

# 批量热浸 Zn-0.05Al-0.2Sb 合金镀层锌花表面分析

卢锦堂<sup>1)</sup>✉ 张伟伟<sup>1)</sup> 彭 曙<sup>1 2)</sup> 车淳山<sup>1)</sup>

1) 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640 2) 广东省机械研究所, 广州 510635

✉ 通信作者, E-mail: mcjtl@scut.edu.cn

**摘 要** 用扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM)、能谱分析仪 (EDS)、X 射线衍射仪 (XRD) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 研究了批量热浸 Zn-0.05Al-0.2Sb 合金镀层上锌花的表面形貌和偏析。结果表明: 按宏观形貌存在三类锌花, 即亮锌花、羽毛状锌花和暗锌花, 其表面粗糙度和合金元素 Al、Sb 的表面偏析均依次增大。电化学阻抗谱 (EIS) 分析表明其耐蚀性也依次降低; 表面偏析的 Sb 形成析出相  $\beta$ -Sb<sub>3</sub>Zn<sub>4</sub> 针状粒子, Al 主要以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 存在于锌层表面的氧化膜中。利用锌花生长模型和 Zn-Sb 相图讨论了上述现象产生的原因。

**关键词** 钢板; 镀锌; 表面形貌; 偏析

**分类号** TG 174.4

## Surface analysis of spangles on batch hot-dipped Zn-0.05Al-0.2Sb alloy coatings

LU Jin-tang<sup>1)</sup>✉, ZHANG Wei-wei<sup>1)</sup>, PENG Shu<sup>1 2)</sup>, CHE Chun-shan<sup>1)</sup>

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

2) Guangdong Machinery Research Institute, Guangzhou 510635, China

✉ Corresponding author, E-mail: mcjtl@scut.edu.cn

**ABSTRACT** The surface morphology and segregation of spangles on a batch hot-dipped Zn-0.05Al-0.2Sb alloy coating were investigated by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction analysis (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It is found that the coating surface usually exhibits three kinds of spangles: shiny, feathery and dull spangle, with the surface roughness and segregation of Al and Sb increasing in turn. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests show that their corrosion-resistances decrease in turn. On the coating surface, acicular  $\beta$ -Sb<sub>3</sub>Zn<sub>4</sub> precipitates from the segregated Sb, and Al mainly exists as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the oxide film of the Zn coating. The above phenomena were discussed by a crystal growth model of spangles and the Zn-Sb phase diagram.

**KEY WORDS** steel sheet; galvanizing; surface morphology; segregation

锌花是热镀锌涂层特有的标志<sup>[1]</sup>。当 Pb<sup>[2-5]</sup>、Sb<sup>[6-8]</sup>和 Bi<sup>[9]</sup>等元素和 Al 一起加入锌浴中时, 热镀锌层表面会形成由大晶粒组成的锌花。带锌花的镀层近年来受到很大的关注, 也有很多报道研究过锌花的形貌<sup>[1, 7, 10]</sup>。根据外观形貌, 可将锌花分为亮锌花、羽毛状锌花和暗锌花<sup>[10]</sup>。不同形貌的锌花表面存在不同程度的合金元素偏析<sup>[6-7]</sup>。

连续热镀锌带钢由于浸锌时间短, 带钢离开锌浴便经气刀处理, 故形成薄镀层, 镀层冷却速度较快。批量热镀锌(用于加工好的钢结构件的热镀锌)

工件厚、浸锌时间长以及镀层不经吹抹, 形成的镀层较厚, 冷却速度也较慢, 这可导致镀层表面较粗糙, 表面偏析也较大。表面粗糙和偏析会影响镀层的耐蚀性<sup>[6, 8, 11]</sup>及力学性能等<sup>[12-13]</sup>, 但已有的文献主要是针对连续热镀锌, 对由批量热镀锌所获得锌花的研究还鲜见报道<sup>[2]</sup>。

本文研究了批量热浸 Zn-0.05Al-0.2Sb 合金镀层上三种典型锌花(亮锌花、羽毛状锌花、暗锌花)表面的微观形貌和合金元素偏析、Zn-Sb 金属间化合物的析出以及锌花在 NaCl 溶液中的电化学阻

抗谱,并利用锌花生长模型和 Zn-Sb 相图对结果进行了讨论.

1 实验方法

1.1 钢铁基材

用于热镀锌的试样采用 100 mm × 60 mm × 1.2 mm 的低碳冷轧钢板,其化学成分如表 1 所示.

表 1 钢板的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of the steel sheet %

C	Si	Mn	P	S	Fe
0.13	0.20	0.23	0.01	0.005	余量

1.2 合金锌浴配制

Zn-0.05Al-0.2Sb 合金锌浴的配制:将 20 kg 工业纯锌(纯度不小于 99.995%,质量分数,下同)放入石墨坩埚并置于电阻炉中,通电加热将锌块熔化并在 450 ℃ 下保温;在锌浴中分别加入计量好比例的 Zn-5Al 和 Zn-2Sb 中间合金,使之充分溶解后在 450 ℃ 下保温 2 h.

1.3 热镀锌

试样先进行热镀锌前预处理,其过程为:60 ~ 70 ℃ 热碱液(10% NaOH)脱脂→清水冲洗→室温用质量分数为 15% 的工业盐酸酸洗除锈 20 min→清水冲洗→70 ~ 80 ℃ 助镀液(含 150 g·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Cl 和 150 g·L<sup>-1</sup> ZnCl<sub>2</sub> 的溶液)1 min→烘干.

试样烘干后立即浸入合金锌浴中 1 min 进行镀锌,然后匀速取出,在空气中自然冷却至室温,镀锌温度维持在 450 ± 5 ℃ 范围内,提取速度保持约为 1.5 m·min<sup>-1</sup>,试样浸入和提出锌浴前均轻轻扒除锌浴表面的锌灰.

1.4 锌花表面的微观分析

将镀锌试样上不同形貌的锌花各剪下尺寸为 10 mm × 10 mm 的小片,用无水乙醇超声波清洗 15 min,分别做如下测试及分析.

用 XL-30-FEG 型场发射扫描电子显微镜(SEM,Philips 公司)和 SPI 3800N 型原子力显微镜(AFM,SII Nano Technology Inc.)观察锌花的微观形貌,并用扫描电镜(SEM)的背散射成像(BSE)显示 Zn-Sb 化合物相的分布(由于 Sb 的原子序数(51)比锌的原子序数(30)大得多,Zn 基底中的 Zn-Sb 金属间化合物会呈明显白亮);用 DX-4 型能谱分析仪(EDS,EDAX 公司)分析锌花表面的化学成分;用 Dmax/ⅢA 型 X 射线衍射仪(XRD,日本理学)确认锌花表面的析出相;利用 XSAM800 型多功能电子能

谱仪(XPS,英国 Kratos 公司)对锌花镀层进行表面合金元素的价态分析,并对镀层进行氩离子刻蚀(刻蚀速率为 0.154 nm·s<sup>-1</sup>),剥层后分析.

1.5 电化学阻抗测试

电化学测试在 CHI604B 电化学工作站下进行,采用三电极体系,辅助电极是表面积为 10 cm<sup>2</sup> 的铂电极,参比电极为饱和甘汞电极,工作电极的面积为 10 mm × 10 mm,测试溶液为 5% NaCl 水溶液,在室温、不除气的条件下,待腐蚀电位稳定后进行,频率范围为 100 kHz ~ 0.01 Hz,测量信号的幅值为 10 mV.

2 实验结果

2.1 锌花表面形貌

图 1 是 Zn-0.05Al-0.2Sb 镀层表面的宏观照片.在长满了锌花的镀层表面可以观察到三种典型的表面形态:光亮区、羽毛状区和暗区.图 2 是包含这三种特征区域的 SEM 照片,由图 2 可见:光亮区表面较平坦;羽毛状区可以看到清晰的条状起伏的二次晶臂;暗区表面粗糙不平,呈粒状起伏.

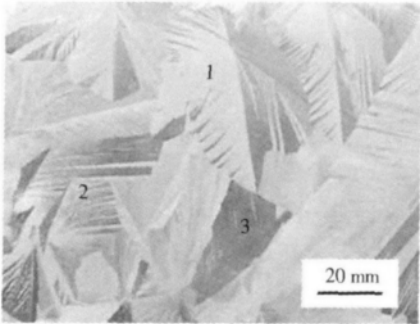


图 1 批量热镀 Zn-0.05Al-0.2Sb 镀层外观. 1—亮锌花;2—羽毛状锌花;3—暗锌花

Fig. 1 Appearance of a batch hot-dipped Zn-0.05Al-0.2Sb alloy coating: 1—shiny spangle; 2—feathery spangle; 3—dull spangle

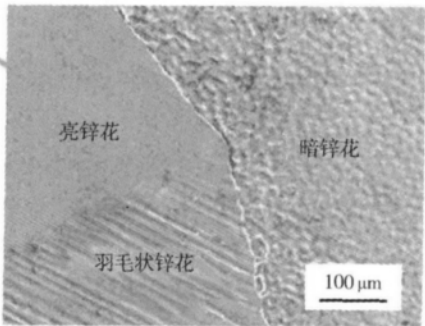


图 2 三种锌花的 SEM 像

Fig. 2 SEM image of three kinds of spangles

图 3 是锌花表面这三种特征区域的 AFM 图.利用 AFM 程序软件计算出图中三种锌花的表面粗

糙度,其均方根值分别是 5.8、84.6 和 25.8 nm,可见暗锌花、羽毛状锌花的表面都比亮锌花粗糙。

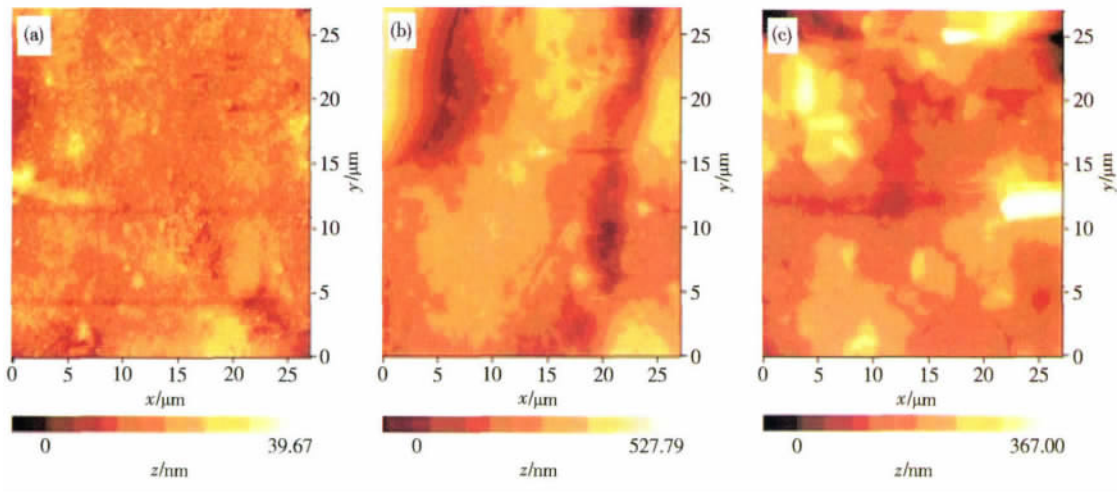


图 3 亮锌花( a )、羽毛状锌花( b )、暗锌花( c )表面的 AFM 照片  
Fig. 3 AFM images of the surfaces of shiny ( a ) , feathery ( b ) , dull ( c ) spangles

2.2 元素偏析及析出相的确定

EDS 测得三种锌花表面 Sb 和 Al 含量的平均值(三个 50 μm×50 μm 的扫描区域的平均值)见表 2. 可以看出,亮锌花、羽毛状锌花和暗锌花表面 Sb 和 Al 的含量都明显高于锌浴中各自的含量,并都依次增加,且 Sb 的增加更为显著.

表 2 锌花表面 Sb 和 Al 含量(质量分数)

Table 2 Contents of Sb and Al on the surfaces of spangle samples		
	%	
锌花类型	Al	Sb
亮锌花	0.72	1.0
羽毛状锌花	0.96	1.32
暗锌花	1.32	3.00

亮锌花、羽毛状锌花和暗锌花表面的 XRD 实验结果表明试样表面除了 Zn 外,还有 β-Sb<sub>3</sub>Zn<sub>4</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 图 4 是一个暗锌花的 XRD 谱.

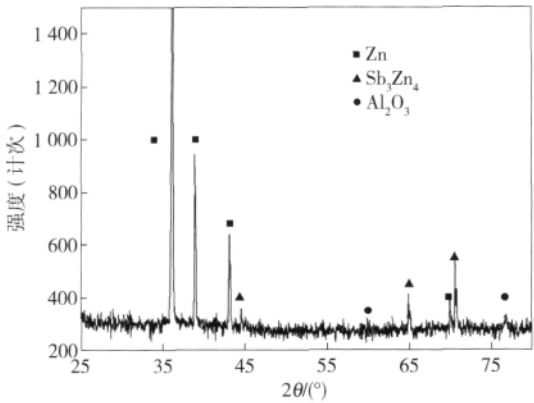


图 4 暗锌花表面的 XRD 图谱  
Fig. 4 XRD pattern of the surface of a dull spangle

2.3 Sb<sub>3</sub>Zn<sub>4</sub> 粒子及分布

采用 SEM 背散射成像观察,镀层表面存在白亮的针状粒子,其直径多小于 1 μm,这些粒子的 EDS 化学成分分析表明其为 Zn-Sb 化合物,对照 XRD 分析结果,粒子应为 β-Sb<sub>3</sub>Zn<sub>4</sub>. β-Sb<sub>3</sub>Zn<sub>4</sub> 粒子在亮锌花和暗锌花表面呈无规则地分布(见图 5( a ) ), 在羽毛状锌花表面,呈平行地分布(见图 5( b ) ).

2.4 合金元素沿镀层深度分布

图 6( a )是镀层表面得到的 XPS 全谱图. 从图中可以看出位于 1022 eV 和 532 eV 处的峰很强,其分别对应于 Zn2p<sub>3/2</sub> 和 O1s. 同时全谱图中出现了 C1s 峰和 Al2s、Al2p 峰,但 C1s 峰随着刻蚀时间的增加,其对应的峰消失,这说明 C1s 的出现是由于试样表面污染. 图 6( b )是对镀层刻蚀 130 s 后的 XPS 全谱图,从中还能看到 Al 和 Sb 对应的峰(图中小框内的放大部分). 相对于镀层表面的 XPS 谱(图 6( a ) ),刻蚀 130 s 后的 XPS 谱图(图 6( b ) )中 O 对应的峰下降很明显,这主要是由于随着刻蚀的深入,金属氧化物含量减少.

图 7( a )是镀层表面的 O1s 的高分辨 XPS 谱图. O1s 谱的半峰宽很大,约为 3 eV,表明是不同的氧化物的峰交叠在一起. XPSPEAK 软件分峰拟合发现, O1s 谱由结合能为 530.0、531.8 和 533.5 eV 的三个分峰组成(图 7( a ) ). 由于 O1s 在小于 532 eV 为金属氧化物状态,大于 532 eV 为—OH,由此可知镀层表面(刻蚀时间为 0 s)时, O 对应于三种状态,分别是 ZnO ( 530.0 eV )、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( 531.8 eV ) 和—OH ( 533.5 eV ). 在镀层最外表面并没有发现 Sb 元素

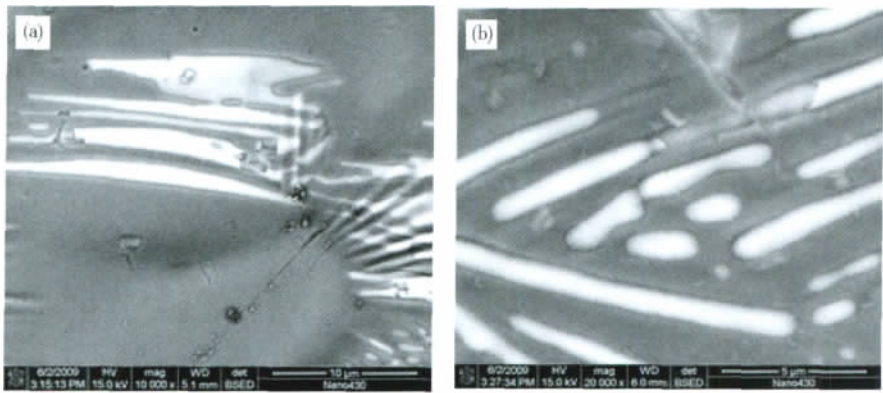


图 5 亮锌花 (a)、羽毛状锌花 (b) 表面 BSE 照片  
Fig.5 BSE images of particles in the shiny (a) and feathery (b) zones

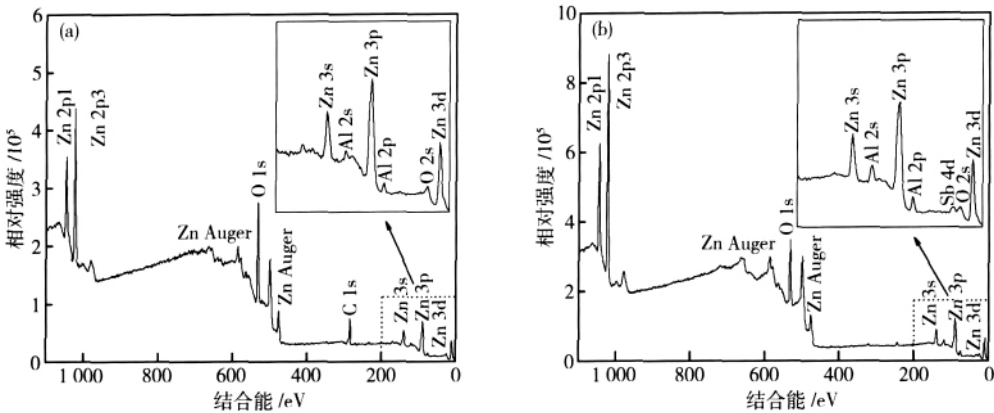


图 6 镀层刻蚀 0 s (a) 和 130 s (b) 的 XPS 全谱图  
Fig.6 General XPS spectra acquired on the surface of the coating sputtered for 0 s (a) and 130 s (b)

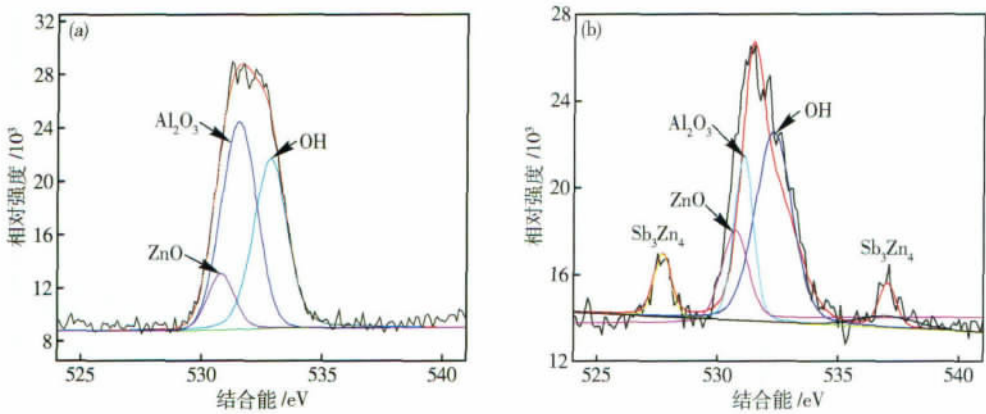


图 7 刻蚀 0 s (a) 和 130 s (b) 的 Zn-0.05Al-0.2Sb 镀层的 O1s 及 Sb3d 的高分辨 XPS 图  
Fig.7 High resolution XPS spectra of O1s and Sb3d of the Zn-0.05Al-0.2Sb coating sputtered for 0 s (a) and 130 s (b)

或者 Sb 的化合物. 图 7 (b) 是镀层刻蚀 130 s (刻蚀深度约为 20 nm) 所得到的 O1s 和 Sb3d 的高分辨 XPS 谱图.

由图 7 (b) 可以看出,刻蚀 130 s 时,镀层出现 Sb3d 对应的峰. 由于 O1s 和 Sb3d 峰值对应的结合能相差很小,在全谱图中基本重合,很难分辨出来,而在高分辨图谱中也需用软件分峰加以区分. 同样

经过分峰拟合发现,O1s 高分辨谱图可以拟合成三个谱图,其峰值位于 530.0、531.8 和 533.5 eV,分别对应于 ZnO (530.0 eV)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (531.8 eV) 金属氧化物和—OH (533.5 eV). 由图 7 (b) 可以看出,镀层刻蚀 130 s 后,Sb3d 对应的峰值很明显,两个峰值分别位于 527.7 和 539.3 eV. 由于结合能小于 530.0 eV 时,Sb 的状态不可能是金属氧化物状态,其只能是

金属态或者金属间化合物态,也不可能是 AlSb 态 (528.6 eV),由前面的 XRD 结果可知,其对应为  $Sb_3Zn_4$  金属间化合物。

图 8 是镀层刻蚀不同时间所得到的 Al2p 的高分辨 XPS 谱图。刻蚀时间为 130 s 前(包括 130 s 刻蚀深度约为 20 nm)的图谱,图谱中的峰值都只位于 75.0 eV,Al 在 75.0 eV 结合能对应于  $Al^{3+}$  状态,这更证实了前面所说的镀层表面  $Al_2O_3$  的存在。随着刻蚀时间的延长,XPS 图谱中对应于 Al2p 的峰消失,即刻蚀深度大于 20 nm 后,Al2p 消失,说明  $Al_2O_3$  只存在于镀层表面很薄的一层,约 20 nm。

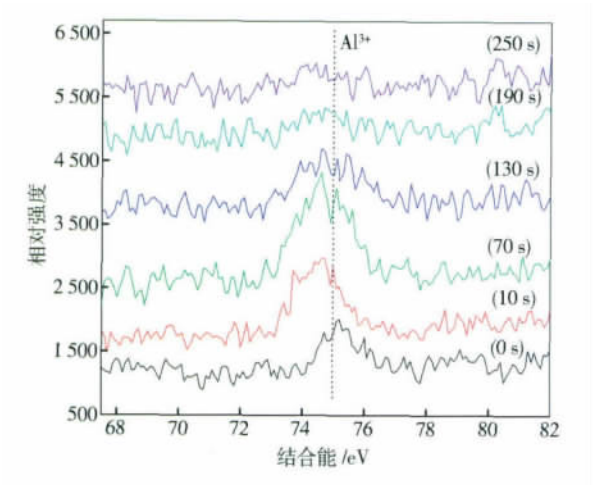


图 8 刻蚀不同时间镀层的 Al2p 高分辨 XPS 谱

Fig. 8 High resolution XPS spectra of Al2p of the coating sputtered for different time periods

图 9 是镀层刻蚀不同时间所得到的  $Zn_{2p_{3/2}}$  的高分辨 ZnLMM 俄歇谱图。由图 9 可知,随着刻蚀时间的变化,分别呈现两个不同的 ZnLMM 峰值,Zn 的状态由氧化态( $Zn^{2+}$ )逐渐变化成金属 Zn 态。在刻蚀时间为 190 s(刻蚀深度约为 29 nm)时,两种状态都有,之后的刻蚀时间里,ZnLMM 俄歇谱中只出现对应金属 Zn 的峰。

2.5 EIS 测试

亮锌花、羽毛状锌花和暗锌花试样在 5% NaCl 溶液中的 EIS 波特图是相似的,均由一个高频容抗环和一个低频容抗环组成,见图 10。高频容抗环反映穿透电阻和双电层电容,低频容抗环反映膜层电阻和膜层电容(在中性水溶液中镀锌层表面存在锌的氧化物/氢氧化物膜)。两个弧的总弦长即低频阻抗,可反映试样的耐蚀性。由图可见,羽毛状锌花和暗锌花试样的低频阻抗较小,腐蚀产物膜的致密性较差,耐蚀性也较差。

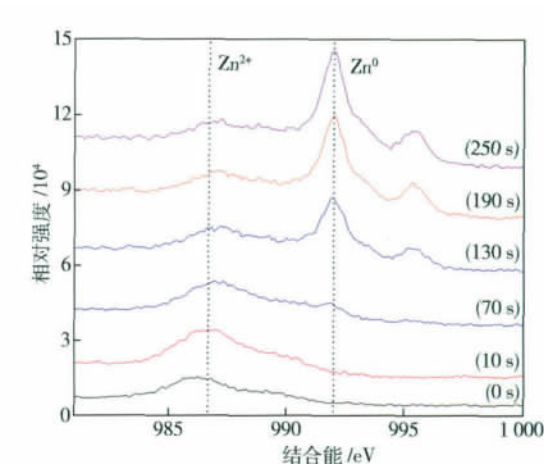


图 9 镀层刻蚀不同时间 ZnLMM 俄歇谱

Fig. 9 ZnLMM Auger spectra of the coating sputtered for different time periods

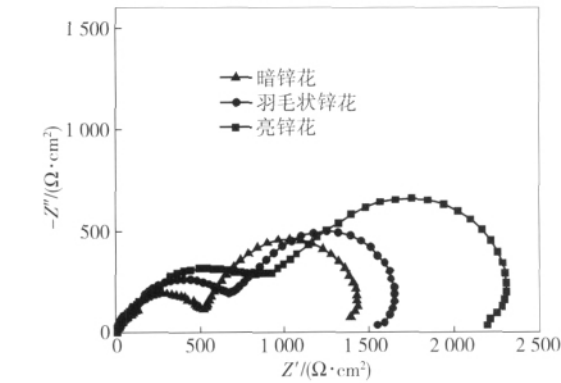


图 10 亮锌花、羽毛状锌花和暗锌花在 5% NaCl 溶液中的 EIS 阻抗的复平面图

Fig. 10 Bode plot of EIS results of spangle samples in a 5% NaCl solution

3 讨论

3.1 锌花表面特征的形成

利用图 11 的模型可解释热镀锌表面形成不同类型的锌花(亮锌花、羽毛状锌花和暗锌花)的原因<sup>[14-15]</sup>。简单地说,锌花的最终形貌是由锌晶体基平面(0001)与钢板平面的夹角  $\theta$  决定的。对于平行钢基表面的 Zn 晶粒,六个  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  方向都平行钢基表面( $\theta=0^\circ$ ),六个方向的生长条件一样,最终形成理想的羽毛状锌花。对于与钢基表面倾斜的 Zn 晶粒( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ), $60^\circ$  对称的树枝晶晶臂结构消失,锌花为亮暗相间或者不规则的羽毛状<sup>[15]</sup>,锌花的最终形貌如图 11 中钢板平面上的投影所示。另外,通过织构分析发现,(0001)晶面的衍射峰最强,其他几个晶面( $10\bar{1}1$ )、( $10\bar{1}2$ )、( $11\bar{2}0$ )和( $10\bar{1}0$ )的衍射



峰极弱,可知该合金镀层呈(0001) 结构。

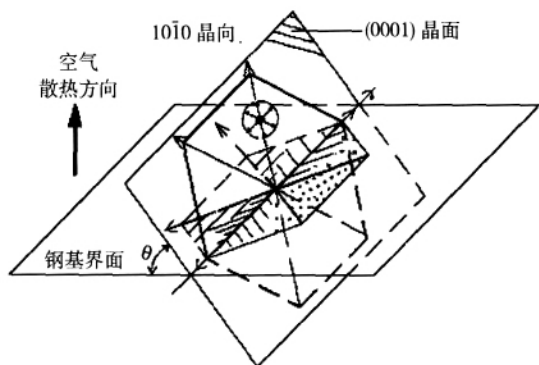


图 11 锌花生长模型<sup>[14]</sup>  
Fig. 11 Crystal growth model of spangles<sup>[14]</sup>

由于锌凝固时收缩明显,先凝固处锌/空气界面由于周围有充足的液相填补,可形成较平坦表面。后凝固处包括羽毛状的二次晶臂间隙和最后凝固的暗区,由于缺乏液相填补而形成凹陷。批量热镀锌层的凝固过程与连续热镀锌相似,只是由于自由锌层较厚,冷却速度较慢,导致这种表面起伏比连续热镀锌层的更大。

### 3.2 锌花表面偏析的形成

锌花的生长过程,和文献[10]描述相似,大致经历以下四个过程: (1) Zn 在 Fe/Zn 化合物层上非均质形核,并以树枝晶方式沿六个 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向向四周快速生长,直到铺满整个 Fe/Zn 界面,而此时表面上仍然是液态锌; (2) 树枝晶开始增厚,同时向固/液界面前沿的液相中排 Sb; (3) 当到达空气/锌界面后,锌层的凝固停止,表面析出 SbZn 化合物; (4) 富集 Sb 的残余液相最后凝固,该过程对应锌花的灰暗外观和最多 Sb 的偏析。

Zn 是密排六方(hcp)结构,金属 Sb 的晶体结构是菱方结构,虽然在室温下 Sb 在 Zn 中也几乎完全不固溶,但是 Sb-Zn 体系中至少存在三种金属间化合物 SbZn、Sb<sub>3</sub>Zn<sub>4</sub> 和 Sb<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>,而且随温度改变还存在各种同分异构转变。

由 Sb-Zn 相图(图 12)可知,含质量分数 0.2% Sb 的合金从液相到固相的凝固过程共历经三个阶段,分别是:

- ( I )  $L \rightarrow \eta_{Zn} + L' (T = 419 \sim 414\text{ }^{\circ}\text{C}, \text{残余液相 } L \text{ 中 Sb 的质量分数从 } 0.2\% \text{ 增加到 } 2\%);$
- ( II )  $L_{Zn-2\%Sb} \rightarrow Sb_2Zn_3 (\zeta) + \eta_{Zn} (T = 414\text{ }^{\circ}\text{C});$
- ( III )  $Sb_2Zn_3 (\zeta) \rightarrow Sb_3Zn_4 (\beta) + \eta_{Zn} (T = 407\text{ }^{\circ}\text{C}).$

由此可知,含质量分数 0.2% Sb 的液态锌合金从 450 °C 冷到液相线时开始凝固,凝固过程中剩余

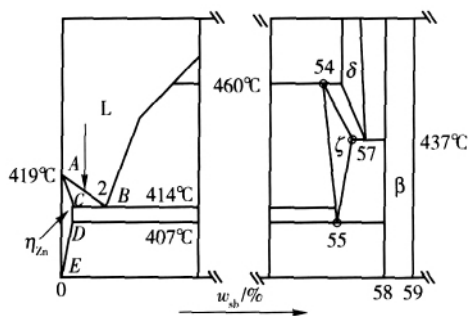


图 12 Sb-Zn 二元平衡相图简化示意图  
Fig. 12 Simplified Sb-Zn phase diagram

液相的 Sb 含量沿 AB 线增加,见图 12,这导致上述过程( II )中镀层表面 Sb 富集。当 Sb 富集液相达到共晶成分(2% Sb) ,发生共晶反应( II )析出 ζ 相。当温度下降到 407 °C 时 ζ 相发生共析转变( III )。Sb 的偏析和 Sb-Zn 化合物的形成和转变都依靠扩散,且批量热镀锌时镀层的冷却速度慢(1 ~ 2 °C · s<sup>-1</sup>),扩散更充分,亚稳相向稳定相(β)的转变更完全,所以批量热镀锌时镀层形成的析出物为 Sb<sub>3</sub>Zn<sub>4</sub>。但是,在连续热镀锌带钢中,表面析出物多为 Sb<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub><sup>[6]</sup>。

此外,当镀层离开锌浴后,Al 即开始优先氧化,镀层表面即形成富 Al 富 Zn 的氧化膜,所以 Sb<sub>3</sub>Zn<sub>4</sub> 存在于镀层的亚表面,即在该氧化膜之下。

## 4 结论

批量热浸 Zn-0.05Al-0.2Sb 合金镀层表面有三种典型的锌花(亮锌花、羽毛状锌花和暗锌花)。锌花的表面粗糙度和 Al、Sb 表面偏析由亮锌花、羽毛状锌花和暗锌花依次增加,耐蚀性则依次减弱。表面偏析的 Sb 形成析出相 β-Sb<sub>3</sub>Zn<sub>4</sub> 针状粒子,Al 主要以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 存在于锌层表面的氧化膜中。

## 参 考 文 献

- [1] Fasoyinu F A, Weinberg F. Spangle formation in galvanized sheet steel coatings. *Metall Trans B*, 1990, 21( 6): 549
- [2] Wang X H, Lu J T, Che C S. Identification of segregation phase on a batch hot-dip-coated Zn/0.1Al/0.2Sb surface. *Surf Interface Anal*, 2007, 39( 10): 805
- [3] Asgari H, Toroghinejad M R, Golozar M A. On texture, corrosion resistance and morphology of hot-dip galvanized zinc coatings. *Appl Surf Sci*, 2007, 253( 16): 6769
- [4] Pavlidou E, Pistofidis N, Vourlias G, et al. Modification of the growth-direction of the zinc coatings associated with element additions to the galvanizing bath. *Mater Lett*, 2005, 59( 13): 1619
- [5] Elvins J, Spittle J A, Worsley D A. Relationship between micro-structure and corrosion resistance in Zn-Al alloy coated galvanised steels. *Corros Eng Sci Technol*, 2003, 38( 3): 197

[6] Chang S , Shin J C. The effect of antimony additions on hot dip galvanized coatings. *Corros Sci* ,1994 ,36( 8) : 1425

[7] Zapponi M , Quiroga A , Pérez T. Segregation of alloying elements during the hot-dip coating solidification process. *Surf Coat Technol* ,1999 ,122( 1) : 18

[8] Seré P R , Culcasi J D , Elsner C I , et al. Relationship between texture and corrosion resistance in hot-dip galvanized steel sheets. *Surf Coat Technol* ,1999 ,122( 2/3) : 143

[9] Pistofidis N , Vourlias G , Konidaris S , et al. The combined effect of nickel and bismuth on the structure of hot-dip zinc coatings. *Mater Lett* ,2007 ,61( 10) : 2007

[10] Strutzenberger J , Faderl J. Solidification and spangle formation of hot-dip-galvanized zinc coatings. *Metall Mater Trans A* ,1998 ,29( 2) : 631

[11] Vourlias G , Pistofidis N , Stergiordis G , et al. Influence of alloying elements on the structure and corrosion resistance of galvanized coating. *Phys Status Solidi A* ,2004 ,201( 7) : 1518

[12] Marder A R. Metallurgy of zinc-coated steel. *Prog Mater Sci* ,2000 ,45( 3) : 191

[13] Shawki S , Hamid Z A. Effect of aluminium content on the coating structure and dross formation in the hot-dip galvanizing process. *Surf Interface Anal* ,2003 ,35( 12) : 943

[14] Wang X H , Lu J T , Che C S , et al. The behavior of lead during the solidification of Zn-0.1Al-0.1Pb coating on batch hot-dipped steel. *Appl Surf Sci* ,2008 ,254( 8) : 2466

[15] Lu J T , Wang X H , Che C S , et al. Crystallographic research of spangle on hot dip galvanized steel sheets. *Trans Nonferrous Met Soc China* ,2007 ,17( 2) : 351