

# 冷却速度对 Zn-5Al-0.1RE- $x$ Si 合金显微组织及耐蚀性能的影响

涂 浩<sup>1,2)</sup>, 魏大圣<sup>1,2)</sup>, 周圣洁<sup>1,2)</sup>, 刘 亚<sup>1,2)</sup>, 吴长军<sup>1,2)</sup>, 苏旭平<sup>1,2,3)✉</sup>,  
王建华<sup>1,2,3)</sup>

1) 常州大学材料科学与工程学院, 常州 213164 2) 常州大学江苏省材料表面科学与技术重点实验室, 常州 213164

3) 常州大学江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 常州 213164

✉ 通信作者, E-mail: tuhao@cczu.edu.cn

**摘要** 运用扫描电子显微镜/能谱仪、X射线衍射、盐雾实验、电极化曲线等手段, 研究冷却速度和Si对Zn-5Al-0.1RE合金组织及耐蚀性能的影响。结果表明Zn-5Al-0.1RE- $x$ Si合金由先析出的 $\eta$ -Zn和 $\eta$ -Zn+ $\alpha$ -Al共晶组织组成, 前者均匀分布在相邻的 $\eta$ -Zn+ $\alpha$ -Al共晶胞的边界上。降低冷却速度和Si的加入, 均使Zn-5Al-0.1RE- $x$ Si合金单位面积的晶粒增大, 晶界减少, 合金耐蚀性能提高。Zn-5Al-0.1RE- $x$ Si合金耐蚀性能的差异与合金凝固组织及合金腐蚀产物中 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 和ZnO的相对量有关。

**关键词** 锌铝合金; 冷却速度; 微观结构; 耐蚀性能; 硅; 热浸镀锌

**分类号** TG174.443

## Effect of cooling rate on the microstructure and corrosion properties of Zn-5Al-0.1RE- $x$ Si alloys

TU Hao<sup>1,2)</sup>, WEI Da-sheng<sup>1,2)</sup>, ZHOU Sheng-jie<sup>1,2)</sup>, LIU Ya<sup>1,2)</sup>, WU Chang-jun<sup>1,2)</sup>, SU Xu-ping<sup>1,2,3)✉</sup>, WANG Jian-hua<sup>1,2,3)</sup>

1) School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China

2) Jiangsu Key Laboratory of Materials Surface Science and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China

3) Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China

✉ Corresponding author, E-mail: tuhao@cczu.edu.cn

**ABSTRACT** The effects of cooling rate and Si on the microstructure and corrosion property of the Zn-5Al-0.1RE alloy were studied by scanning electron microscopy-energy dispersive spectrometry, X-ray diffraction, neutral salt spray test and polarization curves. The results show that Zn-5Al-0.1RE- $x$ Si alloys are composed of primary  $\eta$ -Zn phase and  $\eta$ -Zn+ $\alpha$ -Al eutectic structure, and the former is uniformly distributed on the adjacent  $\eta$ -Zn+ $\alpha$ -Al eutectic cells. The reduction of cooling rate and the addition of Si make the grain size increase and the boundary area per unit alloy area decrease; at the same time, the corrosion resistance is improved. The corrosion resistance of the Zn-5Al-0.1RE- $x$ Si alloys is dependent on their solidification structure and the relative amount of corrosion products including  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  and ZnO.

**KEY WORDS** zinc aluminum alloys; cooling rate; microstructure; corrosion resistance; silicon; hot dip galvanizing

热浸镀锌是一种方便有效的钢铁防腐蚀方法。纯 锌镀层具有优良的牺牲防护作用, 但镀层耐用期短, 锌

铝合金镀层兼顾了铝的耐久保护性和锌的阳极保护性,具有优异的耐蚀性能。熔池的成分、浸镀温度、时间和基体成分是影响镀层厚度和耐蚀能力的重要参数<sup>[1]</sup>。

热浸镀过程中,随着 Al 含量的提高,人们通常向熔池中添加适量的 Si 来抑制 Fe 与 Al 之间的剧烈放热反应。Si 的加入将对合金的性能产生重要影响<sup>[2]</sup>。Morimoto 等<sup>[3]</sup>认为,合金中 Al 含量的提高以及适量 Si 的添加可以显著改善 Zn-Al 合金在 NaCl 溶液中的抗腐蚀性能。Si 可以提高 Zn-Al-Si-RE 合金的抗磨损性能和耐蚀性能<sup>[4]</sup>。Zn-Al-Mg-Si-RE 合金比 Zn-Al-Mg-RE 合金具有更好的耐蚀性能<sup>[5]</sup>。同时,Elvins 等<sup>[6]</sup>和 Peney 等<sup>[7]</sup>的研究表明,冷却速度可以显著改变合金的显微组织并对合金的耐蚀性有一定的影响。

目前,相关研究多集中于 Galvalume 等高铝热浸镀锌铝合金的改性,而针对 Galfan 合金中添加 Si 的研究较少。Galfan 合金是铝质量分数为 5%、稀土质量分数为 0.1% 的锌铝共晶合金,具有良好的成型性能和抗扭折性能,但是其耐蚀性能与 ZAM、SuperDyma 等锌铝合金相比仍有较大的差距<sup>[8-9]</sup>。本文针对冷却速度和硅的加入对 Galfan 合金组织及耐蚀性能的影响进行研究。

## 1 实验

### 1.1 Zn-5Al-0.1RE- $x$ Si 合金制备

本实验中制备 Zn-5Al-0.1RE 和 Zn-5Al-0.1RE-0.015Si (质量分数) 合金采用纯度为 99.9% 的锌锭、99.9% 的铝块为原材料, Si 以 Al-30% Si 中间合金形式添加, RE 通过混合稀土形式添加, 混合稀土成分为 60% La + 35% Ce + 5% Nd。合金在石墨坩埚中熔炼, 熔液用混合的覆盖剂保护, 覆盖剂组成为 50% NaCl + 25% KCl + 25% Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>。熔炼温度设置在 700 ℃, 稀土用铝箔纸包裹加入熔池以防止烧损, 熔池均匀搅拌并在 750 ℃ 保温 30 min 以确保 RE 可以完全溶解。去除熔池表面的覆盖剂后, 将熔液浇注到尺寸为  $\phi$ 10 mm × 10 mm 的金属铸模中, 冷却方式采用室温下空冷和水冷。Zn-5Al-0.1RE-0.015Si 合金空冷样品和水冷样品分别标记为 AC0.015 和 WC0.015, Zn-5Al-0.1RE 合金空冷样品和水冷样品分别标记为 AC0 和 WC0。

### 1.2 实验方法

Zn-5Al-0.1RE- $x$ Si 合金的耐蚀性能通过盐雾实验的腐蚀失重结果来表征。工艺参数如下: 测试工作面积为 1 cm<sup>2</sup>, NaCl 溶液质量浓度为 (35 ± 5) g·L<sup>-1</sup>, 温度为 (35 ± 2) ℃, pH 值为 6.5 ~ 7.2, 喷雾压力 0.1 ~ 0.2 MPa, 盐雾沉降量为 1 h 内每 80 cm<sup>2</sup> 上 1 ~ 2 mL。用扫描电子显微镜 (SEM) 观察腐蚀产物形貌, 用 X 射线

衍射 (XRD) 和能谱仪 (EDS) 对微区成分进行分析。用软毛刷蘸取饱和的醋酸铵溶液清洗合金表面的腐蚀产物, 然后用蒸馏水反复清洗试样, 最后吹干用分析天平称重。动电位极化曲线测定采用三电极体系<sup>[10]</sup>, 铂电极作为辅助电极, 饱和甘汞电极作为参比电极<sup>[11]</sup>。测试工作面积为 1 cm<sup>2</sup> 的清洁试样作为工作电极。测试温度为室温, 腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液。动电位极化曲线的测量使用电化学工作站 (PGSTAT-302N), 扫描速度为 1 mV·s<sup>-1</sup>, 腐蚀初始电位的范围为 -1.6 V, 终止电位为 -0.4 V。在测试之前, 将试样放在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 3 ~ 5 min 以保证腐蚀电位的稳定。

## 2 结果及分析

### 2.1 冷却速度对 Zn-5Al-0.1RE- $x$ Si 凝固组织的影响

图 1 为不同冷却条件下获得的 Zn-5Al-0.1RE- $x$ Si 合金的显微组织照片。Zn-5Al-0.1RE- $x$ Si 合金由先析出的  $\eta$ -Zn 和  $\eta$ -Zn +  $\alpha$ -Al 共晶组织组成 (图 1(e, f))。前者均匀分布在相邻的  $\eta$ -Zn +  $\alpha$ -Al 共晶胞的边界上。图 1(a, c) 分别为 Zn-5Al-0.1RE 合金以空冷及水冷方式获得的凝固组织。可以看出, 冷却方式不同, Zn-5Al-0.1RE 合金的凝固组织呈现出的形态也不尽相同。随着冷却速度的增加, 过冷度增加, 凝固时形核数量增加。由于合金的体积分数相同, 从而导致合金中的初生  $\eta$ -Zn 相与共晶胞的尺寸呈现出明显减小、数量显著增加的趋势。

图 1(c, d) 分别为水冷条件下获得的 WC0 和 WC0.015 的背散射显微照片。可以看出, 合金中质量分数 0.015% Si 的加入, 使得初生  $\eta$ -Zn 相的形核数量减少, 晶粒尺寸增大。同时, 初生  $\eta$ -Zn 相的形貌也发生显著变化。随着合金中 Si 的添加, 初生  $\eta$ -Zn 相由等轴晶转变成树枝晶。此外, 共晶胞的尺寸也明显增加。在合金凝固过程中, Si 可以抑制初生相形核并促进其择优生长<sup>[12]</sup>。由于 Si 在 Zn 中没有溶解度, 且室温下在 Al 中的溶解度也小于 0.01%<sup>[13]</sup>。因此, Si 主要存在于初生  $\eta$ -Zn 相和液相的界面处, 从而引起成分过冷。随着晶胞前部及周围液体中成分过冷度的增加, 晶胞侧面将产生凹凸或分枝, 进行胞状凝固向胞状-树枝状凝固的转变<sup>[14]</sup>。此外, 在共晶组织形成初期, 液相中 Si 的排出以及 Si 固溶到 Al 均需要一定的时间, 在相同过冷度条件下, Si 的加入将导致合金的凝固过程延长, 使得共晶胞的尺寸有所增大, 如图 1(e, f)。

Zn-5Al-0.1RE-0.015Si 合金在不同冷却条件下获得的凝固组织如图 1(b, d) 所示。可以看出, 合金中 Si 的加入以及冷却速度的降低导致的合金凝固组织的变化较图 1(c, d) 中呈现的变化更加明显。

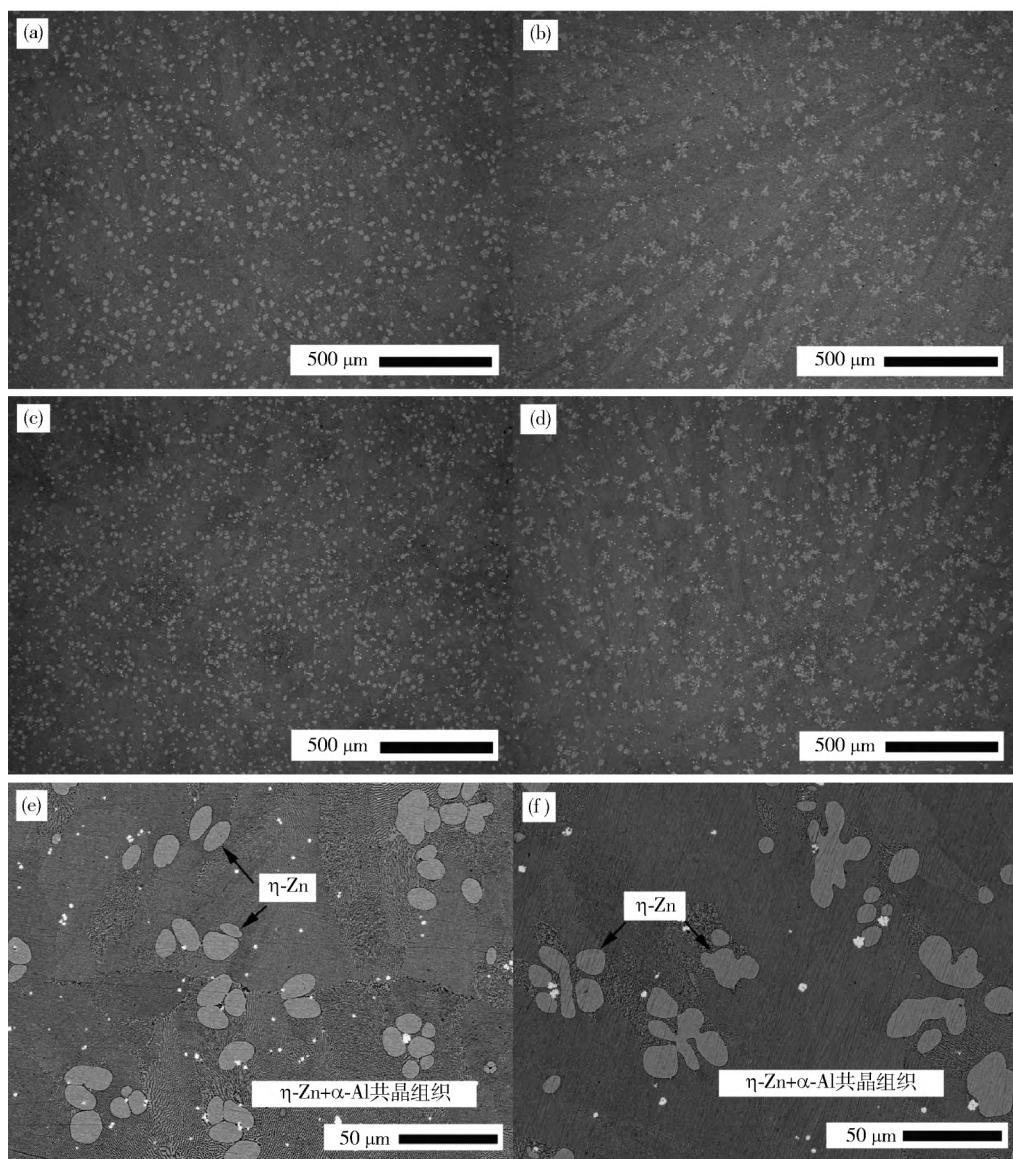


图1 不同冷却条件下 Zn-5Al-0.1RE-xSi 合金微观形貌. ( a ) 空冷 0Si; ( b ) 空冷 0.015Si; ( c ) 水冷 0Si; ( d ) 水冷 0.015Si; ( e ) 图( c ) 的局部放大图; ( f ) 图( d ) 的局部放大图

Fig.1 Microstructures of Zn-5Al-0.1RE-xSi alloys solidified under different cooling conditions: ( a ) air cooling ,0Si; ( b ) air cooling ,0.015Si; ( c ) water cooling ,0Si; ( d ) water cooling ,0.015Si; ( e ) local magnification of ( c ); ( f ) local magnification of ( d )

## 2.2 冷却速度对 Zn-5Al-0.1RE-xSi 合金耐蚀性能的影响

### 2.2.1 合金的化学腐蚀性能

图2为不同冷却条件下 Zn-5Al-0.1RE-xSi 合金在中性盐雾腐蚀实验中测试 40、80 和 120 h 的腐蚀失重曲线图. 从图中可以看出, AC0.015 在所测各个时间段的腐蚀失重均最小, WC0 失重最大. 这表明较慢的冷却速度及 Si 的加入有利于合金耐蚀性的提高.

图3, 图4 分别为不同冷却速度下获得的 Zn-5Al-0.1RE-xSi 合金经盐雾实验腐蚀不同时间后的显微组织. 可以看出, 合金的成分不同、冷却速度不同, 其腐蚀速率也不相同. 在腐蚀条件相同的情况下, AC0.015 的腐蚀速率最低. 粗大的初生  $\eta$ -Zn 相腐蚀后的残存轮廓清晰可见. 如图3( b ) 所示, AC0 的腐蚀速率次之, 而 WC0 的腐蚀速度最快. 其腐蚀产物( 图3( c ) ) 已经堆积并开始堵塞腐蚀裂纹.

由 Zn-Al 二元相图<sup>[15]</sup> 可知, Zn-5Al-0.1RE-xSi 合金的凝固组织由少量的先析出  $\eta$ -Zn 相和含铝质量分数 5% 的共晶组织组成. 在随后的冷却过程中, 共晶相会发生分解反应. 在非平衡凝固过程中, 由于冷却速度的影响, 则会得到较为显著的先析出  $\eta$ -Zn 相. 冷却速度越快, 先析出  $\eta$ -Zn 相越多, 如图1 所示. 因此, 合金的耐腐蚀性能也许与其凝固组织中枝晶的显微结构以及共晶相的分解密切相关. 一方面, 在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中, 富铝相的自腐蚀电位高于富锌相<sup>[16]</sup>. 因此, 凝固组织中先析出的富锌相作为阳极优

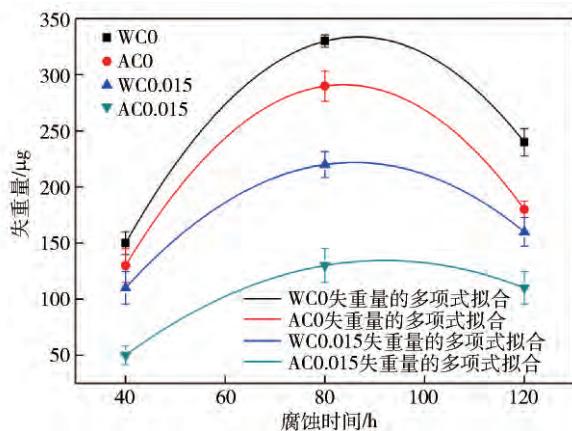
图 2 Zn-5Al-0.1RE- $x$ Si 合金在盐雾实验中腐蚀失重曲线

Fig. 2 Weight loss curves of Zn-5Al-0.1RE- $x$ Si alloys in the salt spray test

先发生腐蚀<sup>[17]</sup>, 对共晶组织起到了阴极保护的作用。图 3(e, f) 是 WCO、ACO 盐雾腐蚀 40 h 并去除腐蚀产物

后的形貌。可以看出  $\eta$ -Zn 相作为腐蚀原电池的阳极受到较为严重的侵蚀, 而共晶组织被侵蚀的程度较弱, 只是缓慢冷却得到的数量较少而尺寸较大的  $\eta$ -Zn 相呈现出更强的阴极保护性能。晶界处阳极相数量的减少、尺寸增大将使合金寿命延长<sup>[6]</sup>。上述现象也同样存在于添加适量 Si 的合金中。另一方面, 从电化学的观点出发, 共晶组织中的富铝相在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中对于富锌相具有更低的腐蚀速率, 可以作为阴极屏障抵抗腐蚀的扩散; 富铝相间受到侵蚀的区域被腐蚀产物填充, 将有效延缓腐蚀的进程<sup>[18]</sup>。富铝相表面生成的氧化膜也是合金耐蚀性能提高的主要原因。此外, 冷却过程中共析分解将会造成共晶组织中两相溶质原子的重新分配, 进而对 Zn-5Al-0.1RE- $x$ Si 合金的性能产生较大的影响, 粗大的枝晶结构有利于合金耐蚀性能的提高<sup>[19]</sup>。由数量较少、尺寸较大阳极相和尺寸较大共晶胞组成的合金呈现出较强的耐腐蚀性能。

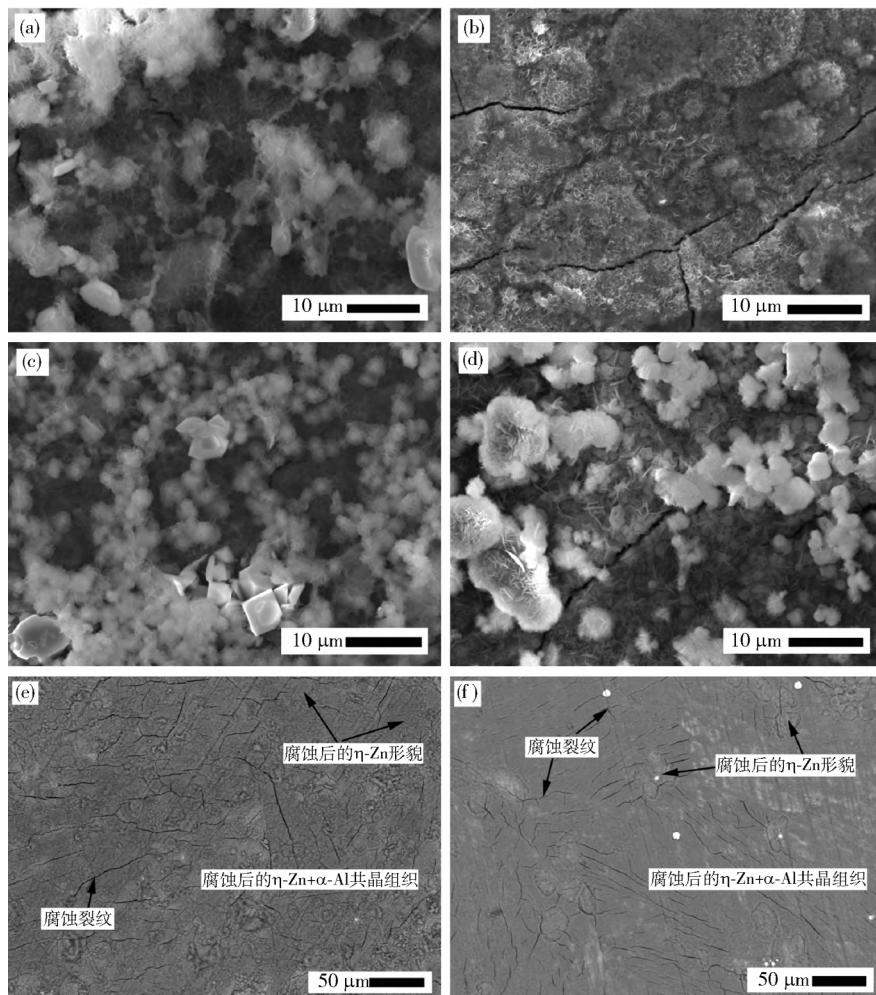
图 3 Zn-5Al-0.1RE- $x$ Si 合金盐雾实验测试 40 h 的腐蚀形貌。 (a) 空冷 0Si; (b) 空冷 0.015Si; (c) 水冷 0Si; (d) 水冷 0.015Si; (e) 水冷, 0Si, 已去除腐蚀产物; (f) 空冷 0Si, 已去除腐蚀产物

Fig. 3 Corrosion morphology of Zn-5Al-0.1RE- $x$ Si alloys after salt spray test for 40 h: (a) air cooling, 0Si; (b) air cooling, 0.015Si; (c) water cooling, 0Si; (d) water cooling, 0.015Si; (e) water cooling, 0Si, without corrosion products; (f) air cooling, 0Si, without corrosion products

腐蚀进程中,合金表面的腐蚀产物的类型、形貌及分布对其腐蚀速率有着很大影响。致密的腐蚀产物膜可阻碍溶液中阴、阳离子的扩散,而对不带电且体积较大的O<sub>2</sub>的扩散阻碍作用更为明显。随着盐雾腐蚀的不

断延续,合金试样表面的腐蚀产物逐渐变得均匀和连续,如图4所示。ACO.015腐蚀产物层最为细密和均匀,耐蚀性能最好。

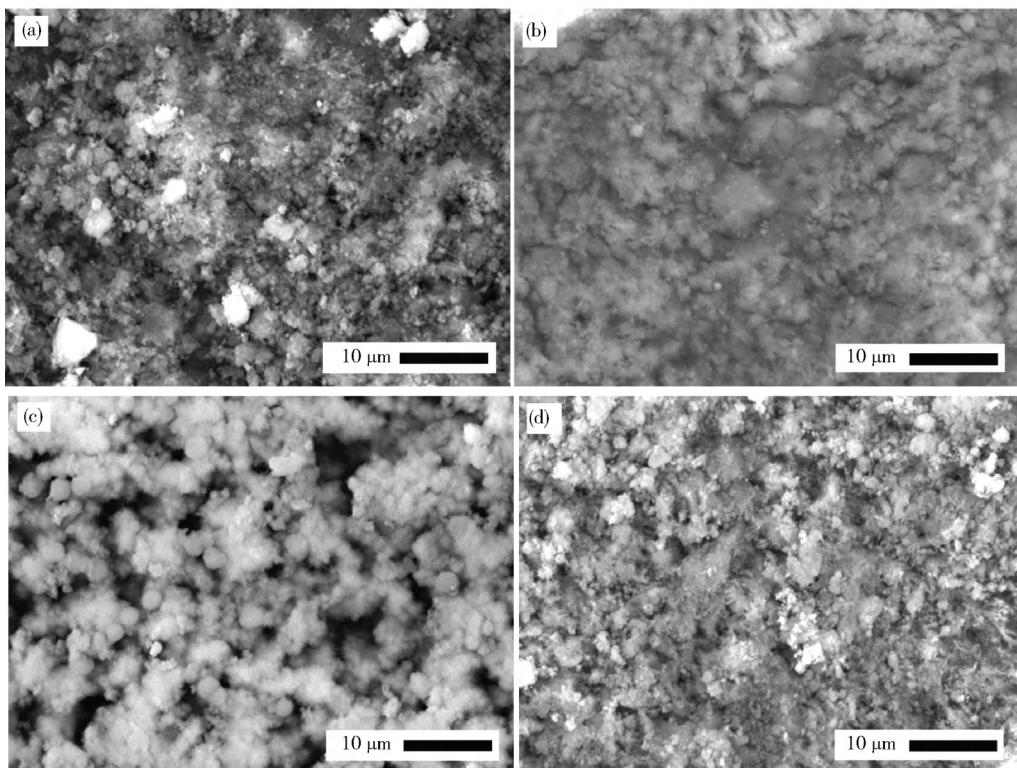


图4 Zn-5Al-0.1RE-xSi合金盐雾实验测试120 h的腐蚀形貌。(a)空冷0Si; (b)空冷0.015Si; (c)水冷0Si; (d)水冷0.015Si

Fig. 4 Corrosion morphology of Zn-5Al-0.1RE-xSi alloys after salt spray test for 120 h: (a) air cooling, 0Si; (b) air cooling, 0.015Si; (c) water cooling, 0Si; (d) water cooling, 0.015Si

图5为ACO和ACO.015盐雾腐蚀120 h后获得的腐蚀产物的X射线衍射图谱。合金的腐蚀产物均由ZnO、Zn(OH)<sub>2</sub>和Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O组成。但是,通过相应衍射峰的强度分析可以发现,ACO.015中Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O的质量分数明显高于腐蚀相同时

间的ACO,而ACO.015中ZnO和Zn(OH)<sub>2</sub>的质量分数却明显低于ACO。假设腐蚀产物全部为ZnO,则Zn与O的原子数比应满足1:1;而如果腐蚀产物全为Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O,则Zn与O的原子数比应为5:9。忽略H、Al、Cl等元素原子数比的影响,根据图6所示的能谱数据,ACO及ACO.015表面腐蚀产物Zn与O原子数比分别为1:1.3和1:1.73,均介于1:1和5:9之间,ACO更接近于1:1,而ACO.015更靠近5:9。这说明ACO表面腐蚀产物以ZnO为主,ACO.015表面腐蚀产物则以Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O为主。由于Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O比ZnO和Zn(OH)<sub>2</sub>更致密,对腐蚀介质的阻碍作用更强<sup>[20-21]</sup>。因此,更多、更致密的Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O堆积在合金表面,形成致密连续的保护膜,是ACO.015获得优良耐蚀性能的直接原因。可见,合金中Si的加入没有改变腐蚀产物的类型,但却改变了腐蚀产物中ZnO和Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O相对量的大小,使合金呈现出不同的耐蚀性能。遗憾的是,根据现有的实验数据,难以对ZnO和Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O相对量的改变做出合理的解释。

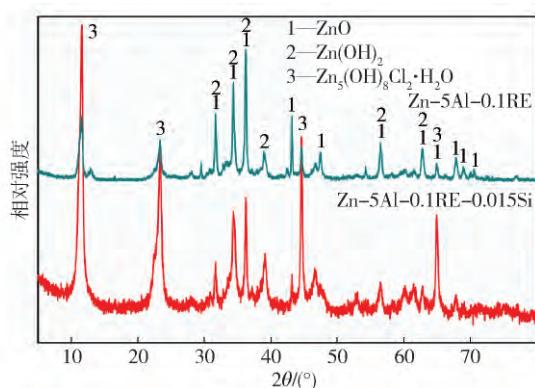


图5 空冷条件下Zn-5Al-0.1RE-xSi合金盐雾实验测试120 h的腐蚀产物X射线衍射图谱

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of Zn-5Al-0.1RE-xSi alloy air cooling corrosion products after the salt spray test of 120 h

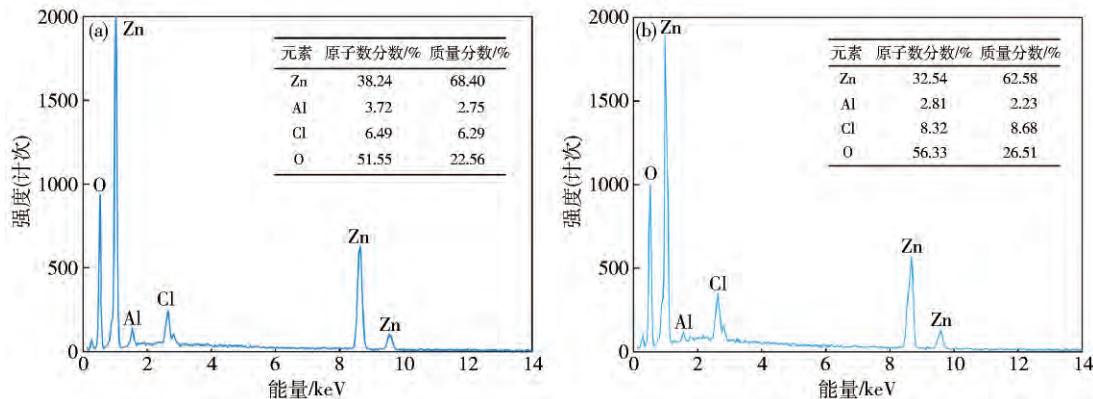


图 6 Zn-5Al-0.1RE-xSi 合金盐雾实验测试 120 h 腐蚀产物能谱图. (a) AC0; (b) AC0.015

Fig. 6 EDS patterns of Zn-5Al-0.1RE-xSi alloy corrosion products after the salt spray test of 120 h: (a) AC0; (b) AC0.015

## 2.2.2 合金的电化学腐蚀性能

不同冷却条件下获得的 Zn-5Al-0.1RE-xSi 合金在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线如图 7 所示. 对于 AC0.015 而言, 由于初生  $\eta$ -Zn 相是尺寸较大、数量较少的树枝晶, 且组成合金的共晶胞尺寸较大, 晶界较少, 腐蚀进程相对缓慢, 整个腐蚀过程较为平稳, 合金表面生成相对均匀、致密且稳定保护膜, 起到很好的隔离防护作用, 具备极好的耐腐蚀性能, 其结果与中性盐雾实验的测试结果完全吻合, 表明适量 Si 的加入能提高合金在 NaCl 溶液中的耐腐蚀性能, 且空冷合金的耐蚀性能较水冷合金更优.

由电极化曲线拟合得到的相关电化学参数如表 1 所示. WCO 自腐蚀电位  $E_{corr}$  为  $-1.452$  V, 自腐蚀电流密度  $I_{corr}$  为  $6.593 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; 冷却速度的降低, 自腐蚀电位  $E_{corr}$  正移到  $-1.361$  V, 自腐蚀电流密度  $I_{corr}$  则降低到  $5.475 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 随着 Si 的加入, AC0.015 自腐蚀电位  $E_{corr}$  正移到  $-1.165$  V, 而自腐蚀电流密度  $I_{corr}$  则降低到  $3.237 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 从热力学上讲, 金属的自腐蚀电位越小, 表明金属中阴、阳极之间的电位差越大, 即合金发生腐蚀反应的热力学趋势越大; 反之, 合金发生腐蚀

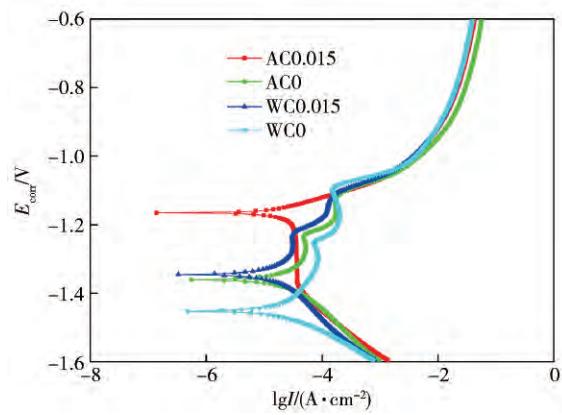


图 7 Zn-5Al-0.1RE-xSi 合金在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig. 7 Potentiodynamic polarization curves of Zn-5Al-0.1RE-xSi alloys in 3.5% NaCl solution

反应的热力学趋势较小. 虽然 Si 的加入对水冷合金的自腐蚀电位影响不大, 但却明显降低合金的自腐蚀电流. 合金腐蚀速率  $v$  与电极腐蚀电流密度  $I_{corr}$  呈正比关系<sup>[22]</sup>. 因此 Si 的加入以及冷却速度的降低使合金的自腐蚀电位正移, 自腐蚀电流密度降低, 合金耐蚀性提高.

表 1 Zn-5Al-0.1RE-xSi 合金在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线的拟合结果

Table 1 Fitted results of the potentiodynamic polarization curves of Zn-5Al-0.1RE-xSi alloys immersed in 3.5% NaCl solution

分组	合金	冷却条件	$E_{corr}$ /V	$I_{corr}$ /( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
AC0.015	Zn-5Al-0.1RE-0.015Si	空冷	-1.165	3.237
WCO.015	Zn-5Al-0.1RE-0.015Si	水冷	-1.345	3.533
AC0	Zn-5Al-0.1RE	空冷	-1.361	5.475
WCO	Zn-5Al-0.1RE	水冷	-1.452	6.593

## 3 结论

(1) Si 的添加和冷却速度的降低没有改变显微组织的构成, 但是明显地影响合金的显微组织形貌, 导致

单位面积晶胞界和晶胞表面积的减少. 随着冷却速度降低, 初生  $\eta$ -Zn 相数量减少、尺寸明显增大. Si 的添加使初生  $\eta$ -Zn 相由胞状晶转变为树枝晶, 且数量减少、尺寸增大.

(2) Si 的添加和冷却速度的降低有利于提高合金的耐蚀性能  $Zn-5Al-0.1RE-\alpha Si$  合金腐蚀产物主要由  $ZnO$ 、 $Zn(OH)_2$  和  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  组成; Si 的添加和冷却速度的降低没有改变合金腐蚀产物的类型, 但可以改变腐蚀产物中  $ZnO$  和  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  相对量的大小, 使合金呈现出不同的耐蚀性能.

## 参 考 文 献

- [1] Xue Q G , Sun W , Wang J S , et al. Effect of electro-pulse modification on the growth kinetics of hot dip galvanizing. *J Univ Sci Technol Beijing* , 2012 , 34( 7) : 783  
(薛庆国, 孙伟, 王静松, 等. 电脉冲处理对热镀锌镀层生长动力学影响. 北京科技大学学报 2012 , 34( 7) : 783)
- [2] Cao X M , Ma R N , Wu J J , et al. Influences of Si on corrosion of Fe-B alloy in liquid zinc. *Corros Eng Sci Technol* , 2009 , 44( 6) : 441
- [3] Morimoto Y , Kurosaki M , Honda K , et al. The corrosion resistance of  $Zn-11\% Al-3\% Mg-0.2\% Si$  hot-dip galvanized steel sheet. *Tetsu-to-Hagane* , 2003 , 89( 1) : 161
- [4] Jiang Q , Miao Q , Liang W P , et al. Corrosion behavior of arc sprayed  $Al-Zn-Si-RE$  coatings on mild steel in 3.5wt% NaCl solution. *Electrochim Acta* , 2014 , 115: 644
- [5] Kuiren L , Pengcheng M , Nianwen P , et al. Influence of silicon coating on the corrosion resistance of  $Zn-Al-Mg-RE-Si$  alloy. *J Rare Earths* , 2010 , 28( Suppl 1) : 378
- [6] 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. *Corros Sci* , 2005 , 47( 11) : 2740
- [7] 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. *Corros Sci* , 2007 , 49( 3) : 1321
- [8] Xiao W , Chen J. The test and analysis of high corrosion resistant ZAM plate. *Environ Technol* , 2009 , 27( 2) : 6  
(肖薇, 陈军. 高耐腐蚀 ZAM 板的试验与分析. 环境技术, 2009 , 27( 2) : 6)
- [9] Morimoto Y , Honda K , Nishimura K , et al. Excellent corrosion-resistant  $Zn-Al-Mg-Si$  alloy hot-dip galvanized steel sheet “SUPER DYMA”. *Nippon Steel Tech Rep* , 2003 , 87( 87) : 22
- [10] Li H Y , Kang W , Hu J D , et al. Electrochemical corrosion behaviour of grade X70 and X80 pipeline steels. *Trans Mater Heat Treat* , 2011 , 32( 10) : 151  
(李红英, 康巍, 胡继东, 等. X70 和 X80 管线钢的电化学腐蚀行为. 材料热处理学报, 2011 , 32( 10) : 151)
- [11] Deng X , Zhang K , Liu Y P , et al. Relationship between heat treatment and corrosion behavior of  $Mg-15Y$  alloy. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed* , 2015 , 30( 4) : 796
- [12] Fu Z , Cheng J G , Zhu X H. Effect of Si on the microstructure of  $Zn-Al$  solidification structure. *Shanxi Mach* , 1998 , 100( 3) : 29  
(付珍, 成建根, 朱秀红. 硅对锌铝合金凝固组织的影响. 山西机械, 1998 , 100( 3) : 29)
- [13] Wang R C , Guo M , Yu K , et al. Effects of cooling rate on solidification structures of  $Al-Si-Cu$  sputtering targets. *Mater Sci Eng Powder Metall* , 2007 , 12( 4) : 244  
(王日初, 郭敏, 余琨, 等. 冷却速度对  $Al-Si-Cu$  溅射靶材凝固组织的影响. 粉末冶金材料科学与工程, 2007 , 12( 4) : 244)
- [14] Flemings M C. Solidification processing. *Metall Trans* , 1974 , 5( 10) : 2121
- [15] Murray J L. The  $Al-Zn$  (aluminum-zinc) system. *Bull Alloy Phase Diagrams* , 1983 , 4( 1) : 55
- [16] Zhang X G. Corrosion and Electrochemistry of Zinc. *Br Corros J* , 1997 , 103( 1) : 28
- [17] Shen L , Song Z L. Corrosion behavior of superplastic  $Zn-Al$  alloys. *Corros Prot* , 2011 , 32( 10) : 761  
(沈磊, 宋振纶. 超塑性锌铝合金的腐蚀行为. 腐蚀与防护, 2010 , 32( 10) : 761)
- [18] Liu Y , Li H Y , Li Z G. EIS investigation and structural characterization of different hot-dipped zinc-based coatings in 3.5% NaCl solution. *Int J Electrochem Sci* , 2013 , 8( 6) : 7753
- [19] Osório W R , Freire C M , Garcia A. The effect of the dendritic microstructure on the corrosion resistance of  $Zn-Al$  alloys. *J Alloys Compd* , 2005 , 397( 1) : 179
- [20] Lima-Neto D , Correia A N , Colares R P , et al. Corrosion study of electrodeposited Zn and  $Zn-Co$  coatings in chloride medium. *J Braz Chem Soc* , 2007 , 18( 6) : 1164
- [21] Volovitch P , Alley C , Ogle K. Understanding corrosion via corrosion product characterization: I. Case study of the role of Mg alloying in  $Zn-Mg$  coating on steel. *Corros Sci* , 2009 , 51( 6) : 1251
- [22] Souto R M , Fernández-Mérida L , González S , et al. Comparative EIS study of different Zn-based intermediate metallic layers in coil-coated steels. *Corros Sci* , 2006 , 48( 5) : 1182