

批量热浸 Zn-0.05Al-0.2Sb 合金镀层锌花表面分析

卢锦堂¹⁾✉ 张伟伟¹⁾ 彭 曙^{1,2)} 车淳山¹⁾

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: mcjtlu@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 β -Sb₃Zn₄ 针状粒子, Al 主要以 Al₂O₃ 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-tang¹⁾✉, ZHANG Wei-wei¹⁾, PENG Shu^{1,2)}, CHE Chun-shan¹⁾

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: mcjtlu@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 β -Sb₃Zn₄ precipitates from the segregated Sb, and Al mainly exists as Al₂O₃ 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^[1]。当 Pb^[2-5]、Sb^[6-8] 和 Bi^[9] 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^[1,7,10]。根据外观形貌, 可将锌花分为亮锌花、羽毛状锌花和暗锌花^[10]。不同形貌的锌花表面存在不同程度的合金元素偏析^[6-7]。

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^[6,8,11] 及力学性能等^[12-13], 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^[2]。

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 $100 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 1.2 \text{ mm}$ 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 $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4Cl 和 $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnCl_2 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 $1.5 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$,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 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 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 $0.154 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$) 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^2 的铂电极,参比电极为饱和甘汞电极,工作电极的面积为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$,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。

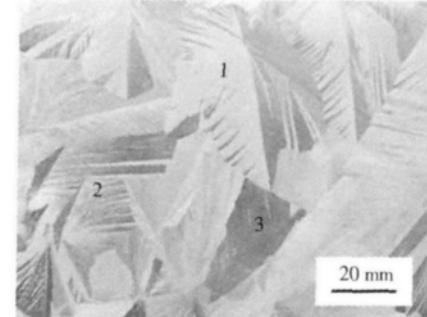


图 1 批量热镀 Zn-0.05Al-0.2Sb 镀层外观。1—亮锌花;2—羽毛状锌花;3—暗锌花

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

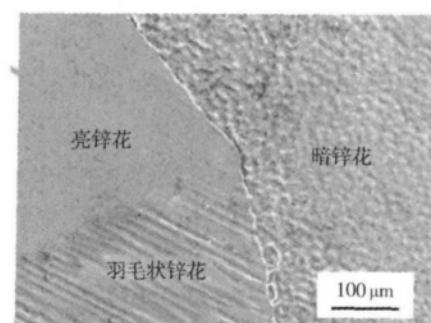


图 2 三种锌花的 SEM 像

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。

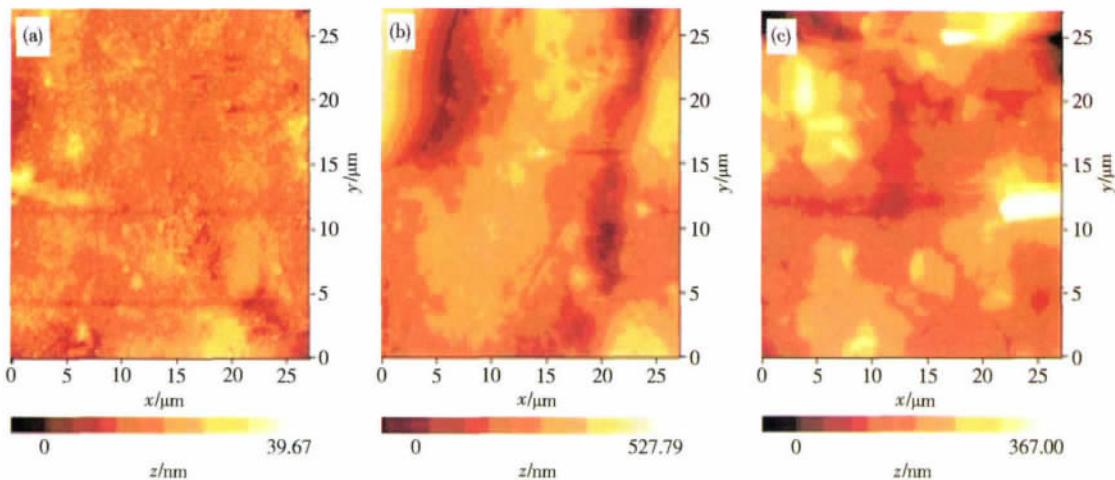


图 3 亮锌花(a)、羽毛状锌花(b)、暗锌花(c)表面的 AFM 照片

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 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 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 $\beta\text{-Sb}_3\text{Zn}_4$ 和 Al_2O_3 。图 4 是一个暗锌花的 XRD 谱。

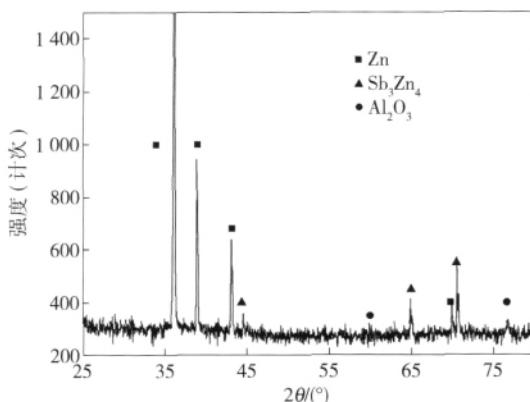


图 4 暗锌花表面的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of the surface of a dull spangle

2.3 Sb_3Zn_4 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 $\beta\text{-Sb}_3\text{Zn}_4$ 。 $\beta\text{-Sb}_3\text{Zn}_4$ 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 $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 。同时全谱图中出现了 $\text{C}1\text{s}$ 峰和 $\text{Al}2\text{s}$ 、 $\text{Al}2\text{p}$ 峰, 但 $\text{C}1\text{s}$ 峰随着刻蚀时间的增加, 其对应的峰消失, 这说明 $\text{C}1\text{s}$ 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 $\text{O}1\text{s}$ 的高分辨 XPS 谱图。 $\text{O}1\text{s}$ 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, $\text{O}1\text{s}$ 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 $\text{O}1\text{s}$ 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_2O_3 (531.8 eV) 和 -OH (533.5 eV)。在镀层最外表面并没有发现 Sb 元素

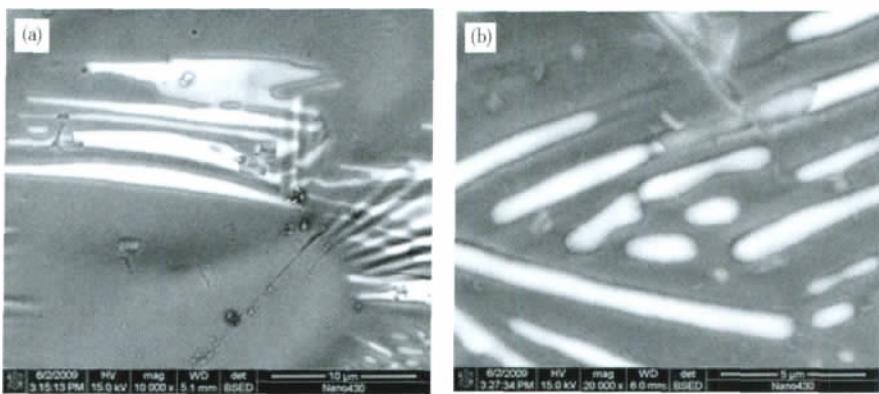


图5 亮锌花(a)、羽毛状锌花(b)表面 BSE 照片

Fig. 5 BSE images of particles in the shiny (a) and feathery (b) zones

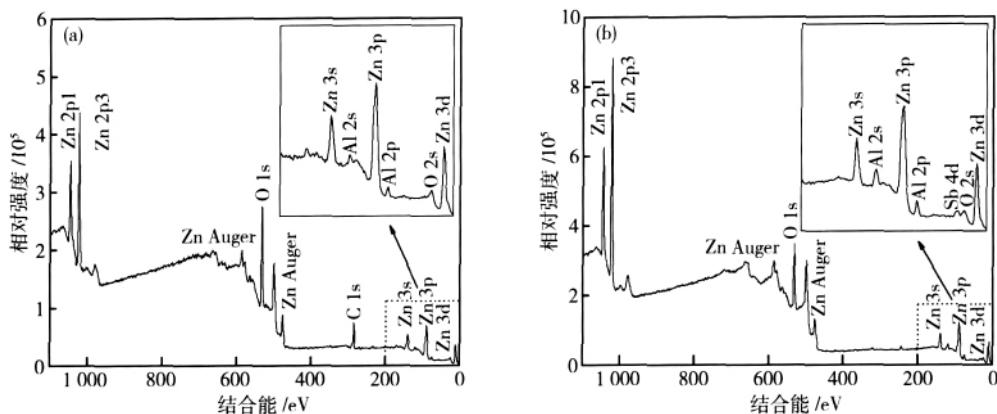


图6 镀层刻蚀 0 s (a) 和 130 s (b) 的 XPS 全谱图

Fig. 6 General XPS spectra acquired on the surface of the coating sputtered for 0 s (a) and 130 s (b)

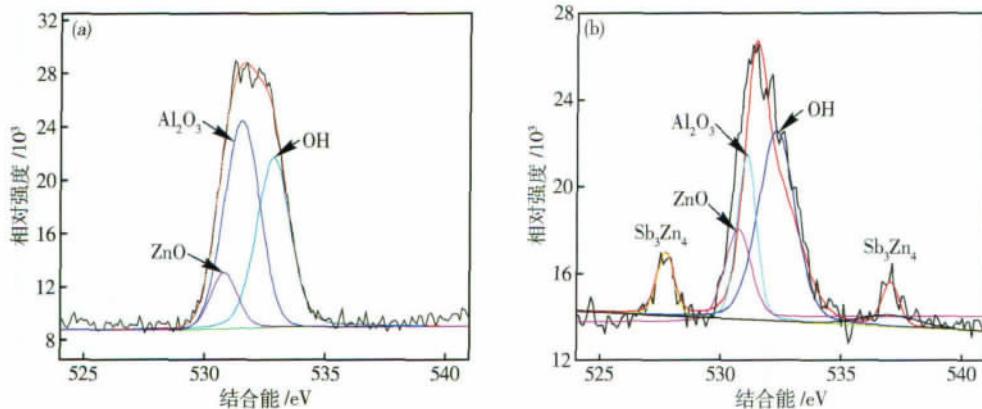


图7 刻蚀 0 s (a) 和 130 s (b) 的 Zn-0.05Al-0.2Sb 镀层的 O1s 及 Sb3d 的高分辨 XPS 图

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)、Al₂O₃(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。

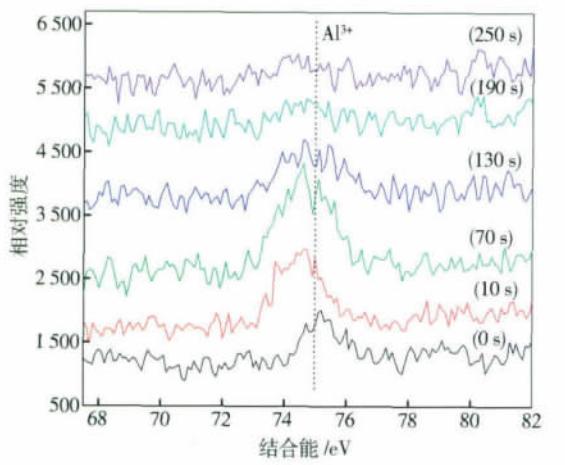


图 8 刻蚀不同时间镀层的 Al2p 高分辨 XPS 谱

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 $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$ 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,均由一个高频率容抗环和一个低频率容抗环组成,见图 10。高频率容抗环反映穿透电阻和双电层电容,低频率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。

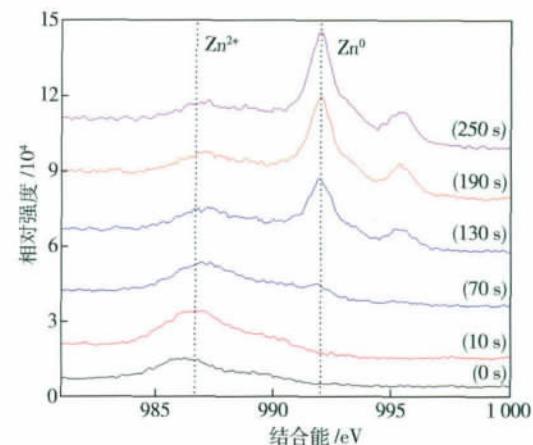


图 9 镀层刻蚀不同时间 ZnLMM 俄歇谱

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

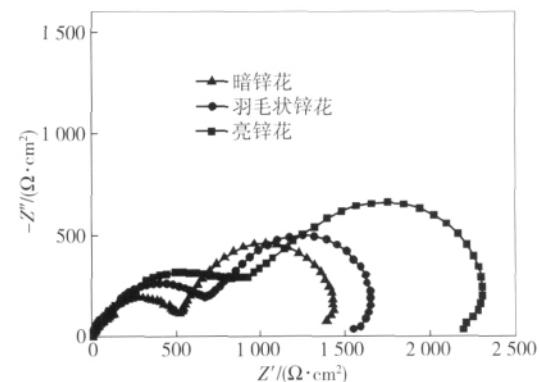


图 10 亮锌花、羽毛状锌花和暗锌花在 5% NaCl 溶液中的 EIS 阻抗的复平面图

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^[14-15]。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 θ 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° 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^[15],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)织构.

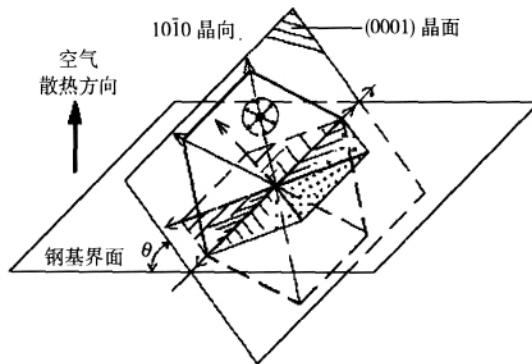


图 11 锌花生长模型^[14]

Fig. 11 Crystal growth model of spangles^[14]

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_3Zn_4 和 Sb_2Zn_3 ,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) $L \rightarrow \eta_{Zn} + L'$ ($T = 419 \sim 414^\circ\text{C}$, 残余液相 L 中 Sb 的质量分数从 0.2% 增加到 2%);

(II) $L_{Zn-2\%Sb} \rightarrow Sb_2Zn_3(\zeta) + \eta_{Zn}$ ($T = 414^\circ\text{C}$);

(III) $Sb_2Zn_3(\zeta) \rightarrow Sb_3Zn_4(\beta) + \eta_{Zn}$ ($T = 407^\circ\text{C}$).

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

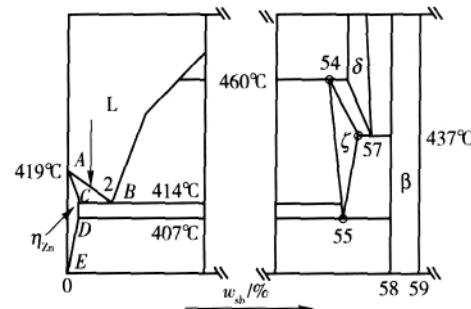


图 12 Sb-Zn 二元平衡相图简化示意图

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($1 \sim 2^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$),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_3Zn_4 . 但是,在连续热镀锌带钢中,表面析出物多为 Sb_2Zn_3 ^[6].

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_3Zn_4 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 $\beta-Sb_3Zn_4$ 针状粒子,Al 主要以 Al_2O_3 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 microstructure and corrosion resistance in Zn-Al alloy coated galvanized 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 ,Culcais 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