

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.03.007

拉伸应变对锌铝镁镀层裂纹及耐蚀性的影响

宋志岗¹, 王淑华^{1*}, 梅淑文¹, 张鹏^{2,3}, 王玉慧¹, 王海龙¹, 郝雷¹(1. 唐山钢铁集团有限责任公司, 河北 唐山 063000; 2. 河钢材料技术研究院, 河北 石家庄 050023;
3. 中国钢研科技集团有限公司 先进金属材料涂镀国家工程实验室, 北京 100081)

摘要: 锌铝镁镀层钢板作为重要的耐蚀材料, 在使用过程中需要进行各种加工变形, 研究变形量对镀层形貌及耐蚀性能的影响至关重要。本文以镀层重量为 275 g/m² 的 Zn-1.6%Al-1.4%Mg 镀层钢板为研究对象, 进行 10%、20% 的拉伸应变, 扫描电镜(SEM)和金相(OM)观察镀层形貌显示裂纹宽度和密度随着拉伸应变量的增长而升高, 10% 应变试样裂纹宽度为 9.5 μm, 而 20% 应变时裂纹宽度达到 15.4 μm, 两者均有部分裂纹贯穿镀层达到基板, 含有 MgZn₂ 相更多的二元共晶相成为裂纹的起源。电化学试验和中性盐雾试验表明, 随应变增大, 镀层腐蚀电流增大, 腐蚀失重加大, 盐雾试验出红锈时间缩短。裂纹加速了腐蚀初期电化学反应进程。

关键词: 拉伸变形; 锌铝镁镀层; 裂纹; 耐蚀性能

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A

The effect of tensile deformation on crack and corrosion resistance of Zn-Al-Mg coating

Song Zhigang¹, Wang Shuhua^{1*}, Mei Shuwen¹, Zhang Peng^{2,3}, Wang Yuhui¹,
Wang Hailong¹, Hao Lei¹

(1. Tangshan Iron & Steel Group Co., Ltd., Tangshan 063000, China; 2. HBIS Materials Technology Research Institute, Shijiazhuang 050023, China; 3. National Engineering Laboratory of Advanced Coating Technology for Materials, China Iron & Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China)

Abstract: The Zn-Al-Mg coating steels are important materials for the corrosion protection of steel sheets. However, the Zn-Al-Mg coatings should undergo various deformations in use, so it is very important to study the effect of deformation on the crack and corrosion resistance of coatings. In this work, the effect of 10% and 20% tensile deformation on the Zn-1.6%Al-1.4%Mg alloy coatings with coating weight of 275 g/m² was studied. Scanning electron microscopy (SEM) and optical microscope (OM) were utilized to observe the crack of the coatings. The crack width of 10% strain specimen was 9.5 μm and that of 20% strain specimen reached 15.4 μm, and both of them have some cracks through the coating to the substrate. Binary eutectic phases containing more MgZn₂ became the origin of the crack. The electrochemical test and neutral salt spray test show that with the increase of strain, the corrosion current and corrosion weight loss of the coating increased, but the red rust time was

收稿日期: 2025-05-05

修回日期: 2023-05-23

作者简介: 宋志岗(1983—), 男, 学士, 高级工程师, 主要从事板带产品开发及应用技术研究工作, email: 13582947120@139.com

*通信作者: 王淑华(1979—), 女, 硕士, 高级工程师, email: wsh_sincere@163.com

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(E2021318006)

shortened. The crack accelerates the electrochemical reaction during the initial corrosion.

Keywords: tensile deformation; Zn-Al-Mg coating; crack; corrosion resistance

20世纪60年代初,美国内陆钢铁公司(IN-LAND)的李禾先生在实验室开发了锌铝镁三元合金镀层,并申请了美国专利。但直到1985年,日本新日铁住金公司发明了Zn-4.5%Al-0.1%Mg镀层钢板,商品名称SuperZinc,锌铝镁合金镀层产品才首次商业化,其后被耐蚀性更优异的Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si(Super Dyma)镀层钢板代替。同期,日新制钢推出了成分为Zn-6%Al-3%Mg的ZAM镀层钢板,耐蚀性为普通镀锌钢板的十几倍^[1-5]。锌铝镁合金镀层钢板由于具有良好的综合性能(耐蚀性、成形性、焊接性和涂装性),2006年之后,阿赛勒集团、蒂森克虏伯、奥钢联、韩国浦项钢铁集团等公司陆续推出自己的锌铝镁专利产品。2015年之后,国内锌铝镁合金镀层商业化生产蓬勃发展,上海宝钢集团有限公司、首钢集团有限公司、鞍钢股份有限公司等陆续推出了低铝、中铝和高铝镀锌铝镁产品,应用领域涵盖建筑、家电、汽车等领域^[6-10]。

锌铝镁镀层钢板根据镀层Al含量高低分成3类:“低铝”(ω_{Al}<3%)、“中铝”(3%≤ω_{Al}≤13%)和“高铝”(14%≤ω_{Al}≤57%)^[6],其中低铝锌铝镁镀层由初生锌相、Zn/MgZn₂二元共晶相和Zn/MgZn₂/Al三元共晶相组成,耐蚀性与表面质量兼具,多面向汽车和家电行业^[7-11]。在家电或汽车零部件制造过程中不可避免地存在加工变形,同时锌铝镁镀层的硬度较高,镀层裂纹风险大^[12-14]。本文通过对锌铝镁镀层钢板施加一定的拉伸变形,研究变形量对锌铝镁镀层裂纹及耐蚀性能的影响,为锌铝镁镀层钢板加工应用提供依据。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

试验材料为0.8 mm的DX53D+ZM,镀层成分Zn-1.6%Al-1.4%Mg,镀层厚度275 g/m²,用ZwickZ600E拉力试验机分别制备10%、20%拉伸应变试样,取均匀应变部分进行镀层形貌分析及耐蚀试验。

1.2 试验方法

采用ZEISS-SIGMA-HD场发射扫描电镜

(SEM)和Axio Imager A2m金相显微镜对镀层表面和截面裂纹及腐蚀形貌进行分析。

采用Gamry Reference 600电化学测试系统研究不同拉伸变形试样在3.5% NaCl溶液中的电化学行为。参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,测试温度25±1℃,扫描电位范围为±0.20 V,扫描速率为0.5 mV/s。

中性盐雾在Q-FOG盐雾腐蚀试验箱内按照GB/T10125—1997《人造气氛腐蚀试验-盐雾试验》进行,试验条件为:试样面积为80 cm²,5% NaCl溶液,pH值为6.5~7.2,温度35±2℃,沉降量为1.0~2.0 mL/h,记录出红锈时间。

中性盐雾失重分析:试样称重后4边和背部密封放入盐雾箱,1008 h试验后按照GB/T16545—2015《金属和合金的腐蚀腐蚀试样上腐蚀产物的清除》中的乙酸氨法去除表面腐蚀产物,酒精浸洗,然后干燥称重,计算其腐蚀失重R:

$$\text{腐蚀失重计算公式: } R = \frac{W_1 - W_2}{S} \times 10^4$$

式中:R为腐蚀失重(g/m²);W₁为试验前质量(g);W₂为试验后质量(g);S为试样面积(cm²)。

2 试验结果

2.1 拉伸变形对镀层形貌的影响

锌铝镁镀层10%、20%拉伸应变试样表面裂纹情况见图1,截面金相图见图2。两个试样表面都存在明显的和拉伸方向垂直的横裂纹,裂纹长度20~130 μm。10%应变试样裂纹密度为24个/mm²,最大宽度9.5 μm,20%应变试样裂纹密度30个/mm²,最大宽度达到15.4 μm,裂纹宽度和密度随着拉伸应变量的增长而升高。从截面看,10%和20%应变均有部分裂纹贯穿镀层直达基板。

从图1照片可以看出,微小的裂纹集中在二元共晶区域,部分大裂纹从共晶相扩展并穿过富锌相。这是因为Zn/MgZn₂二元共晶和Zn/Al/MgZn₂三元共晶组中含有的MgZn₂相硬而脆,MgZn₂在二元共晶片层中的含量最高,造成镀层中3种相的硬度和变形能力不同,二元共晶相强度最高,变形能力最差,富锌相强度最低,变形能力最好。Masoud

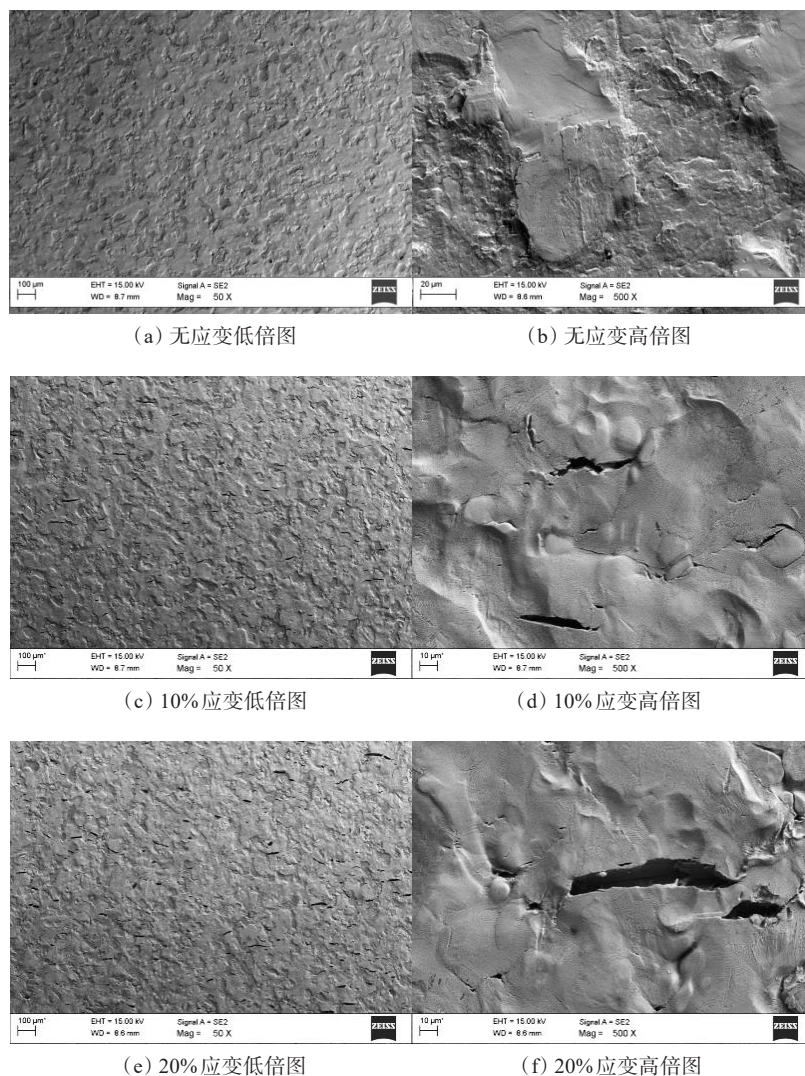


图 1 不同拉伸应变锌铝镁镀层表面裂纹形貌

Fig.1 The surface crack morphology of Zn-Al-Mg coatings with different tensile deformation

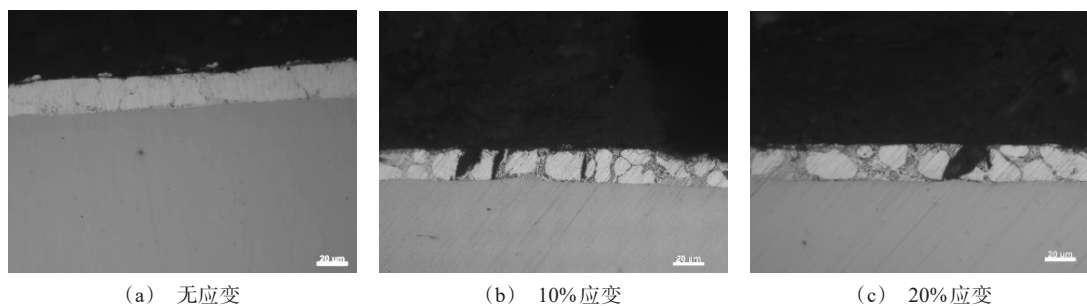


图 2 不同拉伸应变锌铝镁镀层截面裂纹形貌

Fig.2 The section crack morphology of Zn-Al-Mg coatings with different tensile deformation

Ahmadi测定的锌铝镁中富锌相、二元共晶相、三元共晶相的加工硬化指数 n 值分别为0.34、0.08和0.24^[15],因此在变形过程中二元共晶相成为裂纹的起源,随着拉伸应变增大,裂纹逐渐扩展到晶界,当拉伸应力超过三元共晶和富锌相的抗变形能力时,形成穿晶裂纹。

2.2 拉伸变形对镀层耐蚀性的影响

2.2.1 电化学试验

无应变、10%和20%拉伸应变锌铝镁镀层的极化曲线见图3,对极化曲线进行Tafel拟合结果见表1。随着拉伸变形的提高,镀层的电位正向移动,腐蚀电流明显增加,这可能是由于镀层裂纹暴露出少量的铁,增加了电极电位。同时大量的裂纹增大了反应的表面积,部分裂纹露出的钢基和镀层之间存在电位差,形成微电池,加速了电化学反应进程。

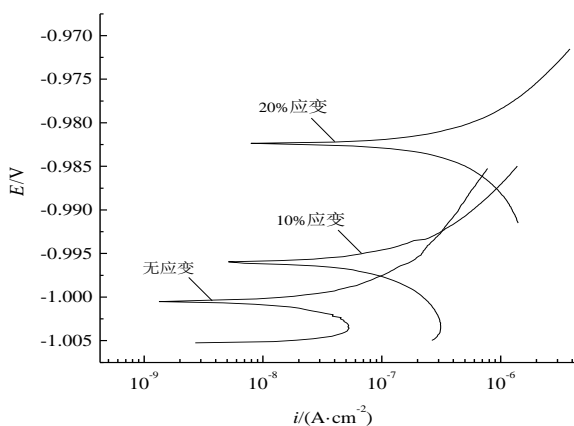


图3 不同拉伸应变锌铝镁镀层极化曲线

Fig.3 Polarization curves of Zn-Al-Mg coatings with different tensile deformation

表1 不同拉伸应变锌铝镁镀层极化曲线拟合数据

Tab.1 Polarization curve fitting data of Zn-Al-Mg coatings with different tensile deformation

应变/%	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
0	-1.006	2.99×10^{-8}
10	-0.996	4.62×10^{-7}
20	-0.982	1.17×10^{-6}

2.2.2 中性盐雾试验

从图4不同拉伸应变锌铝镁镀层腐蚀失重随时间变化曲线看,拉伸应变大的镀层表现出高的腐蚀速率和腐蚀失重,并且所有镀层在腐蚀初期腐蚀速率较大,随腐蚀时间延长,腐蚀速率均变缓,1008 h后3种镀层腐蚀速率趋于一致。相应地出红锈时间

随着应变量的增加而减小,图5为2800 h盐雾试验表面照片,20%应变镀层红锈面积已经接近50%,10%应变镀层红锈面积约5%,无应变镀层表面还没有红锈出现,无应变、10%应变、20%应变镀层盐雾出现红锈时间分别为3024 h、2640 h、2352 h(如图6所示),几乎呈线性关系。

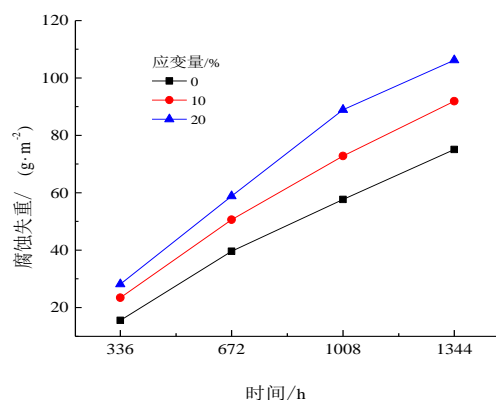


图4 不同拉伸应变锌铝镁镀层腐蚀失重曲线

Fig.4 Weight loss curves of Zn-Al-Mg coatings with different tensile deformation

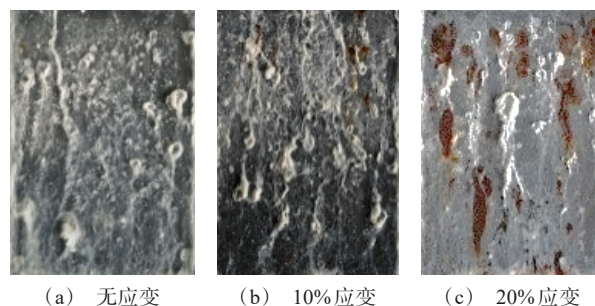


图5 锌铝镁镀层2800 h中性盐雾腐蚀后形貌

Fig.5 Morphology of Zn-Al-Mg coatings after 2800 h neutral salt spray corrosion

为探究拉伸应变对锌铝镁镀层腐蚀进程的影响,对1344 h中性盐雾腐蚀后的镀层进行微观电镜分析,结果见图7。无应变和20%应变镀层表面形貌近似,如图7(a)所示,镀层表面已经完全被腐蚀产物覆盖,腐蚀产物呈块状或颗粒状,比较致密,从截面电镜图可以看出,腐蚀产物覆盖层约10 μm 。对于锌铝镁镀层的腐蚀机理,普遍理论认为镀层中 MgZn_2 相电位最低,其次是 Zn/MgZn_2 二元共晶组织,反应初期作为阳极发生氧化反应 $\text{MgZn}_2 \rightarrow 2\text{Zn}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 6\text{e}^-$ 和 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$;活性较低的Al等作为阴极,发生还原反应 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$,随着反

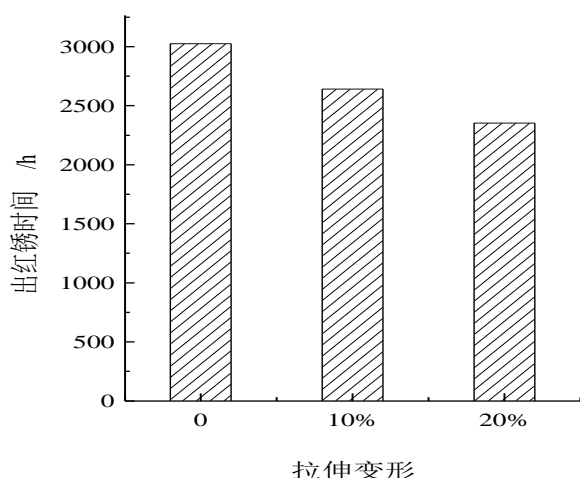


图6 中性盐雾出红锈时间

Fig.6 Appearing time of red rust in neutral salt spray

应的进行, Zn^{2+} 、 OH^- 与电解质中的 $\text{CO}_3^{2-}/\text{Cl}^-$ 在发生腐蚀的区域结合,生成致密稳定的碱式氯化锌

$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ^[16-20]。图7(b)为典型的无应变锌铝镁镀层腐蚀形貌,盐雾腐蚀1344 h后表层初生锌相周围的 Zn/MgZn_2 二元共晶组织优先发生了腐蚀,腐蚀未达到钢基。而图7(c)中20%应变镀层中直达钢基的拉伸应变裂纹处于活性较强的 Zn/MgZn_2 二元共晶区,作为腐蚀阳极,而钢基作为阴极,导致电位差更大;同时,腐蚀介质直接渗透到钢基,加速了腐蚀进程,因此沿着裂纹周边的共晶组织均发生了溶解,腐蚀面积明显加大且直达钢基。结合图4的腐蚀失重曲线,发现在腐蚀初期,由于拉伸应变大的镀层裂纹密度和宽度更大,腐蚀点多面积大,腐蚀失重和腐蚀速率20%应变>10%应变>无应变;而在腐蚀后期随着腐蚀产物沉积逐渐覆盖腐蚀面和镀层,起到隔绝保护作用,3种镀层的腐蚀速率均变缓并趋于一致。最终的结果表现为应变越大的锌铝镁镀层腐蚀电流越大,盐雾腐蚀出红锈时间最短。

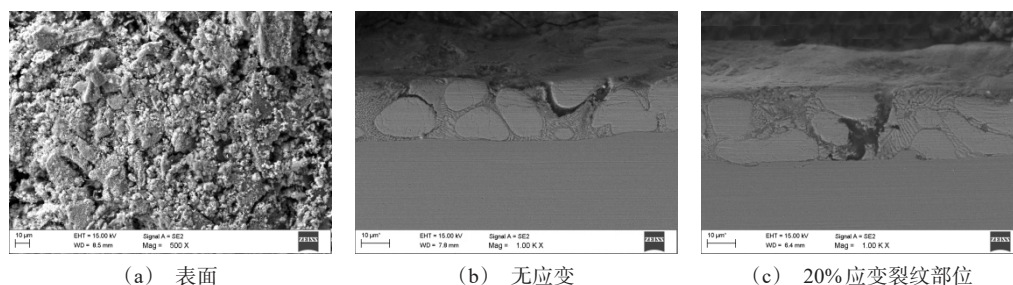


图7 锌铝镁镀层1344 h中性盐雾腐蚀后微观形貌

Fig.7 Microstructure of Zn-Al-Mg coating after 1344 h neutral salt spray corrosion

3 结论

(1)10%和20%拉伸应变锌铝镁镀层的裂纹宽度和密度随着拉伸应变量的增长而升高,10%应变试样裂纹宽度最大9.5 μm ,20%应变时裂纹宽度最大15.4 μm ,两者均有部分裂纹贯穿镀层达到基板,含有 MgZn_2 相更多的二元共晶相成为裂纹的起源,微小裂纹集中在二元共晶区域,大裂纹从共晶相扩展并穿过富锌相。

(2)随应变增大,镀层腐蚀电流增大,腐蚀速率增加,盐雾试验出红锈时间缩短。

(3)腐蚀初期,20%拉伸应变的镀层裂纹密度和宽度更大,腐蚀失重和腐蚀速率20%应变>10%应变>无应变,腐蚀后期随着腐蚀产物沉积逐渐覆盖

腐蚀面和镀层,起到隔绝保护作用,3种镀层的腐蚀速率均变缓并趋于一致。

参考文献

- [1] Hideloshi S, Kazumi N. Developments and properties of Zn-Mg galvanized steel sheet 'DYMAZINC' having excellent corrosion resistance[J]. Nippon Steel Technical Report, 1999, 79: 63-67.
- [2] Takao T, Atsushi K, Atsushi A. Influence of Mg content in coating layer and coating structure on corrosion resistance of Hop-dip Zn-Al-Mg alloy coated steel sheet[C]// Galvatech '1th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, Brussels, 2001: 145-152.
- [3] Yamada W, Honda K, Tanaka K, et al. Solidification structure of coating layer in hot-dip Zn-11%Al-3%Mg-

- 0.2%Si-coated steel sheet and phase diagram of the system[J]. Nippon Steel Technical Report, 2012(102): 37-43.
- [4] 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.
- [5] 谢英秀, 金鑫焱, 王利. 热浸镀锌铝镁镀层开发及应用进展[J]. 钢铁研究学报, 2017, 29(3): 167-169.
- [6] 弓俊杰, 李文田, 周妍. 热镀锌铝镁镀层板发展及河钢唐钢应用现状[J]. 河北冶金, 2020(12): 1-8.
- [7] 么玉林, 宋志岗, 梅淑文, 等. Zn-2.0%Al-1.5%Mg 合金镀层组织结构及性能研究[J]. 轧钢, 2019, 36(3): 33-36.
- [8] 辜海芳. 国内外锌铝镁镀层开发现状[J]. 冶金管理, 2017(9): 54-58.
- [9] 蔡宁, 黎敏, 赵晓非, 等. Zn-Al-Mg 镀层的微观组织及相组成分析[J]. 中国冶金, 2020, 30(8): 35-41.
- [10] 金鑫焱, 任玉苓, 钱洪卫, 等. 宝钢锌铝镁合金镀层钢板开发进展[C]. 第十三届中国热镀锌大会论文集. 2020, 10: 40-50.
- [11] Gerald L, Martin F. Corrosion mechanisms and cosmetic corrosion aspects of zinc-aluminium-magnesium and zinc-chromium alloy coated steel strip[C]//Proceedings of the 8th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel, Genova, Italy, 2011: 170-176.
- [12] Komatsu A, Izutani H. Corrosion resistance and protection mechanism of hot-dip Zn-Al-Mg alloy coated steel sheet under accelerated corrosion environment[J]. Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, 2000, 86(8): 36-43.
- [13] Koll T, Beier F, Boeddeker T. Application properties of ZM coatings for car production[C]//Proceedings of the 9th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel, Beijing, China, 2013: 625-631.
- [14] Gerhard A, Rolf B, Martin B, et al. Zinc-magnesium-aluminium for automotive industry[C]//Proceedings of the 9th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel, Beijing, China, 2013: 632-636.
- [15] Ahmadi M, Salgin B, Kooi B J. Genesis and mechanism of microstructural scale deformation and crack in ZnAlMg coatings[J]. Materials and Design, 2020, 186: 108364.
- [16] 杜昕, 张满仓, 段生朝, 等. 高耐蚀锌铝镁镀层研究现状[J]. 工程科学学报, 2019, 41(7): 847-856.
- [17] 郝玉林, 生海, 赵一. 锌铝镁镀层于 3.5%NaCl 溶液中腐蚀行为的研究[J]. 涂料工业, 2018, 4(12): 7-15.
- [18] 蒋光锐, 刘广会. Zn-Al-Mg 合金的凝固组织及其耐腐蚀性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2018, 38(2): 191-196.
- [19] 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.
- [20] Wint N, Cooze N, Searle J R, et al. The effect of microstructural refinement on the localized corrosion of model Zn-Al-Mg alloy coatings on steel[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(11): C3147-3158.