自身耐锌腐蚀材料和表面改性处理。自身耐锌腐蚀材料主要集中在 Fe-Cr-Mn、Fe-B、TiAlNb 等材料上, 表面处理主要集中在 WC-Co、MoB-CoCr、陶瓷等涂层上。两种方法都获得一定的研究成果, 但也有一些不足。自身耐锌腐蚀材料的耐熔锌腐蚀虽有改善, 但在液锌中也只是延缓了腐蚀速度, 最终仍然会腐蚀失效。表面涂层耐蚀性相对较好, 但是在锌液中仍然会发生裂纹腐蚀, 并且涂层和基体之间的物理匹配性较差, 脆性较大, 工件的轻微碰撞很容易造成涂层的脱落, 加速工件的腐蚀, 不宜用于实际生产。充分利用陶瓷耐腐蚀、耐高温、硬度高的优点, 以及金属室温强度好、延展性好的优点, 开发陶瓷金属复合涂层, 可能会成为下一步沉没辊基础件熔融锌液腐蚀研究的主要方向。

关键词: 沉没辊; 熔融锌液; 腐蚀; 自身耐锌腐蚀材料; 涂层

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)08-0229-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.08.031

Research Status on the Corrosion of Sink Rollin Molten Zinc

XI Yan-jun, LIU Yong-jun

(School of Materials and Chemical Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

ABSTRACT: According to the research achievements about corrosion in molten zinc at home and abroad in recent years, corrosion resistant method can be divided into two categories: corrosion resistant material and surface modification. Corrosion resistant materials are mainly concentrated in Fe-Cr-Mn, Fe-B and TiAlNb, etc., while surface treatment is mainly concentrated in WC-Co, MoB-CoCr, and ceramic coating. Two research methods have certain research results, but there are also some shortcomings. Although corrosion resistant of materials to molten zinc is improved, only the corrosion speed is delayed for the corrosion property in the liquid zinc and eventually the corrosion failure still occurs. Corrosion resistance of surface coating is relatively good, but crack still occurs in liquid zinc. Physical fit between coating and matrix is poorer, and brittleness is larger. Slight collision between parts causes coating to fall off easily and accelerates the corrosion of materials, so the coating should not be used in practical production. Ceramic-metal composite coatings can be developed by making full use of the advantages of corrosion resistance, high temperature resistance and high hardness in ceramics and good room temperature strength and fair ductility of metals and it may become the next the main direction of research about corrosion of sink roll in molten liquid zinc.

KEY WORDS: sink roll; molten zinc; corrosion; corrosion resistant material; coating

收稿日期: 2018-01-22; 修订日期: 2018-03-25

Received: 2018-01-22; **Revised:** 2018-03-25

基金项目: 河南省科技厅科技攻关项目 (182102210529); 河南省自然科学基金项目 (182300410231)

Fund: Supported by Scientific and Technological Project of Henan Province (182102210529) and Natural Science Foundation Project of Henan Province (182300410231)

作者简介: 席艳君 (1974—), 女, 博士, 主要研究方向为腐蚀与防护。

Biography: XI Yan-jun (1974—), Female, Ph. D., Research focus: corrosion and protection.

锌对环境是无害的,环保法规没有专门针对锌应用的制约^[1],因此,热镀锌防蚀技术是目前各先进国家使用最广泛,也是最有效的大气防蚀方法。其应用于家电、装饰、广告和民用等多种行业,且年用量呈现迅速增长的趋势^[2-4]。热镀锌是通过将金属工件浸入熔融金属中,在工件表面获得金属镀层,为材料提供物理屏障,从而达到免蚀的目的。材料热镀锌后,其寿命可延长 11~28 倍^[5],因此,人们对热镀锌越来越重视,热镀锌材料的应用也越来越广泛。

相对于常温,材料在熔融液中的腐蚀速度要加速很多。CHEN L 等^[6]研究了 BN-ZrO₂-SiC 复合材料在熔融钢液中的腐蚀行为发现,腐蚀遵从抛物线规律,ZrO₂ 有利于改善合金的腐蚀性能,熔融钢液中的溶解氧以及 BN、SiC 的非氧化物成分是腐蚀的重要因素。XIAO H Q 等^[7]研究了 91W-6Ni-3Fe 和 TiAl 在 750 °C 熔融铝液中的腐蚀行为发现,91W-6Ni-3Fe 显示了很好的抗腐蚀性能,而 TiAl 合金由于反应活化能较低,显示了较差的耐腐蚀性能。NIU Y S 等^[8]研究了 Mg-Gd-Y-Zr 在混合熔融盐中的腐蚀发现,表面形成 MgO 膜,具有表面硬化作用,并且阻止了腐蚀进一步加重。

熔融锌液(460~650 °C)几乎对所有设备金属都有强烈的腐蚀作用,所以,在目前镀锌行业中普遍存在非正常锌耗、镀锌设备寿命短等问题^[9-11]。尤其是在新的连续热镀锌生产线上,沉没辊、轴承等在熔融的锌液中遭受到强烈的腐蚀和磨损,造成了基础件的巨大浪费,并大大降低了热镀锌的生产效率和产品质量。因此,解决新工艺热镀锌沉没辊等设备的耐腐蚀问题成为当务之急^[12-14]。

在高温下,传统的热镀锌设备材料对熔融锌的耐腐蚀性能很差,热镀锌设备材料和熔融锌会发生反应,生成锌铁渣,致使热镀锌设备基础件很快减薄、变形甚至穿孔,导致设备报废,造成大量的锌耗和能耗。现今,在热镀锌工业中,锌液加热多采用内加热的方式进行,这种加热方式具有传热效率高、消耗能量低、测温精确、节约原材料、降低成本等优点。内加热技术有效减缓了熔融锌液对锌锅的腐蚀,并且在很大程度上减少了能耗和锌耗。但新工艺却对内加热器和沉没辊等材料性能提出了更高的要求。在新的热镀锌工艺条件下,在不断运转过程中,沉没辊钢铁基础件在液态锌中快速发生腐蚀,使得设备快速腐蚀穿孔、进而报废,所以,沉没辊设备基础件的运行寿命很短,这是热镀锌行业至今最难解决的问题之一^[15]。图 1 是沉没辊材料经过实际使用后的工作面截面形貌^[16]。沉没辊一般采用不锈钢材质,经过实际使用后,表面的 Cr、Ni、Fe 元素向沉没辊表面粘附物中扩散,形成 Al-Fe-Si-Zn 复合相。随着加工次数的增加,沉没辊在重复使用过程中,其单次使用周期越来越短,最终失去使用价值^[16]。

针对沉没辊等设备材料的防护,国内外学者做了一些相应的研究,目前大体分为两类:一类是自身耐锌腐蚀材料,一类是表面改性处理。

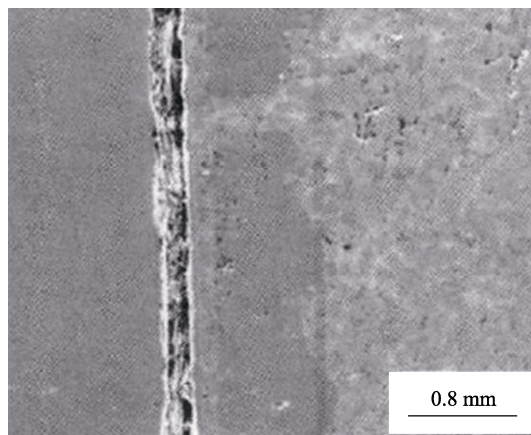


图 1 沉没辊经过实际使用后的工作面界面形貌^[16]

Fig.1 Working interface morphology of sink roll after the actual use^[16]

1 自身耐锌腐蚀材料

自身耐锌腐蚀材料通常有 Fe-Cr-Mn 合金^[17-18]、Fe-B 共晶合金^[19-25]、TiAl-Nb 合金^[26-27]等。

镀锌设备沉没辊材料常用 316L 不锈钢,该材质选用价格昂贵的镍和钼较多。张艺等人利用 Fe-Cr-Mn 奥氏体不锈钢代替 Fe-Cr-Ni,以期在降低成本的前提下提高耐熔锌腐蚀能力。结果发现,Fe-Cr-Mn 合金在工业锌液中腐蚀 1 d 后,材料对锌液不浸润,材料表面几乎没发生变化,而 316L 不锈钢腐蚀 1 d 后,生成一层厚度在 15 μm 左右的致密合金层^[17]。这表明,Fe-Cr-Mn 合金的耐熔锌腐蚀能力远远超过 316L 不锈钢。这给人们研究沉没辊材料提供了新的思路,可以开发出既节约成本,又可以实现耐熔液腐蚀的合金材料。考虑到氧化和氮化对于合金往往具有很好的保护作用,FANG X W 等人通过热处理方法对 Fe-21Cr-9Mn 合金表面进行了氧化、氮化、氧化氮化处理,研究了热处理之后 Fe-21Cr-9Mn 合金在液态锌中的腐蚀行为。氧化、氮化处理后,表面存在的非浸润性氧化层,显著改善了合金的抗腐蚀性能。氧化氮化后,由于表面高质量的氧化膜,材料在熔锌液中的腐蚀受到氧化膜溶解机理和局部腐蚀机理控制,其腐蚀速率显著低于非处理的合金材料^[18]。因此,表面热处理对于改善 Fe-Cr-Mn 合金的耐熔液腐蚀具有积极作用。

Fe-B 是一种不错的耐腐蚀材料,其耐腐蚀机理与材料的结构和性能有关^[28-31],人们开始考虑是否可以把 Fe-B 合金用作耐熔液腐蚀材料。Ma S Q 等研究了 Fe-B 合金在 460 °C 熔锌液中的腐蚀发现^[19],B 含

量为 3.5wt% 时, 形成了连续、致密的网状 Fe_2B 结构, Fe_2B 相沿着平行于腐蚀界面的方向优先生长, 有效地抑制了锌液的扩散, 延缓了 Fe/Zn 界面发生反应, 从而减缓了材料在熔锌液中的腐蚀速度, 合金显示出了优异的抗腐蚀性能^[19]。杜安等人在研究 Fe_2B 在液态锌中的腐蚀界面变化后, 对于 Fe_2B 在液态锌中的腐蚀给出了原理性的解释^[20]: Fe_2B 在液态锌中主要通过反应扩散发生腐蚀, 熔融 Zn 扩散到 Fe_2B 固体表面, 沿具有宏观缺陷的地方 (晶界) 进入 Fe_2B 基体; Zn 原子在 Fe_2B 晶格中有限固溶, 造成 Fe_2B 晶格畸变, 同时在热应力作用下, Fe_2B 基体产生大量的微裂纹, 熔融锌沿着这些微裂纹继续深入到 Fe_2B 基体; 当晶格畸变达到一定程度时, Fe_2B 化学键发生断裂, Fe 从 Fe_2B 中解放出来, 成为“自由”原子, Fe “自由”原子与熔融锌发生反应, 生成 Fe-Zn 化合物, Fe 原子成为“自由”原子需要的能量越高, 材料的耐腐蚀性能越好^[13]。

王勇结合热镀锌设备的关键部件浸泡在 450~600 °C 的高温锌液中, 遭受锌液冲刷-腐蚀的现实状况, 认为冲刷与腐蚀强烈的交互作用同时对材料的失效发生作用, 加速沉没辊等关键部件的腐蚀失效, 研究了 Fe-B 合金在流动锌液中的冲刷与腐蚀交互作用规律^[21]。结果表明, 流动锌液的冲刷加速了界面产物的移除, 同时腐蚀强烈地促进冲刷, 使冲刷与腐蚀二者共同产生作用。在冲刷-腐蚀初期, 腐蚀剧烈地促进冲刷, 但随共同作用时间的延长, 界面前沿的 Fe_2B 对流动锌液的阻挡导致腐蚀强度下降, 使交互作用减弱^[21]。为了进一步研究冲刷-腐蚀共同作用下的腐蚀机理, Wang Y 等探讨了 Fe-3.5wt\%B 合金中 Fe_2B 取向对于合金在熔锌中的腐蚀作用^[22-24], 结果发现, Fe_2B 取向通过影响界面扩散、界面反应、失效模式等严重影响 Fe-B 合金在 460 °C 熔锌中的腐蚀行为, 腐蚀产物的堵塞和柱状 Fe_2B 减缓了腐蚀速率。Wang X B 也考虑了锌液的冲刷作用, 发现 Co-Cr-W 合金在流动锌液中的腐蚀速率是静止中的 1.5 倍左右^[25]。这些研究结果表明, Fe-B 合金可以减缓材料在熔锌液中的腐蚀速度, 但流动冲刷和腐蚀的交互作用使得 Fe-B 合金的锌液腐蚀加快。

TiAl 因为密度低, 有优良的高温强度和较好的耐高温性能^[32-40], 越来越受到人们的关注。WANG W J 等人研究了 TiAlNb 在 450 °C 熔锌液中的恒温腐蚀, 并与 WC-Co 涂层进行对比^[26], 以期将高温合金 TiAl 引入镀锌设备应用中。在熔融锌液中, 合金表面形成 Al_2O_3 和 TiO_2 氧化膜, 具有一定的惰性, 腐蚀受到溶解机理和氧化膜局部破坏机理控制。氧化膜的质量、残余应力和表面粗糙度对于合金的腐蚀性能都有不同程度的影响。考虑到表面氧化膜对于耐蚀性能的重要性, SUN P F 等选择了对 TiAlNb 合金进行预氧化^[27], 将 TiAlNb 合金埋在 SiO_2 粉末中, 在 1.3×10^{-3} Pa、

950 °C 氧化 12 h。结果显示, 预氧化试样相对于未氧化试样, 显示了非常好的耐熔锌液腐蚀性能。这归因于在预氧化过程中, 合金表面形成了高质量的氧化膜, 致密、连续的氧化膜阻碍了液态锌向基体的扩散。因此, TiAlNb 合金有可能成为非常有潜力的耐熔锌液腐蚀材料。但在实际应用之前, TiAlNb 合金的脆性是必须要解决的问题之一。

自身耐锌腐蚀材料的开发与研究, 近些年获得了一定的成果, 大大改善了沉没辊基础件的抗腐蚀性能, 通过延缓材料和熔融锌液界面发生反应, 或者腐蚀产物堵塞等, 达到了降低腐蚀速率的目的。但由于自身耐锌腐蚀材料所含元素很多价格昂贵, 且材料本身为脆性材料, 整体呈现脆性加大的问题, 因而材料的发展和应用受到阻碍。此外, 这些整体材料在苛刻的熔融锌液环境中, 在流动和冲刷的条件下, 不能完全达到耐锌液腐蚀的效果。

2 表面改性处理

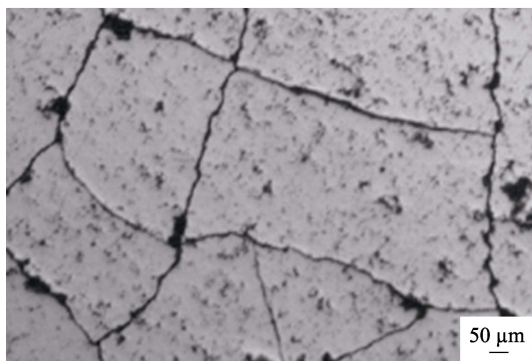
表面改性处理包括超音速火焰喷涂、等离子喷涂、电化学沉积等, 热喷涂研究较多的有 WC-Co 、 MoB-CoCr 、 Fe-Al 涂层等。

WC-Co 是最重要的具有较高耐磨性的涂层材料之一^[41]。林均品等在沉没辊材料 316 不锈钢表面利用超音速火焰喷涂制备了 WC-Co 涂层, 研究了其在锌液中的腐蚀行为^[42], 发现在热喷涂过程中产生了残余热应力, 导致腐蚀过程中产生裂纹, 裂纹源是由涂层的缺陷造成的。王晖等人采用超音速火焰喷涂技术在 316L 基体上制备了 WC-12Co 涂层, 研究了 430 °C 锌液中的腐蚀行为^[43], 发现 WC-12Co 粒子之间通过高速碰撞发生强烈的塑性变形而结合在一起, 涂层内部致密。在熔锌液中经过 10 d 的浸泡后, 涂层开始发生均匀性腐蚀, 经过 15 d 浸泡后, 部分锌液穿过涂层与基体中的 Fe 化合生成 FeZn_{13} , 涂层局部开始脱落, 涂层失效。黄科等人在 316L 基体上采用超音速火焰喷涂制备了 WC-12Co 涂层, 并对熔融锌液中涂层的腐蚀机理进行了分析^[44], 研究结果表明, 所制备的 WC-12Co 涂层均匀致密, 孔隙率低于 1%, 具有良好的耐熔融锌液腐蚀性能。在制备过程中会产生残余应力及热应力, 使得涂层出现裂纹, 液态锌沿着这些裂纹渗透到涂层, 进而腐蚀基体, 导致涂层从基体剥离, 涂层失效。李德元也通过超音速火焰喷涂制备了 Co 基的 WC 涂层^[45], 结果显示, 涂层中的 Co 与锌液发生反应生成 Co 与 Zn 化合物, 出现裂纹, 涂层剥落, 最终基体直接接触锌液发生严重腐蚀。超音速火焰喷涂是制备 WC-Co 涂层的最常用的方法之一, 从上面的研究结果可知, 超音速火焰喷涂制备的 WC-Co 涂层由于热应力, 表面产生微裂纹, 这些微裂纹成为腐蚀源, 在熔融锌液中, 锌液沿着这些微裂

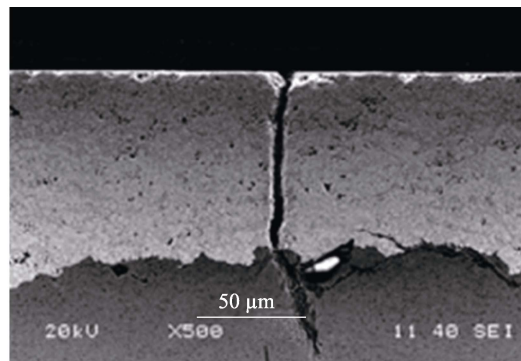
纹向内扩散,造成涂层剥落,从而涂层失效。

ZHANG J F 等同样认为沉没辊在熔融锌液中的腐蚀是镀锌过程中最突出、最持久的问题之一,他们采用超音速火焰喷涂技术,利用 MoB-CoCr 代替 WC-12Co,在沉没辊材料表面沉积涂层^[46]。MoB-CoCr 在熔锌液中的非浸润性延迟了熔锌沿着涂层微裂纹进入到沉没辊材料的时间,如图 2 所示^[46]。MIZUNO H 等人也研究了超音速火焰喷涂 MoB-CoCr 在熔融 Al-Zn 液态中的腐蚀^[47],发现在 Al-Zn

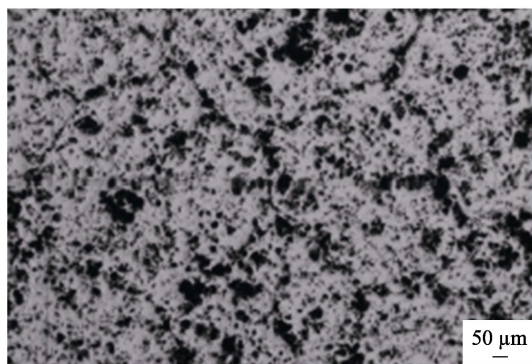
液中,MoB-CoCr 没有发生溶解,晶体结构没有发生变化,生成了双硼化结构 CoMoB 和 CoMo₂B₂,这些结构在液态 Al-Zn 中可以长久不溶解,中间层降低了 MoB-CoCr 和基体之间热膨胀的差异。优化表层和中间层的厚度对于降低 MoB-CoCr 在 Al-45wt%Zn 中的腐蚀速度非常重要。上述研究结果表明,在熔融锌液中以 MoB-CoCr 代替 WC-12Co,具有更优越的抗腐蚀性能,但涂层制备过程中的热应力造成的微裂纹同样是 MoB-CoCr 涂层薄弱的地方。



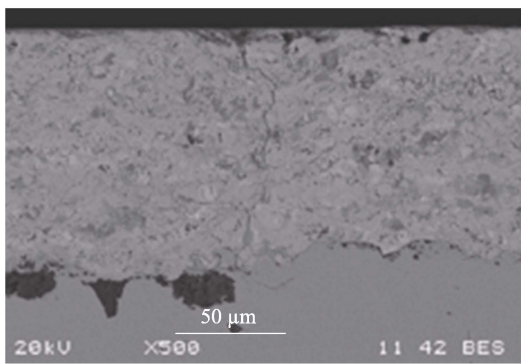
a WC-12Co表面形貌



b WC-12Co截面形貌



c MoB-CoCr表面形貌



d MoB-CoCr截面形貌

图 2 经过 300 次热震试验后涂层的微观结构形貌^[46]

Fig.2 Microscopic view of the coatings after 300 times of thermal shock test: a) surface morphology of WC-12Co, b) across-section morphology of WC-12Co, c) surface morphology of MoB-CoCr, d) across-section morphology of MoB-CoCr

Fe-Al 金属间化合物具有较强的耐高温性和耐蚀性。YAN D R 等人在沉没辊材料上等离子喷涂 Fe-Al 金属间化合物涂层发现^[48],涂层主要由 FeAl 和 (Fe₂Al₅+FeAl₂) 共晶结构组成,在熔融锌液中,(Fe₂Al₅+FeAl₂) 共晶结构优先腐蚀,FeAl₂在腐蚀初期即消失不见,在熔锌溶液中的耐蚀性优劣为 FeAl>Fe₂Al₅>FeAl₂^[48]。这些结果为设计 Fe-Al 金属间化合物涂层提供了非常有用的信息。陈学广等人以等离子弧喷涂 Fe-Al 合金涂层作为粘结底层,以等离子弧喷涂 Y₂O₃ 稳定 ZrO₂ 作为表面层,将喷涂 ZrO₂ 陶瓷涂层后的试样放在 660 ℃液锌中进行浸蚀试验^[49]。结果显示,660 ℃高温液锌对 ZrO₂ 涂层有腐蚀现象,腐蚀形式为细碎颗粒从涂层表面脱落,腐蚀过程中发生了相变和化学反应,涂层表面 ZrO₂ 逐渐消失,有

新相形成。Fe-Al/ZrO₂ 涂层作为耐熔融锌液腐蚀的防护层有潜在的工业应用价值,但如何提高 ZrO₂ 和沉没辊材料的粘结性,保持 ZrO₂ 在沉没辊材料表面的稳定性,是将 Fe-Al/ZrO₂ 涂层运用于镀锌设备的前提。

电火花沉积是一种低应力、低变形的表面强化技术,操作简单、能耗低,近年来被应用到工程领域的各个方面。利用电火花沉积方法可以在 304 不锈钢表面沉积 Ti-45Al-8Nb,可使 TiAl 合金在熔融锌液中的耐蚀性有很大改善。涂层腐蚀最初发生于试样的棱角处,涂层碎片与锌液进行元素扩散,发生元素重组,生成 Fe₂Al₅ 腐蚀产物^[50]。因此,涂层的裂纹本身会促进锌元素发生选择性吸附,从而改变表面状态,促进腐蚀发生。所以,减少沉积裂纹,消除棱角,是提

高涂层耐锌液腐蚀的非常需要重视的部分。

对高温液锌中服役的金属构件进行表面防护一直是人们研究的一个重点。陶瓷涂层由于具有较好的耐高温性、耐盐腐蚀性、耐磨性等优点，越来越受到人们的关注。通常认为，熔融锌液与陶瓷之间不发生润湿，也不产生反应，使陶瓷涂层对材料在熔融锌中的防护成为可能。在熔融锌液腐蚀研究中，研究最多的陶瓷涂层是 SiC 和 ZrO₂。韩林等采用渗硅碳化硅作为试样，研究了其在 600~800 ℃ 熔融锌液中的腐蚀速率，并与 1Cr18Ni9Ti 不锈钢试样进行了比较^[51]。结果表明，不锈钢表面在熔融锌液中出现腐蚀溶解现象，并且熔融锌液温度越高，材料表面的金属腐蚀溶解现象越严重。当温度从 500 ℃ 达到 700 ℃ 时，铁在锌中的溶解度从 0.2at% 左右增加到 8at%，并且，铁与熔融锌形成 Fe-Zn 金属间化合物，因此，不锈钢基础件在高温锌液中是难以长久工作的。而对于渗硅碳化硅试样，试样的腐蚀机制与熔融锌液温度密切相关。当温度从 750 ℃ 达到 800 ℃ 时，相同时间内，腐蚀速度从 0.6% 增加到 3%，腐蚀从剥落和溶解机制转化为以硅的溶解腐蚀为主的机制。通过渗镀法进行表面渗硅，渗镀层和基体结合牢固，处理过的工件抗锌液腐蚀能力有所提高，但表面物质比较脆，且膨胀系数差别大，在锌液腐蚀环境下容易遭到破坏，不能满足实际需要^[51]。曹晓明等利用金属粘结的复合技术，制备了陶瓷/Al 基中间层/铁基合金层状结构复合材料，应用于镀锌设备，可增长设备的使用寿命，改善易损易坏的现状^[52]。

以上涂层是目前应用较广泛的涂层，其耐蚀性相对较好，大大改善了沉没辊基础件的耐锌液腐蚀性能，但是仍存在一些问题。在涂层制备过程中会产生一定的残余应力及热应力，使得涂层出现裂纹，熔锌沿着涂层微裂纹进入到沉没辊材料，进而腐蚀基体，

导致涂层从基体剥离。此外，涂层和基体之间的物理匹配性、粘结性较差，膨胀系数差别较大，工件的轻微碰撞容易造成涂层脱落，加速工件的腐蚀，也是实际工作中面临的一大问题。

3 沉没辊材料研究的后续建议

对于材料在熔融锌液中的腐蚀问题，研究工作者做了大量的研究，尤其是在自身整体耐蚀材料和涂层方面均获得了一定的突破，一些耐熔锌腐蚀能力强的材料大大改善了沉没辊基础件的抗腐蚀性能。表面改性对于熔锌腐蚀依然是今后研究的一个重点方向，尤其是金属陶瓷复合涂层材料。陶瓷耐腐蚀、耐高温、硬度高、耐磨性好，但脆性大、加工性能差、冲击韧性低，而金属室温强度好、延展性好，在性能方面与陶瓷形成互补，所以结合陶瓷与金属各自的优点，制备金属陶瓷复合涂层材料，在耐锌液腐蚀研究中将会成为新的热点。

REN X J 等人列出了部分材料在熔锌中的腐蚀比较^[53]，如表 1 所示。在 440 ℃、50 h 后，工业纯 W 的失重最低，仅为 0.007%，且金属 W 难熔，具有良好的高温强度，在熔融碱金属和蒸气中显示有良好的耐蚀性能。Mo 是抗腐蚀性能较强的元素，在 440 ℃、50 h 条件下，失重为 0.2%。陶瓷具有化学性能稳定、导热系数高、热膨胀系数小、耐磨性能好、耐腐蚀、耐高温、抗冲击等特性。这些成分或元素都将成为耐锌液腐蚀材料的主要成分。在低成本沉没辊基础件上制备陶瓷金属复合涂层材料，制成高性能表面，可抵抗液态锌的腐蚀，提高耐磨性，满足热镀锌新工艺的需求，节约大量的贵重金属，降低能源消耗，降低产品成本，这是未来应对耐锌液腐蚀的重要研究方向。

表 1 部分材料在液态锌中的腐蚀^[53]
Tab.1 Corrosion of some materials in liquid zinc^[53]

No.	Material	Shape	440 ℃, 50 h weight loss/%	Instruction
1	1Cr28	Sheet	22	Serious corrosion
2	1Cr18Ni9Ti	Sheet	68	Serious corrosion
3	9Cr18MoV	Column	72	Serious corrosion
4	12Cr2MoWVB	Column	48	Serious corrosion
5	Industrial pure W	Sheet	0.007	Non-wetted
6	Industrial pure Mo	Sheet	0.2	Non-wetted
7	Industrial pure B	Block	1.6	Non-wetted, spalling
8	Industrial pure Si	Block	0.2	Non-wetted, spalling
9	Si-Fe alloys	Round bar	40	wetted
10	80Mo-20Fe alloys	MA bar	0.4	Non-wetted
11	90Mo-10W alloys	MA bar	0.23	Non-wetted
12	80Mo-20W alloys	MA bar	0	Non-wetted
13	Fe-B intermetallic	Round bar	6	Non-wetted

此外,有一点需要提出的是,现有的绝大多数研究工作都集中在材料在常规熔融锌液中的腐蚀,这些研究结果对于解释材料的失效具有一定的指导意义,但这些研究忽视了设备在熔融锌液中的冷热交替,即高温循环腐蚀问题。材料在实际使用过程中经受冷-热循环,由于表面腐蚀膜与金属的线膨胀系数相差较大,温度变化时,腐蚀膜受热应力和热疲劳作用,会发生开裂和剥落,新的腐蚀膜会在贯穿裂纹处或剥落区快速形成。因此,在开发新型金属陶瓷复合涂层材料时,为了评定材料的抗锌液腐蚀性能,应针对实际情况,考虑循环腐蚀动力学问题。

参考文献:

- [1] 宋加. 热镀锌板生产节能环保技术发展及热点问题思考[J]. 轧钢, 2010, 27(3): 49-53.
SONG Jia. Technology development about energy saving and environmental protection of hot dipped galvanized steel and its hot problems consideration[J]. Steel rolling, 2010, 27(3): 49-53.
- [2] 王胜民, 黄国雄, 何明奕, 等. 添加 Ti 和 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]. Transaction of materials and heat treatment, 2013, 34(8): 158-162.
- [3] 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(8): 135-138.
CHE Chun-shan, ZENG Fa-ming, KONG Gang, et al. Research progress of hot-dip zinc-aluminum alloy coatings[J]. Materials review, 2013, 27(8): 135-138.
- [4] LI H, DUAN J Y, WEI D D. Comparison on corrosion behavior of arc sprayed and zinc-rich coatings[J]. Surface and coatings technology, 2013, 235(25): 259-266.
- [5] ZHANG L Y, LI J, ZUO L. Current process and technology investigate situation in the field of steel strip continuous hot-dip galvanization[J]. Steel rolling, 2005, 22(2): 38-42.
- [6] CHEN L, WANG Y J, YAO M Y, et al. Corrosion kinetics and corrosion mechanisms of BN-ZrO₂-SiC composites in molten steel[J]. Corrosion science, 2014(89): 93-100.
- [7] XIAO H Q, CHEN W P, LIU Z. Corrosion resistance of 91W-6Ni-3Fe refractory metal, TiAl compound and iron based alloys in molten aluminum[J]. Trans nonferrous met soc China, 2012 (22): 2320-2326.
- [8] NIU Y S, CUI R H, HE Y T, et al. Wear and corrosion behavior of Mg-Gd-Y-Zr alloy treated by mixed molten-salt bath[J]. Journal of alloys and compounds, 2014 (610): 294-300.
- [9] 李德堃, 张楠楠, 高峰. 耐熔融锌液腐蚀材料的发展现状[J]. 材料导报, 2014, 28(5): 61-64.
LI De-kun, ZHANG Nan-nan, GAO Feng. Development states of materials anti-corrosion to molten zinc[J]. Materials review, 2014, 28(5): 61-64.
- [10] 弓俊杰, 于海卫, 周研. 镀锌生产线沉没辊使用研究[J]. 河北冶金, 2012(9): 62-64.
GONG Jun-jie, YU Hai-wei, ZHOU Yan. Research about utilization of superaged roll in galvanization line[J]. Hebei metallurgy, 2012(9): 62-64.
- [11] 樊自栓. 熔融锌对热镀锌沉没辊的浸蚀机理及对策[J]. 热喷涂技术, 2010, 2(1): 1-7.
FAN Zi-shuan. The mechanism and countermeasure of molten zinc corrosion of sink roll in hot dip galvanizing bath[J]. Thermal spray technology, 2010, 2(1): 1-7.
- [12] ZHANG K, BATTISTON L. Sliding wear of various materials in molten zinc[J]. Material science and technology, 2002(18): 1551-1560.
- [13] ZHANG K, BATTISTON L. Friction and wear characterization of some cobalt- and iron-based super alloys in zinc alloy baths[J]. Wear, 2002, 252(3-4): 332-344.
- [14] 张志彬, 阎殿然, 何继宁, 等. 国内外耐液态锌腐蚀材料的研究现状[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(1): 75-77.
ZHANG Zhi-bin, YAN Dian-ran, HE Ji-ning, et al. Research status of materials resistant to molten zinc corrosion at home and abroad[J]. Corrosion and protection, 2010, 31(1): 75-77.
- [15] 孙宏飞, 徐勇, 于美杰, 等. 耐熔融锌腐蚀涂层在热镀锌设备中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(6): 378-380.
SUN Hong-fei, XU Yong, YU Mei-jie, et al. Applications of liquid zinc corrosion resistant coatings for zinc galvanizing equipment[J]. Corrosion science and protection technology, 2004, 16(6): 378-380.
- [16] 刘春富, 贺同正, 于丹. 热镀锌沉没辊的改进[J]. 轧钢, 2009, 26(6): 70-75.
LIU Chun-fu, HE Tong-zheng, YU Dan. Improvement of sink roll used in hot-dip galvanizing line[J]. Steel rolling, 2009, 26(6): 70-75.
- [17] 张艺, 刘俊友, 吴春京, 等. 自制铁铬锰合金耐液锌腐蚀性能的研究[J]. 材料科学与工艺, 2010, 18(6): 762-764.
ZHANG Yi, LIU Jun-you, WU Chun-jing, et al. Corrosion behavior of a FeCrMn alloy in galvanizing bath for rolls in galvanizing lines[J]. Materials science and technology, 2010, 18(6): 762-764.
- [18] FANG X W, WANG Y, ZHANG Y, et al. Improving the corrosion resistance of Fe-21Cr-9Mn alloy in liquid zinc by heat treatment[J]. Corrosion science, 2016 (111): 362-369.
- [19] MA S Q, XING J D, FU H G. Effects of boron concentration on the corrosion resistance of Fe-B alloys immersed in 460 °C molten zinc bath[J]. Surface & coatings technology, 2010, 204: 2208-2214.
- [20] 杜安, 马瑞娜, 温鸣, 等. 金属间化合物 Fe₂B 在液态锌中的腐蚀机制[J]. 天津大学学报, 2010, 43(7): 633-638.
DU An, MA Rui-na, WEN Ming, et al. Corrosion mechanism of intermetallic compound Fe₂B in liquid zinc[J]. Journal of Tianjin University, 2010, 43(7): 633-638.
- [21] 王勇, 邢建东, 马胜强. Fe-B 合金在锌液中冲刷与腐蚀的交互作用[J]. 西安交通大学学报, 2015, 49(7): 92-97.
WANG Yong, XING Jian-dong, MA Sheng-qiang. Erosion-corrosion interaction on alloy in flowing liquid zinc[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2015, 49(7): 92-97.
- [22] WANG Y, XING J D, MA S Q, et al. Effect of Fe₂B orientation on erosion-corrosion behavior of Fe-3.5wt.% B steel in flowing zinc[J]. Corrosion science, 2015(98): 240-248.
- [23] WANG Y, XING J D, FU H G, et al. Interfacial morphology and corrosion-wear behavior of cast Fe-3.5wt.% B steel in liquid zinc[J]. Corrosion science, 2017, 131: 290-299.
- [24] WANG Y, XING J D, MA S Q, et al. Interface characterization and erosion-corrosion behavior of directional Fe-3.5wt.% B steel in flowing liquid zinc at various temperatures[J]. Corrosion science, 2016(104): 260-268.
- [25] WANG X B. Corrosion of Co-Cr-W alloy in liquid zinc[J].

- Metal Mater Trans B, 2003(34): 881-885.
- [26] WANG W J, LIN J P, WANG Y L, et al. Isothermal corrosion TiAlNb alloy in liquid zinc[J]. Materials science and engineering A, 2007(452-453): 194-201.
- [27] SUN P F, ZHANG L Q, ZHANG L. Improvement in the liquid zinc corrosion resistance of high Nb-TiAl alloy by pre-oxidation in a SiO₂-powder pack[J]. Sci China Tech Sci, 2012, 55(2): 505-508.
- [28] FABIANO F, CELEGATO B, GIORDANO A, et al. Assessment of corrosion resistance of Nd-Fe-B magnets by salinization for orthodontic applications[J]. Physica B, 2014(435): 92-95.
- [29] YI D W, XING J D, FU H G, et al. Effect of Fe₂B boride orientation on abrasion wear resistance of Fe-B cast alloy[J]. China foundry, 2017, 17(4): 272-278.
- [30] GOU J F, WANG Y, LI X W, et al. Effect of rare earth oxide nano-additives on the corrosion behavior of Fe-based hard facing alloys in acid, near-neutral and alkaline 3.5wt.% NaCl solutions[J]. Applied surface science, 2018(431): 143-151.
- [31] WANG S L, ZHANG Z Y, GONG Y B, et al. Microstructures and corrosion resistance of Fe-based amorphous/nanocrystalline coating fabricated by laser cladding[J]. Journal of alloys and compounds, 2017(728): 1116-1123.
- [32] TIAN S G, LV X X, YU H C, et al. Creep behavior and deformation feature of TiAl-Nb Alloy with various states at high temperature[J]. Materials science & engineering A, 2016(651): 490-498.
- [33] BERGLUND I S, BRYAN Z L, MANUEL M V. Kinetic modeling of the phase in Ti-Al-Nb alloys[J]. Journal of alloys and compounds, 2017(729): 688-694.
- [34] CHEN R R, DONG S L, GUO J J, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of directionally-solidified TiAlNb alloy in different temperature gradients[J]. Journal of alloys and compounds, 2015(648): 667-675.
- [35] XU S, XU Y, LIANG Y F, et al. Phase equilibria of the Ti-Al-Nb system at 1300 °C[J]. Journal of alloys and compounds, 2017(724): 339-347.
- [36] XU S, DING X F, XU Y, et al. Phase equilibria of the Ti-Al-Nb system at 1400 °C[J]. Journal of alloys and compounds, 2018(730): 270-278.
- [37] XI Y J, LIU Y J. High temperature oxidation of Ti-48Al-8Cr-2Ag alloy with sputtered coating at 1000 °C in air[J]. Bulletin of materials science, 2011, 34(4): 811-814.
- [38] 杨亮, 辛景景, 张有为, 等. Cr 和 Mn 元素掺杂对高 Nb-TiAl 合金组织转变及拉伸性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(10): 3005-3010.
- YANG Liang, XIN Jing-jing, ZHANG You-wei, et al. Effect of Cr and Mn addition on microstructure evolution and tensile properties of high Nb-TiAl Alloy[J]. Rare metal materials and engineering, 2017, 46(10): 3005-3010.
- [39] XI Y J, LIU Y J, WANG Z X, et al. Oxidation behavior of TiAl alloy for various times[J]. Anti-corrosion methods and materials, 2012, 59(4): 178-181.
- [40] XI Y J, WANG F H, LU W, et al. Microstructure of oxide scales formed on Ti-48Al-8Cr-2Ag alloy in air at 900~1000 °C[J]. Oxidation of metals, 2005, 63(3-4): 229-239.
- [41] YANG T, WANG H B, SONG X Y, et al. Corrosion resistance of HVOF-sprayed nano- and micron-structured WC-eta coatings against molten zinc[J]. Journal of inorganic materials, 2017, 32(8): 806-812.
- [42] 王文俊, 林均品, 王艳丽, 等. 316 不锈钢/WC-Co 涂层在锌液中的腐蚀[J]. 航空材料学报, 2006, 26(4): 56-59.
- WANG Wen-jun, LIN Jun-pin, WANG Yan-li, et al. Corrosion of 316 stainless steel/WC-Co coating in liquid zinc[J]. Journal of aeronautical materials, 2006, 26(4): 56-59.
- [43] 王晖, 张广伟, 孟晓霞, 等. 热镀锌沉没辊的耐锌腐蚀失效过程[J]. 中国表面工程, 2012, 25(3): 42-46.
- WANG Hui, ZHANG Guang-wei, MENG Xiao-xia, et al. Zinc corrosion resistance and inactivation process of sink roll in hot galvanization[J]. China surface engineering, 2012, 25(3): 42-46.
- [44] 黄科, 曾翠丽, 张吉阜. WC-12Co 涂层耐熔融锌腐蚀性研究[J]. 材料研究与应用, 2013, 7(3): 178-181.
- HUANG Ke, ZENG Cui-li, ZHANG Ji-fu. Studies on corrosion resistance of WC-12Co coating to molten zinc[J]. Research and application, 2013, 7(3): 178-181.
- [45] 李德元, 谢天男, 尹雁冬, 等. HVOF 喷涂 Co 基 WC 涂层的耐锌腐蚀行为[J]. 沈阳工业大学学报, 2013, 35(4): 85-89.
- LI De-yuan, XIE Tian-nan, YIN Yan-dong, et al. Zinc corrosion resistant behavior of HVOF sprayed Co based WC coating[J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2013, 35(4): 85-89.
- [46] ZHANG J F, DENG C M, SONG J B, et al. MoB-CoCr as alternatives to WC-12Co for stainless steel protective coating and its corrosion behavior in molten zinc[J]. Surface & coatings technology, 2013(235): 811-818.
- [47] MIZUNO H, KITAMURA J. MoB/CoCr cermet coating by HVOF spraying against erosion by molten Al-Zn alloy[J]. Journal of thermal spray technology, 2007, 16(3): 404-406.
- [48] YAN D R, YANG Y, DONG Y C, et al. Phase transitions of plasma sprayed Fe-Al intermetallic coating during corrosion in molten zinc at 640 °C[J]. Intermetallics, 2012(22): 160-165.
- [49] 陈学广, 阎殿然, 刘哲, 等. 等离子弧喷涂 ZrO₂ 涂层在液 Zn 中的腐蚀行为[J]. 焊接技术, 2014, 43(8): 59-63.
- CHEN Xue-guang, YAN Dian-ran, LIU Zhe, et al. Corrosion behavior of plasma sprayed ZrO₂ coating in molten Zn[J]. Welding technology, 2014, 43(8): 59-63.
- [50] 孙鹏飞, 张来启, 林均品. 304 不锈钢/Ti-45Al-8Nb 电火花沉积涂层在熔锌中的腐蚀行为[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(2): 151-156.
- SUN Peng-fei, ZHANG Lai-qi, LIN Jun-pin. Corrosion behaviour of Ti-45Al-8Nb coating on 304 stainless steel by electrospray deposition in molten zinc[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2014, 35(2): 151-156.
- [51] 韩林, 顾林喻, 梁工英. 碳化硅高温锌液热腐蚀特性研究[J]. 材料热处理技术, 2012, 41(8): 65-69.
- HAN Lin, GU Lin-yu, LIANG Gong-ying. Study on corrosion characteristic of SiC in high temperature molten zinc[J]. Hot working technology, 2012, 41(8): 65-69.
- [52] 曹晓明, 温鸣, 赵树鹏, 等. 金属/陶瓷层状结构复合材料及热镀锌内加热器[J]. 金属制品, 2012, 38(4): 8-12.
- CAO Xiao-ming, WEN Ming, ZHAO Shu-peng, et al. Metal and ceramic layer structure composite material and immersion heater for hot galvanizing[J]. Metal products, 2012, 38(4): 8-12.
- [53] REN X J, MEI X Z, SHE J, et al. Materials resistance to liquid zinc corrosion on surface of sink roll[J]. Proceedings of sino-swedish structural materials symposium, 2007, 14(5): 130-136.