

热镀锌用 Zn-(0~6.0%)Al-4.0%Sb 合金的凝固组织

彭曙¹, 卢锦堂¹, 车淳山¹, 王新华²

1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州, 510640;
2. 广州市特种机电设备检测研究院, 广东 广州, 510180)

摘要 采用扫描电镜、背散射成像、能谱分析及X线衍射等分析手段,研究热镀锌用中间合金 Zn-xAl-4.0%Sb ($x=0, 0.5\%, 1.0\%, 2.0\%, 4.0\%, 6.0\%$) 在炉冷、空冷和水冷(冷却速度分别为 0.04, 1.06 和 36 /s)条件下的凝固组织。研究表明:当 $x=0$ 时,合金的凝固组织为先共晶相(β -Sb₃Zn₄ 或 ζ -Sb₂Zn₃)加共晶体(β -Zn 共晶或 ζ -Zn 共晶)的过共晶组织;当 $0 < x < 1.0\%$ 时,组织中出现 AlSb 相粒子,并随着 Al 含量的增加,AlSb 含量增多而 SbZn 化合物含量减少;当 $x=1.0\%$ 时,SbZn 化合物相消失,组织为锌基体上分布 AlSb 相粒子;当 $1.0\% < x < 6.0\%$ 时,组织为 Zn-Al 亚共晶和 AlSb 粒子。随着冷却速度的增大,合金组织细化,且水冷可抑制亚稳态 ζ 相向 β 相的转变。

关键词: Zn-Al-Sb 合金;凝固组织;冷却速度;热镀锌

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2010)03-0930-06

Solidification microstructure of Zn-(0–6.0%)Al-4%Sb alloys used for hot-dip galvanizing

PENG Shu¹, LU Jin-tang¹, CHE Chun-shan¹, WANG Xin-hua²

1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
2. Guangzhou Institute of Special Device, Guangzhou 510180, China)

Abstract: The solidification microstructures of Zn-xAl-4.0%Sb ($x=0, 0.5\%, 1.0\%, 2.0\%, 4.0\%, 6.0\%$) master alloys used for hot-dip galvanizing were examined by means of scanning electron microscopy (SEM), backscattered electron imaging (BSE), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffractometry (XRD). The effects of cooling rate (0.04, 1.06 and 36 /s) on the microstructures of the alloys were investigated. The results show that the solidification microstructure of Zn-4%Sb alloy is composed of proeutectic phase (β -Sb₃Zn₄ or ζ -Sb₂Zn₃) and eutectic (β -Zn eutectic or ζ -Zn eutectic). AlSb particles exist in the microstructure when the alloy contains Al less than 1.0%, AlSb particles increases and SbZn compounds decreases with the increase of the Al content. The SbZn compounds disappear and there is only AlSb phase on Zn matrix while the content of Al is up to 1.0% Al. When the content of Al is between 1.0% and 6.0%, the solidification microstructure consists of Zn-Al hypoeutectic and AlSb particles. The solidification microstructures of the alloys are refined with the increase of cooling rate. The solidification microstructures of alloys are refined as the cooling rate increases, and the eutectoid decomposition of metastable ζ to β is restricted in water cooling.

Key words: Zn-Al-Sb alloy; solidification microstructure; cooling rate; hot-dip galvanizing

热镀锌是提高钢铁抗大气环境腐蚀的有效方法之一,被广泛应用于钢铁结构件的防护^[1]。热镀锌钢表面的锌花是热镀锌层特有的标志,近年来,国内外的热镀锌企业相继开发出大量锌花镀层产品,在欧美地区很多室外热镀锌钢铁结构件均采用大锌花镀层。生产热镀锌时往往需要向锌浴中添加适量的合金元素,Al 是加入到锌浴中的重要合金元素之一,其主要作用是与基材反应生成 Fe_2Al_5 相阻挡层,从而抑制镀层中脆性 Fe-Zn 相的形成^[2-5]。当锌浴中加入一定量的合金元素(Pb, Bi, Sb 和/或 Sn)时,镀层中的锌结晶时生成具有特定位向的粗大晶粒,俗称锌花^[6-8]。Sb 能促进大锌花生长,因而含 Sb 合金镀层的应用和研究较多^[9-13]。为获得能产生锌花的 Zn-Al-Sb 合金锌浴,可采用 Zn-Al, Zn-Sb 或 Zn-Al-Sb 中间合金添加到锌浴中。然而,加入的合金中过大的金属间化合物相会增加合金充分溶解的时间,未溶的化合物粒子黏附在镀层上会造成镀层表面粗糙。工业上常用的 Zn-Sb 中间合金通常含 Sb 3%~4%(质量分数),为略高于共晶成分的过共晶,而 Zn-Al 中间合金 Al 含量在 5%以下。到目前为止,国内外对 Zn-Al 和 Zn-Sb 合金进行了大量研究,但对 Zn-Al-Sb 合金的凝固组织的研究尚未见报道。本文作者对不同冷却条件下 Zn-(0~6.0%)Al-4.0%Sb 合金的凝固组织进行研究,分析了这些组织在不同冷却速度下的变化规律,并据此提出 Zn-Al-Sb 三元系的室温等温截面,以便为 Zn-Al-Sb 合金在热镀锌工业上的应用提供技术参考。

1 实验

1.1 合金试样的制备

试验所用材料是纯度为 99.8%的工业纯 Al, 99.99%的 Sb 粒和 99.9%的工业纯 Zn。按表 1 所列的 6 种成分配置合金样品各 100 g,分别放入 30 mL 刚玉坩锅中,再置于 SG2-1.5-6 型坩锅电炉内熔炼。为了减少合金熔炼过程中的氧化,熔炼时通以氩气保护。熔炼温度为 700 ℃,保温 2 h 后用碳棒搅拌均匀,然后,分别以炉冷、空冷和铁模水冷(以下简称水冷)3 种方式浇铸冷却。炉冷即随炉冷却,炉口上方加盖;空冷即将刚玉坩锅从炉中取出,置于试验台上自然冷却;水冷则将刚玉坩锅中的液态合金快速倒入置于水中的与刚玉坩锅尺寸相同的铁模内进行冷却。取样分析测定实际成分与名义成分的相对误差小于 5%,符合试验要求。

表 1 实验用合金的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of alloys		%		
试样编号	合金	Sb	Al	Zn
1	Zn-4.0%Sb	4.0	0	余量
2	Zn-0.5%Al-4.0%Sb	4.0	0.5	余量
3	Zn-1.0%Al-4.0%Sb	4.0	1.0	余量
4	Zn-2.0%Al-4.0%Sb	4.0	2.0	余量
5	Zn-4.0%Al-4.0%Sb	4.0	4.0	余量
6	Zn-6.0%Al-4.0%Sb	4.0	6.0	余量

1.2 冷却速率的测量

为了测量 3 种冷却条件下的冷却速度。炉冷和空冷时,将 K 分度微型热电偶插入刚玉坩锅内的合金熔体中部;水冷时,将热电偶置于铁坩锅内进行相应位置,再将熔体快速倒入铁坩锅中,由计算机数据采集系统记录并绘出温度-时间曲线,测得的炉冷、空冷和水冷的冷却速率分别为 0.04, 1.06 和 36 ℃/s。

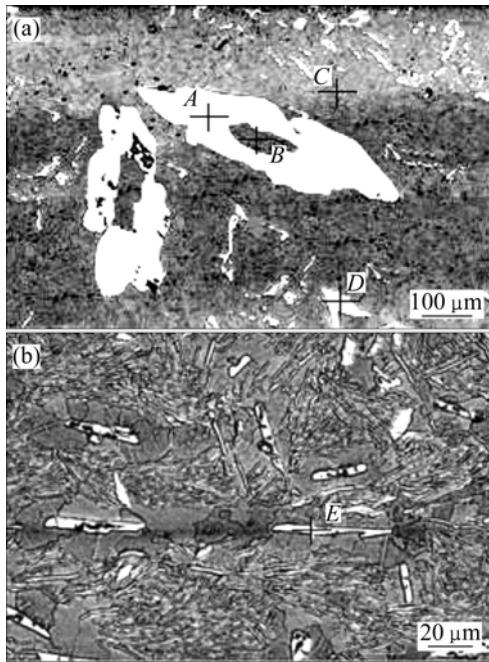
1.3 合金显微组织的观察及分析

将试样中部锯开,制成金相试样。采用 XL-30-FEG 型场发射扫描电子显微镜(SEM, Philips 公司制造)观察合金的组织形貌。为了清晰地显示组织中不同的相,采用背散射电子成像(BSE),用 DX-4 型能谱分析仪(EDS, EDAX 公司制造)对显微组织微区成分进行分析,用 D max/III A 型 X 线衍射仪(XRD, 日本理学)对合金进行相分析。

2 结果与讨论

2.1 合金的凝固组织

不含 Al 的过共晶 Zn-4.0%Sb 合金在 3 种冷却方式下均为先共晶合金相+共晶体的过共晶组织,即 η -Zn 基体上分布着白色的大块粒子和层片分散的小粒子,见图 1。由 EDS 测得图中所示各点的化学成分见表 2。由表 2 可知:在炉冷条件下形成的先共晶合金相为 β - Sb_3Zn_4 , 共晶体为 $Zn+(\beta-Sb_3Zn_4)$ 共晶,在空冷条件下形成的凝固组织与炉冷凝固组织类似,而在水冷条件下形成的合金相粒子为 ζ - Sb_2Zn_3 , 共晶体为 $Zn+(\zeta-Sb_2Zn_3)$ 共晶。对试样的 XRD 测试分析也得到相同的结果。从图 1 还可以看出:随着冷却速度的加快,先共晶相粒子和共晶体的合金相粒子尺寸显著减小。



(a) 炉冷 ; (b) 水冷

图 1 Zn-4.0%Sb 合金的凝固组织

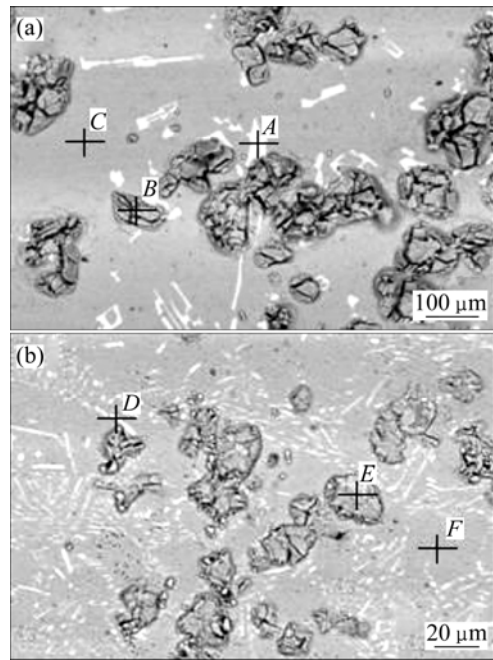
Fig.1 Solidification microstructures of Zn-4.0%Sb alloy

表 2 图 1 中各点的能谱分析结果

Table 2 EDS analysis results for points marked in Fig.1

位置	w(Sb)/%	w(Zn)/%	相
A	59.58	40.42	β -Sb ₃ Zn ₄
B	0	100.00	η -Zn
C	0	100.00	η -Zn
D	59.12	40.88	β -Sb ₃ Zn ₄
E	54.94	45.06	ζ -Sb ₂ Zn ₃

当合金中加入 Al 后 ,凝固组织中除了分布着白色小粒子外 ,还出现了浅灰色碎裂状粒子。图 2 所示为 Zn-0.5%Al-4.0%Sb 合金的炉冷及水冷组织。由图 2 可知 :随着冷却速度的增大 ,碎裂状粒子和白色粒子均细化 ,并且白色粒子由块状变片状。对这些粒子进行 EDS 测试 ,结果见表 3。由表 3 可知 :炉冷时 η -Zn 基体上的白色小粒子为 β -Sb₃Zn₄ ,水冷时的白色小粒子为 ζ -Sb₂Zn₃ ,碎裂状粒子为 AlSb 金属间化合物。Zn-0.5%Al-4.0%Sb 合金的 XRD 谱见图 3。由图 3 可知 :该碎裂状粒子并不是三元化合物相 ,而是含少量 Zn 的而 AlSb 相 ,其出现少量的 Zn 可能是因为 Zn 取代了部分 Al ,占据了 AlSb 相晶格中部分 Al 原子的位置。



(a) 炉冷 ; (b) 水冷

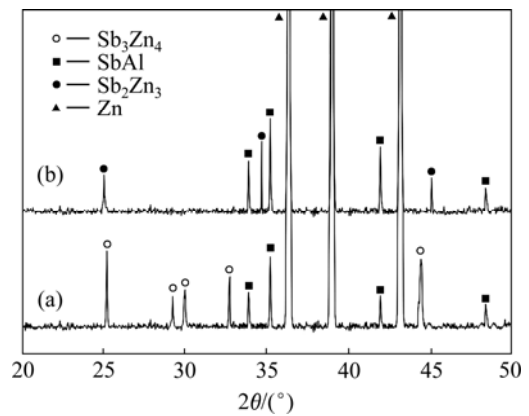
图 2 Zn-0.5%Al-4.0%Sb 合金的凝固组织

Fig.2 Solidification microstructure of Zn-0.5%Al-4.0%Sb alloy

表 3 图 2 中各点的能谱分析结果

Table 3 EDS analysis results for points marked in Fig.2

位置	w(Sb)/%	w(Al)/%	w(Zn)/%	相
A	59.64	0	40.36	β -Sb ₃ Zn ₄
B	81.37	14.80	3.83	AlSb
C	0	0	100.00	η -Zn
D	55.26	0	44.74	ζ -Sb ₂ Zn ₃
E	79.88	11.59	3.54	AlSb
F	0	0	100.00	η -Zn

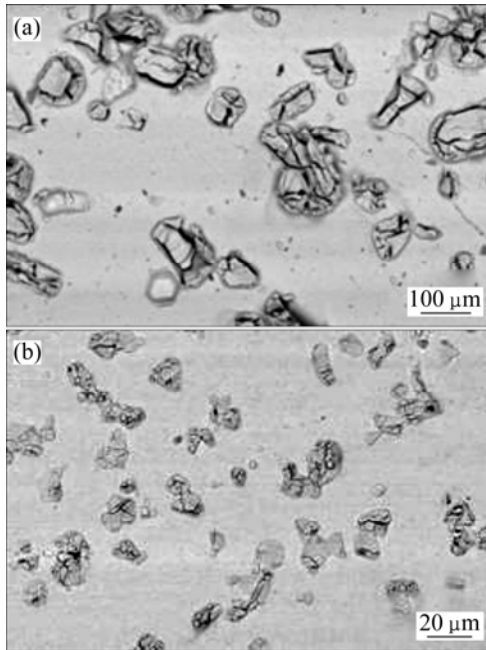


(a) 炉冷 ; (b) 水冷

图 3 Zn-0.5%Al-4.0%Sb 合金凝固组织的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of solidification microstructures of Zn-0.5%Al-4.0%Sb alloy

Zn-1.0%Al-4.0%Sn 合金的凝固组织如图 4 所示。当合金中的 Al 含量为 1.0 时, 3 种冷却条件下的凝固组织中白色粒子均消失, η -Zn 基体上只分布着碎裂状的 AISb 粒子, 且随着冷却速度的增大, AISb 粒子也细化。



(a) 炉冷; (b) 水冷

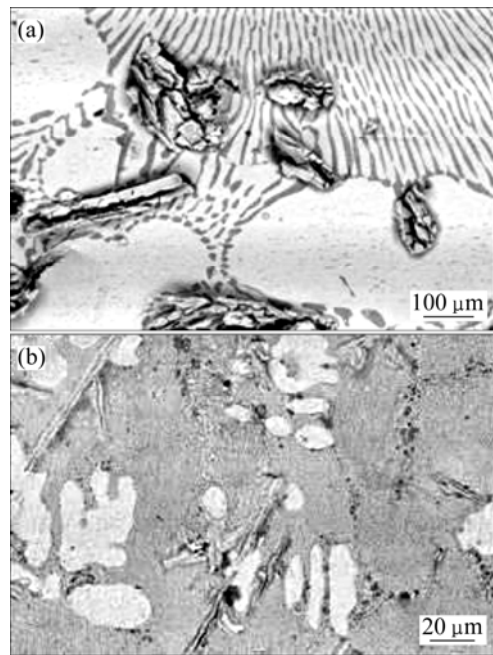
图 4 Zn-1.0%Al-4.0%Sn 合金的凝固组织
Fig.4 Solidification microstructures of Zn-1.0%Al-4.0%Sn alloy

图 5 所示为 Zn-6.0%Al-4.0%Sn 合金的凝固组织。当合金中的 Al 含量增加到 2.0%时, 凝固组织中除了保留了碎裂状的 AISb 粒子, 还出现沿 Zn 晶粒的晶界分布的网状的共晶组织; 当 Al 含量增加到 4.0%时,

合金的共晶组织增加; 而当 Al 含量增加到 6.0%时, 合金出现大量的共晶组织。EDS 分析结果表明: 该共晶组织为 Zn-Al 共晶; 随着冷却速度的增大, 合金凝固组织中的 AISb 粒子尺寸变小, 且先共晶 Zn 的树枝晶间距和 Zn-Al 共晶间距也减小。

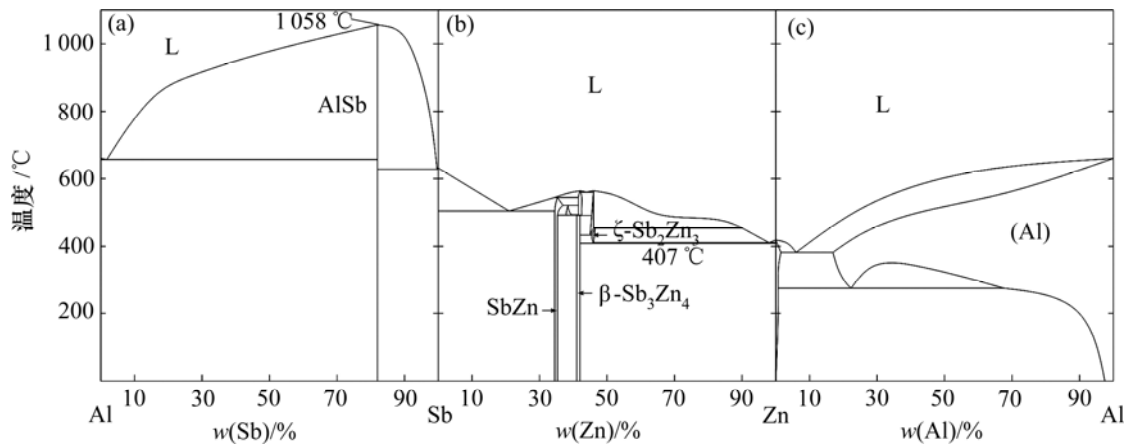
2.2 合金相图及分析

图 6 所示为 Al-Sb, Sb-Zn 和 Zn-Al^[14]3 个二元平衡相图。由图 6 可以看到: 这 3 个二元体系在室温下仅存在 AISb, SbZn 和 β -Sb₃Zn₄ 3 种稳定的二元金属间化合物。AISb 相为 AB 型离子化合物, 具有闪锌矿



(a) 炉冷; (b) 水冷

图 5 Zn-6.0%Al-4.0%Sn 合金的凝固组织
Fig.5 Solidification microstructures of Zn-6.0%Al-4.0%Sn alloy



(a) Al-Sb 相图; (b) Sb-Zn 相图; (c) Zn-Al 相图

图 6 Al-Sb, Sb-Zn 和 Zn-Al 相图

Fig.6 Al-Sb, Sb-Zn, Zn-Al phase diagrams

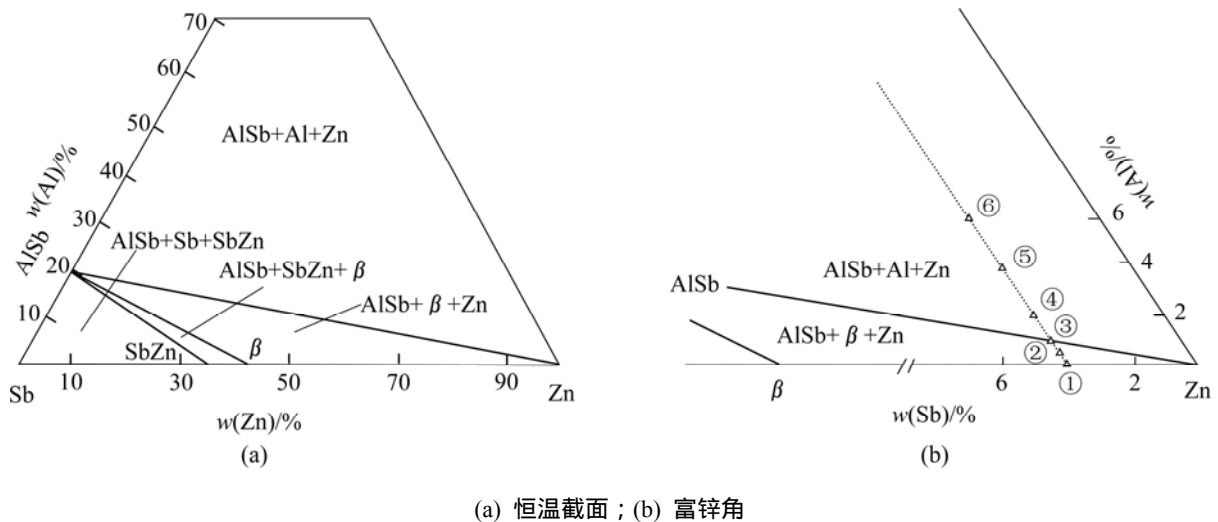


图 7 室温下 Zn-Al-Sb 体系的恒温截面及其富锌角

Fig.7 Isothermal section and zinc-rich corner of Zn-Al-Sb ternary system at room temperature

(立方 ZnS)型结构, SbZn 和 β -Sb₃Zn₄ 金属间化合物的成分范围都很小(含 Zn 分别为 34%~35% 和 41%~42%)。通过上述试验结果并查阅 XRD 谱发现: Zn-Al-Sb 三元系中并不存在三元化合物, 依据三元系相图的分割原理^[15], 可绘制出 Zn-Al-Sb 三元系在室温下的恒温截面, 如图 7(a)所示。图 7(b)所示是 Zn-Al-Sb 三元相图的富锌角部分, 在图 7(b)中还标出了本研究 6 种合金的成分点。

由图 7(a)可见: 在炉冷和空冷时, 由于冷却速度较小, 合金组织为平衡态组织, 6 种成分的合金的组成相与相图完全符合, 其中的 β +Zn 相和 Al+Zn 组织可分别为 Sb-Zn 合金和 Zn-Al 合金的共晶或过共晶组织和亚共晶组织。

依据 Sb-Zn 相图(图 6)可知: 含 Sb 4.0%的合金在 414 °C 时发生共晶反应 $L \rightarrow \zeta + Zn$, 在 407 °C 时发生共析反应 $\zeta \rightarrow \beta + Zn$ 。在水冷时, 由于冷却速度较快, 共析反应被抑制, ζ 相被保留下来, 因此, 形成化合物相为 ζ -Sb₂Zn₃, 这与连续热镀锌生产线(镀层快冷凝固)获得的 Zn-Al-Sb 合金镀层表面析出相一致^[11]; 而在炉冷和空冷时, 共析反应进行完全, 化合物相 ζ -Sb₂Zn₃ 转化为 β -Sb₃Zn₄, 这与批量热镀锌生产线(镀层慢冷凝固)Zn-Al-Sb 合金镀层表面析出的金属间化合物一致^[9]。而 AISb 化合物是一种高熔点相, 它在 450 °C 的常规热镀锌浴中的溶解会较慢, 这是应用 Zn-Al-Sb 中间合金是要予以考虑的。

3 结论

(1) 对于不同 Al 含量的 Zn-xAl-4.0%Sb 三元合金, 当 $x=0$ 时, 合金的凝固组织为先共晶化合物相(β -Sb₃Zn₄ 或 ζ -Sb₂Zn₃)加共晶体(β -Zn 共晶或 ζ -Zn 共晶); 当 $0 < x < 1.0\%$ 时, 组织中出现 AISb 相粒子, 并随着 Al 含量的增加, AISb 含量增多而 SbZn 化合物减少; 当 $x=1.0\%$ 时, 组织为锌基体上分布 AISb 相粒子; 当 $1.0\% < x < 6.0\%$ 时, 组织为 Zn-Al 亚共晶上分布 AISb 相粒子。

(2) 随着冷却速度的增大, 合金组织细化, 化合物相粒子尺寸减小, 且较快的冷却速度可以抑制亚稳态 ζ 相的共析分解。在炉冷和空冷时, ζ 相粒子完全转变为 β 相, 水冷时, ζ 相则被保留下来。

参考文献:

- [1] Marder A R. The metallurgy of zinc-coated steel[J]. Progress in Materials Science, 2000, 45(3): 191-271.
- [2] 孔纲, 卢锦堂, 陈锦虹, 等. 热镀锌浴中少量铝对镀层性能的影响[J]. 材料保护, 2002, 35(7): 17-19.
KONG Gang, LU Jin-tang, CHEN Jin-hong, et al. Research and practice of low aluminum addition for hot galvanizing bath[J]. Materials Protection, 2002, 35(7): 17-19.
- [3] Syahbuddin P R, Munroe C S, Laksmi, et al. Effects of 0.1 and 0.2wt% aluminium addition to zinc on the interdiffusion between

- zinc and iron at 400 [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1998, 251(1/2): 87-93.
- [4] Hirose S, Itoh T, Makita M I, et al. Defect structure of deformed Fe₂Al₅ intermetallic compound[J]. *Intermetallics*, 2003, 11(7): 633-642.
- [5] Kato T, Nunome K, Kaneko K, et al. Formation of the ζ-phase at an interface between an Fe substrate and a molten 0.2 mass% Al-Zn during galvannealing[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(9): 2257-2262.
- [6] LU Jin-tang, WANG Xin-hua, CHE Chun-shan, et al. Crystallographic research of spangle on hot dip galvanized steel sheets[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17(2): 351-356.
- [7] Strutzenberger J, Faderl J. Solidification and spangle formation of hot-dip-galvanized zinc coatings[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1998, 29(2): 631-646.
- [8] Fasoyinu F A, Weinberg F. Spangle formation in galvanized sheet steel coatings[J]. *Metal Trans B*, 1990, 21(6): 549-558.
- [9] WANG Xin-hua, LU Jin-tang, CHE Chun-shan. Identification of segregation phase on a batch hot-dip-coated Zn/0.1Al/0.2Sb surface[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2007, 39(10): 805-808.
- [10] Sere P R, Culcasi J D, Elsner C I, et al. Relationship between texture and corrosion resistance in hot-dip galvanized steel sheets[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 122(2/3): 143-149.
- [11] Chang S, Shin J C. The effect of antimony additions on hot dip galvanized coatings[J]. *Corrosion Science*, 1994, 36(8): 1425-1436.
- [12] 王新华, 卢锦堂, 车淳山. 热镀锌用 Zn-4Sb 合金凝固组织的研究[J]. *特种铸造及有色合金*, 2007, 27(5): 399-401.
WANG Xin-hua, LU Jin-tang, CHE Chun-shan. Solidification structure of Zn-4Sb alloy used for hot dip galvanization[J]. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 2007, 27(5): 399-401.
- [13] Asgari H, Toroghinejad M R, Golozar M A. On texture, corrosion resistance and morphology of hot-dip galvanized zinc coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(16): 6769-6777.
- [14] Н П 梁基谢夫. 金属二元系相图手册[M]. 郭青蔚, 译. 北京: 化学工业出版社, 2009: 86-87.
Лякишев Н П. Metal binary systems phase diagram manual[M]. GUO Qing-wei, trans. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 86-87.
- [15] 余永宁. 金属学原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 132-133.
YU Yong-ning. Metallography principle[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 132-133.

(编辑 陈爱华)