

# 冷却速度及铝含量对含Nd的Zn-Al合金组织和耐蚀性的影响

曹祖军 翁天宇 孔纲 车淳山 王彦启

(华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510640)

**摘要** 采用扫描电镜(SEM)和能谱(EDS)分析以及电化学极化和中性盐雾试验(NSS)等手段,研究了Zn-xAl(x=4%, 5%, 7%)-0.06%Nd合金在炉冷,空冷,水冷(冷却速度分别为0.03, 1.08和40°C/s)条件下的凝固组织与耐蚀性。结果表明:随着冷却速度的增加,合金组织不断细化,共晶组织的层片间距不断减小,而耐蚀性先增大后减小,且稀土Nd的添加有利于进一步减小共晶层片间距和提高合金的耐蚀性能。空冷条件下获得的Zn-5%Al-0.06%Nd合金的耐蚀性最佳。Al含量在4%~7%之间变化时,主要引起合金组织的变化,而对合金耐蚀性影响不大。

**关键词** 金属材料,耐蚀性,极化曲线,显微组织,冷却速度,Zn-Al合金

中图分类号 TG146.1

文章编号 1005-3093(2018)01-0017-08

## Effect of Cooling Rate and Al-content on Microstructure and Corrosion Resistance of Zn-Al Alloys Containing Trace Nd

CAO Zujun, WENG Tianyu, KONG Gang, CHE Chunshan, WANG Yanqi

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Correspondent: KONG Gang, Tel:(020)85511540, E-mail: konggang@scut.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 21573077 & 51373055), and International Lead and Zinc Study Group (No. ILZRO/IZA/CN201212)

Manuscript received 2017-04-10; in revised form 2017-05-18

**ABSTRACT** The effect of cooling rate (0.03, 1.08 and 40°C/s) and Al-content on the solidified microstructure and corrosion resistance of Zn-xAl (x=4%, 5%, 7%)-0.06%Nd alloys used for hot-dip galvanizing were examined by means of scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), polarization curves tests and neutral salt spray tests (NSS). The results show that the solidified microstructure of alloys is refined and the eutectic lamellar spacing became smaller as the cooling rate increases, and the corrosion resistance of the alloy increases initially and decreases afterwards with the increase of the cooling rate. Moreover, the addition of Nd can be beneficial to the further reduction of the eutectic lamellar spacing and the improvement of the corrosion resistance of the alloys. Therefore, after air cooling, the Zn-5%Al-0.06%Nd alloy presents the best corrosion resistance. Besides, the variation of Al-content between 4% and 7% caused mainly the change of microstructure, but little effect on the corrosion resistance of the alloys.

**KEY WORDS** metallic materials, corrosion resistance, polarization curve, microstructure, cooling rate, Zn-Al alloy

资助项目 国家自然科学基金(21573077和51373055),国际铅锌研究组织资助(ILZRO/IZA/CN201212)

收稿日期 2017-04-10 定稿日期 2017-05-18

作者简介 曹祖军,男,1991年生,硕士

通讯作者 孔纲,研究员, konggang@scut.edu.cn,研究方向为绿色热镀锌技术及装备制造

DOI 10.11901/1005.3093.2017.243

热浸镀 Galfan(Zn-5%Al-0.1%RE)合金镀层具有比纯锌镀层更好的耐大气腐蚀性、加工成型性和涂覆性等,其应用范围在不断地扩展<sup>[1,3]</sup>。Galfan镀层由内层很薄的Fe-Zn-Al三元金属间化合物和外层Zn-Al合金构成<sup>[4]</sup>,其耐蚀性主要依赖于镀层的外层合金。而外层合金组织随合金浴中成分的波动和热

浸镀工艺的不同呈现出不同的组织形貌并影响着 Galfan 镀层的耐蚀性能。当合金中 Al 含量为 5% 时, 合金组织为层片状共晶组织, 由于组织均匀且不存在粗大初生相, 使合金表现出较好的耐蚀性能。Al 的加入能有效抑制 Fe-Zn 合金反应, 也可富集于镀层表面形成具有保护性的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜, 腐蚀过程中形成含 Al 的腐蚀产物  $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 可减小镀层中 Zn 的流失<sup>[4-6]</sup>。Jonathon 等<sup>[7]</sup>认为快速凝固的 Zn-4.5%Al 合金, 由于晶粒尺寸的减小使单位面积的晶界长度增加, 造成表面腐蚀活性升高; 而冷却速度增加使初生相细化, 可改善合金的耐切边腐蚀能力。David 等<sup>[8]</sup>研究发现 Al 含量的波动会引起初生相所占的体积分数显著变化, 并影响着镀层的厚度。Rosalbino 等<sup>[9, 10]</sup>认为稀土元素的添加改善了 Galfan 合金的组织, 提高了腐蚀产物的屏蔽作用, 从而显著提高了合金耐腐蚀性。

虽然冷却速度和 Al 含量对 Zn-Al 合金显微组织的影响已有相关研究, 但主要集中在亚共晶成分和过共晶成分的铸造 Zn-Al 合金<sup>[11-13]</sup>, 而对共晶成分附近的 Zn-Al 合金组织与耐蚀性影响的研究甚少。同时, Zn-Al 合金中添加的稀土多为 La、Ce 及其混合稀土<sup>[9, 10, 14-16]</sup>, 稀土 Nd 已在镁合金和铝合金中得到了广泛的应用<sup>[17-20]</sup>, 但缺乏其在锌铝合金中的研究。此外, 在我们前期研究中发现, 添加 0.06%Nd 的 Zn-5%Al 合金表现出较好的组织形貌和耐腐蚀性能<sup>[21]</sup>。故本文对不同冷却速度和 Al 含量的 Zn-Al 合金进行研究, 分析了合金凝固组织与耐蚀性的关系, 并探讨了添加 0.06%Nd 对 Zn-Al 合金组织和耐蚀性的影响。

## 1 实验方法

实验所用材料为高纯 Zn( $\geq 99.995\%$ )、电解 Al ( $\geq 99.997\%$ ) 和 Al-Nd 中间合金。采用熔配法在 SG2-1.5-6 型电阻炉中进行合金的熔炼, 坩埚选用刚玉坩埚, 整个熔炼过程采用高纯氩气保护。设计的合金中 Al 含量分别为 4%、5%、7%, 并与添加 0.06%Nd 的 Zn-Al 合金进行对比。合金熔炼时, 先按配比将纯 Zn 和纯 Al 在  $680^\circ\text{C}$  下完全熔化, 降温至  $450^\circ\text{C}$ , 保温 30 min 后用石英棒搅匀, 然后分别以炉冷(FC)、空冷(AC)和铁模水冷(WC)方式冷却至室温。其中 Nd 的添加是通过将配比的 Al-Nd 中间合金在不断搅拌下压入  $680^\circ\text{C}$  的 Zn-Al 浴中来实现。取样进行化验分析, 测定的实际成分与名义成分的相对误差小于 5%, 符合试验要求。3 种冷却方式的冷却速度是由计算机数据采集系统记录温度-时间曲线得到的。测得炉冷、空冷和水冷的冷却速度分别约为 0.03、1.08 和  $40^\circ\text{C}/\text{s}$ 。所有测试中所用的试样均来自合金铸锭的

中部位置。

采用 Quanta200 型扫描电子显微镜(SEM)观察合金的微观组织和测量共晶组织中的层片间距, 并结合 Inca-300 型能谱(EDS)对合金微区进行成分分析。

采用三电极体系在 CHI660B 电化学工作站进行塔菲尔极化曲线的测定, 其中有效面积  $1\text{cm}^2$  的合金试样作为工作电极, 面积  $10\text{cm}^2$  的铂片作为辅助电极, 参比电极采用饱和甘汞电极(SCE)。试样浸泡在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中, 温度维持在  $(25\pm 2)^\circ\text{C}$ , 测试在开路电位稳定下进行(扫描速率为  $1\text{mV}/\text{s}$ , 开路电位测量区间  $-0.8\sim -1.2\text{V}$ )。

采用 LYW-025N 型盐雾腐蚀试验箱对合金试样进行中性盐雾试验(NSS)。采取每组试样均取三个平行样来确保数据的准确性。试验前先测量出测试样的长、宽、高和质量。腐蚀介质为 5% (质量分数) NaCl 溶液, pH 在 6.5~7.2 之间, 喷箱内温度控制在  $(35\pm 2)^\circ\text{C}$ ,  $80\text{cm}^2$  沉降量为  $2\text{mL}/\text{h}$ 。采用周期性喷雾方式, 即连续喷雾 8 h、静置 16 h 为一个周期, 试验时间为 168 h。试验结束后, 根据 GB/T16545-1996 中的方法去除腐蚀产物, 计算腐蚀失重。

## 2 结果与讨论

### 2.1 冷却速度和 Al 含量对合金显微组织的影响

2.1.1 冷却速度对含 Nd 的 Zn-5%Al 合金显微组织的影响 图 1 为 Zn-5%Al 和 Zn-5%Al-0.06%Nd 合金在炉冷、空冷及水冷 3 种冷却条件下的凝固组织。值得注意的是水冷的组织过于细小, 在更高分辨率下进行观察。为确定 SEM 图像中不同衬度对应的相, 对图 1a 中的不同相区进行了能谱(EDS)分析, 见图 2。根据图 2 中的 EDS 分析结果并结合 Zn-Al 二元相图可知, 在图 1 中灰黑色的相为  $\eta$ -Zn 相, 灰白色的相为  $\alpha$ -Al 相。添加 0.06%Nd 的 Zn-5%Al 合金同样是由  $\eta$ -Zn 相和  $\alpha$ -Al 相组成, 未见明显含 Nd 金属间化合物的存在。

图 1a 中, Zn-5%Al 合金炉冷组织由初生  $\eta$ -Zn 相和  $(\alpha+\eta)$  共晶组织组成。初生  $\eta$ -Zn 相的存在可能是由于冷却速度未能满足平衡凝固条件且存在偏析使成分偏离共晶成分造成的<sup>[21]</sup>。在空冷时(图 1b), 可明显看出合金组织中的初生  $\eta$ -Zn 相得到细化, 且共晶组织中的层片间距减小。同时, 空冷条件下的 Zn-5%Al 合金组织呈现出典型的金属-金属型共晶球形长大方式的组织形貌, 即以  $\eta$ -Zn 相作为结晶核心, 并逐渐形成向外散射的  $\eta$ -Zn 相和  $\alpha$ -Al 相交替的层片结构。当继续增大冷却速度至水冷条件时, Zn-5%Al 合金组织中的初生相得到进一步细化且枝晶

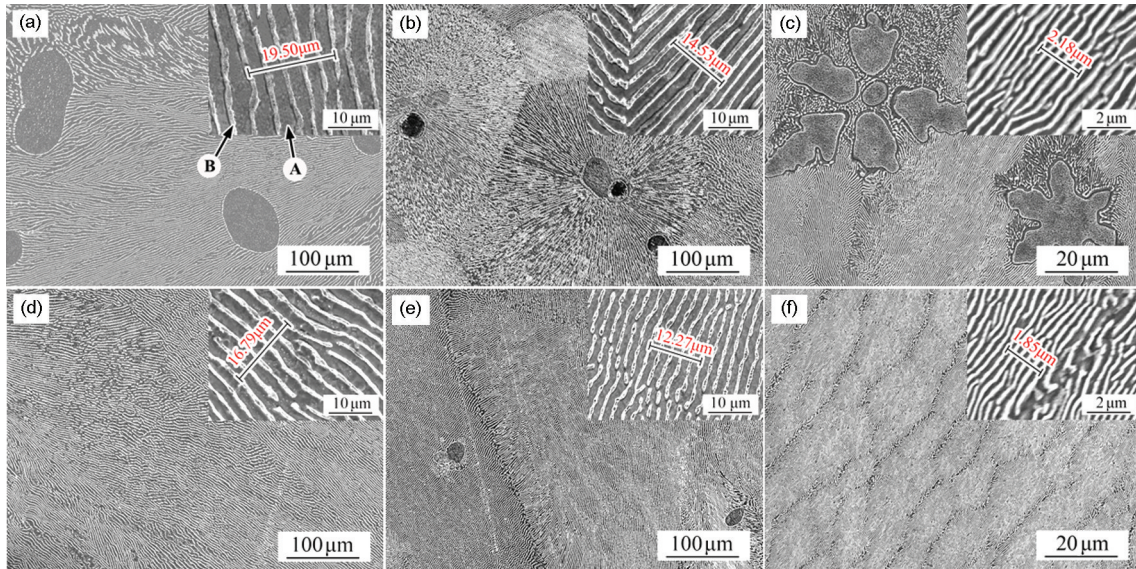


图1 Zn-5% Al和Zn-5%Al-0.06%Nd合金以炉冷、空冷和水冷方式冷却至室温时的金相组织  
 Fig.1 SEM micrographs of Zn-5% Al (a~c) and Zn-5%Al-0.06%Nd alloys cooled to room temperature with three kinds of cooling methods (a, d) furnace cooling; (b, e) air cooling; (c, f) water cooling

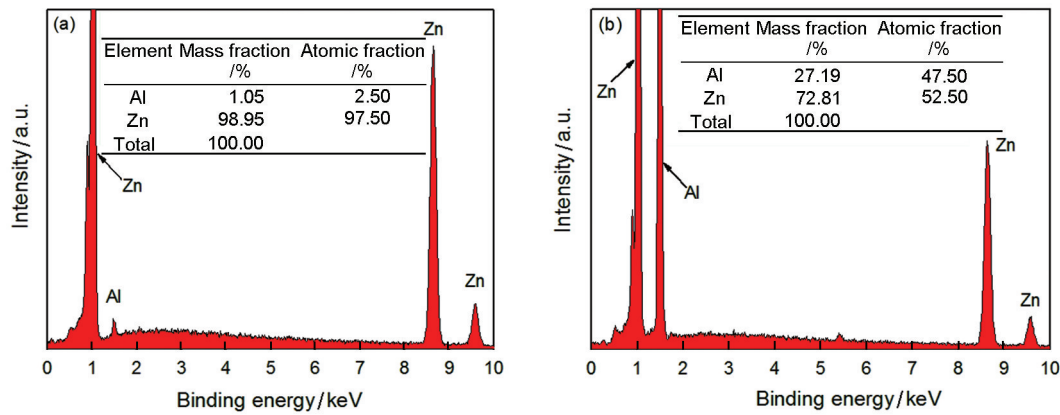


图2 图1a中区域A和区域B的EDS分析结果  
 Fig.2 (a, b) EDS analysis results of A, B points in Fig.1a, respectively

化明显,见图1c。冷却速度对含0.06%Nd的Zn-5%Al合金组织影响的变化趋势与对Zn-5%Al合金的相似,但Nd的添加能有效抑制初生 $\eta$ -Zn相的生长和促进 $\alpha$ -Al的形核,使初生 $\eta$ -Zn相的数量和尺寸明显减小,见图1d~f。

为了更好地分析冷却速度对Zn-Al合金共晶组织层片间距的影响,在更高的分辨率下观察试样共晶组织,并采用图1中右上角局部放大图所示的方法,即测量5个层片间的距离,最后求取共晶组织的平均层片间距,其中每种试样选取20个区域进行测量,结果取平均值。图3为冷却速度对Zn-5%Al和Zn-5%Al-0.06%Nd合金共晶层片间距的影响曲线。可知,随着冷却速度的增加,共晶组织的层片间距不断减小。同时,对比相同冷却速度下的两种合金可发现,Nd的添加进一步减小了共晶组织的层片间距。

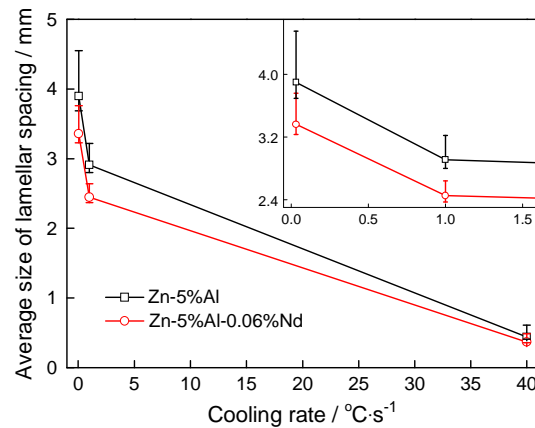


图3 合金层片间距与冷却速率间的关系  
 Fig.3 Relationships between lamellar spacing and cooling rate for two alloys

冷却速度和稀土Nd对共晶层片间距的作用机理可根据层片间距( $\lambda$ )和过冷度( $\Delta T$ )间的关系式来

定性分析。根据晶体凝固结晶原理可知,熔体的形核过冷度( $\Delta T$ )随着冷却速度( $V$ )的增加而增大,即 $\Delta T \propto V$ 。再根据Jankson和Hunt经典共晶模型<sup>[22]</sup>中给出的共晶层片间距( $\lambda$ )和过冷度( $\Delta T$ )及生长速度( $R$ )之间关系式,并引入最小过冷度原理后可得到层片间距 $\lambda$ 和 $\Delta T$ 之间的关系为:

$$\Delta T = \frac{K_1}{\lambda} \quad (1)$$

式中 $K_1$ 为常数。综合可得,冷却速度与共晶组织的层片间距成反比,即 $V \propto \frac{1}{\lambda}$ 。所以,随着冷却速度的增加,Zn-Al合金共晶组织的层片间距减小。同时,Zn-Al合金中添加稀土Nd,增大了合金的成分过冷度<sup>[21]</sup>,由式(1)可知,这有利于减小共晶组织的层片间距。

2.1.2 Al含量对含Nd的Zn-Al合金显微组织的影响 图4为不同Al含量的Zn-Al合金空冷组织的SEM图像。其中图4a~c对应的Al含量分别为:4%,5%,7%;图4d~f为Zn-Al合金中添加0.06%Nd的显微组织,其中Al含量分别与图4a~c中的Al含量相对应。由图4a可知,Al含量为4%时,合金的组织由灰黑色的初生 $\eta$ -Zn相和( $\alpha+\eta$ )共晶组织组成,初生 $\eta$ -Zn相以卵型或树枝状分布在共晶基体组织中。Al含量为5%时(图4b),合金组织基本上由散射状的共晶组织构成,不同共晶团之间取向不同,呈一定的角度,而且不同共晶团的层片间距存在一定差异。而当Al含量为7%时,如图4c所示,合金组织中存在灰白色胞枝状和完整树突状的初生 $\alpha$ -Al相及呈明暗相间的层片状共晶组织。Zn-Al合金中添加0.06%Nd后,其组织形貌随Al含量的变化规律与未

添加时的相似。对比添加稀土Nd前后合金的组织可发现,添加Nd后初生相的晶粒尺寸和所占体积分数都有所减小,表明Nd对初生相的生长有一定的抑制作用。总体来说,初生 $\eta$ -Zn相和初生 $\alpha$ -Al相的存在都易引起组织畸变,使得在初生相附近的共晶组织相对来说更加粗大和无规则,最终导致合金组织的均匀性和致密性变差;而对于全共晶组织来说,则具有相对较好的均匀性和致密性。同时,添加稀土Nd使共晶团的生长方式、共晶层片形貌都发生了明显的变化,最明显的是散射状层片共晶转变成了细密、间断层片共晶或棒状共晶(图4b和e)。

Al含量在4%~7%之间变化时,随着Al含量的增加,Zn-Al合金呈现出典型的亚共晶组织、共晶组织、过共晶组织转变过程。Al含量偏离共晶成分时,优先析出 $\eta$ -Zn相或 $\alpha$ -Al相,使液相中Al含量改变,达到共晶成分时发生共晶转变。添加稀土Nd后,由于Nd在Zn和Al中的固溶度非常低,故在凝固时易富集于初生相界面前沿,阻碍初生晶粒的生长。而对于共晶成分的Zn-Al合金形成的规则层片共晶组织,若在四周各个方向上的长大速度一致时,可具有球形长大的前沿,在共晶团内部呈两相交迭的层片结构。Zn-Al合金共晶凝固过程如图5所示。凝固过程中,首先从液相中析出 $\eta$ -Zn相作为共晶核心,而 $\alpha$ -Al相则包围在 $\eta$ -Zn相周围形成“光环”结构。随着 $\alpha$ -Al相的生长, $\eta$ -Zn相依附在 $\alpha$ -Al相上生长,而 $\eta$ -Zn相的析出又促进了 $\alpha$ -Al相依附在 $\eta$ -Zn相上的生长,于是就形成了以 $\eta$ -Zn相和 $\alpha$ -Al相交替的散射状共晶组织(图1b和图4b)<sup>[23]</sup>。共晶生长时并

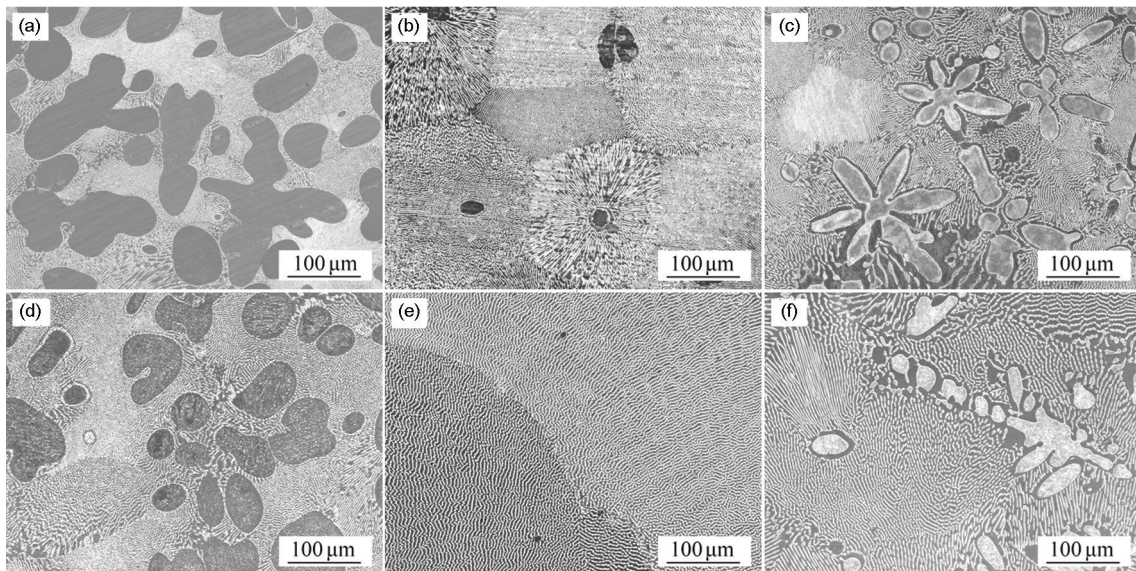


图4 不同Al含量的Zn-Al合金空冷组织的SEM图像

Fig.4 SEM micrographs of air cooled Zn-Al alloys with different Al contents (a) Zn-4%Al; (b) Zn-5%Al; (c) Zn-7%Al; (d) Zn-4%Al-0.06% Nd; (e) Zn-5%Al-0.06% Nd; (f) Zn-7%Al-0.06% Nd

不是每一片都要单独形核,其层片生长过程可通过搭桥的方式使同类相的层片进行增值(图5b)。添加微量Nd的Zn-Al合金的共晶组织呈间断的层片共晶组织(图1e和图4e)。这是由于稀土Nd的添加,一方面抑制了作为共晶核心的 $\eta$ -Zn相的生长,使球形生长方式不明显;另一方面,稀土Nd在 $\eta$ -Zn相和 $\alpha$ -Al相的凝固前沿富集,导致成分过冷度增大,使得 $\eta$ -Zn相生长出更多的桥臂把 $\alpha$ -Al相分隔开,故含Nd的Zn-5%Al合金呈间断的层片状共晶或棒状共晶。这一结果与稀土Dy在Ni-Al共晶合金中的作用相似<sup>[24]</sup>。

## 2.2 冷却速度和Al含量对合金耐蚀性的影响

图6所示为不同冷却速度和Al含量的合金试样

在3.5%NaCl溶液中的塔菲尔极化曲线。表1是通过极化曲线外推法得到的电化学参数。由图6可知,不同冷却速度和Al含量下得到的两类合金的极化曲线形状相似,表明冷却速度、Al含量及Nd的添加并未改变合金的电极反应过程。图6a中,当Al含量相同时(5%),对比不同冷却速度下合金的自腐蚀电位可发现,其电位相差不大,但腐蚀电流密度有一定差别。而当冷却方式相同时(空冷),自腐蚀电位随着Al含量的增加而升高,这是由于Al的活性比Zn大,故Al含量的增加将导致合金的腐蚀倾向增大。同时,极化曲线之间都比较接近,说明在一定范围内,Al含量的变化对合金耐蚀性的影响不是很

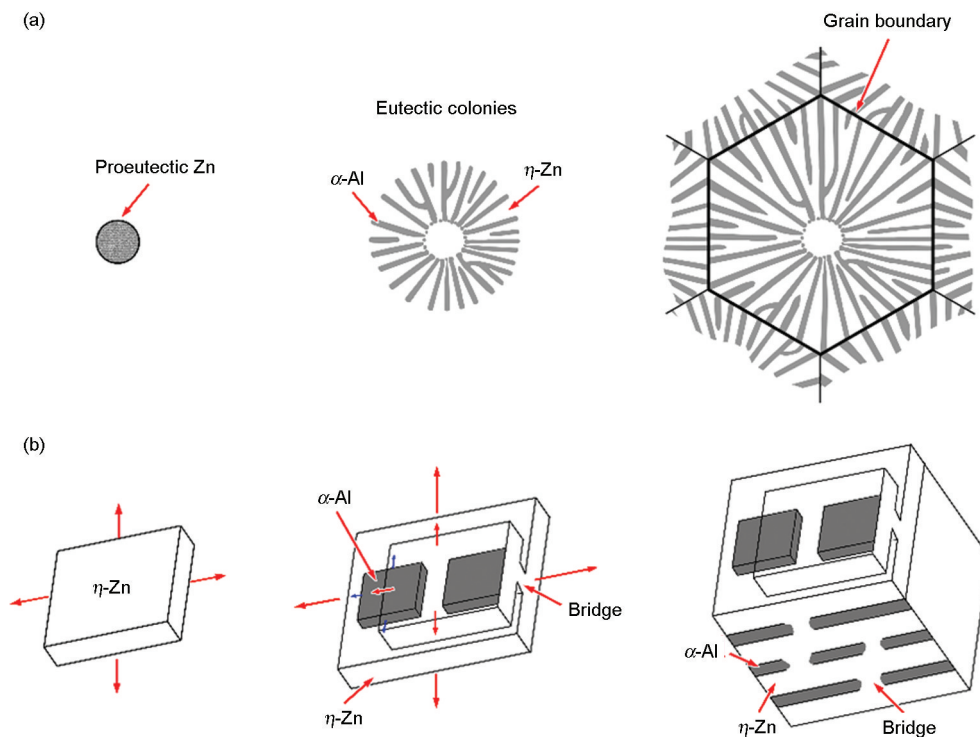


图5 Zn-5%Al合金凝固示意图

Fig.5 Schematic illustration of the solidification of Zn-5%Al alloy (a) nucleation and growth; (b) bridging growth

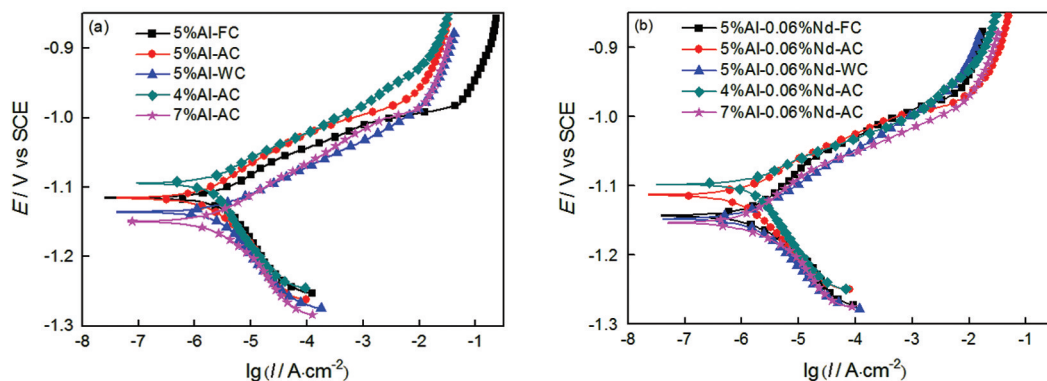


图6 合金试样在3.5%NaCl溶液中的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of various alloys (a) without Nd and (b) containing Nd in 3.5% NaCl solution

表1 图6中极化曲线的相关参数  
Table 1 Electrochemical polarization parameters corresponding to Fig.6

Rare earth	Sample	$E_{\text{corr}}/V$	$R_p/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
Without Nd	Zn-5%Al (FC)	-1.115	4588	3.078
	Zn-5%Al (AC)	-1.118	8587	2.046
	Zn-5%Al (WC)	-1.136	4663	2.636
	Zn-4%Al (AC)	-1.094	5397	2.333
	Zn-7%Al (AC)	-1.150	6228	2.297
0.06%Nd	Zn-5%Al (FC)	-1.143	9080	1.761
	Zn-5%Al (AC)	-1.113	13371	0.984
	Zn-5%Al (WC)	-1.148	9357	1.530
	Zn-4%Al (AC)	-1.098	6899	1.783
	Zn-7%Al (AC)	-1.154	9841	1.677

大。添加0.06%Nd后(图6b),合金极化曲线的变化趋势与未添加时一致。

从表1可知,Al含量相同时(5%Al),随着冷却速度的增加,Zn-5%Al合金的腐蚀电流密度 $I_{\text{corr}}$ 先减小后增大,而极化电阻 $R_p$ 先增大后减小。空冷条件下得到的合金的 $I_{\text{corr}}$ 最小, $R_p$ 最大,呈现出最佳的耐蚀性。炉冷条件下得到的合金组织中存在粗大的初生相,导致组织不均匀,造成合金耐腐蚀差;而在水冷条件下,由于冷却速度太快,微量的Nd来不及排斥到晶界处而被有限固溶到 $\eta$ -Zn相和 $\alpha$ -Al相中,导致晶界腐蚀敏感度提高,同时快的冷却速度,使晶粒尺寸变细小,但晶界也会随之增多,而Zn-Al合金的腐蚀往往是沿着晶界优先开始腐蚀,从而造成合金的耐腐蚀性能下降<sup>[6,7]</sup>。相比之下,空冷条件下得到的合金具有相对较细的组织 and 较少的晶界,总体表现出更好的耐蚀性。当冷却方式相同时(空冷),随着Al含量的增加,腐蚀电流密度 $I_{\text{corr}}$ 先减小后增大,而极化电阻 $R_p$ 先增大后减小。当Al含量为5%时,合金具有最小的 $I_{\text{corr}}$ 和最大的 $R_p$ ,即合金的耐腐蚀性最好。这是由于Al含量在5%时,合金组织为相对均匀的共晶组织,此组织表现出较好的耐蚀性;而当Al含量低于或超过5%时,合金组织中出现初生相易引起组织畸变,提高了合金的电化学腐蚀活性,导致局部腐蚀的出现,从而使合金的耐腐蚀性能有所下降<sup>[7]</sup>。故热浸镀过程中尽量控制合金浴中Al的含量为5%,以保证镀层具有较好的耐蚀性。此外,对比添加Nd前后两类合金的 $I_{\text{corr}}$ 和 $R_p$ 可知,含Nd的Zn-Al合金具有更小的 $I_{\text{corr}}$ 和更大的 $R_p$ ,说明Nd的添加有助于进一步提高合金的耐蚀性。

图7是不同冷却速度下得到的Zn-5%Al和Zn-5%Al-0.06%Nd合金试样的NSS结果。由图7可知,

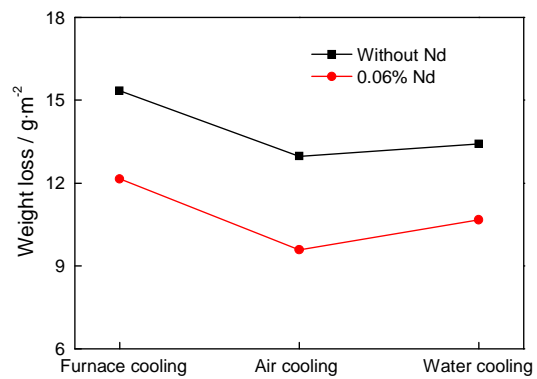


图7 不同冷却速度的Zn-5%Al和Zn-5%Al-0.06%Nd合金的NSS结果

Fig.7 NSS results of Zn-5%Al and Zn-5%Al-0.06%Nd alloys with different cooling rates

随着冷却速度的增加,合金单位面积质量损失先减小后增大,说明合金的耐蚀性先增大后减小,而Nd的加入有利于减小Zn-5%Al合金单位面积质量损失。其中,空冷条件下含0.06%Nd的Zn-5%Al合金的单位面积质量损失最小,表现出最好的耐腐蚀性能。这一结果与电化学极化的测试结果一致。

图8是不同Al含量的空冷合金试样的NSS结果。由图8可知,Al含量在4%~7%时,合金的耐盐雾腐蚀性能随Al含量的增加而增大,Al含量为7%时,合金表现出最好的耐盐雾腐蚀性能。这一结果与电化学测试所得到的结果有所不同,这是由于盐雾试验属加速腐蚀试验,试验过程中合金表面具有保护性的氧化膜被破坏,使得Al很快参与腐蚀产物的形成。研究表明,含铝的腐蚀产物具有较好的保护性<sup>[6]</sup>。所以,盐雾试验中Al含量的提高有利于形成更多保护性好的含铝腐蚀产物,进而提高合金的耐腐蚀性能。而本实验中的电化学测试是在一个较短的时间内完成的,表征的是合金表面氧化膜和合

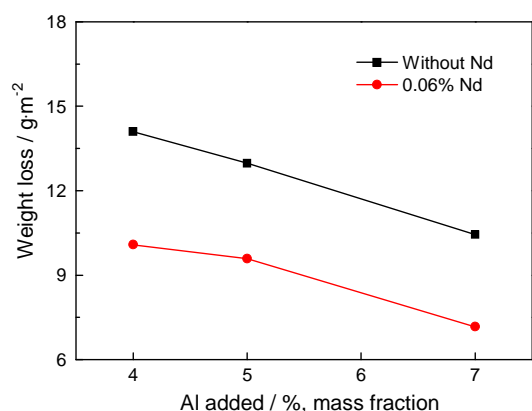


图8 不同Al含量的合金的NSS结果

Fig.8 NSS results of Zn-Al alloys with different Al contents

金自身的特性。

### 3 结论

(1) Zn-5%Al 合金组织随冷却速度的增加不断细化,共晶组织的层片间距不断减小,而耐腐蚀性则先增大后减小。空冷条件下(1.08°C/s)含 0.06%Nd 的 Zn-5%Al 合金的耐蚀性最佳。

(2) Al 含量在 4%~7% 之间变化时,随着 Al 含量的增加,Zn-Al 合金呈现出典型的亚共晶组织、共晶组织、过共晶组织转变过程。Zn-Al 合金组织中初生  $\eta$ -Zn 相或初生  $\alpha$ -Al 相的存在都易引起组织畸变,影响合金组织的均匀性和致密性,从而导致合金的耐蚀性下降。在中性盐雾试验条件下,Al 含量越高越易形成保护性更好的含铝腐蚀产物,越有利于减少合金的腐蚀。

(3) Zn-Al 合金中稀土 Nd 的添加会改变共晶组织中中层片状结构,有利于减小共晶层片间距、抑制初生相的生长和提高合金的耐腐蚀性能。

### 参考文献

[1] Shibli S M A, Meena B N, Remya R. A review on recent approaches in the field of hot dip zinc galvanizing process[J]. Surf. Coat. Technol., 2015, 262: 210

[2] Wu X X, Kong G, Sun Z W, et al. Preparation and corrosion performance of lanthanum nitrate conversion coating on hot-dip Galfan steel[J]. Chin. J. Mater. Res., 2016(04): 269  
(吴晓晓, 孔纲, 孙子文等. 热浸镀 Galfan 表面钕盐转化膜的生长和耐腐蚀性能的研究[J]. 材料研究学报, 2016(04): 269)

[3] Sullivan J, Penney D, Elvins J, et al. The effect of ultrasonic irradiation on the microstructure and corrosion rate of a Zn-4.8wt.% Al galvanising alloy used in high performance construction coatings[J]. Surf. Coat. Technol., 2016, 306(4): 480

[4] Żelechower M, Kliś J, Augustyn E, et al. The microstructure of annealed Galfan coating on steel substrate[J]. Archives of Metallurgy and Materials. 2012, 57(2): 517

[5] Feliu S, Barranco V. XPS study of the surface chemistry of conventional hot-dip galvanised pure Zn, galvanneal and Zn-Al alloy coatings on steel[J]. Acta Mater., 2003, 51(18): 5413

[6] Zhang X, Leygraf C, Odnevall Wallinder I. Atmospheric corrosion of Galfan coatings on steel in chloride-rich environments[J]. Corros. Sci., 2013, 73: 62

[7] Elvins J, Spittle J A, Worsley D A. Microstructural changes in zinc aluminium alloy galvanising as a function of processing parameters and their influence on corrosion[J]. Corros. Sci., 2005, 47(11): 2740

[8] Penney D J, Sullivan J H, Worsley D A. Investigation into the effects of metallic coating thickness on the corrosion properties of Zn-Al alloy galvanising coatings[J]. Corros. Sci., 2007, 49(3): 1321

[9] Rosalbino F, Angelini E, Macciò D, et al. Influence of rare earths addition on the corrosion behaviour of Zn-5% Al (Galfan) alloy in neutral aerated sodium sulphate solution[J]. Electrochim. Acta, 2007, 52(24): 7107

[10] Rosalbino F, Angelini E, Macciò D, et al. Application of EIS to assess the effect of rare earths small addition on the corrosion behaviour of Zn-5%Al (Galfan) alloy in neutral aerated sodium chloride solution[J]. Electrochim. Acta, 2009, 54(4): 1204

[11] Jareño E D, Castro M J, Maldonado S I, et al. The effects of Cu and cooling rate on the fraction and distribution of epsilon phase in Zn-4Al-(3-5.6) Cu alloys[J]. J. Alloys Compd., 2010, 490(1-2): 524

[12] Mojaver R, Shahverdi H R. Relationship between cooling rate, microstructure features and wear behavior in end-chill cast Zn-27% Al alloys containing more than 2% Cu[J]. Wear., 2011, 271(11-12): 2899

[13] Yan S Q, Xie J P. Effect of cooling rate and Al contents on microstructure and hardness of Zn-based alloy[J]. Hot Working Technology, 2007(16): 10  
(闫淑卿, 谢敬佩. 冷却速度及铝含量对锌合金组织及硬度的影响[J]. 热加工工艺, 2007(16): 10)

[14] Tan J, Ju C, Gao H Y, et al. The effect of rare earth on corrosion resistance of hot-dip Galvanized coating[J]. J. Shanghai Jiaotong Univ., 2008(05): 757  
(谭娟, 鞠辰, 高海燕等. 稀土对热镀锌层耐蚀性的影响[J]. 上海交通大学学报, 2008(05): 757)

[15] Hu C J, Chu S J, Wang J, et al. Effects of lanthanum on corrosion resistance of hot-dip Galvanized coating[J]. Corrosion & Protection, 2011(07): 517  
(胡成杰, 储双杰, 王俊等. 稀土 La 对热镀锌层耐蚀性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2011(07): 517)

[16] Veys-Renaux D, Guessoum K, Rocca E, et al. New zinc-rare earth alloys: Influence of intermetallic compounds on the corrosion resistance[J]. Corros. Sci., 2013, 77: 342

[17] Jiang N, Chen L, Meng L, et al. Effect of neodymium, gadolinium addition on microstructure and mechanical properties of AZ80 magnesium alloy[J]. J. Rare Earths, 2016, 34(6): 632

[18] Su M, Zhang J, Feng Y, et al. Al-Nd intermetallic phase stability and its effects on mechanical properties and corrosion resistance of HPDC Mg-4Al-4Nd-0.2Mn alloy[J]. J. Alloys Compd., 2017,

- 691: 634
- [19] Arrabal R, Mingo B, Pardo A, et al. Role of alloyed Nd in the microstructure and atmospheric corrosion of as-cast magnesium alloy AZ91[J]. *Corros. Sci.*, 2015, 97: 38
- [20] Hu Z, Ruan X, Yan H. Effects of neodymium addition on microstructure and mechanical properties of near-eutectic Al-12Si alloys[J]. *T. Nonferr. Metal. Soc.*, 2015, 25(12): 3877
- [21] Cao Z J, Kong G, Che C S. Effect of Nd addition on microstructure and corrosion resistance of Zn-5%Al alloy[J]. *Chin. J. Nonferrous Met.*, 2017(01): 24
- (曹祖军, 孔 纲, 车淳山. 稀土Nd对Zn-5%Al合金显微组织和耐腐蚀性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2017(01): 24)
- [22] Jackson K A, Hunt J D. Lamellar and rod eutectic growth[J]. *AIME Met Soc Trans.*, 1966, 236: 1129
- [23] Marder A R. The metallurgy of zinc-coated steel[J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2000, 45(3): 191
- [24] Li H, Guo J, Huai K, et al. Microstructure characterization and room temperature deformation of a rapidly solidified NiAl-based eutectic alloy containing trace Dy[J]. *J. Cryst. Growth*, 2006, 290(1): 258

(责任编辑:吴 岩)