

大跨度桥梁缆索用钢丝热浸镀层研究综述

魏大圣¹, 叶觉明², 罗国强³, 方峰¹, 蒋建清^{1,4}

(1.东南大学 材料科学与工程学院, 南京 211189; 2.中铁大桥科学研究所有限公司, 武汉 430034; 3.上海浦江缆索股份有限公司, 上海 201314; 4.南京林业大学 机械电子工程学院, 南京 210037)

摘 要: 综述了热浸镀 Zn、Zn-Al 和 Zn-Al-Mg 系合金镀层的性能特点和研究现状。在 Zn-Al 合金中添加 Al 元素可以减缓 Zn 的腐蚀氧化, 同时可以在镀层表面形成致密的 Al_2O_3 薄膜起到屏蔽保护作用。在此基础上, 采用 Mg 合金化, 不仅可细化镀层组织, 还可抑制疏松腐蚀产物的生成, 进一步延长合金镀层的寿命。阐明了桥梁缆索用钢丝热浸镀工艺的特点和不足。采用中性盐雾试验评估了应力加载对桥梁缆索用热浸镀层组织和耐腐蚀性能的影响。应力加载会使镀层表面的腐蚀产物保护层破裂, 加快腐蚀进程。同时指出了现有桥梁缆索用钢丝镀层评价标准尚存在一些争议, 应结合现行的评价体系, 重视讨论和探索新的更合适的评价标准。需要研究新一代 (Zn-Al-Mg) 合金镀层的制备技术和评价标准, 推动具有高耐蚀性的多元合金镀层在桥梁缆索用钢丝上的推广应用。同时, 桥梁缆索用钢丝热浸镀层的腐蚀性能应考虑应力加载下的腐蚀破坏和相关机理研究。

关键词: 桥梁缆索; 钢丝; 热浸镀层; 微观组织; 耐腐蚀性

中图分类号: TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)11-0091-15

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.11.009

Research Progress of Hot-dip Coating for Bridge Cable Steel Wires

WEI Da-sheng¹, YE Jue-ming², LUO Guo-qiang³, FANG Feng¹, JIANG Jian-qing^{1,4}

(1. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China;

2. China Railway Bridge Science Research Institute Co., Ltd, Wuhan 430034, China;

3. Shanghai Pujiang Cable Co., Ltd, Shanghai 201314, China;

4. College of Mechanical and Electronic Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

ABSTRACT: The performance characteristics and research status of hot-dip Zn, Zn-Al and Zn-Al-Mg alloy coatings were reviewed. The addition of Al in the Zn-Al alloy can retard the corrosion and oxidation of Zn, and at the same time, it can form a dense Al_2O_3 film on the surface of the coating to provide shielding protection. The addition of Mg element not only refines the coating structure, but also suppresses the formation of loose corrosion products and prolongs the life of the alloy coating. The effect of stress loading on the microstructure and corrosion resistance of hot dip coatings for bridge cables was evaluated by

收稿日期: 2019-08-22; 修订日期: 2019-09-25

Received: 2019-08-22; Revised: 2019-09-25

基金项目: 江苏省 333 工程资助项目 (BRA2018045); 江苏省科技成果转化资金专项 (BA2017112)

Fund: Supported by the 333 Projects of Jiangsu Province (BRA2018045) and Science and Technology Advancement Program of Jiangsu Province (BA2017112).

作者简介: 魏大圣 (1989—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为高性能金属材料。

Biography: WEI Da-sheng (1989—), Male, Doctor, Research focus: high performance metal material.

通讯作者: 方峰 (1976—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为高性能金属材料。邮箱: fangfeng@seu.edu.cn

Corresponding author: FANG Feng (1976—), Male, Doctor, Professor, Research focus: high performance metal material. E-mail: fangfeng@seu.edu.cn

neutral salt spray test. The corrosion protection layer on the surface of the coatings can be destroyed by stress loading and then lead to accelerate the corrosion process. There are still many disputes about the existing coating evaluation standards for bridge cable steel wires. It should be combined with the current evaluation system to emphasize and discuss new and more suitable evaluation criteria. It is necessary to study the preparation technology and evaluation criteria of a new generation of (Zn-Al-Mg) alloy coatings, and promote the popularization and application of multi-alloy coatings with high corrosion resistance on bridge cable steel wires. At the same time, the corrosion damage of hot-dip coating for bridge cable steel wires under stress loading and related mechanisms should be considered.

KEY WORDS: bridge cable, steel wires, hot-dip coating, corrosion resistance

桥梁缆索是斜拉桥和悬索桥等大跨度桥梁的主要承重构件^[1]。高强度钢丝是缆索的核心组成构件,主要通过冷拉拔技术生产^[2-3]。桥梁缆索长期暴露在潮湿的大气环境中,甚至经常遭受酸雨的侵蚀,其钢丝的抗腐蚀性能对于结构的耐久性和安全性至关重要。腐蚀防护是延长和保障缆索结构桥梁安全寿命的关键技术,通常可以采用涂层材料保护法和电化学保护法来提高钢铁材料的耐腐蚀性能。涂层材料保护法主要是使用防腐涂料等使金属与外界隔绝,从而起到屏蔽防腐的作用;电化学保护法则将活泼金属材料附加于钢铁材料表面,使其兼具屏蔽防腐和阴极防腐双重保护功能,常使用的工艺包括电镀、热镀和喷镀等。在众多的保护措施中,热浸镀金属镀层被公认为是钢铁保护最直接最有效的方法之一^[4]。热浸镀锌层可以有效的降低钢铁材料的腐蚀速率,增加基体的耐久性,并且具有成本低廉、操作便捷、与基体结合力强等优点,因此在桥梁缆索钢丝腐蚀防护中得到了广泛的应用。

然而,由于热浸镀锌中间合金层是硬脆的 Fe-Zn 相层,桥梁缆索用热浸镀锌钢丝长期在应力工作条件下容易在镀层界面萌生裂纹等缺陷,使钢丝频繁受到腐蚀。例如,使用热浸镀锌钢丝的广州海印大桥,仅开通 7 年就发生斜拉索钢丝锈蚀断裂事故^[5]。近年来,为适应恶劣的环境条件,保证桥梁长期处在正常的工作状态,桥梁缆索用钢丝热浸镀层已由单一的热镀纯 Zn 镀层发展到 Zn-Al 合金镀层。热浸镀 Zn-Al 合金镀层不仅具有 Al 的耐久保护性,而且具有 Zn 的阳极保护性,因此其耐腐蚀性能相比纯 Zn 镀层更优异,可以长久地保护桥梁缆索用钢丝不被腐蚀^[6-7]。热浸镀 Zn-Al 镀层在桥梁缆索用钢丝中得到了广泛应用,如虎门二桥和武汉杨泗港大桥等。然而,在复杂的环境条件和长期应力作用下,大桥缆索钢丝因锈蚀而断裂的情况仍然存在,如近期深圳湾跨海大桥在通车仅 12 年时间就出现外置预应力钢丝因为锈蚀而发生断裂的情况。因此,开发具有高耐蚀性和良好的综合力学性能的多元合金镀层,已成为当前桥梁缆索腐蚀防护研究热点。同时,原有的桥梁缆索用钢丝热浸镀层评价标准和体系可能有待更新和完善,以适应桥梁缆索用钢丝多元合金镀层的发展。

本工作阐述了热浸镀层的研究现状和发展趋势,

并对今后桥梁缆索钢丝热浸镀锌技术的研究方向进行了展望。

1 热浸镀层的研究进展

为了满足多样化的市场需求以及对镀层综合性能更加苛刻的要求,从 20 世纪 70 年代至今,国外一些钢铁公司相继研发出了不同种类的高耐蚀性合金镀层^[8-17]并将其投入商业使用,其中典型合金镀层的发展过程如图 1 所示。

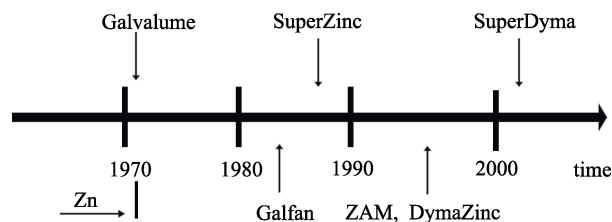


图 1 多元合金镀层的发展进程^[8-17]
Fig.1 Development of multivariate alloy coating^[8-17]

1.1 热浸镀 Zn 镀层

热浸镀 Zn 工艺由最初的热浸镀 Sn 技术发展而来,距今已有 200 多年的发展历史。热浸镀 Zn 常用温度为 450~480 °C,铁基体和纯 Zn 发生相互扩散后进行冶金化学反应。图 2 是 Fe-Zn 二元相图^[18],铁基体与纯 Zn 发生界面反应后会生成 ξ 、 δ 和 Γ 等化合物。图 3 是热浸镀 Zn 镀层典型的显微组织形貌^[19-20]。 δ 相比 ξ 相和 Γ 相的塑性好,且具有良好的耐腐蚀性能。在镀层最外侧是 η 相,由 Zn 液在镀层表面凝固形成。 η 相是密排六方结构,所以其塑性比较好。然而,钢材基体中化学成分,如 C 和 Si,对热浸镀 Zn 层的影响显著。通常随着钢中碳含量增加,Fe-Zn 反应会更加剧烈,导致铁损增加;此外, δ 相和 ξ 相生长加快,Fe-Zn 合金层变厚,使镀层变脆,塑性下降^[19]。大部分钢铁材料均含有一定的 Si 元素,少量 Si 的存在会使镀层迅速增厚,导致镀层表面粗糙且发灰,镀层和钢材基体结合力变差,甚至出现爆发组织导致镀层出现剥落,此种现象被称为 Si 的反应性,即 Sandelin 效应^[21]。含 Si 钢热浸镀时 Si 的反应性问题,一直困

扰着热镀锌工业, 针对这一问题, 国内外学者进行了大量研究。例如, Kozdras 等^[22]提出了解释 Sandelin 效应的 Γ 失稳模型, 认为 ξ 相的异常生长与 Si 使 Γ 相的失稳有关, 该模型从微观上很好地解释了 Sadenlin 效应中镀层异常组织产生的原因, 但是由于其以固-固扩散为基础, 不一定能适用于固-液扩散的情况。此外, J. Foct 等^[23]提出了解释 Sandelin 效应的 J. Foct 模型, 基于热力学计算提出了 Zn-Fe-Si 三元相图, 认为不存在 ξ 相-FeSi 平衡, 而存在 δ 相-Liq.(Zn)平衡, 并通过热力学理论分析了此种现象。然而, 该模型认为基体和 ξ 相之间存在含 Si 液相层, 一直没有充分的证据可以证明其存在。此外, Zn-Fe-Si 三元相图中富 Zn 相的关系仍然存在较大争议, 还有待进一步确认。国内学者苏旭平^[24]和李智^[25]基于扩散通道理论提出了 Sandelin 效应机理, 通过增加 Si 在 ξ 相中的溶解度, 减少 Si 的富集, 有利于抑制 Sadenlin 效应。扩散通道理论为后续多元合金镀层生长动力学和热力学研究提供了有效的理论支撑。车淳山等^[26]对 Γ 失稳模型、J. Foct 模型和析氢模型进行了分析、归纳和总结, 并结合前人的研究成果, 提出了解释 Sandelin 效应的新模型, 认为含 Si 钢热浸镀时出现的异常组

织与 Γ 相的稳定性和 δ 相中 Si 的浓度有关^[27]。以上解释 Sandelin 效应的模型, 为后续研究者通过添加其他微量元素 (Bi 和 Ni 等) 来抑制 Sandelin 效应奠定了必要的理论基础^[28-30]。然而, 热浸镀 Zn 中存在的 Sandelin 效应, 一直是困扰镀锌工业发展的难题, 对其产生的机理目前仍然没有形成完整和统一的认识, 仍需要进一步的探索和研究。不可否认的是, 先前研究者的研究成果, 有利于丰富对 Sandelin 本质机理的理解, 提出新的解决办法。

热镀 Zn 层可以提高钢铁的耐腐蚀性能, 有效延长钢铁材料使用寿命。热浸镀纯 Zn 镀层除对基体材料进行屏蔽防腐外, 还对基体起到电化学保护: 由于 Zn 的电位比 Fe 更负, Zn 与 Fe 形成微电池时, 镀层将作为原电池的阳极被牺牲掉, 从而保护钢铁材料不会被腐蚀损耗。热浸镀 Zn 后的钢铁材料在大气环境下的腐蚀首先从最外侧的凝固层和 η -Zn 层开始, 再腐蚀 δ 和 ξ 层, 镀层消耗完后会腐蚀基体。其中 η -Zn 层的耐腐蚀性最好, 腐蚀周期最长。目前, 热浸镀 Zn 耐腐蚀性能的研究主要集中在凝固层和 η -Zn 层, 事实上 δ 和 ξ 层也会对镀层的耐腐蚀性能产生重要的影响^[31]。热浸镀 Zn 镀层以其良好的耐大气腐蚀特性以及成本低廉、制备便捷、与基体结合力强等优点, 被广泛用作钢铁材料的保护镀层; 但其同时也存在镀层孔隙率较高、腐蚀产物疏松和高温抗氧化性能差等问题, 无法满足产品在复杂环境中的高耐腐蚀性需求。为了进一步提高热浸镀镀层的耐腐蚀性能, 合金化已成为当前最普遍的手段之一, 多元合金镀层也被广泛地开发和利用。

1.2 热浸镀 Zn-Al 镀层

锌熔池中添加 Al 元素可以改善镀层的均匀性和光亮度, 而且由于 Al 与 Fe 的亲合力大于 Zn 与 Fe 的亲合力, Al 与 Fe 生成的 $\text{Fe}_2\text{Al}_5/\text{FeAl}_3$ 中间合金层, 可以阻滞铁离子向锌方向扩散, 对 Fe-Zn 合金层的形成起到抑制作用^[32]。目前具有代表性的商业产品主要有 Galfan 合金镀层 (Zn-5%Al-RE)^[9]、加拿大 Comico 公司开发的合金镀层 (Zn-23%Al-0.3%Si)^[33] 以及 Galvalume 合金镀层 (Zn-55%Al-1.6%Si)^[34]。

Galfan 合金镀层 (Zn-5%Al-RE) 于 20 世纪 80 年代在比利时冶金研究中心研制成功^[8]。Galfan 镀层显微组织如图 4a、b 所示, 最外层由共晶凝固组织组成, 靠近基体的一侧为 Fe-Al 过渡层。与脆性相 Fe-Zn 金属间化合物相比, Fe-Al 合金层具有更好的韧性, 因此 Galfan 合金镀层的机械加工性能明显优于纯 Zn 镀层。在耐腐蚀性方面, Galfan 合金镀层较纯 Zn 镀层提高了 2 倍以上, 其原因可概括为两方面: 一方面是由于 Al 的加入可减缓 Zn 的腐蚀氧化; 另一方面 Al 元素加入后, 可以在镀层表面形成具有保护能力的 Al_2O_3 薄膜, 使 Galfan 合金镀层同时获得阴极防腐和屏蔽

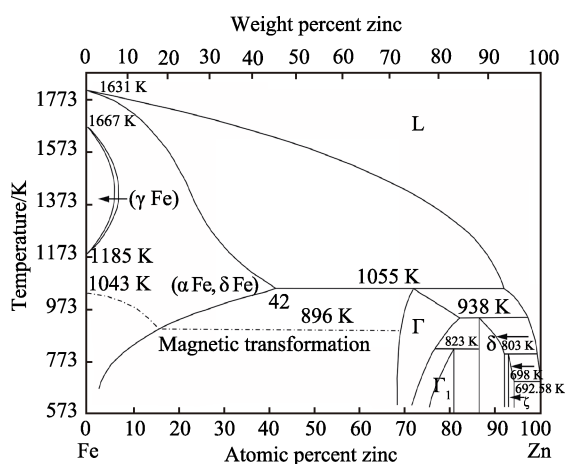


图 2 Fe-Zn 二元相图^[18]
Fig.2 Fe-Zn binary phase diagram^[18]

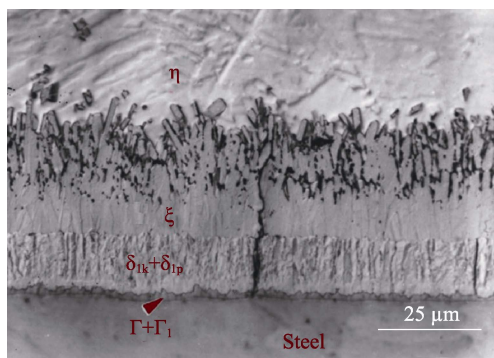


图 3 热浸镀 Zn 镀层显微形貌^[19-20]
Fig.3 Microstructure of hot-dipping galvanized coating^[19-20]

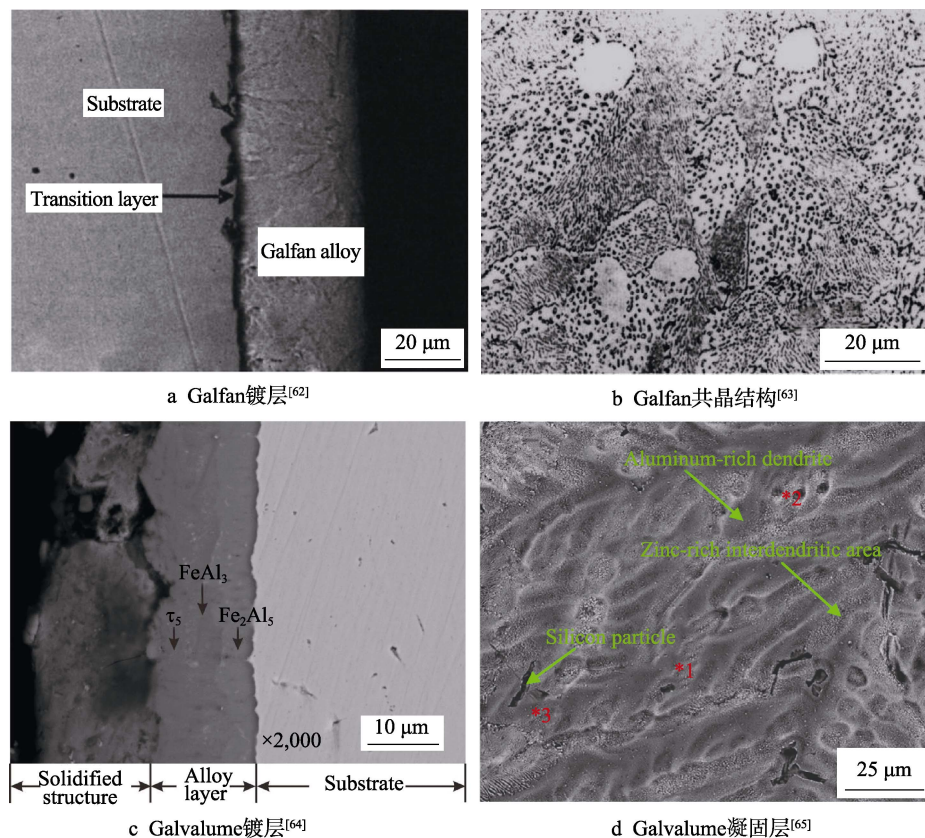


图4 典型的热浸镀 Galfan 和 Galvalume 合金镀层显微组织

Fig.4 Typical microstructure of Galfan and Galvalume hot-dip alloy coatings: (a) Galfan coating^[62], (b) Galfan eutectic structure^[63], (c) Galvalume coating^[64], (d) Galvalume solidified layer^[65]

防腐的双重保护功能^[35-38]。此外,大量研究发现^[39-43],稀土元素(RE)不仅可以抑制镀层的晶间腐蚀,而且可以与 Al 形成致密的保护膜,延缓镀层的腐蚀过程。因此,研究者在 Galfan 合金基础上通过添加微量元素(如 RE 等),可以有效提升 Galfan 合金镀层的耐腐蚀性能,甚至可以改善 Galfan 合金的力学性能,扩大 Galfan 合金镀层的应用范围。

Zn-23%Al-0.3%Si 合金镀层由内外两层构成,内侧是四元合金层,外侧凝固层由共晶组织和共析组织构成,以共析组织为主^[44-45]。其耐腐蚀性能是常规热镀锌层的 5~6 倍,优于 Galfan 合金镀层^[45]。当 Al 含量较高时,Fe 和 Al 之间的放热反应剧烈,通常添加适量的 Si 来抑制这一反应^[46]。添加 Si 元素不仅可以抑制 Zn 向 Fe 基体扩散,同时也抑制了 Fe 向镀层中扩散,合金层的生长受扩散反应控制^[47-48]。没有 Si 元素的存在,熔池中液相会直接侵蚀 Fe 基体,合金层生长由界面反应控制^[48]。

Galvalume 合金镀层(Zn-55%Al-1.6%Si)是 20 世纪 70 年代由美国研制成功并投入使用。典型的 Galvalume 合金镀层显微组织如图 4c、d 所示,镀层合金层主要由 Fe₂Al₅、FeAl₃ 和不同的 Fe-Al-Si 相组成^[34,48-49]。镀层外层的凝固层则由富 Al 的 α 相枝晶和富 Zn 的 α+β 相共晶组织所组成。Selverian 等人^[50]研究了 Si 对 Fe 与 Zn-55%Al 熔池反应的影响。他们

的实验表明,当 Si 含量为 0.7%、1.7%、6.88% 时,合金层的生长受扩散反应控制;然而当 Si 含量为 3.0%、5.0% 时,合金层的生长受界面反应控制。合金层的生长由扩散控制转变成界面控制,主要是由于 Fe₂Al₅/τ₁、τ₁/FeAl₃ 或 τ₂/τ_{SH} 之间存在界面^[50]。Morimoto 等^[51]研究发现,Al 和 Si 协同作用可以有效提升 Zn-Al 合金的耐腐蚀性能。与耐蚀性更好的富 Al 枝晶相比,富 Zn 的枝晶区在腐蚀进行的过程中优先被腐蚀,剩余的富 Al 枝晶由于腐蚀缓慢而互相连接在一起形成网状结构,腐蚀产物堆积在由富 Zn 区腐蚀消耗而形成的网状间隙内,在镀层表面形成不易脱落的保护膜,从而隔绝了内部金属与外界的联系。此外, Galvalume 合金镀层还具有良好的高温抗氧化性、加工性能和焊接性能,能在 600~700 °C 高温条件下长期使用^[52]。但是, Galvalume 合金镀层中 Al 含量较高,热浸镀温度达到 600 °C 以上,这种方法存在一个明显问题,即热浸镀过程中的高温除消耗大量能源外,还会恶化镀件的力学性能。因此对温度较为敏感的被镀材料不适用高温下热浸镀。

桥梁缆索用热浸镀钢丝是由共析或过共析珠光体钢盘条经冷拉拔技术生产的。大形变冷拉拔钢丝对温度极为敏感^[53-55],450 °C 左右保温 10 min 就可使片状渗碳体发生球化^[56],导致钢丝强度略有下降,更重要的是扭转性能急剧恶化,需要对热镀温度和时间

进行较精确地控制。通过大形变钢丝低损伤拉拔技术和渗碳体微结构的调控技术,也可用于解决该问题^[57-58]。Galfan 合金热浸镀温度约为 450 °C,相比 Galvalume 合金浸镀温度,其对钢基体的力学性能影响较小,适用于冷拉拔珠光体钢丝的热浸镀,因此在桥梁工程行业得到推广和应用^[6]。例如:虎门二桥和武汉杨泗港长江大桥,以及正在建设的商合杭铁路大桥和沪通长江大桥,均采用热浸镀 Zn-Al 镀层钢丝^[59-61]。

综上,Galfan 合金镀层、Zn-23%Al-0.3%Si 镀层以及 Galvalume 合金镀层等经典合金镀层,均是在纯 Zn 基础上添加不同含量的 Al 和微量合金元素如 RE 和 Si 所制备。仅通过加入不同含量的 Al,最终形成不同 Zn-Al 凝固组织,然而并未改变 Zn-Al 镀层合金层的相组成。Al 含量较高时会产生剧烈的 Fe-Al 放热反应,因此通过加入适量的 Si 元素来抑制这种放热反应。Si 元素的引入直接改变了镀层结构,同时减薄了镀层合金层的厚度,使镀层更为致密。后续研究者^[48-50]分别在 Zn-23%Al-0.3%Si 镀层和 Galvalume 合金镀层基础上,通过改变 Si 含量来进一步完善了 Si 对 Zn-Al 镀层合金层的影响,其研究结果表明,镀层合金层的生长机制受 Si 含量的影响。此外,Al 含量的差异也决定了 Zn-Al 合金镀层的应用环境,如高 Al 的 Galvalume 合金镀层具有良好高温抗氧化性能等。但是高 Al 的 Zn-Al 合金浸镀温度较高,无法应用于对温度敏感的钢材热浸镀,如桥梁缆索用钢丝仅适用低 Al 的 Galfan 合金。目前,对 Galfan 合金镀层、Zn-23%Al-0.3%Si 镀层以及 Galvalume 合金镀层耐腐蚀性的研究主要集中在 Zn-Al 合金的凝固组织,对于镀层合金层如 Fe_2Al_5 、 FeAl_3 和不同的 Fe-Al-Si 相,其腐蚀机制很少被关注,有待于进一步的研究。

1.3 热浸镀 Zn-Al-Mg 系镀层

1.3.1 典型热浸镀 Zn-Al-Mg 系镀层

20 世纪末,有研究发现在 Zn-Al 合金镀层中添

加 Mg 可以有效抑制合金镀层晶间腐蚀现象,大幅提高镀层的耐腐蚀性能^[66-67]。Zn-Al-Mg 三元合金镀层的研究与开发已成为国内外钢材表面防腐研究的热点,许多 Zn-Al-Mg 合金镀层已经实现商业化生产。

DymaZinc (Zn-0.2%Al-0.5%Mg) 合金镀层最早由日本新日铁公司开发^[11],其腐蚀速率仅为传统热浸镀 Zn 镀层的 1/2~1/3 左右。此外,DymaZinc 合金镀层兼顾高硬度和抗磨损性能,成为了具有高品质、高附加值的新合金镀层产品。Superzinc (Zn-4.5%Al-0.1%Mg) 合金镀层于 1985 年由日本钢铁研究中心研制。Mg 元素的加入细化了共晶组织,使其表面氧化膜更加致密,而且抑制了晶间腐蚀的发生,提高了镀层的耐腐蚀性。日本日新钢铁公司于 20 世纪 90 年代开发了具有高耐蚀性能的 ZAM (Zn-6%Al-3%Mg) 合金镀层,其镀层显微组织如图 5a 所示。熔池中添加微量的 Mg 后,Zn-Al 片状共晶组织将转变为颗粒状共晶组织,在添加 3%Mg 后,镀层中出现 Zn/Al/MgZn₂ 三元共晶组织。ZAM 镀层的耐腐蚀性明显优于热浸镀 Zn 镀层,也优于同时代的其他合金镀层产品^[16],并且具有较好的切边保护性能^[68]。SuperDyma (Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si) 是由日本新日铁公司开发的一种新型耐腐蚀性合金镀层^[51]。SuperDyma 合金镀层显微组织如图 5b 所示,由靠近基体的 Fe-Al 合金层和自由凝固层组成,其中自由凝固层由 Zn/Al/MgZn₂ 三元共晶、富 Al 相和 MgZn₂ 相组成。SuperDyma 合金镀层具有超高耐腐蚀性能,其耐蚀性是纯 Zn 镀层产品的 15 倍,Galfan 合金镀层的 6 倍左右。SuperDyma 合金镀层还具有良好的综合力学性能,其塑韧性明显优于 Galvalume 合金镀层^[69]。此外,近几年印度塔塔集团生产了 Zn-1.6%Al-1.6%Mg 合金镀层,奥地利钢联研制了 Zn-2.0%Al-2.0%Mg 合金镀层,卢森堡阿塞洛米塔尔开发了 Zn-3.5%Al-3.0%Mg 合金镀层,Zn-Al-Mg 三元合金镀层已成为当今世界钢铁业深加工、高附加值发展的主要方向。目前,国内钢丝加工企业已经研发

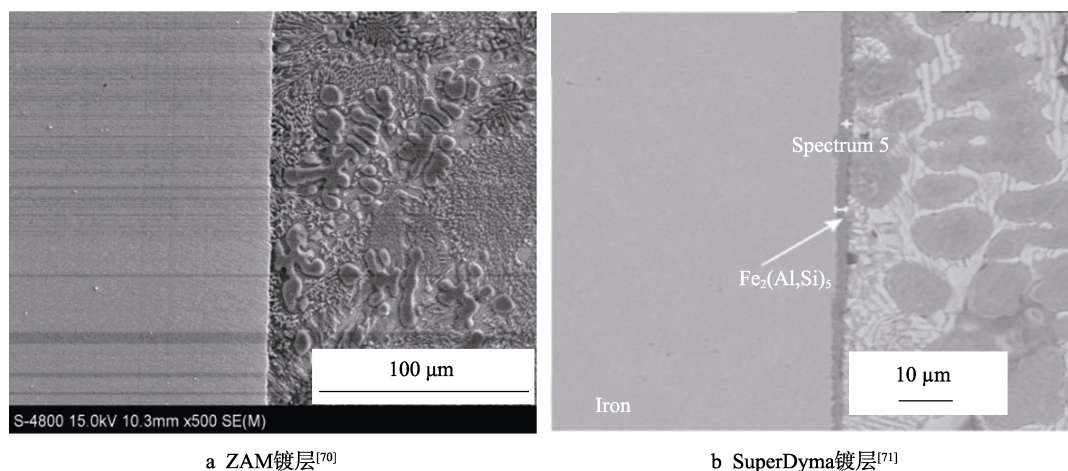


图 5 典型的热浸镀 ZAM 和 SuperDyma 合金镀层显微组织
Fig.5 Typical microstructure of ZAM (a) and SuperDyma (b) hot-dip alloy coatings

成功了 Zn-Al-Mg 镀层钢丝, 正在进行桥梁缆索应用的试验推广。

1.3.2 热浸镀 Zn-Al-Mg 系镀层组织和耐腐蚀性研究进展

大量研究表明^[72-75], Mg 可以细化晶粒, 使热浸镀 Zn-Al-Mg 合金层减薄。童晨等^[76]研究发现, 在 Zn-6%Al 熔池中添加适量的 Mg, 可以降低合金层形成时间, 使合金层更加均匀致密, 抑制液相对合金层的侵蚀。同时以扩散通道理论为基础, 很好地阐述了合金层形成及生长规律。Mg 可以延缓 Zn 向 Fe-Al 合金层的扩散, 使合金层更加致密稳定^[74]。然而, 相比 Zn-Al-Si 镀层的合金层, Mg 的添加无法很好地抑制 Fe-Al 合金层的生长, 浸镀时间稍长, 扩散通道很容易移动, 使 Fe-Al 合金层失稳破裂。适量添加 Mg, 镀层中会出现耐腐蚀性更好的 MgZn₂ 相^[16,77], 形成致密的 Zn/Al/MgZn₂ 三元共晶组织, 分布在镀层的凝固组织内。这种独特的镀层组织一方面可以强化晶界, 使镀层的晶间腐蚀受到抑制^[78], 另一方面也显著减小了富 Zn 相的大小, 降低了腐蚀介质与其接触的有效面积, 使富 Zn 相的腐蚀消耗减缓, 从而提高了 Zn-Al-Mg 合金镀层的耐腐蚀性能^[79]。此外, 在冷却速度极快或者过冷度很小时, 镀层中会形成金属间化合物 Mg₂Zn₁₁^[80]。Mg₂Zn₁₁ 相和 MgZn₂ 相的形成均使合金镀层的阳极溶解电流变低, 提高了镀层的耐蚀性^[81]。同时, Dutta 等^[77]研究发现, 在 Zn-4%Al-3%Mg 熔池中热浸镀时, 镀层组织中会形成点状 Mg₂Zn₁₁ 相, 使其表面质量和耐蚀性均有所下降。此外, 当 Mg 含量达到 4% 时, 合金镀层中会形成粗大的 MgZn₂ 相, 降低合金镀层的耐腐蚀性能^[82]。然而, 当 Mg 含量过高时, 镀层表面质量变差, 甚至出现脱落, 同时使熔池的流动性变差, 因此需要严格控制熔池中的 Mg 含量。涂浩等^[46]发现, 在 Zn-22.3Al-1.1Si 熔池中添加 Mg 元素后, 会出现 Zn/Al/Mg₂Zn₁₁ 三元共晶组织。锌铝共析组织会随着 Mg 含量的增加而增多, 而 α-Al 相、η-Zn 相数量减少, 尺寸增大; 与此同时, Zn/Al/Mg₂Zn₁₁ 三元共晶组织数量也不断增多。李世伟等^[65]发现, Zn-55%Al-1.6%Si-1.5%Mg 合金镀层枝晶间区域中的 MgZn₂ 相作为强化相, 可以提高 Galvalume 镀层的耐腐蚀性和成形性, 但是该镀层腐蚀后的表面存在裂纹。相比之下, 添加 0.15% 的 RE 后, 腐蚀后的镀层表面仍然很平整, 该镀层的腐蚀类型是均匀腐蚀。钟海峰等^[83]通过对比分析 Zn-Al-Mg 与 Zn-Al-Mg-RE 合金镀层的组织结构和腐蚀行为发现, RE (稀土元素) 可使 MgZn₂ 相的成核率提高, 细化晶粒^[84-85], 增加 Zn/Al/MgZn₂ 三元共晶组织的占比, 继而提高 Zn-Al-Mg 镀层的耐腐蚀性能。朱光林^[39]发现 Mg 和 RE 能够提高 Zn-23%Al-0.3%Si 镀层的成形性。适量添加 Mg, 可以减薄镀层, 减少镀层裂纹; 适量添加 RE, 可以细化镀层组织, 改善镀层质量。Si 元素的存在可以使

Zn-Al-Mg-RE 合金镀层表现出更优异的耐腐蚀性能^[86]。此外, Li 等^[87]认为, 在 Zn-Al-Mg-Si 合金镀层中, 对镀层耐腐蚀性能贡献最大的是 Mg₂Si 相, Mg₂Si 具有与 Al 相似的电位。在 Zn-Al 合金中添加 Si 元素可以抑制镀层合金层的生长, Mg₂Si 可以促进 Si 元素的这种作用, 并能够细化晶粒。事实上, 在 Zn-Al-Mg-Si 合金中, Mg₂Si 和 MgZn₂ 可以共存^[88], Mg₂Si 相比 MgZn₂ 相有更优异的耐腐蚀作用^[89-90]。Liu 等^[91]研究发现, Mg 的添加能够提高 Zn-Al-Si-xMg 合金镀层的耐腐蚀性能是由于在镀层的枝晶区域存在 Mg₂Si 相和 MgZn₂ 相, Mg₂Si 相和 MgZn₂ 相的腐蚀电位较低, 可以提供阴极保护, Mg₂Si 相比 MgZn₂ 相可以提供更加持久的阴极保护。事实上, 熔池中合金元素容易存在偏聚行为, 若 Mg 和 Si 存在偏聚, 可能会引起 Mg₂Si 的过度生长, 产生异常的镀层组织。因此, 有必要进一步研究熔池中合金元素的偏聚行为, 以保证熔池成分和镀层组织均匀性。Zn-Al-Mg 系合金镀层相比 Zn-Al 镀层表现出优异的耐腐蚀性能, 主要得益于含 Mg 金属间化合物 (如 MgZn₂、Mg₂Zn₁₁ 和 Mg₂Si 等) 腐蚀电位较低, 可以为基体提供更长久的阴极保护。同时, Mg 和 RE 具有细化晶粒的作用, 有利于镀层均匀性腐蚀。然而, 目前关于 Zn-Al-Mg 系合金镀层耐腐蚀机理研究主要集中在镀层的凝固组织, 缺乏对镀层合金层腐蚀机理的研究探索。例如, Zn-Al-Mg-Si 合金镀层相比 Zn-Al-Mg 合金镀层, 其合金层的相组成和形貌均存在较大的差异, 其镀层合金层的腐蚀机制是否一致尚不清楚。Zn-Al-Mg 系合金镀层腐蚀机理研究应综合考虑合金层和凝固层。此外, 由于镀层应用环境的差异, 在提高镀层耐腐蚀性能的同时, 还应兼顾考虑镀层的综合力学性能。例如, 桥梁缆索用钢丝热浸镀层会长期处于应力加载状态, 不仅需要提高镀层耐腐蚀性, 还应兼顾考虑镀层的良好综合力学性能, 对其腐蚀机理的研究, 应该重点考虑应力加载条件下的腐蚀行为。

此外, Zn-Al-Mg 系合金镀层表面的腐蚀产物在基体表面沉积, 可以有效隔离腐蚀介质对镀层的侵蚀, 延缓镀层的腐蚀进程^[68-69,92]。镀层的不同腐蚀产物在特定的腐蚀环境下可以相互转化^[92]。腐蚀产物 ZnCO₃、Zn₅(OH)₆(CO₃)₂、Zn(OH)₂ 和 ZnO 对镀层的保护性较差, 而致密的 Zn₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O 和 Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O 腐蚀产物对镀层具有较好的保护作用^[40]。因此, 镀层的耐腐蚀性与其腐蚀产物本身的物理化学特性有关。Duchoslav 等^[93]通过 XPS 对 Zn-Mg-Al 和纯 Zn 两种镀层腐蚀初期的表面腐蚀产物的演变过程进行了研究, 结果表明: 与纯 Zn 镀层相比, Zn-Mg-Al 镀层表面会快速地形成一层层状的双氢氧化物 (DLH), 阻碍表面电解质的进入, 抑制腐蚀的进行, 但是随着腐蚀的继续进行, DLH 层很快又会被破坏, 合金镀层表面又逐渐产生了与纯 Zn 镀层相

同的腐蚀产物, DLH 层仅有暂时的保护功能。Volovitch 等^[94]研究发现, Zn-Al-Mg 合金镀层在 NaCl 溶液中形成的腐蚀产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 可有效抑制碱性锌盐向 ZnO 或 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的转变。Mg 富集在金属/腐蚀产物的界面上, 也会抑制 ZnO 的形成^[95]。李世伟^[40]研究 Si 和 RE 对 ZAM 合金镀层组织和耐腐蚀性的影响, 发现 ZAM、ZAM-0.1Si 和 ZAM-0.1Si-0.1RE 镀层在中性盐雾试验中的腐蚀产物均包含 MgCO_3 、 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ 和 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 三种镀层的腐蚀产物具有相同的相组成。因此添加 Si 和 RE 后, 合金镀层耐腐蚀性能的改变不是腐蚀产物类型改变引起的。胡金星^[96]和童晨等^[76]研究发现, 在 Zn-Al 合金镀层中, Mg 促进了腐蚀产物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 向 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的转变, 有利于提高镀层的耐腐蚀性。此外, Mg 添加也可以促进腐蚀产物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 向 $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的转变^[97]。致密的腐蚀产物膜在镀层表面附着, 可以显著降低镀层的腐蚀速率。同时, 朱光林^[39]研究表明, 在 Zn-23%Al-0.3%Si 合金镀层中, 合金元素 Mg 和 RE 的加入, 可以有效增加 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的稳定性, 提高腐蚀产物膜的致密性, 抑制镀层内部腐蚀裂纹的产生。Liu 等^[91]研究发现, 腐蚀产物 $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 很容易捕获 Mg^{2+} 在含 Mg 的合金镀层表面沉积, 能够为镀层提供更好和更持久的腐蚀保护。因此, 腐蚀产物在基体表面沉积形成腐蚀产物膜, 作为隔离层可以有效抑制腐蚀介质和其他杂质离子向镀层内部扩散, 本质上是起到物理隔离作用。腐蚀产物对镀层的隔离防护作用在于腐蚀产物本身的物理化学特性, 如 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 具有致密性和粘附性好的特点^[98]。合金元素 Mg、Si 和 RE 等可以促进腐蚀产物之间的相互转化, 从而提高腐蚀产物的致密性, 降低镀层的腐蚀速率。然而, 大部分腐蚀机理的研究是建立在中性盐雾腐蚀试验基础上, 实际大气环境条件更复杂, 会包含一定的酸性或碱性腐蚀介质, 合金镀层的耐腐蚀性能评价及腐蚀机理研究, 应该综合考虑酸性或者碱性等腐蚀介质。此外, 腐蚀产物对镀层的隔离防护作用, 还应该考虑应力加载条件下腐蚀产物膜的稳定性和自愈性。

2 桥梁缆索用钢丝热浸镀层的研究展望

2.1 探索桥梁缆索用钢丝热浸镀新工艺

桥梁缆索用钢丝热浸镀 Zn 或者 Zn-Al 合金通常采用烘干溶剂法(干法), 即预镀钢丝经过助镀处理, 烘干后再浸入 Zn 或者 Zn-Al 合金熔池中热浸镀。相比桥梁缆索用钢丝热浸镀 Zn 工艺方法, 热浸镀 Zn-Al 合金包括单镀和双镀 2 种工艺方法^[6]。单镀工艺类似于热浸镀 Zn 工艺, 是指钢丝经过前处理和助镀处理后, 直接浸入 Zn-Al 合金熔池中进行热浸镀而得到

Zn-Al 合金镀层。单镀法有利于控制镀层成分, 其优点是工艺流程短和耗能低。然而, 单镀法对被镀件的前处理工艺要求严格, 且容易导致钢丝出现漏镀缺陷, 目前该技术尚不成熟。此外, 单镀工艺无法满足桥梁缆索用钢丝对镀层面质量的要求。因此, 单镀法在桥梁缆索用钢丝热浸镀中很少采用, 也没有得到进一步的研究和开发。

双镀工艺是将经过前处理和助镀处理的钢丝先经过纯 Zn 熔池获得 Zn 镀层, 再通过 Zn-Al 熔池热浸镀获得 Zn-Al 合金镀层。双镀工艺的优点是对被镀件的前处理工艺要求不高, 获得的镀层较厚, 不容易产生漏镀现象; 缺点是工艺比较复杂, 难以控制 Al 含量。双镀工艺在先镀纯 Zn 过程中会形成 Fe-Zn 合金层, 再进行 Zn-Al 热浸镀时, 不仅会带入部分纯 Zn 进入 Zn-Al 熔池, 而且先前形成的 Fe-Zn 合金层会与部分 Al 发生反应, 消耗 Zn-Al 熔池中的 Al。因此, 双镀工艺很难保证 Zn-Al 熔池中 Al 含量处于理想的共晶成分(5%Al)。此外, 与单镀法相比, 双镀法工艺能耗更高, 而且还会影响钢丝力学性能。事实上, 双镀工艺获得的镀层组织相比单镀工艺会有明显的内外镀层之分。内镀层即过渡层, 是钢丝在热浸镀 Zn 过程中形成的 Fe-Zn 合金层, 合金层的厚度会随着浸镀温度的升高和浸镀时间的延长而增加。热浸镀 Zn 后的钢丝浸入 Zn-Al 熔池时, 表面的纯 Zn 镀层会先被熔化, 熔池中的 Al 会向 Fe-Zn 合金层扩散, 最后形成了 Fe-Al-Zn 合金层。然而, 双镀法得到的 Fe-Al-Zn 过渡层较厚, 镀层的结合力和韧性等性能指标显著弱于单镀法合金镀层。因此, 能够更加高效地发挥 Galfan 合金优势的新工艺, 值得进一步探讨。

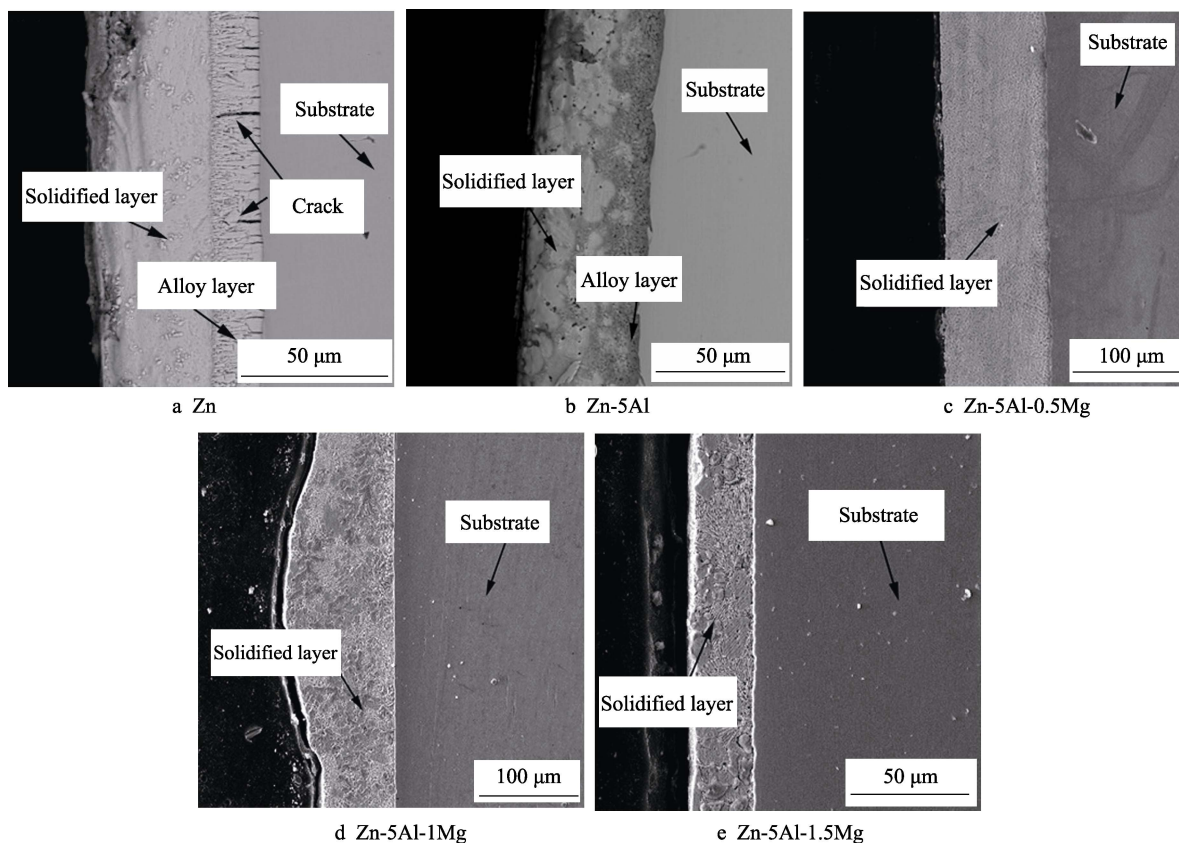
2.2 应力加载下桥梁缆索用钢丝热浸镀层的研究

桥梁缆索用热浸镀钢丝在使用过程中往往需承受一定的拉伸应力, 在其作用下镀层将沿受力方向发生变形, 此过程中镀层因形变而产生的垂直于受力方向的裂纹将会为腐蚀介质接触内部金属提供通道, 使内部钢丝基体发生腐蚀, 从而影响镀层对基体的保护效果。

2.2.1 应力加载对镀层微观形貌的影响

图 6 为不同种类镀层的钢丝经拉应力加载(峰值为 40%抗拉强度)后的镀层截面微观形貌。从图 6 可以看出, 纯 Zn 镀层的连续性被破坏, 其 Fe-Zn 合金层垂直于受力方向开裂, 裂纹在基体/中间合金层界面萌生并扩展, 但外侧的自由凝固层内并未观察到裂纹的产生; Zn-5Al 合金镀层和 Zn-Al-Mg 系合金镀层经相同拉应力加载后, 镀层组织仍较致密, 并未在合金镀层内部观察到裂纹的产生。

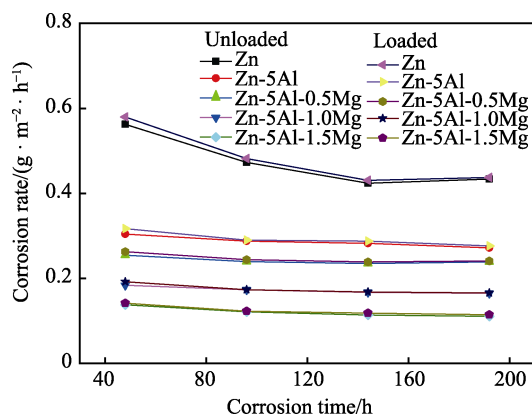
Al、Mg 元素加入到熔池后, 在合金镀层的形成期间, 镀层与基体之间优先形成的 Fe-Al 合金层代替

图6 应力加载后的不同成分镀层截面 SEM 图像^[99]Fig.6 SEM images of hot-dipping coatings with different component after stress loading^[99]

了 Fe-Zn 合金层, 与厚度较大且呈柱状生长的 Fe-Zn 合金层相比, Fe-Al 合金层很薄, 并且具有良好的韧性^[32]。因此, 在相同的应力加载条件下, 合金镀层具有更好的变形能力, 避免了镀层垂直于钢丝受力方向开裂, 保证了镀层对基体的连续保护。

2.2.2 应力加载对镀层耐腐蚀性能的影响

通过中性盐雾试验评估未经加载和经拉应力加载后的 Zn、Zn-5Al、Zn-5Al-0.5Mg、Zn-5Al-1.0Mg 和 Zn-5Al-1.5Mg 镀层耐腐蚀性能。盐雾溶液为 5%NaCl 水溶液, 箱内温度为 35℃, 喷雾速度为 1~2 mL/h。图 7 是不同镀层在未经加载和经过拉应力加载后的平均腐蚀速率曲线, 反映了镀层腐蚀速率随时间的变化趋势。从图 7 中可以看出, 在腐蚀时间为 48 h 时, 拉应力加载过的镀层试样平均腐蚀速率均大于未经应力加载的试样, 其中纯 Zn 和 Zn-5Al 镀层加载前后腐蚀速率差异较为显著, 然而 Zn-5Al-1.5Mg 镀层加载前后的平均腐蚀速率变化最小。随着腐蚀时间的延长, 纯 Zn 镀层的平均腐蚀速率显著下降, 而 Zn-Al 和 Zn-Al-Mg 合金镀层的平均腐蚀速率变化不大, 这表明 Al 和 Mg 的加入显著抑制了镀层的腐蚀速率, 提高了镀层的耐腐蚀性能。各类镀层随着腐蚀时间的延长, 未经加载和经过拉应力加载的腐蚀速率差异性显著降低, 这可能归因于腐蚀产物堆积封堵了应力加载形成的微裂纹, 减缓了镀层的腐蚀速率。

图7 不同镀层在未加载和加载应力下的腐蚀速率^[99]Fig.7 Corrosion rate of different coatings under unloaded and loaded stress^[99]

为了进一步探究桥梁缆索用钢丝在服役条件下合金镀层的腐蚀行为, 对经过一次拉应力加载且已腐蚀 96 h 的 Zn-5Al-1.0Mg 合金镀层钢丝进行二次应力加载试验。图 8 是中性盐雾腐蚀 96 h 后 Zn-5Al-1.0Mg 镀层钢丝进行二次拉应力加载后的表面腐蚀产物形貌, 从图 8 可以看出, 腐蚀产物层的连续性被破坏, 出现了裂纹。将二次拉应力加载后的镀层试样继续进行 48 h 和 96 h 的中性盐雾腐蚀, 分别测定其平均腐蚀速率。图 9 是不同加载方式下 Zn-5Al-1.0Mg 镀层的腐蚀速率, 从图 9 可以看出, 当腐蚀时间达到 144 h 时, 与未经应力加载和经一次拉应力加载的镀层试样

相比,经二次拉应力加载的镀层平均腐蚀速率增加至 $0.1708 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。这意味着当桥梁缆索用钢丝合金镀层在长期应力服役条件下,其平均腐蚀速率可能逐渐增加,影响镀层的使用寿命。然而当腐蚀时间增加至 192 h 时,不同加载方式下的 Zn-5Al-1.0Mg 镀层平均腐蚀速率均降低,并趋于平缓。这可能是因为腐蚀过程中,腐蚀产物修补了腐蚀产物层裂缝,从而降低了合金镀层的腐蚀速率。

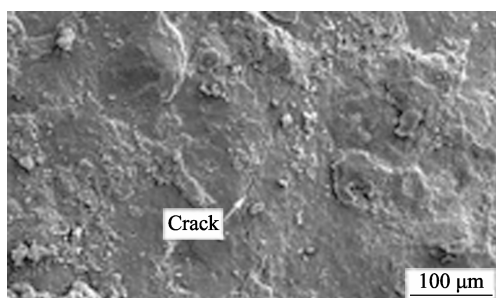


图 8 二次应力加载后 Zn-5Al-1.0Mg 镀层腐蚀产物形貌^[99]
Fig.8 Corrosion product morphology of Zn-5Al-1.0Mg coating after secondary stress loading^[99]

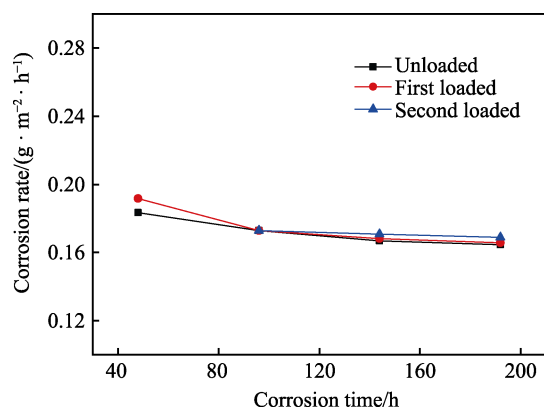


图 9 循环应力加载后的 Zn-5Al-1.0Mg 镀层腐蚀速率^[99]
Fig.9 Corrosion rate of Zn-5Al-1.0Mg coating after cyclic stress loading^[99]

拉应力加载对 Zn-Al-Mg 合金镀层的使用寿命具有一定影响。经 40%抗拉强度的拉应力加载过的合金镀层内部未产生裂纹等缺陷,保证了镀层的连续性,但其表面的保护层在应力作用下会被破坏,加快腐蚀的进程。虽然随着腐蚀时间的延长,镀层表面会再次被腐蚀产物覆盖,减缓表面金属的腐蚀,但复杂的循环应力环境极易使腐蚀产物膜破裂,从而降低桥梁缆索用钢丝镀层的使用寿命。

2.3 桥梁缆索用钢丝热浸镀层评价

2.3.1 镀层性能试验研究

桥梁缆索用钢丝镀层的性能试验主要包括镀层面质量、附着性、均匀性和镀层外观。单位面积上的镀层质量决定其使用寿命,镀层厚度越厚,镀层质量越大,其耐腐蚀能力越好,使用寿命越长。陈祥^[100]研究发现,在其他条件不变的情况下,走线速度越快,

镀层的面质量越高。而夏浩成^[101]认为走线速度不同,钢丝在熔池中的浸镀时间也不同,走线速度越快,则浸镀时间越短,镀层合金层越薄。而对于自由凝固层而言,走线速度越快,带锌量越大,因而两者对整体镀层面质量的影响存在相互抵消的现象。此外,抹拭工艺也会影响镀层面质量。俞国峰^[102]研究发现随着抹拭氮气压力降低,钢丝上合金镀层的附着量随之增多,镀层面质量增加。镀层附着性主要以缠绕弯曲方式评估。附着性即镀层结合强度,与合金层的结构和厚度密切相关,镀层组织越脆,厚度越厚,镀层与基体的结合力就会越弱,缠绕试验的圈数就越少^[103]。冯彬^[104]研究发现, Galfan 合金镀层钢丝在弯曲变形的情况下,镀层受拉应力容易产生裂纹,裂纹会随着变形程度的加大而扩展,当受压应力时,合金镀层会表现出一定塑性。此外,浸镀过程中工艺参数和操作不当造成镀层表面微裂纹引起镀层与基体结合不牢,甚至热浸镀后组织不均匀、应力集中或者夹杂物等均会引起镀层开裂,恶化镀层的附着性能^[102]。

硫酸铜试验作为一种快速高效的镀层均匀性检测方法,已被许多国家作为测试热浸镀层均匀性的标准方法。卢靖宇等^[105]选取同批次直径 7.0 mm 的钢丝进行硫酸铜试验,验证了镀层均匀性与硫酸试验结果的相关性。研究发现,在镀层质量均满足不小于 $300 \text{ g}/\text{m}^2$ 要求的情况下,同心度较好的镀层,硫酸铜试验均可以达到 4 次,而同心度较差的镀层,其硫酸铜试验次数只能达到 2 次。高福宝^[106]研究了不同抹拭方式对镀层均匀性的影响,发现氮气抹拭的镀层均匀性更好。但是钢丝从熔池中引出速度过快,会导致液-固界面的张力不均性增加,氮气抹拭下容易引起镀层附着不均匀。同时,氮气吹抹压力不均也会导致镀层厚度不均匀^[102]。镀层外观通常直接用肉眼观察,镀层应具有较好的表面质量,不允许有毛刺、“合金瘤”、“竹节”、开裂以及漏镀等缺陷。李广龄^[107]研究发现热浸镀 Zn-Al 镀层钢丝比热镀 Zn 钢丝表面光泽,但容易产生“合金瘤”和“竹节”等表面缺陷。浮渣、镀液面波动以及钢丝抖动均会引起钢丝表面出现“合金瘤”。而更换抹拭层和钢丝抖动等都会破坏气封,引起钢丝表面出现“竹节”缺陷。此外,由于 Galfan 合金具有较好的流动性,在钢丝引出时,未凝固镀液外侧形成的氧化铝膜破裂导致周围镀液收缩,引起钢丝镀层表面不均匀,从而形成“竹节”^[106]。桥梁缆索用钢丝镀层性能从镀层面质量、附着性、均匀性和镀层外层等方面进行质量评价和管控,可以有效保障桥梁缆索用钢丝在复杂环境条件下的耐久保护性。

2.3.2 评价标准的完善

热浸镀层评价标准是桥梁缆索用钢丝评价体系的重要组成部分。桥梁缆索用钢丝热浸镀 Zn 评价标准 GB/T 17101《桥梁缆索用热浸镀锌钢丝》于 1997 年指定,在 2008 年首次修订,形成了现行的桥梁缆

索用钢丝热镀锌评价标准 GB/T 17101—2008^[108]。在这个标准中,热浸镀 Zn 层的主要标准有镀层面质量、附着性、均匀性和镀层外观等。例如,Zn 层面质量——钢丝单位面积的 Zn 层表面质量应不小于 300 g/m^2 ; Zn 层附着性——钢丝经过缠绕后,钢丝试样外侧的镀 Zn 层不剥落或者使用手指摩擦也不产生剥落; Zn 层均匀性——钢丝试样应不少于 4 次(每次时间 60 s)硫酸铜溶液试验;表面质量——钢丝试样表面镀层应

当连续且无局部脱落和露铁等缺陷,Zn 瘤大小不应超出钢丝直径误差范围,但允许有不影响 Zn 层质量的局部轻微划痕。GB/T 17101—2008 综合考虑了欧美和新日铁桥梁钢丝体系的情况,并结合国内实际情况,兼顾了松弛、疲劳和扭转等性能指标。在 GB/T 17101—2008 标准基础上,先后制订了多部桥梁缆索用热浸镀 Zn-Al 合金镀层标准^[109-112],如表 1 所示。

表 1 桥梁缆索用热浸镀层国内标准^[109-112]
Tab.1 Domestic standard for hot dip coating for bridge cables^[109-112]

No.	Standard number	Standard name
1	GB/T 17101—2008	Hot-dip galvanized steel wires for bridge cables
2	GB/T 32963—2016	Zinc-aluminum alloy coated steel wire cable
3	YB/T 4573—2016	Zinc-5% aluminum-mischmetal alloy-coated steel wire for bridge cables
4	JT/T 1104—2016	Hot-dip zinc-aluminium coated steel wires for bridge
5	GB/T 34106—2017	Hot-dip zinc or zinc-aluminium coated S-shaped steel wire wraps for bridge cables

国际上较早的桥梁用热浸镀 Zn-Al 合金镀层有关的标准只有 NF A 35-035:2001《热镀锌或锌-铝合金预应力圆钢丝和 7 丝钢绞线》^[113]。2016 年中国钢铁工业协会提出了国内热浸镀 Zn-Al 合金镀层钢丝早期标准 GB/T 32963—2016《锌铝合金镀层钢丝缆索》^[109],该标准中锌铝合金镀层面质量要求不小于 300 g/m^2 ,Zn-Al 合金层均匀性检测要求钢丝试样应不少于 4 次(每次时间 60 s)硫酸铜溶液试验,仍然沿用了 GB/T 17101—2008 的热浸镀 Zn 评价标准。硫酸铜试验中,Zn-Al 合金层的化学反应速度显著高于纯 Zn 层,如在硫酸铜溶液中,Galfan 合金镀层的反应速度约是纯 Zn 镀层的 2 倍。因此,在相同镀层厚度的情况下,Zn-Al 合金镀层的硫酸铜试验次数应小于纯 Zn 镀层。国内桥梁缆索用钢丝 Zn-Al 合金镀层厚度均匀性检测仍参照 GB/T 17101—2008 标准(硫酸铜试验 ≥ 4 次,每次 60 s)来执行,这显然不合理。此外,由于 Zn-Al 合金密度比 Zn 小,同样单位质量镀层,Zn-Al 合金镀层更厚,会减小钢丝基体面积,不利于结构承载。同样的服役条件下,Zn-Al 合金镀层的蠕滑能力大于 Zn 镀层,索夹发生蠕变滑移的风险大于纯 Zn 镀层,更厚的 Zn-Al 合金镀层会加剧索夹发生滑移的可能性^[114]。悬索桥主缆性能受蠕变影响较明显,需要钢丝镀层较薄时,其防护性能更高。虎门二桥等项目结合实际,将 Zn-Al 合金镀层硫酸铜试验调整为不少于 4 次(每次 45 s)。后续新编或修订的桥梁缆索用钢丝 Zn-Al 镀层标准中规定的镀层面质量和硫酸铜试验次数考虑了桥梁缆索用镀层钢丝的实际需要。如 YB/T 4573—2016《桥梁缆索用锌-5%铝-稀土合金镀层钢丝》^[110]规定镀层面质量不小于 290 g/m^2 ,硫酸铜试验不少于 2 次(每次 45 s);JT/T 1104—2016《桥梁用热镀锌铝合金钢丝》^[111]规定镀层面质量单镀法不小于 250 g/m^2 ,双镀法不小于 300 g/m^2 ,

硫酸铜试验次数为 2 次(每次 45 s)。值得注意的是,由于 Zn-Al 合金与硫酸铜反应速度较快,应用硫酸铜试验的意义不大,但是考虑目前没有更简便的方法来评价镀层的均匀性,所以仍保留硫酸铜试验来评价 Zn-Al 合金镀层。

热浸镀 Zn-Al-Mg 合金镀层相比 Zn-Al 合金镀层具有更优异的耐腐蚀性能,已经在汽车钢板上得到广泛应用,国内外已具有完整的评价标准和体系,如国际上有日本标准 JIS G3323—2012^[115]和澳大利亚标准 AS 1397—2011^[116]等,国内标准有 YB/T 4634—2017^[117]等。然而,热浸镀 Zn-Al-Mg 合金镀层尚未在桥梁缆索钢丝上得到批量应用。因此,有必要重视和探索新型桥梁缆索用钢丝多元合金镀层(如 Zn-Al-Mg 合金镀层)制备技术和相应评价体系的建立,以适应桥梁缆索用钢丝多元化合金镀层的发展趋势。同时,为了保证桥梁缆索安全可靠,桥梁缆索用钢丝热浸镀层的腐蚀性能应考虑应力加载下的腐蚀破坏,需要重视和关注相关机理研究,有利于保证新编或者修订评价标准的合理性和科学性。

3 桥梁缆索用钢丝热浸镀层发展方向及建议

桥梁缆索用钢丝热浸镀层多元合金化是必然趋势。虽然 Zn-Al 合金镀层兼顾 Al 的耐久保护性和 Zn 的阳极保护性,相比纯 Zn 镀层具有更优异的耐腐蚀性能,但是镀层组织致密性差,无法为桥梁缆索钢丝提供长久的耐腐蚀保护。合金元素(如 Mg 和 RE 等)可以细化镀层组织,减薄镀层,减少镀层裂纹,有利于镀层均匀性腐蚀。Zn-Al-Mg 系合金镀层相比 Zn-Al 合金镀层,更薄、更致密,具有更优异的耐腐蚀性能,是今后桥梁缆索用钢丝热浸镀层的优先发展方向。然

而对于桥梁缆索用钢丝多元合金镀层,应当考虑合金元素及其协同作用对合金层的生长动力学研究,同时关于合金镀层腐蚀机理研究应综合考虑合金层和凝固层。此外,鉴于桥梁缆索用钢丝的特殊性,其主要由珠光体钢丝经过冷拉拔技术生产,对温度极为敏感,而多元合金元素的加入对热浸镀温度的影响应尤为关注。同时,桥梁缆索用钢丝对镀层面质量、附着性、均匀性和镀层外观等均有要求,熔池中添加多元合金元素后,对熔池流动性及镀层性能的影响值得深入研究。

桥梁缆索用钢丝热浸镀层应力条件下的腐蚀机理研究是必然趋势。桥梁缆索用钢丝不同于其他材料,合金镀层会长期处于应力加载状态,不仅需要提高镀层的耐腐蚀性,还应该重点考虑应力加载条件下的腐蚀行为。应力加载下的腐蚀机理研究,也是今后桥梁缆索用钢丝热浸镀层的重要研究方向。然而,桥梁缆索用钢丝镀层应力加载应充分考虑现实条件下静载荷和动载荷及其协同作用的影响。非应力加载条件下,腐蚀产物容易在基体表面沉积形成腐蚀产物膜,作为隔离层可以有效抑制腐蚀介质和其他杂质离子向镀层内部扩散,本质上可以起到物理隔离作用。避免复杂应力条件下腐蚀产物膜的开裂,甚至提高镀层腐蚀产物膜在应力加载条件下的稳定性和自愈能力,将有利于延长桥梁缆索用钢丝镀层在实际环境中的使用寿命。

4 结语

桥梁缆索用钢丝经过热浸镀后,其防腐性能和使用寿命显著提升。热浸镀合金镀层已经成为桥梁缆索用钢丝腐蚀防护的有效手段。桥梁缆索用钢丝热浸镀层也已由热浸镀 Zn 层发展到 Zn-Al 合金镀层,桥梁缆索用钢丝的耐腐蚀性得到了进一步提高。在经历沿用桥梁缆索用钢丝热镀 Zn 评价标准后,充分考虑了 Zn-Al 合金镀层和 Zn 镀层的差异性,初步形成了桥梁缆索用热镀 Zn-Al 合金镀层的评价标准。快速发展的大跨度缆索桥梁建设,对于高强度和高耐蚀性的桥梁缆索用钢丝需求巨大。桥梁缆索行业对热浸镀层钢丝的综合性能,特别是防腐性能提出了更高的要求。在镀层中添加适量的合金元素,可以改变镀层的组织结构和表面质量,有效提高合金镀层的耐腐蚀性能。对于大跨度桥梁缆索用钢丝,尤其需要重视和关注高强度钢丝应力条件下的腐蚀性能,需要研究新一代 (Zn-Al-Mg) 合金镀层的制备技术和评价标准,推动具有高耐蚀性的多元合金镀层在桥梁缆索用钢丝上的推广应用。

参考文献:

[1] KANG J R. Global attractor for suspension bridge equa-

tions with memory[J]. Mathematical methods in the applied sciences, 2016, 39(4): 762-775.

- [2] RAABE D, CHOI P P, LI Y J, et al. Metallic composites processed via extreme deformation: toward the limits of strength in bulk materials[J]. MRS bulletin, 2010, 35(12): 982-991.
- [3] BORCHERS C, KIRCHHEIM R. Cold-drawn pearlitic steel wires[J]. Progress in materials science, 2016, 82: 405-444.
- [4] PISTOFIDIS N, VOURLIAS G, KONIDARIS S, et al. Microstructure of zinc hot-dip galvanized coatings used for corrosion protection[J]. Materials Letters, 2006, 60(6): 786-789.
- [5] 张建, 张秀凤, 孙金茂. GB/T 17101—1997 修订中两种体系的碰撞[J]. 金属制品, 2008, 34(5): 47-50.
ZHANG Jian, ZHANG Xiu-feng, SUN Jin-mao. Collision of two systems in standard revision of GB/T 17101—1997[J]. Metal products, 2008, 34(5): 47-50.
- [6] 叶觉明, 孙雨楠. 锌铝合金镀层钢丝在缆索桥梁上的应用[J]. 金属制品, 2016, 42(3): 42-48.
YE Jue-ming, SUN Yu-nan. Application of Zn-Al alloy coating wire on cable bridge[J]. Metal products, 2016, 42(3): 42-48.
- [7] RYU H, SHENG N, OHTSUKA T, et al. Polypyrrole film on 55% Al-Zn-coated steel for corrosion prevention[J]. Corrosion science, 2012, 56: 67-77.
- [8] BORZILLO A R, CROWLEY J E, HORTON J B. Non-ferrous metal coated products and method of production thereof: Canada, CA899729[P]. 1972-05-09.
- [9] RADTKE S F, COUTSOURADIS D, PELERIN J. Zinc-aluminum alloys and coatings: America, WO8102748[P]. 1981-10-01.
- [10] TANO K, HIGUCHI S. Development and properties of zinc-aluminum alloy coated steel sheet with high corrosion resistance (super zinc)[J]. Nippon steel technical report, 1985, 25: 29-37.
- [11] SHINDO H, OKADO T, ASAI K, et al. Developments and properties of Zn-Mg galvanized steel sheet dymazinc having excellent corrosion resistance[J]. Nippon steel technical report, 1999, 79: 63-67.
- [12] KOMATSU A, TSUJIMURA T, WATANABE K, et al. Hot dip Zn-Al-Mg coated steel sheet excellent in corrosion resistance and surface appearance and process for the production thereof: Europe, EP0905270[P]. 1999-03-31.
- [13] NISHIMURA K, KATO K, SHINDO H. Highly corrosion-resistant Zn-Mg alloy galvanized steel sheet for building construction materials[J]. Nippon steel technical report, 2000, 81: 85-88.
- [14] CHEN R Y, WILLIS D J. The behavior of silicon in the solidification of Zn-55Al-1.6Si coating on steel[J]. Metallurgical & materials transactions A, 2005, 36(1): 117-128.
- [15] MOREIRA A R, PANOSSIAN Z, CAMARGO P L, et al. Zn/55Al coating microstructure and corrosion mechanism[J].

- Corrosion science, 2006, 48(3): 564-576.
- [16] SCHUERZ S, FLEISCHANDERL M, LUCKENEDER G H, et al. Corrosion behaviour of Zn-Al-Mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment[J]. Corrosion science, 2009, 51(10): 2355-2363.
- [17] PERSSON D, THIERRY D, LEBOZEC N. Corrosion product formation on Zn55Al coated steel upon exposure in a marine atmosphere[J]. Corrosion science, 2011, 53(2): 720-726.
- [18] KUBASCHEWSKI O. Iron-binary phase diagrams[M]. Berlin: Springer science & business media, 1982.
- [19] MARDER A R. The metallurgy of zinc-coated steel[J]. Progress in materials science, 2000, 45(3): 191-271.
- [20] POKORNÝ P, TEJ P, KOUŘIL M. Evaluation of the impact of corrosion of hot-dip galvanized reinforcement on bond strength with concrete—A review[J]. Construction and building materials, 2017, 132: 271-289.
- [21] SANDELIN R W. Galvanizing characteristics of different types of steel[J]. Wire wire prod, 1940, 15: 3-24.
- [22] KOZDRAS M S, NIESSEN P. Silicon-induced destabilization of galvanized coatings in the sandelin peak region[J]. Metallography, 1989, 22(3): 253-267.
- [23] FOCT J, PERROT P, REUMONT G. Interpretation of the role of silicon on the galvanizing reaction based on kinetics, morphology and thermodynamics[J]. Scripta metallurgica et materialia, 1993, 28(10): 1195-1200.
- [24] 苏旭平, 李智, 尹付成, 等. 热浸镀中硅反应性研究[J]. 金属学报, 2008, 44(6): 718-722.
SU Xu-ping, LI Zhi, YIN Fu-cheng, et al. A study of the silicon reactivity in galvanizing[J]. Acta metallurgica sinica, 2008, 44(6): 718-722.
- [25] 李智. 硅反应性及合金元素对热浸镀锌影响的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2008.
LI Zhi. Research on the silicon reactivity and the influence of alloy elements on the hot-dip galvanizing[D]. Changsha: Central South University, 2008.
- [26] 车淳山, 卢锦堂, 陈锦虹, 等. 热镀锌中圣德林效应微观机理的解释模型[J]. 材料保护, 2004, 37(8): 26-28.
CHE Chun-shan, LU Jin-tang, CHEN Jin-hong, et al. Explanation model for the microcosmic mechanism of sandelin effect in hot-dip galvanizing[J]. Materials protection, 2004, 37(8): 26-28.
- [27] 车淳山. Sandelin 效应机理及其抑制方法研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2005.
CHE Chun-shan. Study on the mechanism of sandelin effect and its solution[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2005.
- [28] REUMONT G, PERROT P, FOCT J. Thermodynamic study of the galvanizing process in a Zn-0.1% Ni bath[J]. Journal of materials science, 1998, 33(19): 4759-4768.
- [29] SHIBLI S M A, MANU R. Process and performance improvement of hot dip zinc coating by dispersed nickel in the under layer[J]. Surface and coatings technology, 2005, 197(1): 103-108.
- [30] FRATESI R, RUFFINI N, MALAVOLTA M, et al. Contemporary use of Ni and Bi in hot-dip galvanizing[J]. Surface and coatings technology, 2002, 157(1): 34-39.
- [31] 王友彬. 热浸镀锌镀层界面结构与性能研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2016.
WANG You-bin. Investigation on interfacial microstructures and properties of hot-dip galvanizing coating[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2016.
- [32] WANG K K, CHANG L, GAN D, et al. Heteroepitaxial growth of Fe_2Al_5 inhibition layer in hot-dip galvanizing of an interstitial-free steel[J]. Thin solid films, 2010, 518(8): 1935-1942.
- [33] OOLIJVEN W J, RANJAN M, JOSHI A. Update on the status of the development of a high-Al alloy for general galvanizing[C]//Proceedings of the 21st inter general galvanizing conference. Naples: European general galvanizing association, 2006: 43-56.
- [34] SELVERIAN J H, NOTIS M R, MARDER A R. The microstructure of 55 w/o Al-Zn-Si(Galvalume) hot dip coatings[J]. Journal of materials engineering, 1987, 9(2): 133-140.
- [35] LÓPEZ G A, MITTEMEIJER E J, STRAUMAL B B. Grain boundary wetting by a solid phase; microstructural development in a Zn-5 wt%Al alloy[J]. Acta materialia, 2004, 52(15): 4537-4545.
- [36] TZIMAS E, PAPADIMITRIOU G. Cracking mechanisms in high temperature hot-dip galvanized coatings[J]. Surface & coatings technology, 2001, 145(1): 176-185.
- [37] KATAYAMA H, KURODA S. Long-term atmospheric corrosion properties of thermally sprayed Zn, Al and Zn-Al coatings exposed in a coastal area[J]. Corrosion science, 2013, 76(2): 35-41.
- [38] ZHANG X, WALLINDER I O, LEYGRAF C. Atmospheric corrosion of Zn-Al coatings in a simulated automotive environment[J]. Surface engineering, 2018, 34(9): 641-648.
- [39] 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 the Zn-23Al-0.3Si coating[D]. Shenyang: Northeastern University, 2014.
- [40] 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.
- [41] HOSSEINI M, ASHASSI-SORKHABI H, GHIAVAND H A Y. 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腐蚀性能的影响[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] 周英伟, 高波. 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[J]. 表面技术, 2017, 46(11): 183-189.
ZHOU Ying-wei, GAO Bo. Effects of Si, Mg and RE on microstructure and properties of hot dip galvanized alloy coatings[J]. Surface technology, 2017, 46(11): 183-189.
- [44] PENG W J, WU G X, LU R, et al. The evaluation on corrosion resistance and dross formation of Zn-23 wt%Al-0.3 wt%Si-x wt%Mg Alloy[J]. Coatings, 2019, 9(3): 199.
- [45] 卢锦堂, 江爱华, 车淳山, 等. 热浸 Zn-Al 合金镀层的研究进展[J]. 材料保护, 2008, 41(7): 47-51.
LU Jin-tang, JIANG Ai-hua, CHE Chun-shan, et al. Research progress on hot dip Zn-Al alloy coatings[J]. Materials protection, 2008, 41(7): 47-51.
- [46] 涂浩, 魏大圣, 周圣洁, 等. Mg、Si 对热浸镀 Zn-22.3Al 合金凝固组织及耐蚀性的影响[J]. 稀有金属, 2018, 42(2): 146-153.
TU Hao, WEI Da-sheng, ZHOU Sheng-jie, et al. Solidification organization and corrosion properties of hot-dipped Zn-22.3Al alloy with different magnesium and silicon contents[J]. Chinese journal of rare metals, 2018, 42(2): 146-153.
- [47] SEPPER S, PEETSALU P, KULU P, et al. The role of silicon in the hot dip galvanizing process[J]. Proceedings of the estonian academy of sciences, 2016, 65(2): 159-165.
- [48] WEI D S, TU H, ZHOU S J, et al. Effect of silicon on the reaction between solid iron and liquid Zn-22.3 wt.%Al bath[J]. Surface & coatings technology, 2016, 305: 29-35.
- [49] TANG N Y, LIU Y H. Discussion of "Interfacial layer in coatings produced in molten Zn-Al eutectoid alloy containing Si"[J]. Metallurgical & materials transactions A, 2005, 36(9): 2541-2544.
- [50] SELVERIAN J H, MARDER A R, NOTIS M R. The effects of silicon on the reaction between solid iron and liquid 55 wt pct Al-Zn baths[J]. Metallurgical transactions A, 1989, 20(3): 543-555.
- [51] MORIMOTO Y, HONDA K, NISHIMURA K. Excellent corrosion-resistant Zn-Al-Mg-Si alloy hot-dip galvanized steel sheet "SUPER DYMA"[J]. Nippon steel technical report, 2003, 87: 24-26.
- [52] FIORAVANTI K J, PICKERING H W. Behavior of galvalume coated sheet steel at elevated temperatures in O₂ and O₂ /H₂O atmospheres[J]. Oxidation of metals, 1984, 21(5/6): 285-297.
- [53] LI Y J, CHOI P, GOTO S, et al. Evolution of strength and microstructure during annealing of heavily cold-drawn 6.3 GPa hypereutectoid pearlitic steel wire[J]. Acta materialia, 2012, 60(9): 4005-4016.
- [54] TAKAHASHI J, KOSAKA M, KAWAKAMI K, et al. Change in carbon state by low-temperature aging in heavily drawn pearlitic steel wires[J]. Acta materialia, 2012, 60(1): 387-395.
- [55] ZELIN M. Microstructure evolution in pearlitic steels during wire drawing[J]. Acta materialia, 2002, 50(17): 4431-4447.
- [56] FANG F, HU X J, CHEN S H, et al. Revealing microstructural and mechanical characteristics of cold-drawn pearlitic steel wires undergoing simulated galvanization treatment[J]. Materials science & engineering: A, 2012, 547(6): 51-54.
- [57] ZHOU L C, FANG F, WANG L F, et al. Torsion delamination and recrystallized cementite of heavy drawing pearlitic wires after low temperature annealing[J]. Materials science & engineering: A, 2018, 713: 52-60.
- [58] ZHOU L C, FANG F, WANG L P, et al. Torsion performance of pearlitic steel wires: Effects of morphology and crystallinity of cementite[J]. Materials science and engineering: A, 2019, 743: 425-435.
- [59] 徐德志, 万志勇, 梁立农. 虎门二桥引桥总体设计[J]. 国防交通工程与技术, 2015, 13(4): 22-25.
XU De-zhi, WANG Zhi-yong, LIANG Li-nong. An overall design for the approach of bridge two of Humen[J]. Traffic engineering and technology for national defense, 2015, 13(4): 22-25.
- [60] 张成东, 肖海珠, 徐恭义. 杨泗港长江大桥总体设计[J]. 桥梁建设, 2016, 46(2): 81-86.
ZHANG Cheng-dong, XIAO Hai-zhu, XU Gong-yi. Overall design of Yangsigang Changjiang river bridge[J]. Bridge construction, 2016, 46(2): 81-86.
- [61] 高宗余, 梅新咏, 徐伟, 等. 沪通长江大桥总体设计[J]. 桥梁建设, 2015, 45(6): 1-6.
GAO Zong-yu, MEI Xin-yong, XU Wei, et al. Overall design of Hutong Changjiang river bridge[J]. Bridge construction, 2015, 45(6): 1-6.
- [62] 孙海燕, 范永哲, 马瑞娜, 等. 钢丝热浸镀纯 Zn 与单镀 Galfan 合金的对比[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(1): 41-43.
SUN Hai-yan, FAN Yong-zhe, MA Rui-na, et al. Comparison and analysis for a galvanized coating and a single step Galfan coating for steel wire[J]. Corrosion science and protection technology, 2008, 20(1): 41-43.
- [63] MARDER A R. Microstructural characterization of zinc coatings[J]. Zinc-based steel coating systems: Metallurgy and performance, 1990, 55: 589.
- [64] 彭浩平. 热浸镀锌铝的界面反应及熔池的热力学研究[D]. 长沙: 湘潭大学, 2012.
PENG Hao-ping. Interface reaction study for hot-dipping Zn-Al coating and thermodynamic study of Zn-Al bath[D]. Changsha: Xiangtan University, 2012.
- [65] LI S W, GAO B, TU G F, et al. Effects of magnesium on the microstructure and corrosion resistance of Zn-55Al-1.6Si coating[J]. Construction & building materials, 2014, 71(71): 124-131.
- [66] 魏云鹤, 于萍, 刘秀玉, 等. 钢基表面热镀锌镁合金镀层及其耐蚀性能研究[J]. 材料工程, 2005(7): 40-42.
WEI Yun-he, YU Ping, LIU Xiu-yu, et al. Hot-dip Zn-Mg

- alloy coating on steel and its corrosion resistance[J]. Journal of materials engineering, 2005(7): 40-42.
- [67] ELVINS J, SPITTLE J A, SULLIVAN J H, et al. The effect of magnesium additions on the microstructure and cut edge corrosion resistance of zinc aluminium alloy galvanised steel[J]. Corrosion science, 2008, 50(6): 1650-1658.
- [68] OH M S, KIM S H, KIM J S, et al. Surface and cut-edge corrosion behavior of Zn-Mg-Al alloy-coated steel sheets as a function of the alloy coating microstructure[J]. Metals & materials international, 2016, 22(1): 26-33.
- [69] HONDA K, YAMADA W, USHIODA K. Solidification structure of the coating layer on hot-dip Zn-11% Al-3% Mg-0.2% Si-coated steel sheet[J]. Materials transactions, 2008, 49(6): 1395-1400.
- [70] 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, 2016.
WU Jing-jing. Study on the process and properties of hot dipping Zn-6Al-3Mg alloy[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2016.
- [71] LI K L, LIU Y, TU H, et al. Effect of Si on the growth of Fe-Al intermetallic layer in Zn-11%Al-3%Mg coating[J]. Surface and coatings technology, 2016, 306: 390-396.
- [72] 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.
- [73] 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.
- [74] 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]. 工程科学学报, 2016, 38(8): 1123-1131.
LI K L, WU C J, PENG H P, et al. Effect of Mg on the solidification structure and growth of the intermetallic layer of a Zn-11%Al alloy coating[J]. Chinese journal of engineering, 2016, 38(8): 1123-1131.
- [75] YAO C Z, LV H B, ZHU T P, et al. Effect of Mg content on microstructure and corrosion behavior of hot dipped Zn-Al-Mg coatings[J]. Journal of alloys & compounds, 2016, 670: 239-248.
- [76] 童晨, 苏旭平, 王建华, 等. Mg 对 Zn-6%Al 镀层凝固组织的影响及耐腐蚀性的研究[J]. 热加工工艺, 2012, 41(12): 99-103.
TONG Chen, SU Xu-ping, WANG Jian-hua, et al. Effect of Mg addition on solidification structure and corrosion resistance of Zn-6%Al Alloy Coating[J]. Hot working technology, 2012, 41(12): 99-103.
- [77] 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 and coatings technology, 2010, 205(7): 2578-2584.
- [78] TANAKA J, ONO K, HAYASHI S, et al. Effect of Mg and Si on the microstructure and corrosion behavior of Zn-Al hot dip coatings on low carbon steel[J]. ISIJ international, 2002, 42(1): 80-85.
- [79] DE BRUYCKER E, DE COOMAN B C, DE MEYER M. Experimental study and microstructure simulation of Zn-Al-Mg coatings[J]. Revue de Métallurgie-international journal of metallurgy, 2005, 102(7/8): 543-550.
- [80] DE BRUYCKER E, ZERMOUT Z, DE COOMAN B C. Zn-Al-Mg coatings: Thermodynamic analysis and microstructure related properties[J]. Materials science forum, 2007, 539/543: 1276-1281.
- [81] MORISHITA M, KOYAMA K, MORI Y. Inhibition of anodic dissolution of zinc-plated steel by electrodeposition of magnesium from a molten salt[J]. ISIJ international, 1997, 37(1): 55-58.
- [82] SUGIMARU S, TANAKA S, HIKITA N, et al. Zinc alloy coated steel wire with high corrosion resistance[J]. Shinnittetsu giho, 2007, 386: 32.
- [83] 仲海峰, 张启富, 程东妹, 等. Zn-Al-Mg 和 Zn-Al-Mg-RE 合金镀层耐腐蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2011, (11): 880-883.
ZHONG Hai-feng, ZHANG Qi-fu, CHENG Dong-mei, et al. Anti-corrosion property of Zn-Al-Mg and Zn-Al-Mg-RE alloy coatings[J]. Corrosion and protection, 2011 (11): 880-883.
- [84] IANG Q, MIAO Q, LIANG W P, et al. Corrosion behavior of arc sprayed Al-Zn-Si-RE coatings on mild steel in 3.5 wt% NaCl solution[J]. Electrochimica acta, 2014, 115: 644-656.
- [85] LI S W, GAO B, YIN S H, et al. The effects of RE and Si on the microstructure and corrosion resistance of Zn-6Al-3Mg hot dip coating[J]. Applied surface science, 2015, 357: 2004-2012.
- [86] LIU K R, MA J P, PU N W, et al. Influence of silicon coating on the corrosion resistance of Zn-Al-Mg-RE-Si alloy[J]. Journal of rare earths, 2010, 28(S1): 378-381.
- [87] LI G H, GILL H S, VARIN R A. Magnesium silicide intermetallic alloys[J]. Metallurgical transactions A, 1993, 24(11): 2383-2391.
- [88] LI Q, ZHAO Y Z, LUO Q, et al. Experimental study and phase diagram calculation in Al-Zn-Mg-Si quaternary system[J]. Journal of alloys and compounds, 2010, 501(2): 282-290.
- [89] KUROSAKI M, MAKI J, MORIMOTO Y, et al. Zn-Al-Mg-Si-alloy plated steel product having excellent corrosion resistance and method for preparing the same: America, US6635359[P]. 2003-10-21.
- [90] BERKE N S, TOWNSEND H E. Ferrous product having an alloy coating thereon of Al-Zn-Mg-Si alloy, and method: America, US4401727[P]. 1983-08-30.
- [91] LIU W, LI M C, LUO Q, et al. Influence of alloyed magnesium on the microstructure and long-term corrosion behavior of hot-dip Al-Zn-Si coating in NaCl solution[J]. Corrosion science, 2016, 104: 217-226.
- [92] VOLOVITCH P, ALLELY C, OGLE K. Understanding corrosion via corrosion product characterization: I case study of the role of Mg alloying in Zn-Mg coating on

- steel[J]. Corrosion science, 2009, 51(6): 1251-1262.
- [93] DUCHOSLAV J, STEINBERGER R, ARNDT M, et al. Evolution of the surface chemistry of hot dip galvanized Zn-Mg-Al and Zn coatings on steel during short term exposure to sodium chloride containing environments[J]. Corrosion science, 2015, 91: 311-320.
- [94] AZEVEDO M S, ALLÉLY C, OGLE K, et al. Corrosion mechanisms of Zn (Mg, Al) coated steel: 2. The effect of Mg and Al alloying on the formation and properties of corrosion products in different electrolytes[J]. Corrosion science, 2015, 90: 482-490.
- [95] PROSEK T, PERSSON D, STOULIL J, et al. Composition of corrosion products formed on Zn-Mg, Zn-Al and Zn-Al-Mg coatings in model atmospheric conditions[J]. Corrosion science, 2014, 86: 231-238.
- [96] 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]. 长沙: 湘潭大学, 2013.
HU Jin-xing. The effect of alloy elements addition on hot-dipped Zn-10~15%Al alloy coatings[D]. Changsha: Xiangtan University, 2013.
- [97] 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.
- [98] SCHÜRZ S, LUCKENEDER G H, FLEISCHANDERL M, et al. Chemistry of corrosion products on Zn-Al-Mg alloy coated steel[J]. Corrosion science, 2010, 52(10): 3271-3279.
- [99] 赵新委. 超高强度钢丝 Zn-Al-Mg 镀层的制备及性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2019.
ZHAO Xin-wei. Study on the preparation and properties of zinc-aluminium-magnesium coating in ultra-high strength steel wires[D]. Nanjing: Southeast University, 2019.
- [100] 陈祥. 桥梁缆索钢丝锌铝合金镀层的制备与耐蚀性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
CHEN Xiang. Investigation of the preparation and corrosion resistance of zinc-aluminium coated steel wires for bridge application[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [101] 夏浩成. 桥梁缆索用超高强度热镀锌钢丝制备工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
XIA Hao-cheng. Study on preparation technique of high strength hot-dip galvanized steel wires for bridge cables[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [102] 俞国峰. 钢丝热浸双镀锌-5%铝稀土合金镀层的组织性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2007.
YU Guo-feng. Study on microstructure and properties of hot-dip double-galvanized Zn-5%Al-RE alloy coating[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2007.
- [103] 杨霏. 钢丝单镀 Galfan 合金助镀剂及镀层组织和性能的研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2003.
YANG Fei. Research for flux used in one-step hot-dipping Galfan steel wire and study on properties & structure of the coating[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2003.
- [104] 冯彬. 热浸镀 Galfan 合金镀层开裂机理的研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2008.
FENG Bin. Research on mechanism of cracking for hot-dipping Galfan coating[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2008.
- [105] 卢靖宇, 薛花娟, 朱小雄, 等. 悬索桥主缆用钢丝锌铝合金镀层检测及分析[J]. 金属制品, 2018, 44(1): 36-43.
LU Jing-yu, XUE Hua-juan, ZHU Xiao-xiong, et al. Detection and analysis of steel wire zinc aluminum alloy coating for main cable of suspension bridge[J]. Metal products, 2018, 44(1): 36-43.
- [106] 高福宝. 单镀 Galfan 合金钢丝镀层表面质量的控制与研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2005.
GAO Fu-bao. Control and research on surface quality of Galfan alloy coating with single hot-dipping on steel wire[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2005.
- [107] 李广龄. Zn-5%Al-RE 合金镀层钢丝表面质量分析[J]. 金属制品, 1996, 22(5): 6-10.
LI Guang-ling. Analysis of surface quality for Zn-5%Al-RE alloy coating steel wire[J]. Metal products, 1996, 22(5): 6-10.
- [108] GB/T 17101—2008, 桥梁缆索用热镀锌钢丝[S].
GB/T 17101—2008, Hot-dip galvanized steel wires for bridge cables[S].
- [109] GB/T 32963—2016, 锌铝合金镀层钢丝缆索[S].
GB/T 32963—2016, Zinc-aluminum alloy coated steel wire cable[S].
- [110] YB/T 4573—2016, 桥梁缆索用锌-5%铝-稀土合金镀层钢丝[S].
YB/T 4573—2016, Zinc-5% aluminum-mischmetal alloy-coated steel wire for bridge cables[S].
- [111] JT/T 1104—2016, 桥梁用热镀锌铝合金钢丝[S].
JT/T 1104—2016, Hot-dip zinc-aluminium coated steel wires for bridge[S].
- [112] GB/T 34106—2017, 桥梁主缆缠绕用 S 形热镀锌或锌铝合金钢丝[S].
GB/T 34106—2017, Hot-dip zinc or zinc-aluminium coated S-shaped steel wire wraps for bridge cables[S].
- [113] NF A35-035—2001, Steel products—Hot-dip zinc or zinc-aluminium coated prestressing smooth wires and 7-wire strands[S].
- [114] 陈华青, 王林烽, 孙金茂. GB/T17101 再次修订中的技术问题讨论[J]. 金属制品, 2017, 43(5): 39-43.
CHEN Hua-qing, WANG Lin-feng, SUN Jin-mao. Discussion of technical questions in GB/T 17101 second revision[J]. Metal products, 2017, 43(5): 39-43.
- [115] JIS G3323—2012, Hot-dip zinc-aluminium-magnesium alloy-coated steel sheet and strip[S].
- [116] AS 1397—2011, Hot-dip metallic coated steel sheet and strip-coatings of zinc and zinc alloyed with aluminum and magnesium[S].
- [117] YB/T 4634—2017, 连续热镀锌铝镁合金镀层钢板及钢带[S].
YB/T 4634—2017, Continuously hot-dip aluminum-zinc-magnesium alloy coated steel sheet and strip[S].