

锌铝池中 Si 含量对渣相形成的影响

涂浩^{1 2)}, 潘修河^{1 2)}, 吴长军^{1 2)}, 苏旭平^{1 2)}, 刘亚^{1 2)}, 王建华^{1 2)}✉

1) 常州大学材料表面科学与技术重点实验室,常州 213164 2) 常州大学光伏科学与工程协同创新中心,常州 213164
✉ 通信作者, E-mail: wangjh@cczu.edu.cn

摘要 采用 Thermo-Calc 软件分别计算硅在不同温度 Zn-50%Al-xFe-ySi (原子数分数) 熔池液相中的溶解度及不同温度 Zn-30%Al-2%Fe-xSi (质量分数) 熔池中开始形成 τ_5 渣相和 FeAl₃ 渣相消失时该熔池中硅含量,采用平衡合金法测定 Zn-50%Al-xFe-ySi 合金液相中硅的溶解度和不同硅含量的 Zn-30%Al-2%Fe-xSi 合金的相平衡关系. 当温度分别为 540、560、580、600 和 620 °C 时,硅在 Zn-50%Al-xFe-ySi 体系液相中的溶解度(原子数分数)计算值分别为 0.82%、0.95%、1.11%、1.28% 和 1.47%,实验结果与计算结果吻合很好. 当熔池温度分别为 580、600 和 620 °C 时,在 Zn-30%Al-2%Fe-xSi 合金中刚开始出现 τ_5 相时对应硅质量分数的计算值分别为 0.6%、0.72% 和 0.84%,发生 FeAl₃ 相消失对应的锌池中硅质量分数的计算值分别为 1.12%、1.22% 和 1.34%,实验结果与计算预测结果基本一致.

关键词 热浸镀锌; 硅含量; 热力学计算; 渣
分类号 TG174.4

Effect of Si content in the zinc-aluminium bath on the formation of slag phase

TU Hao^{1 2)}, PAN Xiu-he^{1 2)}, WU Chang-jun^{1 2)}, SU Xu-ping^{1 2)}, LIU Ya^{1 2)}, WANG Jian-hua^{1 2)}✉

1) Key Laboratory of Material Surface Science and technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China
2) Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China
✉ Corresponding author, E-mail: wangjh@cczu.edu.cn

ABSTRACT The solubility of silicon in a Zn-50%Al-xFe-ySi (in atomic fraction) molten bath and the content of silicon in a Zn-30%Al-2%Fe-xSi (in mass fraction) molten bath corresponding to the appearing of τ_5 slag phase and the disappearing of FeAl₃ phase were calculated at different temperatures using the Thermo-Calc software. At the same time, the solubility of silicon in liquid phase in the Zn-50%Al-xFe-ySi alloy and the phase equilibrium relationship of the Zn-30%Al-2%Fe-xSi alloy were experimentally determined by using the equilibrium alloy method. The results show that the calculated solubility of silicon in liquid phase in the Zn-50%Al-xFe-ySi system at 540, 560, 580, 600 and 620 °C are 0.82%, 0.95%, 1.11%, 1.28% and 1.47%, respectively, which agree well with the experimental data. When the temperature of the molten bath is 580, 600, and 620 °C, the calculated content of silicon in the Zn-30%Al-2%Fe-xSi alloy corresponding to the appearing of τ_5 phase in the molten bath is 0.6%, 0.72% and 0.84%, and the values corresponding to the disappearing of FeAl₃ phase are 1.12%, 1.22% and 1.34%, respectively, which agree basically with the experimental results.

KEY WORDS hot dip galvanizing; silicon content; thermodynamic calculations; slag

Galvalume 合金(Zn-55%Al-1.5%Si)是一种热浸镀锌合金,由于 Galvalume 镀层具有优良的耐腐蚀性能,因此在交通、建筑、电力等行业得到广泛应用^[1-2].

目前,热浸镀 Galvalume 合金镀层从工艺流程到产品性能都有待进一步改善,如镀锌过程中经常出现镀层过厚、熔池中锌渣量过多的问题,既浪费锌资源,又严

收稿日期: 2015-07-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51271041; 51271040); 江苏高校优势学科建设工程资助项目

重影响到生产效率的提高和产品质量的稳定^[3], 已成为热浸镀产业升级和进一步发展的瓶颈问题。

研究者^[4-5]发现热浸镀锌熔池中加入少量的硅可以抑制 Fe 和 Al 之间的剧烈反应, 使 Fe-Al 抑制层更加稳定, 改变镀层的组织结构, 从而提高合金镀层的延展性^[6]。实际上, 热浸镀锌熔池中硅由两部分组成: 一部分是合金化合物中硅; 另一部分是溶解在液相中硅, 称之为有效硅。Tang 和 Liu^[7]通过热力学计算发现, α -AlFeSi 的吉布斯自由能曲线恰好和 FeAl₃ 与液相自由能连线相切, 由此说明镀锌合金液中可形成与液相平衡共存的 α -AlFeSi 相。 α -AlFeSi 属于体心立方晶体结构, 比单斜晶结构的 FeAl₃ 具有更好的镀层黏附性, 溶解扩散速度更低^[8-9], 该相的存在对镀层的厚度控制及成形性具有很大影响。Chen 和 Wills^[10]、Selverian 等^[5]也注意到镀锌液中硅含量的重要性, 认为要提高镀层与钢基之间的黏附性和防止镀层中合金化合物的过度生长, 必须对液相中硅进行有效控制。

在热浸镀锌时, 钢板中铁原子将部分溶入镀锌池中, 浸镀温度越高, 铁在锌液中的溶解度越高, 铁的溶解速度越快^[2]。当镀锌液中铁处于过饱和状态时就会形成锌渣, 因此减少镀锌池中溶入的铁含量, 就能有效减少底渣的生成。Tang 和 Liu^[7]认为, 加入适量的硅到熔池中, 将形成液相与 τ_5 (Al_{7.4}FeSi) 相的平衡, 与钢基相邻的界面层由含硅的 Fe₂Al₃ 相和 τ_5 相组成。彭浩平^[11]的研究发现, 钢板刚刚进入到镀锌熔池中时, 熔池很快就达到液相和 τ_5 相两相平衡的状态, 一层稳定且致密的 τ_5 相层就会在钢基表面形成, 抑制钢基与熔池中的铝之间的剧烈反应, 液相通道就会在镀层中消失, 使钢基免受锌铝液的进一步侵蚀, 并因此减少熔池中锌渣的生成。目前, 尚未见到有关镀锌池中硅含量对锌渣形成影响的研究报道。

本文对 Zn-Al-Fe-Si 四元系液相中硅的溶解度和相区边界线硅含量进行热力学计算, 分析锌渣形成的机理; 同时, 通过该体系液相中硅溶解度和体系相平衡关系的实验测定, 分析锌池中锌渣的形成, 为锌池的有效管理和锌铝镀层质量的有效控制提供理论指导。

1 实验

为了保证本研究中实验数据的准确性, 减少杂质元素对实验结果的影响, 本研究所用材料为北京中金研新材料科技有限公司提供的纯度为 99.99% 的高纯度材料, 所用材料都是经过 SGS 和 RoHS 认证测试。所用块状材料在使用前均需要对其表面进行打磨, 去除其表面氧化膜; 为了防止粉末状材料被氧化, 粉末状材料在手套箱中进行启封和称量。

本研究中采用平衡合金法配制两批合金样品, 由于合金体系相图的测定习惯上是采用原子百分比, 所

以第 1 批合金样品中铝的原子数分数固定为 50%, 铁和硅的原子数分数在富锌角附近变化, 余量为锌。在热浸镀锌工业生产中, 锌池的合金成分通常是以质量百分比进行设计和控制的。对于 Zn-Al 合金来说, 原子数分数 50% Al 相当于质量分数 30% Al, 因此第 2 批合金样品中铝的质量分数被固定为 30%, 铁的质量分数被固定为 2%, 硅的质量分数在 0.6% ~ 3.0% 之间变化, 余量为锌。先将配好的原材料装入刚玉坩埚中盖严装入石英管中, 用氩气对石英管反复清洗三次, 然后对石英管进行真空密封处理。采用 KBF1400 型箱式电阻炉熔炼 Zn-Al-Fe-Si 合金样品, 为减小锌在高温熔炼时的损失, 本实验在熔炼合金时采取分段加热和保温。先将炉温升至 450 °C 保温 2 h, 此时合金样品中的锌被熔化; 之后将炉温升至 800 °C 保温 4 h, 使合金样品中的铝被熔化, 使合金液与铁粉和硅粉发生反应; 最后将炉温升至 1000 ~ 1100 °C 保温 10 ~ 20 h。在 1100 °C 保温时间的长短根据合金样品的具体成分而定, 当铁和硅含量较低时一般保温 10 h 即可, 但是铁和硅含量较高的合金样品一般需要保温 20 h。将熔炼好的合金样品快速淬入水中, 然后采用石英管对干燥后的样品进行重新抽真空封装。采用 Sk2-4-10 型管式电阻炉对封装的合金样品进行均匀化退火, 第 1 批样品的退火温度分别为 540、560、580、600 和 620 °C, 第 2 批样品退火温度分别为 580、600 和 620 °C, 退火时间为 10 d, 最终得到研究所需要的达到平衡状态的合金样品。对合金试样进行镶样、预磨、抛光、腐蚀等处理, 然后采用 JSM-6510 型扫描电子显微镜、OXFORD IN-CA 型能谱仪以及 D-5000 型 X 射线衍射仪对合金试样的相组成和相成分进行分析, 得到各个合金试样的相平衡关系以及各个相的化学成分。

2 结果与讨论

2.1 液相中硅溶解度的热力学计算及渣相形成机理分析

影响锌池中锌渣形成的因素很多, 熔池中的硅元素是主要影响因素之一。当热浸镀锌铝池中硅含量较低时, 硅元素将全部溶解在液相中; 当硅含量超过某一个临界值时, 多余的硅将存在于含硅的渣中(如 τ_5 相)。锌铝池中硅和铁含量决定形成渣的种类, 因此要弄清硅和铁含量对渣形成的影响, 必须清楚锌铝合金熔池中相平衡以及硅和铁在液相中的溶解度。在 Zn-Al-Fe-Si 四元体系中, 液相中硅和铁的溶解度的准确测定是一项费时费力的工作。随着计算机和热力学计算软件在材料科学中的广泛应用, 使科学研究和工业技术领域减少了许多实验测试工作。本研究采用 Thermo-Calc^[12] 热力学软件, 结合 Zn-Al-Fe-Si 四元体

系相平衡关系,利用文献[13-17]对 BCC-Fe 相与含铝液相相等的热力学描述以及对 Zn-Fe-Al、Al-Fe-Si 等体系的优化评估结果,计算得到如图 1 所示的 Zn-50%Al-Fe-Si (原子数分数)体系富锌角在 540、560、580、600 和 620 °C 等温截面的相关关系。

图 1 为 Zn-50%Al-xFe-ySi (原子数分数)体系富锌角在 540、560、580、600 和 620 °C 的等温截面相关关系, P 为压力 N 为总的物质的量 X 表示某一物质的原子数分数。从图 1 中 $\text{FeAl}_3 + \tau_5 + \text{Liq.}$ 三相区与液相线的交点可以得到硅和铁在液相中的溶解度(原子数分数)。由图 1 可见,随着热浸镀温度从 540 °C 增加到 620 °C,硅和铁在液相中的溶解度逐渐增加。当锌铝池中的铁含量低于液相中铁的溶解度时,锌铝池中不会出现任何渣相。由图 1 可以看出,渣相 FeAl_3 和 τ_5 分别存在于以下三个相区中: $\text{Liq.} + \text{FeAl}_3$ 、 $\text{Liq.} + \text{FeAl}_3 + \tau_5$ 和 $\text{Liq.} + \tau_5$ 。当锌铝池中铁含量高于液相中铁的溶解度时,依据锌铝池中硅含量的不同将会分别出现 FeAl_3 、 $\text{FeAl}_3 + \tau_5$ 或 τ_5 渣相。当温度分别为 540、560、580、600 和 620 °C 时,硅在液相中的溶解度分别为 0.82%、0.95%、1.11%、1.28% 和 1.47%。当锌铝池中铁含量固定在超过其在液相中溶解度的某一个数值时,随着锌铝池中硅含量的增加,依次出现 $\text{Liq.} + \text{FeAl}_3$ 、 $\text{Liq.} + \text{FeAl}_3 + \tau_5$ 和 $\text{Liq.} + \tau_5$ 相区。因此,随着硅含量的增加,将依次出现从锌铝池中仅存在一个 FeAl_3 渣相、存在 FeAl_3 和 τ_5 两个渣相及最终 FeAl_3 相消失而仅存在 τ_5 一个渣相的演变过程。

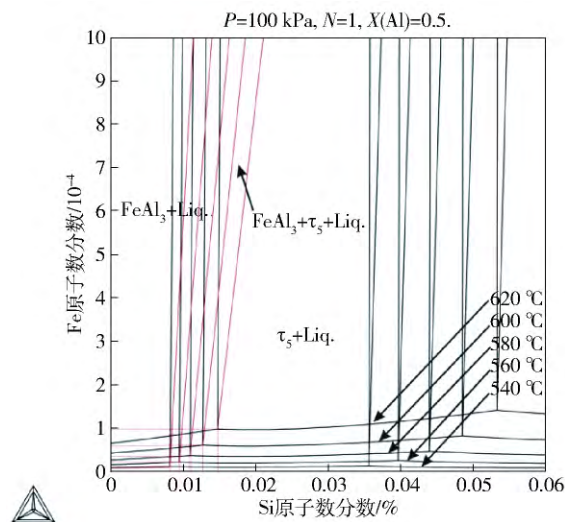


图 1 Zn-50%Al-xFe-ySi 四元系富锌角等温截面相关关系

Fig.1 Isothermal section of the Zn-rich corner in the Zn-50%Al-xFe-ySi quaternary system

2.2 相区边界线硅含量的计算与渣相形成的理论分析

如 2.1 节所述,采用 Thermo-Calc 软件计算得到

如图 2 所示的 Zn-30%Al-2.0%Fe-Si (质量分数)垂直截面相关关系。从图 2 可以看出,当将 Zn-Al-Fe-Si 合金中铝和铁的质量分数分别固定为 30% 和 2.0% 时,与液相相关的相区分别为 $\text{Liq.} + \text{FeAl}_3$ 、 $\text{Liq.} + \text{FeAl}_3 + \tau_5$ 和 $\text{Liq.} + \tau_5$ 三个相区。当锌池温度分别为 580、600 和 620 °C 时,在锌铝池中刚开始出现 τ_5 相时对应的硅质量分数分别为 0.6%、0.72% 和 0.84%。此时对应的是 $\text{Liq.} + \text{FeAl}_3$ 两相区和 $\text{Liq.} + \text{FeAl}_3 + \tau_5$ 三相区的分界线。此外,由图 2 还可以发现,当锌池温度分别为 580、600 和 620 °C 时,发生 FeAl_3 相消失对应的锌池中硅的质量分数分别为 1.12%、1.22% 和 1.34%。此时对应的是 $\text{Liq.} + \text{FeAl}_3 + \tau_5$ 三相区和 $\text{Liq.} + \tau_5$ 两相区的分界线。

因此,我们可以依据上述计算结果对锌池中渣相的形成规律进行如下理论分析。当锌池温度为 580 °C 时,如果硅的质量分数小于 0.6%,那么在 Zn-30%Al-2.0%Fe-xSi 锌池中形成的渣相为 FeAl_3 ; 当硅的质量分数在 0.6% ~ 1.12% 的范围时,在该锌池中形成的渣相为 FeAl_3 和 τ_5 ; 当硅的质量分数大于 1.12% 时,在 Zn-30%Al-2.0%Fe-xSi 锌池中形成的渣相为 τ_5 。同理,当锌池温度分别为 600 °C 和 620 °C 时,如果硅的质量分数分别小于 0.72% 和 0.84%,那么在 Zn-30%Al-2.0%Fe-xSi 锌池中形成的渣相为 FeAl_3 ; 当硅的质量分数分别在 0.72% ~ 1.22% 和 0.84% ~ 1.34% 的范围时,在该锌池中形成的渣相都是 FeAl_3 和 τ_5 ; 当硅的质量分数分别大于 1.22% 和 1.34% 时,在 Zn-30%Al-2.0%Fe-xSi 锌池中形成的渣相都为 τ_5 。但是在热浸镀 Galvalume 合金镀层中,一般希望获得一层致密的 τ_5 合金层,以抑制镀层的过快生长,这也是在该合金中含有 1.5%Si 的主要原因。

2.3 液相中硅溶解度的实验测定及渣相形成的分析

通过扫描电子显微镜/能谱仪对第 1 批合金样品进行成分分析,得到 Zn-50%Al-xFe-ySi 四元系在 540、560、580、600 和 620 °C 的等温截面富锌角相关关系,测定 Zn-50%Al-xFe-ySi 等温截面中液相中硅的溶解度,确定不同铁和硅含量时锌铝合金熔池中液相与金属间化合物 FeAl_3 、 τ_2 、 τ_5 和 τ_6 相之间的相平衡关系。Zn-50%Al-xFe-ySi 体系等温截面中各合金样品及平衡合金中各相的化学成分如表 1 所示。研究发现,在 Zn-50%Al-xFe-ySi 体系等温截面富锌角区域中,液相与 FeAl_3 、 τ_5 和 τ_2 相都能够达成平衡共存,分别存在 $\text{Liq.} + \text{FeAl}_3$ 、 $\text{Liq.} + \tau_5$ 和 $\text{Liq.} + \tau_2$ 三个两相平衡区以及一个 $\text{FeAl}_3 + \tau_5 + \text{Liq.}$ 三相平衡区,这三个两相平衡和一个三相平衡合金的显微组织图 3 所示。其中,对所发现三相平衡的合金样品进行了 X 射线衍射测试分析,分析结果如图 4 所示。从图中可以看出,X 射线

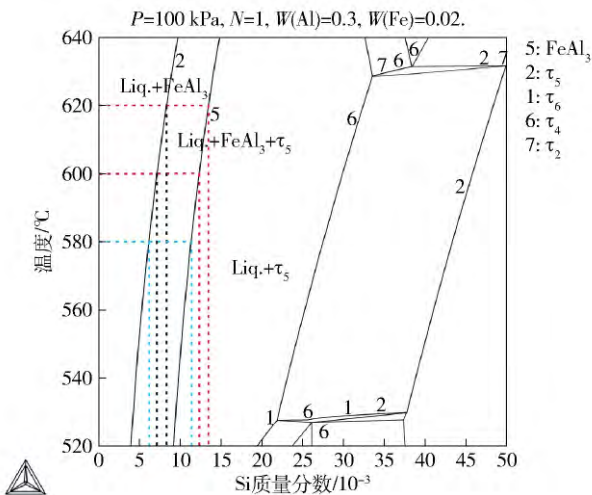


图 2 Zn-30%Al-2.0%Fe-xSi 垂直截面相关系

Fig. 2 Vertical cross section of the Zn-30%Al-2.0%Fe-xSi quaternary system

衍射图谱证明 $FeAl_3$ 、 τ_5 和 $Liq.$ 三相相平衡的存在. 此外, 从铁在液相中溶解度的计算结果(见图 1)和实验结果的比较可以看出, 铁在液相中溶解度小于 0.01%, 而从表 1 的实验结果可见, 铁在液相中溶解度在 0.1% ~ 0.5%, 远远大于计算结果. 产生这种显著差别的原因分析如下. 由图 3 可见, $Zn-50\%Al-xFe-ySi$ 合金组织中 $Liq.$ 相比较模糊, 主要是因为高温液相中本身就存在许多细小弥散的平衡合金相质点, 或者是当合金液从高温状态淬火后析出非平衡合金相造成的, 因此在测定液相中的铁含量时, 液相中存在的细小弥散含铁的 $FeAl_3$ 和 τ_5 渣相, 使测定值远远高于计算值.

从表 1 中还可以发现, 当不同的合金分别在 540、560、580、600 和 620 °C 达到 $Liq. + FeAl_3 + \tau_5$ 三相平衡共存状态时, 硅在液相中的溶解度分别为 0.8%、1.0%、1.1%、1.3% 和 1.5%. 硅在液相中溶解度的实验结果及其与 2.1 节中计算结果的比较如图 5 所示. 可见随着热浸镀温度的提高, 硅在 $Liq. + FeAl_3$ 和 $Liq. + \tau_5$ 两相区以及 $Liq. + FeAl_3 + \tau_5$ 三相区液相中的溶解度不断增加. 液相中硅溶解度随温度的变化趋势与计算得到的变化趋势完全一致, 且各温度下的实验结果与计算结果误差都较小, 其中最大误差小于 6%. 实验测得的硅在 $Liq. + FeAl_3 + \tau_5$ 三相区液相中的溶解度都略高于计算结果, 这主要是液相中存在少量细小弥散的含硅 τ_5 渣相, 使硅在液相中溶解度的测定值略高于其计算值.

此外, 表 1 所示为各种成分合金样品在不同温度下存在的平衡相. 结合图 1 可得锌铝合金池中渣相的形成规律. 在热浸镀温度一定时, 当锌铝池中硅含量较低、铁含量较高时锌池中只形成渣相 $FeAl_3$; 当锌铝

表 1 Zn-50%Al-xFe-ySi 体系等温截面中平衡相的化学成分

Table 1 Chemical composition of equilibrium phases existing in the isothermal section of the Zn-50%Al-xFe-ySi system

合金样品	温度 / °C	相	原子数分数 / %			
			Al	Si	Fe	Zn
A1 (Al50Zn44Fe5Si1)	540	$FeAl_3$	69.9	1.5	24.3	4.3
		$Liq.$	49.9	0.6	0.1	49.4
A2 (Al50Zn44Fe4Si2)	540	$FeAl_3$	67.7	4.2	24.13	4.0
		τ_5	67.3	8.7	17.6	6.4
		$Liq.$	51.3	0.8	0.1	47.8
A3 (Al50Zn45Fe3Si2)	540	τ_5	66.3	8.6	18.2	6.9
		$Liq.$	62.1	1.1	0.5	36.3
A4 (Al50Zn44Fe5.5Si1.5)	560	$FeAl_3$	70.6	1.7	23.8	3.9
		$Liq.$	47.0	0.8	0.1	52.1
A5 (Al50Zn44.5Fe4Si1.5)	560	$FeAl_3$	69.3	2.9	23.5	4.3
		τ_5	67.4	8.2	17.8	6.6
A6 (Al50Zn44Fe2Si3)	560	τ_5	68.0	12.2	18.4	1.4
		$Liq.$	52.3	1.2	0.1	44.4
A7 (Al50Zn44.5Fe4.5Si1)	580	$FeAl_3$	70.5	1.6	23.9	4.0
		$Liq.$	49.6	0.9	0.1	49.3
A8 (Al50Zn47Fe2Si1)	580	$FeAl_3$	71.3	2.6	23.1	2.9
		τ_5	67.6	8.7	17.7	6.0
		$Liq.$	51.1	1.1	0.1	46.7
A9 (Al50Zn47Fe1Si2)	580	τ_5	67.0	8.7	17.2	7.1
		$Liq.$	52.8	1.3	0.1	45.8
A10 (Al50Zn46Fe3Si1)	600	$FeAl_3$	71.1	2.0	23.6	3.3
		$Liq.$	51.4	1.2	0.1	47.3
A11 (Al50Zn44Fe4Si2)	600	$FeAl_3$	68.9	3.9	23.7	3.5
		τ_5	68.0	11.3	19.3	1.4
		$Liq.$	49.8	1.3	0.1	48.8
A12 (Al50Zn44Fe3Si3)	600	τ_5	66.4	12.9	19.1	1.6
		$Liq.$	52.7	1.4	0.1	45.8
A13 (Al50Zn44.5Fe4.5Si1)	620	$FeAl_3$	70.9	2.0	23.8	3.3
		$Liq.$	52.4	1.5	0.2	45.9
A14 (Al50Zn43Fe5Si2)	620	$FeAl_3$	69.1	3.7	23.4	3.8
		τ_5	67.6	11.9	19.2	1.3
		$Liq.$	48.5	1.5	0.2	48.9
A15 (Al50Zn47Fe1Si2)	620	τ_5	66.7	12.4	19.6	1.3
		$Liq.$	55.1	2.4	0.2	42.3
A16 (Al50Zn46Fe1Si3)	620	τ_2	61.5	16.4	19.6	2.5
		$Liq.$	53.5	0.8	0.2	45.5

池中硅含量较高、铁含量较低时锌池中只形成渣相 τ_5 ; 当硅和铁含量适当匹配使锌池成分点进入 $FeAl_3 +$

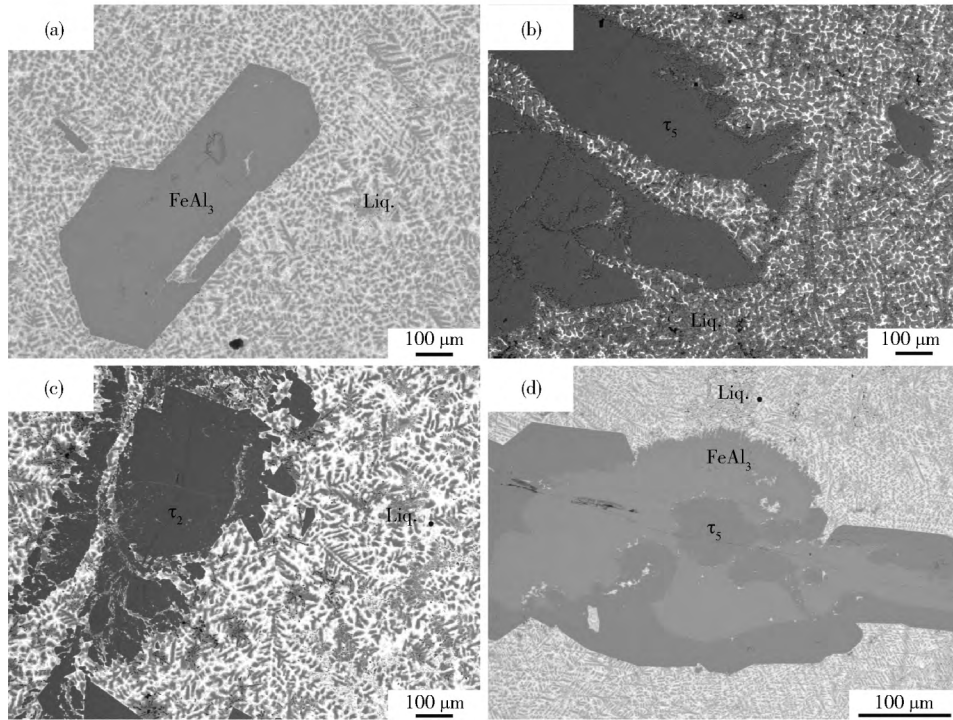


图3 Zn-50%Al-xFe-gammaSi 体系平衡合金样品的显微组织。(a) A1 合金; (b) A3 合金; (c) A16 合金; (d) A5 合金

Fig. 3 Microstructures of the Zn-50%Al-xFe-gammaSi alloy at equilibrium state: (a) Alloy A1; (b) Alloy A3; (c) Alloy A16; (d) Alloy A5

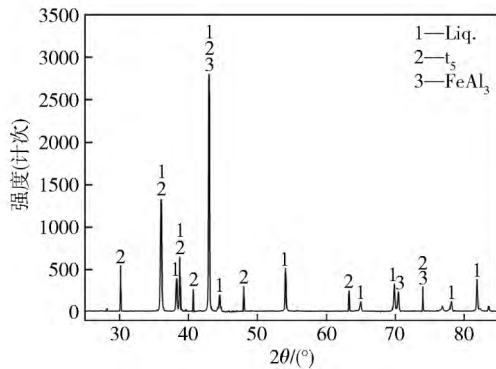


图4 合金样品 A5 的 X 射线衍射图

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of alloy sample A5

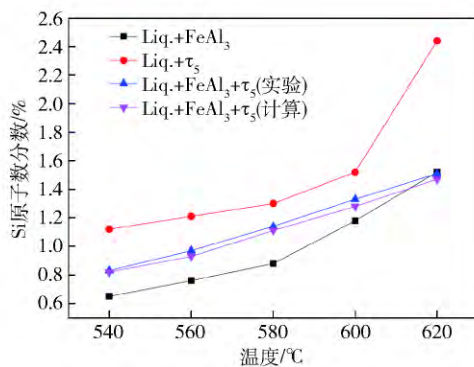


图5 硅在不同平衡相区液相中的溶解度与热浸温度的关系

Fig. 5 Relationship between the solubility of Si in liquid phase existing at different equilibrium zones and hot dip temperature

$\tau_5 + \text{Liq.}$ 三相区时, 锌池中将会出现 FeAl_3 和 τ_5 两种渣相。此外, 当锌铝池中硅的质量分数为 3% 时, 合金成分点进入 $\tau_2 + \text{Liq.}$ 两相区, 从而形成渣相 τ_2 相。

2.4 合金体系相平衡关系的实验测定及渣相形成的分析

通过扫描电子显微镜/能谱仪对第 2 批合金样品进行相组成和各相成分分析, 得到不同硅含量的 Zn-30%Al-2.0%Fe-xSi 四元系合金分别在 580、600 和 620 °C 时的平衡相关系, 实验结果如表 2 所示。由表 2 可见, 在不同硅含量 Zn-30%Al-2.0%Fe-xSi 锌合金池中, 液相分别与 FeAl_3 、 τ_2 和 τ_5 相之间达成相平衡关系。

如表 2 所示 Zn-30%Al-2.0%Fe-xSi 锌合金体系在不同温度下存在 $\text{Liq.} + \text{FeAl}_3$ 、 $\text{Liq.} + \tau_5$ 和 $\text{Liq.} + \tau_2$ 三个两相平衡区以及 $\text{Liq.} + \text{FeAl}_3 + \tau_5$ 、 $\text{Liq.} + \tau_5 + \tau_2$ 和 $\text{Liq.} + \tau_2 + \text{Si}$ 三个三相平衡区。当熔池温度为 580 °C、硅的质量分数为 0.6% 时, 锌合金池中就已经存在 $\text{Liq.} + \text{FeAl}_3 + \tau_5$ 三相平衡; 当硅的质量分数增加到 1.1% 时, FeAl_3 相消失, 出现 $\text{Liq.} + \tau_5$ 两相平衡; 当硅的质量分数增加到 1.6% 时, 进入 $\text{Liq.} + \tau_2$ 两相平衡区; 当硅的质量分数增加到 2.5% 时, 进入 $\text{Liq.} + \tau_2 + \text{Si}$ 三相平衡区。当熔池温度分别在 600 °C 和 620 °C、硅的质量分数为 0.6% 时, 在锌合金池中只出现 $\text{Liq.} + \text{FeAl}_3$ 两相平衡, 直到硅的质量分数达到 1.1% 时才出现 $\text{Liq.} + \text{FeAl}_3 + \tau_5$ 三相平衡; 当硅的质量分数达到

表2 Zn-30%Al-2.0%Fe-xSi 体系垂直截面中平衡相的化学成分
Table 2 Chemical composition of equilibrium phases existing in the vertical section of the Zn-30%Al-2.0%Fe-xSi system

合金样品	温度/℃	Si 质量分数/%	相	质量分数/%			
				Al	Si	Fe	Zn
B1	580	0.6	FeAl ₃	53.8	1.6	36.7	7.9
			τ ₅	53.2	6.9	28.3	11.7
			Liq.	37.8	1.0	0.1	61.1
B2	580	1.1	τ ₅	51.7	7.3	29.9	11.1
			Liq.	36.1	1.3	0.1	62.5
B3	580	1.6	τ ₂	49.9	13.2	32.9	4.0
			Liq.	33.6	2.1	0.1	64.2
B4	580	2.5	τ ₂	47.2	14.0	33.4	5.4
			Liq.	36.6	2.6	0.1	60.7
			Si	0.1	98.4	0.1	1.4
B5	600	0.6	FeAl ₃	55.1	2.2	37.9	4.8
			Liq.	30.5	1.6	0.1	67.8
B6	600	1.1	FeAl ₃	55.7	2.6	38.3	3.4
			τ ₅	53.2	9.6	32.4	4.8
			Liq.	30.7	1.8	0.2	67.3
B7	600	1.6	τ ₅	53.3	10.5	32.7	3.5
			τ ₂	49.5	13.9	33.8	2.8
			Liq.	30.5	2.8	0.1	66.6
B8	600	2.5	τ ₂	45.7	16.5	33.3	4.5
			Liq.	30.6	4.1	0.2	65.1
B9	620	0.6	FeAl ₃	54.3	2.0	39.0	4.6
			Liq.	38.4	2.9	0.1	58.6
B10	620	1.1	FeAl ₃	54.0	2.6	39.0	4.3
			τ ₅	53.8	9.4	31.6	5.2
			Liq.	60.6	2.7	0.2	36.5
B11	620	1.6	τ ₅	52.9	10.3	31.7	5.1
			Liq.	49.3	2.8	0.2	47.7
B12	620	2.5	τ ₂	47.8	15.0	34.1	3.1
			Liq.	58.5	3.1	0.3	38.1

1.6% 时, FeAl₃ 相发生消失, 在 600 °C 时出现 Liq. + τ₅ + τ₂ 三相平衡, 而在 620 °C 时出现 Liq. + τ₅ 两相平衡; 当硅的质量分数增加到 2.5% 时, 在 600 °C 和 620 °C 时都进入 Liq. + τ₂ 两相平衡区。

由图 2 可知, 当热浸镀温度分别为 580、600 和 620 °C 时, 锌合金池中刚开始出现 τ₅ 相所对应的硅质量分数分别为 0.6%、0.72% 和 0.84%, FeAl₃ 消失时对应的硅质量分数分别为 1.12%、1.22% 和 1.34%。这说明在 580、600 和 620 °C 时, Liq. + FeAl₃ + τ₅ 三相平衡共存时硅的质量分数范围分别为 0.6% ~ 1.12%、0.72% ~

1.22% 和 0.84% ~ 1.34%。对比表 2 的实验结果和图 2 所示的计算结果可知, 除了在熔池温度为 580 °C、硅的质量分数为 1.1% 时锌池中出现 FeAl₃ 相消失以外, 在各热浸镀温度下各种锌合金池成分点达到的相平衡实验结果与计算结果吻合很好。当熔池温度为 580 °C、硅的质量分数为 1.1% 时, 实验结果与计算结果存在偏差, 主要是因为硅含量处于临界点附近, 实验中成分分配比误差有可能导致此现象的发生, 也因为硅含量在临界点附近时, 锌池中的 FeAl₃ 相数量太少而难以观察分析所致。

从表 2 所示各种成分合金样品在不同硅含量和温度下存在的平衡相, 结合图 2 可以得到锌铝合金池中渣相的形成规律。在热浸镀温度一定时, 当锌铝池中硅含量小于某一个临界值时, 锌铝合金池中只形成渣相 FeAl₃; 随着锌铝池中硅含量的增加, 锌铝合金池中会出现 FeAl₃ 和 τ₅ 两种渣相; 进一步增加锌铝合金池中的硅含量, 渣相 FeAl₃ 发生消失, 锌铝合金池中仅出现渣相 τ₅。当硅含量再增加时, 锌铝合金池中将出现单质硅和渣相 τ₂。

3 结论

(1) 当温度分别为 540、560、580、600 和 620 °C 时, 硅在 Zn-50%Al-xFe-ySi 体系液相中的溶解度计算值分别为 0.82%、0.95%、1.11%、1.28% 和 1.47%。

(2) 当锌池温度分别为 580、600 和 620 °C 时, 在 Zn-30%Al-2.0%Fe-xSi 熔池中刚开始出现 τ₅ 相时所对应的硅质量分数分别为 0.6%、0.72% 和 0.84%, 发生 FeAl₃ 相消失对应的锌池中硅的质量分数分别为 1.12%、1.22% 和 1.34%。

(3) 当温度分别为 540、560、580、600 和 620 °C 时, 实验测得的硅在 Zn-50%Al-xFe-ySi 体系液相中的溶解度值分别为 0.8%、1.0%、1.1%、1.3% 和 1.5%。实验结果与计算结果吻合很好。

(4) 在 Zn-30%Al-2.0%Fe-xSi 熔池中, 当硅的质量分数为 0.6% 时, 在锌铝池温度为 580 °C 时形成 FeAl₃ 和 τ₅ 两种渣相, 温度为 600 °C 和 620 °C 时仅形成 FeAl₃ 渣, 直到硅的质量分数增加到 1.1% 时才形成 FeAl₃ 和 τ₅ 两种渣相, 与计算结果基本一致。

参 考 文 献

[1] Marder A R. The metallurgy of zinc-coated steel. *Prog Mater Sci*, 2000, 45(3): 191
 [2] Willis D J. Developments in hot dipped metallic coated steel progressing. *Mater Forum*, 2005, 29(1): 9
 [3] Wang Y K, Song D M, Yan H. Study on hot-dip galvalume alloying process. *Hunan Nonferrous Met*, 2007, 23(4): 30
 (王云坤, 宋东明, 闫洪. 热浸镀 Galvalume 合金工艺性能研

- 究. 湖南有色金属, 2007, 23(4): 30
- [4] Ranjan M, Tewari R, Van Ooij W J, et al. Effect of ternary additions on the structure and properties of coatings produced by a high aluminum galvanizing bath. *Metall Mater Trans A*, 2004, 35(12): 3707
- [5] Selverian J H, Marder A R, Notis M R. The effects of silicon on the reaction between solid iron and liquid 55wt pct Al-Zn bath. *Metall Trans A*, 1989, 20(3): 543
- [6] Tang N Y. Determination of liquid-phase boundaries in Zn-Fe-Mx systems. *J Phase Equilibria*, 2000, 21(1): 70
- [7] Tang N Y, Liu Y H. Discussion of “interfacial layer in coatings produced in molten Zn-Al eutectoid alloys containing Si”. *Metall Mater Trans A*, 2005, 36(9): 2541
- [8] Selverian J H, Marder A R, Notis M R. The reaction between solid iron and liquid Al-Zn baths. *Metall Trans A*, 1988, 19(5): 1193
- [9] Xu B J, Phelan D, Dippenaar R. Role of silicon in solidification microstructure in hot-dipped 55wt. %Al-Zn-Si coating. *Mater Sci Eng A*, 2008, 473(1-2): 76
- [10] Chen R Y, Wills D J. The behavior of silicon in the solidification of Zn-55Al-1.6Si coating on steel. *Metall Mater Trans A*, 2005, 36(1): 117
- [11] Peng H P. *Interface Reaction Study for Hot-Dipping Zn-Al Coating and Thermodynamic Study of Zn-Al Bath* [Dissertation]. Xiangtan: Xiangtan University, 2012
(彭浩平. 热浸镀锌铝的界面反应及熔池的热力学研究[学位论文]. 湘潭: 湘潭大学, 2012)
- [12] Sundman B, Jansson B, Anderson J O. The thermo-calc database system. *Calphad*, 1985, 9(2): 153
- [13] Nakano J, Malakhov D V, Yamaguchi S, et al. A full thermodynamic optimization of the Zn-Fe-Al system within the 420-500 °C temperature range. *Calphad*, 2007, 31(1): 125
- [14] Raghavan V. Al-Fe-Zn (aluminum-iron-zinc). *J Phase Equilibria*, 2003, 24(6): 546
- [15] Du Y, Schuster J C, Liu Z K, et al. A thermodynamic description of the Al-Fe-Si system over the whole composition and temperature ranges via a hybrid approach of CALPHAD and key experiments. *Intermetallics*, 2008, 16(4): 554
- [16] Sha C, Liu S, Du Y, et al. Experimental investigation and thermodynamic reassessment of the Fe-Si-Zn system. *Calphad*, 2010, 34(4): 405
- [17] Jacobs M H G, Spencer P J. A critical thermodynamic evaluation of the systems Si-Zn and Al-Si-Zn. *Calphad*, 1996, 20(3): 307