

锌铝镁镀层汽车板镀层相的 X 射线衍射分析

张玉成, 孟 杨, 鞠新华, 姜中行, 马泽军

(首钢集团有限公司技术研究院, 北京 100043)

摘要: 为了对锌铝镁镀层汽车板镀层相进行表征, 进而指导生产现场工艺调整及优化, 首先采用 X 射线衍射仪(XRD)对测试参数进行了优化, 然后根据最优测试参数, 对 7 种不同镀层质量的锌铝镁镀层汽车板镀层相组成进行了定性定量分析。结果表明, 优化后的锌铝镁镀层 XRD 相分析的最佳测试参数为小角掠射模式, 窄狭缝, 步长 $0.02^{\circ} \sim 0.04^{\circ}$, 扫描速度不大于 $2^{\circ}/\text{min}$, 扫描角度范围 $40^{\circ} \sim 51.5^{\circ}$ 。对 7 种不同镀层质量的锌铝镁镀层试样进行分析, 发现物相组成相同, 均由 Zn、 MgZn_2 和 $\text{AlMg}_4\text{Zn}_{11}$ 组成; 镀层质量在 $50 \text{ g}/\text{m}^2$ 以下时, 随着镀层质量的增加, 镀层相中 MgZn_2 和 $\text{AlMg}_4\text{Zn}_{11}$ 的质量分数先增大后减小, 但差别不大; 镀层质量从 $50 \text{ g}/\text{m}^2$ 增加到 $70 \text{ g}/\text{m}^2$ 时, 镀层相中 Zn 的质量分数降低, MgZn_2 和 $\text{AlMg}_4\text{Zn}_{11}$ 的质量分数均增加, 且 MgZn_2 的增长速率大于 $\text{AlMg}_4\text{Zn}_{11}$ 。常规的 XRD 只能进行初步的半定量分析, 而实验通过优化仪器参数提高了 XRD 半定量精度, 进而取代了传统的化学法进行定量分析, 及时了解了镀层物相组成, 实验结果将为生产现场进行镀层工艺优化提供理论指导。

关键词: 锌铝镁镀层; 汽车板; X 射线衍射(XRD)

中图分类号: O766+.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2018)09-0008-06

为了提高耐蚀性, 镀层钢板一直是中高端汽车车身的首选用材。因具有良好的耐大气腐蚀性能, 早期的镀层钢板以镀锌板为主, 然而, 在湿热高盐等复杂环境下镀锌板的耐蚀性能并不突出, 而且纯锌镀层对钢板的切口没有保护作用, 导致汽车车身还需要进行多次涂装和封边处理才能满足车身耐蚀性要求。考虑到镀锌板的局限性, 新的镀层钢板已经成为各大钢铁公司研发的重点。因锌铝镁镀层具有优良的耐磨性能、焊接性能、涂漆性能以及与镀锌板相当的加工成型性能^[1-7], 被认为是下一代的汽车用防护镀层。

锌铝镁镀层汽车板的耐蚀性与锌铝镁镀层的物相组成密切相关, 而 X 射线衍射(XRD)是进行物相分析的最常用手段^[8-10]。XRD 的原理决定了其主要用于物相的定性鉴别, 虽然也能给出定量结果, 但其是根据衍射线强度的高低进行计算得到的, 只能算半定量的结果。鉴于此, 对锌铝镁镀层相进行 XRD 分析时, 人们往往只关注物相组成的定性分析结果, 然后通过化学法对镀层质量及镀层成分进行定量分析, 而化学法分析时耗时久、过程繁

琐。如果通过优化参数使 XRD 半定量的精度尽量提高, 这样就可以克服化学法定量分析耗时久的问题; 且通过 XRD 测试可及时了解不同工艺之间镀层相组成及比例的差异, 从而改善镀层生产工艺, 提高生产效率。

众所周知, XRD 半定量精度的高低与测试获得的 XRD 图谱质量密切相关。XRD 图谱质量越高, 通过软件给出的半定量结果精度越高。由于锌铝镁镀层非常薄, 通常只有几到几十微米, 采用常规的耦合扫描模式, X 射线将穿透锌铝镁镀层打到基体上, 这时需要采用已经被广泛应用的掠入射分析方法^[11-13]来解决此问题。然而, 如果选择小角掠射模式, 选择多大的掠射角才合适, 需要进一步研究。另外, 在选定了扫描模式后, XRD 图谱质量的高低, 还取决于所选择的测试参数, 包括步长、扫描速度、扫描角度范围、狭缝等^[14-16]。因此, 在对锌铝镁镀层中物相组成及各相的比例进行 XRD 分析之前, 对其测试参数进行优化是非常有必要的。

因此, 本文的研究重点是首先对锌铝镁镀层 XRD 测试参数进行优化, 然后对 7 种不同镀层质量

收稿日期: 2018-02-06

作者简介: 张玉成(1982—), 男, 高级工程师, 博士, 主要从事理化检验及材料微观分析工作; E-mail: zhangyucheng@shougang.com.cn

的镀层相组成及比例进行分析,其结果将为生产现场进行镀层工艺优化提供理论指导。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

锌铝镁镀层试样基板采用普通的冷轧钢板,钢板经过脱脂、清洗和烘干处理后,进行热浸镀实验。镀液成分(质量分数,%)为 Al 1~2, Mg 1~2 和 Zn (余量),镀层质量分别为 <30、31、35、42、50、60 和 70 g/m²。镀好后,加工成 15 mm × 15 mm (厚度为板厚)的试样,进行 XRD 分析。

1.2 实验仪器及工作条件

D8 Advance 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克公司),配有多导管加准直管的光路系统和 LynxEye 一维阵列探测器,采用 Co 靶 K α 辐射,电压 35 kV, 电流 40 mA。

XRD 分析所采用的扫描模式分为耦合扫描和小角掠射扫描两种,掠射角度分别为 1°、3°、5°、10°、15°、20° 和 30°,步长分别为 0.005°、0.01°、0.02°、0.03°、0.04°、0.05° 和 0.06°,扫描速度分别为 0.5、1、2、3、4 和 5°/min,接收狭缝分别为 3 mm 和 8 mm。

1.3 实验方法

首先,将试样用酒精清洗干净,去除表面油污,之后水平放置于 X 射线衍射仪的样品台中;然后,测量“1.2”中不同工作条件下的 XRD 图谱,找到最优测试参数;最后,根据优化后的参数,对 7 种不同镀层质量的锌铝镁镀层进行定性定量分析。

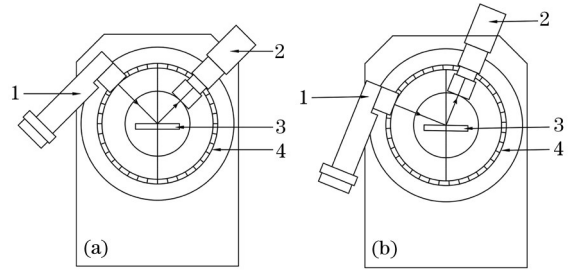
2 实验结果及分析

2.1 XRD 测试参数优化

2.1.1 扫描模式

X 射线衍射仪进行物相分析时,常用的扫描模式有两种:一种是耦合扫描,X 射线发生器和探测器与试样表面始终呈相同的夹角,在测试过程中一起转动,如图 1(a)所示;另一种是小角掠射扫描,在测

试过程中,X 射线发生器与试样表面呈一定夹角且保持不变,探测器单独转动,如图 1(b)所示。



1. X 射线发生器;2. 探测器;3. 试样;4. 测角仪。
(a) 耦合扫描;(b) 小角掠射。

图 1 XRD 扫描模式示意图

Fig. 1 Schematics of XRD scanning mode

图 2 给出了锌铝镁镀层试样以耦合模式扫描时获得的 XRD 图谱。通过与卡片库比对可知,该图谱中除了含有 Zn、MgZn₂ 和 AlMg₄Zn₁₁ 镀层相外,还含有 Fe 相(这些相对应的 PDF 卡片编号及标准峰位见表 1),而且 Fe 的衍射峰很强,这说明 X 射线穿透锌铝镁镀层打到了基体上。因此,为了避免 Fe 基体强烈的衍射信号对锌铝镁镀层相定量分析的影响,需要采用小角度掠射模式进行分析。

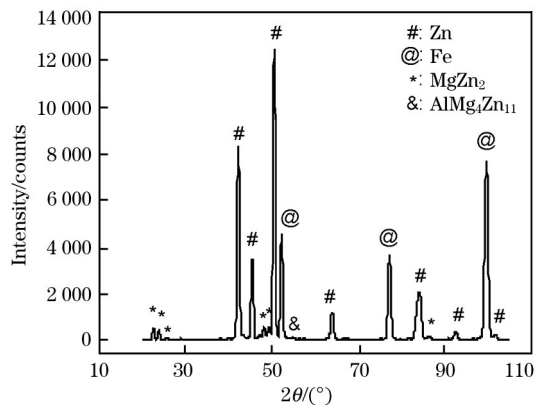


图 2 锌铝镁镀层试样以耦合模式扫描时获得的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD spectrum of Zn-Al-Mg coating samples with coupling scanning mode

表 1 镀层相及 Fe 基体相对应的 PDF 卡片编号及标准峰位

Table 1 PDF card number and standard peak angle corresponding to coating phase and Fe matrix

相 Phase	PDF 卡片编号 PDF card number	标准峰位(2 θ) Standard peak angle/(°)
Zn	01-087-0713	42.400, 45.606, 50.639, 64.021, 83.621, 84.332, 99.368, 105.488
MgZn ₂	01-077-1177	22.767, 24.109, 25.805, 43.463, 47.232, 48.200, 49.378, 53.050 55.030, 60.523, 77.787, 86.271
AlMg ₄ Zn ₁₁	00-031-0024	42.295, 44.782, 48.204, 49.850, 51.667, 54.565
Fe	00-006-0696	52.377, 77.235, 99.705

以不同掠射角度进行扫描时获得的 XRD 图谱如图 3 所示。

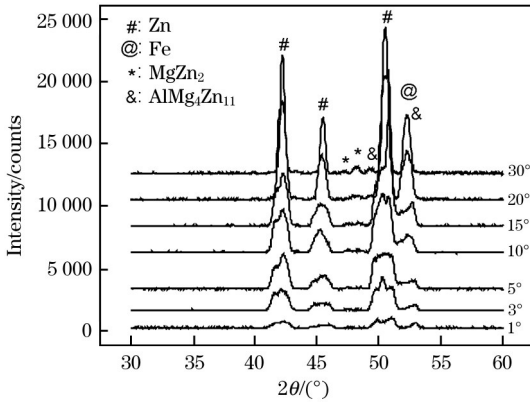


图 3 锌铝镁镀层试样以不同掠射角度扫描时获得的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectrum of Zn-Al-Mg coating samples with different glancing incidence angle scanning

由图 3 可知:当掠射角为 30°时,Fe 基体的衍射峰依旧很强,随着掠射角降低,Fe 基体的衍射峰逐渐减弱,从 15°时开始,已经看不到 Fe 基体的衍射峰,说明 Fe 基体的衍射信号已经消失,只剩镀层的衍射信号;当掠射角继续降低到 3°或者 1°时,虽然 Fe 基体的衍射信号消失了,但是部分镀层相的衍射信号也消失了,比如 47°~49°之间 $MgZn_2$ 的 2 个衍射峰;而掠射角在 5°~15°范围内,既能去除高角度时 Fe 基体的衍射信号对镀层相的影响,又能避免低角度时部分镀层相的衍射信号丢失,是用于锌铝镁镀层相 XRD 分析的合适掠射角。

从图 3 还可以看出,虽然以 5°~15°的掠射角进行扫描时,可以避免 Fe 基体衍射峰对镀层相分析的影响,但是 50°左右的衍射峰变得很宽泛,不容易确定衍射峰的峰位。因此,在确定完扫描模式后,还需要进一步对测试参数进行优化,以获得高质量的 XRD 衍射图谱。

2.1.2 扫描角度范围

XRD 进行物相鉴别时,通常选择某相强度最高的 3 个衍射峰(最强峰、次强峰和第 3 强峰,以下简称三强峰)去跟卡片库比对,若吻合,就认为存在该相;当相组成的成分非常明确,不容易混淆时,也可以选择最强峰或最强的两个衍射峰去鉴别。根据 XRD 卡片库,锌铝镁镀层常见的稳定相组成有单相(Zn、Al)、两相($MgZn_2$ 、 Mg_2Zn_{11} 、 Mg_4Zn_7 、 Mg_2Zn_3)和三相($AlMg_4Zn_{11}$ 、 $Al_5Mg_{11}Zn_4$),这些相强度最高的 3 个衍射峰(以下简称三强峰)对应的衍射角度如图 4 所示。从图 4 可看出,除了 Al 相的第 3 强衍射峰在

94.207°外,其余镀层相的三强峰均集中在 40°~52.5°之间;另外,在 51.5°~52.5°之间,存在 Al、 Mg_2Zn_{11} 和 $AlMg_4Zn_{11}$ 的衍射峰汇集。由于实测的衍射峰均有一定的宽度,这些峰汇集在一起无法单独区分开,而软件进行定量时,是选择测到的所有衍射峰强度进行归一化处理的,且 51.5°~52.5°之间 3 个镀层相的衍射峰重叠在一起,很难得知每个峰的强度,将影响相组成的定量分析,因此,避开此角度,选择 40°~51.5°的扫描范围进行锌铝镁镀层的物相分析是合适的。

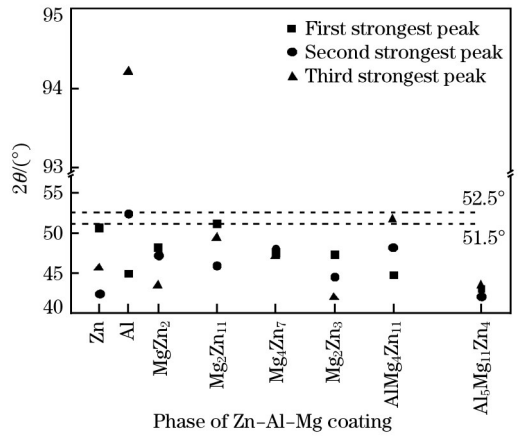


图 4 锌铝镁镀层常见稳定相的三强峰衍射角度
Fig. 4 Diffraction angles of three strongest peaks of common stable phases in Zn-Al-Mg coating

2.1.3 狭缝

本文所采用的 X 射线衍射仪厂家配置有 3 mm 和 8 mm 两种接收狭缝。不用接收狭缝以及使用这 2 种接收狭缝时所测得的 XRD 图谱如图 5 所示。由

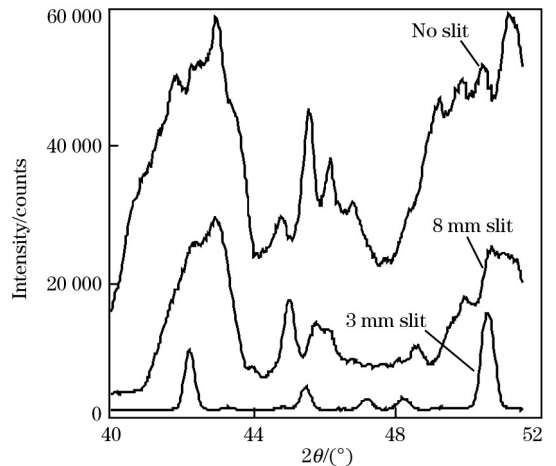


图 5 锌铝镁镀层试样以不同狭缝扫描时获得的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD spectrum of Zn-Al-Mg coating samples with different slits scanning

图 5 可以明显看出, 不用狭缝和采用 8 mm 接收狭缝时, 由于小角掠射模式 X 射线非常发散, 衍射峰变得非常宽, 无法确定衍射峰对应的物相类型, 而且 $47^{\circ} \sim 49^{\circ}$ 之间 MgZn_2 的两个衍射峰看不到; 当选择 3 mm 的接收狭缝时, 衍射峰变得比较尖锐, $47^{\circ} \sim 49^{\circ}$ 之间 MgZn_2 的两个衍射峰可以清晰看到。因此, 采用小角掠射模式时, 需要辅助窄(3 mm)的接收狭缝。

2.1.4 步长

图 6 给出了以不同步长扫描时获得的 XRD 图

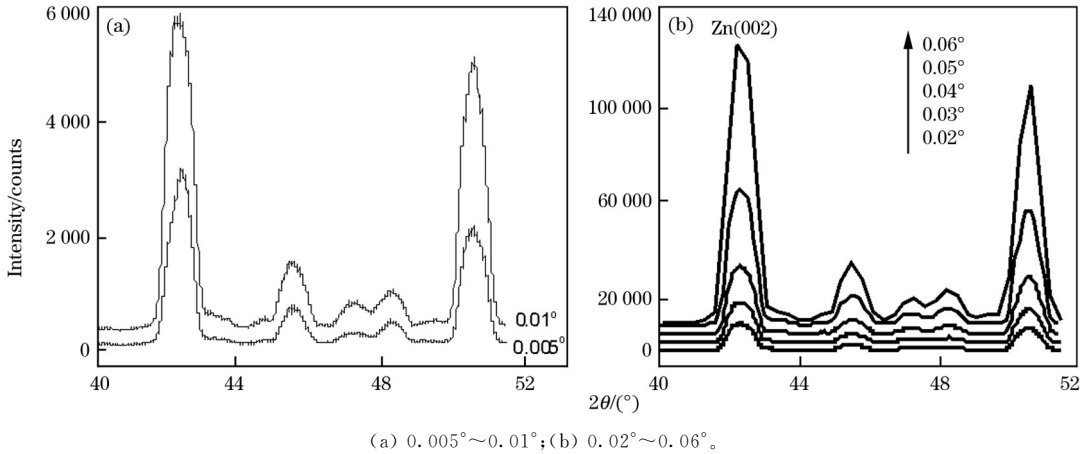


图 6 锌铝镁镀层试样以不同步长扫描时获得的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD spectrum of Zn-Al-Mg coating samples with different steps scanning

2.1.5 扫描速度

图 7 给出了以不同速度扫描时获得的 XRD 图谱。由图 7(a)可知, 当扫描速度分别为 0.5 、 1 和 $2^{\circ}/\text{min}$ 时, 所测到的 XRD 图谱非常光滑且衍射峰峰位

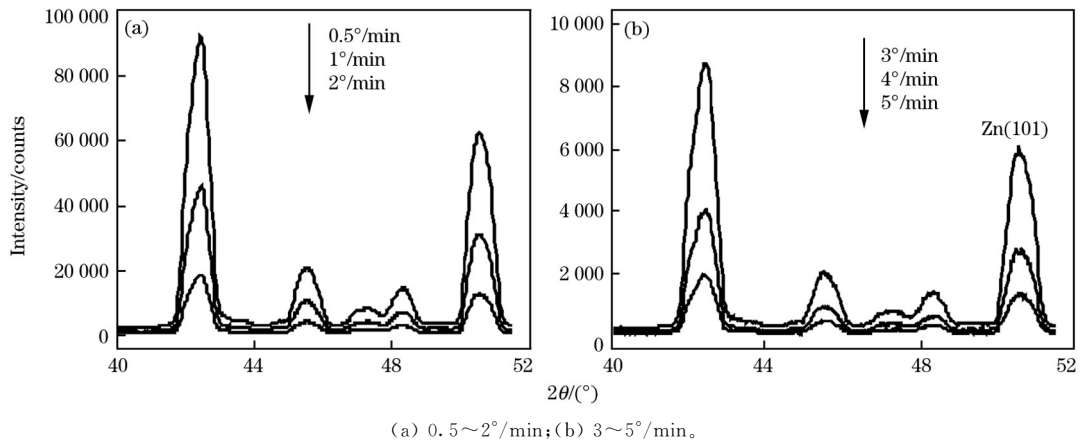


图 7 锌铝镁镀层试样以不同速度扫描时获得的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD spectrum of Zn-Al-Mg coating samples with different scanning speed scanning

度不宜超过 $2^{\circ}/\text{min}$ 。

2.2 不同镀层质量铝镁镀层相的 XRD 物相分析结果

基于最优参数, 图 8 给出了步长为 0.03° 、扫描

谱。由图 6(a)可知, 当步长分别为 0.005° 和 0.01° 时, 所测到的 XRD 图谱比较粗糙; 由图 6(b)可知, 当步长在 $0.02^{\circ} \sim 0.04^{\circ}$ 之间时, 所测的 XRD 图谱变得光滑细腻; 当步长提高到 0.05° 及以上时, 所测的 XRD 图谱变得不再平滑, 存在折线, 如步长为 0.06° 时 Zn 的(002)衍射峰封顶位置出现明显折线, 无法确定峰位。

因此, 为了获得光滑细腻的 XRD 图谱, 步长在 $0.02^{\circ} \sim 0.04^{\circ}$ 之间为宜。

明确; 扫描速度从 $3^{\circ}/\text{min}$ 开始, 所测 XRD 图谱开始变得粗糙, 如图 7(b)中所示的 Zn 的(101)衍射峰峰顶位置波动较大, 已经无法确定峰位。

因此, 为了获得光滑细腻的 XRD 图谱, 扫描速

度 $2^{\circ}/\text{min}$ 、扫描角度范围 $40^{\circ} \sim 51.5^{\circ}$ 时不同镀层质量试样测到的 XRD 图谱, 并通过软件对所测图谱进行了物相定性定量分析, 结果见图 9。由图 8、图 9 可知, 7 种不同镀层质量的锌铝镁试样的物相组成

相同,均由 Zn、MgZn₂ 和 AlMg₄Zn₁₁ 组成;镀层质量在 50 g/m² 以下时,随着镀层质量的增加,镀层相中 MgZn₂ 和 AlMg₄Zn₁₁ 的质量分数先增大后减小,但变化不大,MgZn₂ 和 AlMg₄Zn₁₁ 的质量分数分别在 2.6%~4.1% 和 1.5%~3.2% 范围内;镀层质量从 50 g/m² 增加到 70 g/m² 时,镀层相中 Zn 的质量分数降低,MgZn₂ 和 AlMg₄Zn₁₁ 的质量分数均增加,但两者的增长速度不一样,MgZn₂ 的质量分数快速增加,由 50 g/m² 时的 3.7% 增加到 70 g/m² 时的 8.0%,而 AlMg₄Zn₁₁ 的质量分数增加缓慢,仅由 50 g/m² 时的 2.0% 增加到 70 g/m² 时的 3.4%。

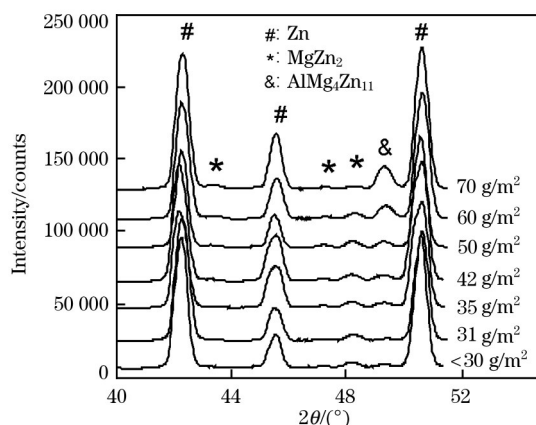


图 8 不同镀层质量锌铝镁镀层试样测到的 XRD 图谱
Fig. 8 XRD spectrum of Zn-Al-Mg coating samples with different coating mass

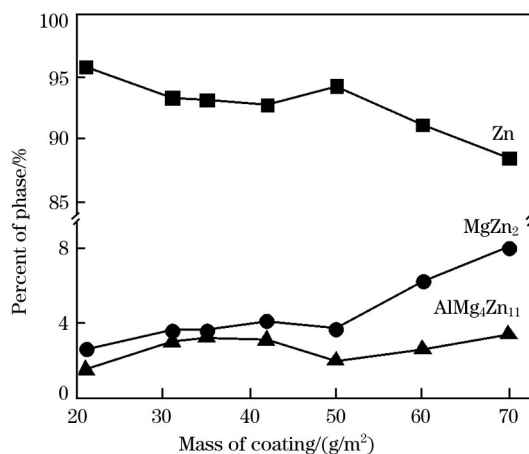


图 9 不同镀层质量锌铝镁镀层试样的物相分析结果
Fig. 9 Phase analysis results of Zn-Al-Mg coating samples with different coating mass

3 结语

本文采用 X 射线衍射仪对锌铝镁镀层测试参数进行了优化,并根据最优参数对 7 种不同镀层质量的锌铝镁镀层汽车板镀层相组成进行了定性定量

分析,找到了镀层相组成比例随着镀层质量的变化规律,这些结果将为生产现场进行锌铝镁镀层工艺调整及优化提供理论指导。然而,XRD 定量结果只是半定量的,主要适用于不同锌铝镁镀层工艺之间的横向比较。

参考文献:

- [1] Dan P, Thierry D, Lebozec N, et al. In situ infrared reflection spectroscopy studies of the initial atmospheric corrosion of Zn-Al-Mg coated steel [J]. Corros. Sci., 2013, 72 (72): 54-63.
- [2] Li F, Zhou F, Lv J S, et al. The anti-corrosion study on Zn-Al-Mg coated steel sheets [J]. Appl. Mech. Mater., 2014, 490-491: 186-191.
- [3] 李锋, 吕家舜, 杨洪刚, 等. 锌铝镁镀层钢板的研究进展 [J]. 轧钢, 2013, 30(2): 45-51.
LI Feng, LÜ Jia-shun, YANG Hong-gang, et al. Research on ZnAlMg coated steel sheet [J]. Steel Rolling, 2013, 30 (2): 45-51.
- [4] Jiang S M, Yue C F, Zhang Q F. Coating structure and corrosion resistance behavior of hot-dip Zn-Al-Mg-Si alloy coating steel sheet [J]. Adv. Mater. Res., 2013, 834-836: 601-608.
- [5] 袁训华, 林源, 张启富. 热镀锌铝镁镀层的切边保护性能和耐腐蚀机理 [J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(9): 2453-2463.
YUAN Xun-hua, LIN Yuan, ZHANG Qi-fu. Cut-edge protection performance and corrosion resistance mechanisms of galvanized Zn-Al-Mg alloy coating [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(9): 2453-2463.
- [6] 吕家舜, 李锋, 杨洪刚, 等. 热浸镀锌铝镁钢板镀层组织及腐蚀性能研究 [J]. 材料工程, 2012(10): 89-93.
LÜ Jia-shun, LI Feng, YANG Hong-gang, et al. Research on coating microstructure and corrosion behavior of galvanized Zn-Al-Mg coated steel sheet [J]. Journal of Materials Engineering, 2012(10): 89-93.
- [7] 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]. Met. Mater. Int., 2016, 22(1): 26-33.
- [8] 陆金生. X 射线衍射物相定性分析的进展 [J]. 物理测试 (Physics Examination and Testing), 1984, 2(5): 56-59, 66.
- [9] 王胜民, 史庆南, 何明奕, 等. 机械镀锌层的 X 射线衍射分析 [J]. 理化检验: 物理分册, 2008, 44(4): 165-167.
WANG Sheng-min, SHI Qing-nan, HE Ming-yi, et al. XRD analysis of mechanical zinc plating layer [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part A: Physical Testing, 2008, 44(4): 165-167.

- [10] 丛秋滋.多晶二维 X 射线衍射[M].北京:科学出版社,1997:66-120.
- [11] 姜传海,陈世朴,徐祖耀.薄膜材料 X 射线衍射物相分析与内应力测定[J].理化检验:物理分册,2002,38(11):478-481.
JIANG Chuan-hai, CHEN Shi-pu, XU Zu-yao. Phase identification and internal stress determination in thin films by X-ray diffraction [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part A: Physical Testing, 2002, 38(11):478-481.
- [12] 胡希川.X 射线衍射分析在硬质合金涂层中的应用[J].硬质合金,2008,25(4):236-241.
HU Xi-chuan. X-ray diffraction analyze to draw the application in the layer in the cemented carbide coat[J]. Cemented Carbide, 2008, 25(4):236-241.
- [13] 王胜民,史庆南,赵晓军,等.机械镀锌-镍复合镀层分析[J].材料保护(Materials Protection),2009,42(1):37-39.
- [14] 房俊卓,张霞,徐崇福.实验条件对 X 射线衍射物相定量分析结果的影响[J].岩矿测试,2008,27(1):60-62.
FANG Jun-zhuo, ZHANG Xia, XU Chong-fu. Effect of experimental conditions on X-ray diffractometric quantitative phase analysis [J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 27(1):60-62.
- [15] 何荔,王钧安,丛秋滋.铁钼粉末冶金抗磨材料次表面亚稳相的 XRD 分析[J].分析测试学报,2003,22(1):91-93.
HE Li, WANG Jun-an, CONG Qiu-zi. XRD analysis of Fe-C metastable phase in subsurface layers of Fe-Mo powder metallurgy antiwear material [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2003, 22(1):91-93.
- [16] 吴建鹏,朱振峰.XRD 中扫描速度对物相分析的影响[J].热加工工艺,2003(4):53-54.
WU Jian-peng, ZHU Zhen-feng. Influences of scanning speed on phase analyze in XRD [J]. Hot Working Technology, 2003(4):53-54.

X-ray diffraction analysis of coating phase for zinc-aluminum-magnesium coating automobile sheet

ZHANG Yu-cheng, MENG Yang, JU Xin-hua, JIANG Zhong-hang, MA Ze-jun
(Research Institute of Technology of Shougang Group Co., Ltd., Beijing 100043, China)

Abstract: In order to characterize the coating phase for zinc-aluminum-magnesium coating automobile sheet, and further guide the process adjustment and optimization in production field, the testing parameters were firstly optimized by X-ray diffractometer (XRD). Then the composition of the coating phase in zinc-aluminum-magnesium coating automobile sheet with seven different coating mass was qualitatively and quantitatively analyzed based on the obtained optimum testing parameters. The results showed that the optimum testing parameters for XRD phase analysis of zinc-aluminum-magnesium coating were as follows: small angle glancing incidence mode, narrow slit, step length of 0.02° - 0.04° ; the scanning speed was not higher than $2^{\circ}/\text{min}$, and the scanning angle was in range of 40° - 51.5° . From the analysis of the zinc-aluminum-magnesium coating samples with seven different coating mass, it was found that the phase composition was the same and composed of Zn, MgZn_2 and $\text{AlMg}_4\text{Zn}_{11}$. When the coating mass was less than $50\text{ g}/\text{m}^2$, the mass fraction of both MgZn_2 and $\text{AlMg}_4\text{Zn}_{11}$ in coating phase increased firstly and then decreased with the increasing coating mass, but the difference was not significant. When the coating mass increased from $50\text{ g}/\text{m}^2$ to $70\text{ g}/\text{m}^2$, the mass fraction of Zn in coating phase decreased, while the mass fraction of both MgZn_2 and $\text{AlMg}_4\text{Zn}_{11}$ increased; meanwhile, the increasing rate of MgZn_2 was higher than that of $\text{AlMg}_4\text{Zn}_{11}$. Traditional XRD could be only used for the preliminary semiquantitative analysis. The optimization of instrumental parameters in experiments could enhance the semiquantitative precision of XRD, thus it could replace the conventional chemical method for quantitative analysis. The in-time understanding of composition in coating phase could provide the theoretical guidance for the optimization of coating process in production field.

Key words: zinc-aluminum-magnesium coating; automobile sheet; X-ray diffraction (XRD)