

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2016.04.011

# 无烟助镀剂热浸镀锌的镀件质量和镀层性能研究

徐娟, 满瑞林, 秘雪, 李波, 扶强

(中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 研发了一种热浸镀锌无烟助镀剂, 其配方为 250 g/L  $ZnCl_2$  + 20 g/L  $SnCl_2$  + 12 g/L  $CeCl_3$  + 10 g/L  $NaCl$  + 20 g/L  $KF$  + 1g/L 表面活性剂; 助镀工艺中助镀温度为 60 °C, 助镀时间为 30 s, 浸镀温度为 (450 ± 10) °C, 浸镀时间为 30 s。将制备的助镀剂与传统助镀剂进行了比较, 用金相显微镜和扫描电镜对助镀剂盐膜形貌进行了观察, 对镀件的外观质量和镀层的厚度和结构进行了分析与研究, 同时通过极化曲线和全浸试验对镀层的耐腐蚀性进行了检测。结果表明: 在无烟助镀剂条件下, 助镀剂的盐膜较传统助镀剂盐膜分布更均匀致密, 两种助镀剂条件下镀件表面均无漏镀且平整光滑, 无烟助镀剂条件下镀件镀层的厚度有所减小, 镀层的合金层组织更为致密,  $\zeta$ 相层受到一定程度上的抑制, 镀件镀层的耐腐蚀性相较于传统助镀剂条件下的提高了 25%~50%。

**关键词:** 热浸镀锌; 助镀剂; 无烟; 环保

中图分类号: TQ050

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2016)04-0053-07

## A Research on Casting Quality and Coating Properties of Hot-Dip Galvanizing in the Smokeless Flux

XU Juan, MAN Ruilin, MI Xue, LI Bo, FU Qiang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** A smokeless flux has been developed, with 250 g/L  $ZnCl_2$  + 20 g/L  $SnCl_2$  + 12 g/L  $CeCl_3$  + 10 g/L  $NaCl$  + 20 g/L  $KF$  + 1g/L surface active agent in the formula, with 60 °C the fluxing temperature, 30 s the fluxing time, (450 ± 10) °C the dip temperature, 30 s the dip plating time in the plating process. A comparison has been made between the smokeless flux and the traditional flux, and a thorough observation has been made of the flux salt film morphology under the metallographic microscope and SEM, and a research has been conducted on the casing quality and the coating thickness and structures, followed by a testing of the corrosion resistance of the coatings with the aid of polarization curves and immersion test results. The experimental results show that, compared with the traditional flux, the smokeless flux has a more homogeneous and thicker distribution of salt membrane. The casting surface is free of leakage and smooth with both fluxes, with a decreased coating thickness and a more compact alloy coating for the smokeless flux. With the  $\zeta$  phase layer suppressed to a certain extent, its coating corrosion resistance has increases by about 25%~50% compared with the traditional flux.

**Keywords:** hot-dip galvanizing; flux; smokeless; environmentally friendly

收稿日期: 2016-06-15

作者简介: 徐娟 (1990-), 女, 湖南常德人, 中南大学硕士生, 主要研究方向为金属材料表面处理, 资源回收, E-mail: 13623716@qq.com

通信作者: 满瑞林 (1955-), 男, 湖南郴州人, 中南大学教授, 博士生导师, 主要从事金属材料表面处理, 化工冶金, 环境化工, 化工模拟与计算, E-mail: realman@csu.edu.cn

## 0 引言

钢铁材料是世界上产量最高的金属材料<sup>[1-2]</sup>，但钢材尤其是户外使用的钢材面临的最大问题是腐蚀<sup>[3]</sup>，据统计，全世界每年腐蚀的钢铁材料约占世界钢铁年产量的1/4~1/3<sup>[4-5]</sup>。热镀锌技术也称热浸镀锌，是将钢铁构件浸入熔融的锌液中获得金属覆盖层，由于锌层具有机械保护及电化学保护的双重效果<sup>[6]</sup>，已成为钢铁防腐的主要方法之一<sup>[7-8]</sup>。

热镀锌的工艺包括钢材表面预处理、热镀锌以及后处理，钢材表面预处理包括脱脂除锈。热镀锌前，为保证铁与锌的结合，需采用一种所谓的助镀剂对镀件进行表面处理，常规的传统助镀剂主要成分为氯化锌或氯化铵，它可进一步净化镀件，降低镀件与锌液间的表面张力，同时对镀件起到活化作用，促进铁锌间的合金反应，助镀剂的效果直接影响了镀锌质量与镀锌成本<sup>[9]</sup>。热浸镀锌时锌浴温度一般控制在(450 ± 10) °C，但氯化铵在337.8 °C会受热分解，产生大量的氯化氢和氨气，不仅会严重污染热浸镀锌操作环境和生态环境，更会对操作工人的身体健康带来重大危害<sup>[10-11]</sup>。

如何使热镀锌过程中不产生烟雾成为整个热镀锌行业急需解决的问题，因此无烟助镀剂成为目前热镀锌行业的研究热点之一。目前已开发出的无烟助镀剂主要有：氯盐系助镀剂，它以ZnCl<sub>2</sub>为助镀剂的主要成分，添加NaCl、KCl等氯盐替代传统助镀剂中的NH<sub>4</sub>Cl成分，如B. Georg等<sup>[12-13]</sup>以ZnCl<sub>2</sub>和NaCl为主要成分，添加适量CaCl<sub>2</sub>、KCl、MgCl<sub>2</sub>或LiCl配制出一系列无烟助镀剂，S. Yamanaka等<sup>[14]</sup>以ZnCl<sub>2</sub>和NiCl为成分配置出一系列助镀剂，使用这些助镀剂进行热浸镀锌过程中不产生烟雾，但是镀件镀层质量不佳，易产生漏镀缺陷；植酸系助镀剂，王玉强<sup>[15]</sup>提出以植酸锌作为助镀剂的主要成分，添加氟化钠、硼砂、盐酸胍、柠檬酸、草酸等成分，配制出无烟助镀剂，使用此类助镀剂虽然能得到较好的镀件质量，但植酸盐成本较高，因此没

能得到广泛应用；氯盐与表面活性剂混合系助镀剂，罗中保<sup>[11]</sup>使用氯化锌和非离子型碳氢链及阳离子型氟碳表面活性剂复配的复合表面活性剂作为助镀剂的主要成分，该助镀剂具备良好的助镀效果，李斌<sup>[6]</sup>开发了一种热镀锌无白烟助镀剂，由氯化锌、氯化钾、改性若丁和助镀剂添加剂组成。研究者开发了一系列无烟助镀剂的配方，但与传统助镀剂相比，存在锌渣较难浮出、容易产生漏镀、成本较高等问题，推广到工业上使用还需进一步改进。

本文基于热镀锌行业急需，研发新型无烟助镀剂配方和工艺，通过与传统助镀剂进行比较，对镀件的外观和镀层的厚度和结构进行了分析与研究，同时对镀层的耐腐蚀性进行了检测。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与试剂

实验选用普通Q235钢板为热浸镀锌的镀件，试样尺寸为30 mm × 20 mm × 3 mm，其中C质量分数低于0.038%，Si质量分数低于0.030%，P质量分数低于0.012%；热浸镀过程所用锌浴中Al质量分数为0.020%~0.030%，Ni质量分数为0.030%~0.035%，Fe质量分数小于0.030%。

氯化锌，广东省精细化学品工程技术研究开发中心；氯化铵，台山市化工厂有限公司；氯化亚锡，湖南省株洲市化学工业研究所；七水三氯化铈，国药集团化学试剂有限公司；氯化钠，台山市化工厂有限公司；氟化钾，重庆川东化工集团有限公司化学试剂厂；氢氧化钠，汕头市光华化学厂；盐酸（质量分数为36%~38%），衡阳凯信化工试剂有限公司；十二烷基三甲基溴化铵，天津市科密欧化学试剂有限公司；脂肪醇聚氧乙烯醚，青岛优索化学科技有限公司。实验所用试剂均为分析纯，实验用水均为蒸馏水。助镀剂的成分配比如表1所示，其中表面活性剂由十二烷基三甲基溴化铵与脂肪醇聚氧乙烯醚按质量比1:1复配而成。

表1 助镀剂的化学成分

Table 1 Chemical composition of fluxes

配方名称	ZnCl <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	SnCl <sub>2</sub>	CeCl <sub>3</sub>	NaCl	KF	表面活性剂
传统助镀剂	120	150					
无烟助镀剂	250		20	12	10	20	1

### 1.2 实验仪器

热浸镀锌装置由坩埚电阻炉（功率为3 000 W）和控温仪组成，以内径12 cm的石墨坩埚置于坩埚电阻

炉内作为锌浴锅溶解锌锭进行热浸，SG-3-10，湘潭金凯化工装备技术有限公司；电子分析天平，AUY220，Princeton公司；电热恒温鼓风干燥箱，

DHG-907, 上海精密实验设备有限公司; 集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101S, 巩义市予华仪器有限责任公司; 测温仪, DT1311, 上海誉赫电子科技有限公司; 金相显微镜, KH-7700, 日本 HIROX 公司; 扫描电子显微镜, FEI Nova Nano SEM 450, 荷兰 FEI 公司; 电化学工作站, CHI660D, 上海辰华仪器有限公司。

### 1.3 试样制备

热浸镀锌的工艺流程为: 预镀件—碱洗脱脂—水洗—酸洗除锈—水洗—溶剂助镀—烘干—热浸镀锌—冷却—后处理。其中, 碱洗脱脂使用质量分数为 10% 的氢氧化钠溶液, 温度为 60 °C, 浸泡时间为 3 min; 酸洗除锈使用质量分数为 15% 的盐酸溶液, 温度为 40 °C<sup>[17]</sup>, 浸泡时间为 2 min, 另在盐酸溶液中加入 1 g/L 的缓蚀剂(六次甲基四胺)以防酸洗过度。助镀温度为 60 °C, 时间为 30 s, 助镀后烘干温度为 100 °C, 时间为 1 min, 将测温仪插入石墨坩埚中监测锌浴温度, 热浸镀温度为 (450 ± 10) °C, 浸镀时间为 30 s, 热浸镀后拨开锌浴表面锌渣将镀件匀速提出, 放入水中冷却。

### 1.4 助镀剂盐膜、镀件质量和镀层的组织分析

将镀件经过碱洗、酸洗、助镀、烘干工序后, 在金相显微镜下观察镀件表面的盐膜形貌。

热浸镀锌后的镀件用有无漏镀和平整度 2 个指标来评价镀件的表面质量。

将热浸镀锌后的镀件切割成 10 mm × 10 mm 小块, 用牙脱粉和牙托水沿样品横截面制备金相样品, 经过粗磨、细磨、抛光后, 用体积分数为 4% 的硝酸酒精溶液腐蚀 5 s, 用酒精洗净后吹干, 用金相显微镜观察镀件镀层的宏观形貌, 用扫描电镜对镀层断面组织结构进行分析。

### 1.5 镀层耐腐蚀性能测试

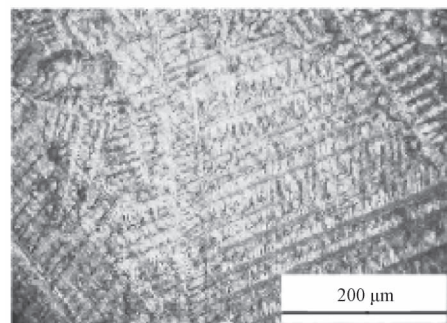
运用电化学工作站检测镀件镀层在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线, 采用三电极体系测试系统, 以待测镀件为工作电极、饱和 KCl 甘汞电极为参比电极、铂丝电极为辅助电极, 在开路电位为  $E^0 \pm 300$  mV 下测试, 电极扫描速度为 0.01 V/s, 采样周期为 2 s, 温度为室温。

以全浸试验检测镀件镀层的耐腐蚀性。将镀件完全浸入质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中, 腐蚀时间为 720 h, 先后用自来水、蒸馏水和酒精对镀件进行清洗, 然后吹干、称重, 利用公式  $K=(m_0-m_1)/(st)$  计算镀层的腐蚀速率。式中:  $m_0$  为镀件腐蚀前质量, g;  $m_1$  为镀件腐蚀后质量, g;  $s$  为镀件表面积, m<sup>2</sup>;  $t$  为腐蚀时间, h。

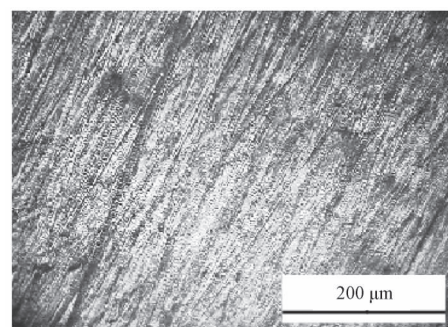
## 2 结果与讨论

### 2.1 助镀剂助镀后的盐膜形貌

图 1 为不同助镀剂助镀后在金相显微镜下观察到的盐膜形貌。由图 1a 可以看出, 传统助镀剂助镀后的盐膜呈条形扩散状分布, 整体分布较均匀, 但未对镀件形成完全的包覆, 仍有一些缝隙漏出。传统助镀剂盐膜主要是 ZnCl<sub>2</sub> 和 NH<sub>4</sub>Cl 两者的混合水溶液经加热浓缩结晶形成的复盐, 其湿润性能依靠二者共同作用。由图 1b 可以看出, 无烟助镀剂助镀后的盐膜分布非常均匀, 对镀件的包覆性非常好。因为本文采用的无烟助镀剂中含有 SnCl<sub>2</sub>, 镀件基体的 Fe 比 Sn 活泼, Fe 会和 Sn<sup>2+</sup> 发生置换反应, 在镀件表面覆盖一层连续的 Sn 金属薄膜保护层, 无烟助镀剂中的 KF 在镀件烘干后也能形成一层致密的盐膜保护层, CeCl<sub>3</sub> 可以促进助镀剂分布均匀<sup>[18]</sup>; 同时, 由于无烟助镀剂中添加了复配的表面活性剂, 极大地降低了助镀剂的表面张力, 增加了助镀剂对镀件表面的湿润性<sup>[19]</sup>。从图 1 可以得知, 无烟助镀剂相较于传统助镀剂对镀件的覆盖性更好, 盐膜更均匀致密, 有利于增强助镀剂盐膜对镀件的保护作用。



a) 传统助镀剂



b) 无烟助镀剂

图 1 使用不同助镀剂助镀后的盐膜形貌

Fig. 1 Salt film morphology in different fluxing

### 2.2 镀件的表面质量

图 2 为不同助镀剂助镀下进行热浸镀锌获得的镀件的表面质量, 在 GB/T 13912—2002<sup>[20]</sup>中对镀件质量合格标准做出了相关说明, 对热浸镀锌镀件外观

要求无漏镀、平整、无锌刺、无滴瘤、无起皮、无残留的溶剂渣,对热镀锌镀件的使用和耐腐蚀性能有影响的部位不应该存在锌灰或锌瘤。由图2可以看出,通过传统助镀剂和本文无烟助镀剂助镀后进行热浸镀锌的镀件均未发生漏镀,表面平整均匀,达到热镀锌标准要求。经过无烟助镀剂助镀的镀件表面较传统助镀剂更光亮一些,可能因为本文使用的无烟助镀剂溶液中含有 $\text{SnCl}_2$ 和 $\text{CeCl}_3$ ,在热浸镀过程中生成了少量的Sn和Ce原子,参与了合金反应,使得镀锌层更明亮、光滑一些。从镀件的漏镀情况和平整度可以看出,本文无烟助镀剂的助镀效果可以媲美传统助镀剂,但使用本文无烟助镀剂进行热浸镀锌时,不产生烟雾,因为无烟助镀剂中剔除了氯化铵成分,使用无烟助镀剂可以极大地减少热浸镀锌过程对环境造成的污染。

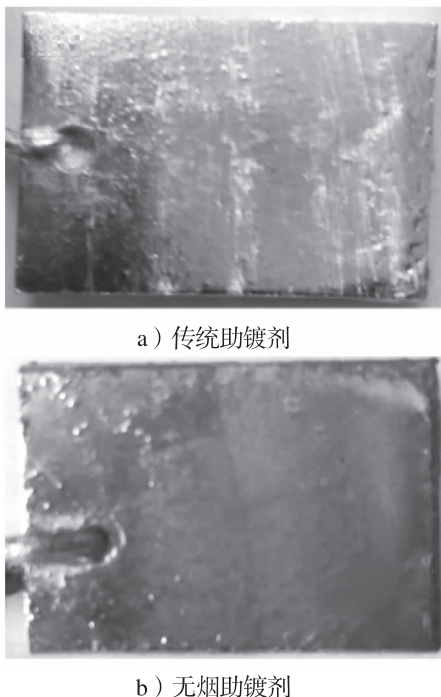


图2 使用不同助镀剂的镀件表面质量

Fig. 2 Coating surface quality in different fluxing

### 2.3 镀层的微观组织

图3为使用不同助镀剂得到的镀件镀层金相图,从图3a可以看出,使用传统助镀剂得到的镀件镀层总厚度在 $100\ \mu\text{m}$ 左右,从图3b可以看出,使用本文无烟助镀剂得到的镀件镀层总厚度在 $80\ \mu\text{m}$ 左右。无烟助镀剂中的 $\text{SnCl}_2$ 和 $\text{CeCl}_3$ 在热浸镀过程中对镀件表面具有活化作用,能降低锌液的黏度和表面张力,提高锌液的流动性,同时在热浸镀过程中稀土Ce原子渗入合金层,加速锌液与镀件基体之间的合金反应,抑制合金层的生长,使镀层更加致密、厚度减小<sup>[21-23]</sup>。

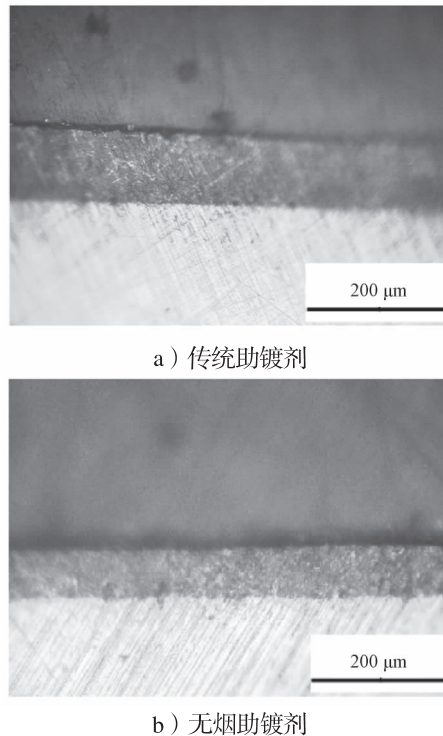


图3 使用不同助镀剂的镀件镀层金相图

Fig.3 Plating gold deposit phase in different fluxing

图4为使用不同助镀剂得到的镀件镀层的扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)图。

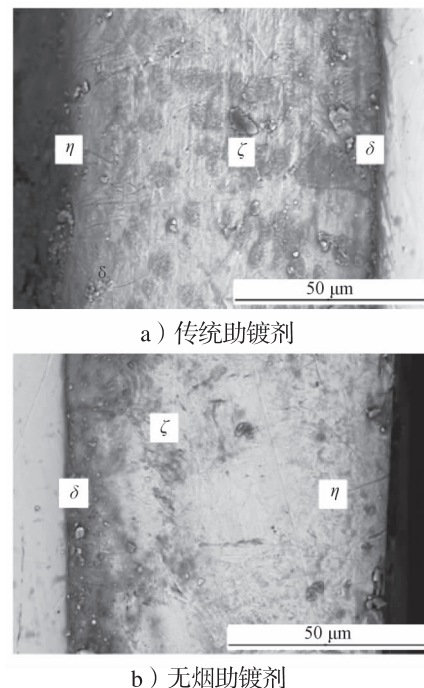


图4 使用不同助镀剂的镀件镀层SEM图

Fig. 4 Images of coating SEM in different fluxing

完整的Fe-Zn合金组织中主要存在 $\alpha$ 、 $\gamma$ 、 $\Gamma$ 、 $\Gamma_1$ 、 $\delta$ 、 $\zeta$ 、 $\eta$ 等相,但是有时因为浸镀时间太短,而不会生成所有的Fe-Zn合金相,镀层由内向外依次出现 $\Gamma$ 相、 $\Gamma_1$ 相、 $\delta$ 相、 $\zeta$ 相、 $\eta$ 相,或更少的合金相。根据各自特征对镀层进行组织结构分析,由图4a和4b可

以看出, 镀件镀层中主要存在3个合金相:  $\delta$ 相、 $\zeta$ 相和 $\eta$ 相。热浸镀锌层在450 °C时的生长过程为:  $\zeta$ 相在镀件基体上形核生长, 通过Fe、Zn原子间的扩散作用, 向锌液方向生长,  $\delta$ 相则在镀件基体和 $\zeta$ 相间生长,  $\eta$ 相与锌液结构和成分一致<sup>[24-25]</sup>。对镀层性能影响较大的是 $\delta$ 相和 $\zeta$ 相,  $\delta$ 相塑性较好,  $\zeta$ 相脆且硬, 致密性差, 两相之间此消彼长, 如果 $\delta$ 相厚而 $\zeta$ 相薄, 则镀层的塑性较好, 反之则差, 因此, 控制 $\zeta$ 相的厚度很重要。图4a中传统助镀剂镀件镀层中有大量块状 $\zeta$ 相金属间化合物存在, 该相层较厚, 分布较疏松, 图4b中无烟助镀剂镀件镀层的 $\zeta$ 相金属间化合物同样以块状分布, 但其尺寸较图4a更小一些, 且厚度有所减小。热浸镀过程生成的稀土Ce能够细化晶粒, 使Fe原子的扩散距离缩短, 抑制 $\zeta$ 相的生长, 因此在一定程度上控制了镀层的生长厚度<sup>[26]</sup>。

在同样的工艺条件下, 使用不同的助镀剂进行助镀, 得到的镀件镀层厚度和镀层组织状态有些许不同, 在无烟助镀剂条件下得到的镀件镀层厚度有所减小, 一定程度上能抑制 $\zeta$ 相的生长, 组织更为致密均匀。

#### 2.4 镀层的耐腐蚀性能

热浸镀锌镀件在质量分数为3.5%NaCl溶液中的

极化曲线如图5所示, 其线性极化计算结果如表2所示。由图5可以看出, 无烟助镀剂下获得镀层的极化曲线较传统助镀剂向右下方偏移, 自腐蚀电位较传统助镀剂向正移。同时由表2可知, 无烟助镀剂的镀件镀层的腐蚀电流密度较传统助镀剂的减小较明显, 其腐蚀速率为传统助镀剂下镀件的腐蚀速率的50%左右, 这是因为镀层的耐腐蚀性能与镀层的成分和组织结构有很大的关系, 曹文平等<sup>[23, 26]</sup>研究了助镀剂中稀土盐含量对热浸镀锌层组织结构和性能的影响, 发现添加适量稀土盐CeCl<sub>3</sub>有助于提高镀层的耐腐蚀性能。

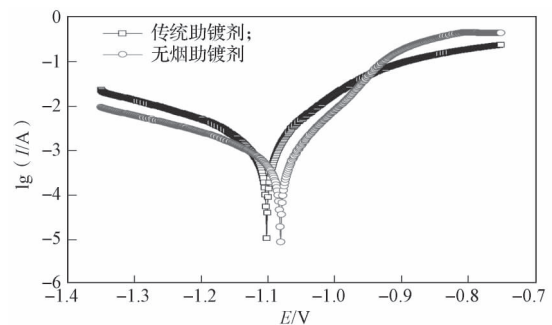


图5 使用不同助镀剂的镀件镀层的极化曲线

Fig. 5 Coating polarization curves in different fluxing

表2 线性极化计算结果

Table 2 Calculation results of linear polarization

配方名称	自腐蚀电位/mV	腐蚀电流密度/( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	质量损失/( $\text{g} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ )	腐蚀速率/( $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$ )
传统助镀剂	-1 102	82.933 3	88.616 2	1.241 1
无烟助镀剂	-1 081	40.120 0	42.869 2	0.600 4

表3和表4分别给出了为传统助镀剂和无烟助镀剂条件下, 分别进行热浸镀锌镀件镀层, 在质量分数为3.5%的NaCl溶液中进行全浸试验720 h

后的腐蚀速率实验结果, 分别设置了6组平行试样, 计算出其腐蚀速率后取其平均值得到平均腐蚀速率。

表3 传统助镀剂热浸镀锌后镀件的全浸试验数据

Table 3 Immersion test data of hot-dip galvanizing castings in traditional fluxing

镀件编号	镀件腐蚀前质量/g	镀件腐蚀后质量/g	失重/g	腐蚀速率/( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	平均腐蚀速率/( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )
1-1	13.526 9	13.457 1	0.069 8	0.064 6	0.058 7
1-2	13.264 7	13.208 2	0.0565	0.052 3	
1-3	13.611 3	13.547 6	0.0637	0.059 0	
1-4	14.172 1	14.105 0	0.0671	0.062 1	
1-5	13.452 7	13.397 4	0.0553	0.051 2	
1-6	13.364 5	13.296 3	0.0682	0.063 1	

表4 无烟助镀剂热浸镀锌后镀件的全浸试验数据

Table 4 Immersion test data of hot-dip galvanizing castings in smokeless fluxing

镀件编号	镀件腐蚀前质量/g	镀件腐蚀后质量/g	失重/g	腐蚀速率/( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	平均腐蚀速率/( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )
2-1	13.904 2	13.856 9	0.0473	0.043 8	0.043 2
2-2	14.104 5	14.063 3	0.0412	0.038 1	
2-3	13.213 5	13.160 8	0.0527	0.048 8	
2-4	13.115 3	13.074 1	0.0412	0.038 1	
2-5	13.426 9	13.384 6	0.0423	0.039 2	
2-6	13.952 6	13.897 4	0.0552	0.051 1	

由表3和表4可以看出,无烟助镀剂下的镀件在全浸试验下的平均腐蚀速率相较于传统助镀剂的平均腐蚀速率减小了25%左右,这个结果也和电化学实验结果相一致。

由电化学和全浸试验的结果可以得出,在本文无烟助镀剂条件下得到的镀件镀层的耐腐蚀性相较于传统助镀剂工艺提高了25%~50%。

### 3 结语

本文给出了一种热浸镀锌无烟助镀剂,并将其与传统的助镀剂进行了实验对比。可知在该无烟助镀剂条件下,助镀剂的盐膜较传统助镀剂盐膜分布更均匀致密,包覆性更好,两种助镀剂条件下镀件表面均无漏镀且平整光滑,但使用无烟助镀剂不产生烟雾,可以极大地减少热浸镀锌过程对环境造成的污染。无烟助镀剂条件下镀件镀层的厚度有所减小,同时得到的镀层的合金层组织更为致密一些, $\zeta$ 相层受到一定程度上的抑制,相层厚度减小。通过极化曲线和全浸试验可以得出,在无烟助镀剂条件下得到的镀件镀层的耐腐蚀性更好,相较于传统助镀剂条件下的耐腐蚀性提高了25%~50%。

#### 参考文献:

- [1] PAVLIDOU E, PISTOFIDIS N, VOURLIAS G, et al. Microstructure of Zinc Hot-Dip Galvanized Coatings Used for Corrosion Protection[J]. Materials Letters, 2006, 60(6): 786-789.
- [2] SEPPER S, PEETSALU P, SAARNA M. Methods for Evaluating the Appearance of Hot Dip Galvanized Coatings[J]. Agronomy Research, 2011, 9(S1): 229-236.
- [3] ZHANG Guobin, WANG Yusen, ZHANG Shinian, et al. Corrosion Failure Analysis of Hot-Dip Galvanized Steel in a Room Environment[J]. Journal of Failure Analysis and Prevention, 2015, 15(6): 868-872.
- [4] 冯刚, 侯静, 张琳. 钢铁成分及添加元素对热浸镀锌组织和性能的影响[J]. 热加工工艺, 2011, 40(4): 118-121.  
FENG Gang, HOU Jing, ZHANG Lin. Effects of Steel Composition and Adding Elements on Microstructure and Properties of Hot Dip Galvanizing[J]. Material & Heat Treatment, 2011, 40(4): 118-121.
- [5] 何应, 贺志荣, 张永宏, 等. 热浸镀锌助镀剂及其助镀工艺的研究进展[J]. 材料保护, 2013, 46(6): 51-54.  
HE Ying, HE Zhirong, ZHANG Yonghong, et al. Research Progress of Fluxing and Plating Process of Hot-Dip Galvanizing[J]. Materials Protection, 2013, 46(6): 51-54.
- [6] ZHAO Kangwen, LIU Mingming, LIU Fuchun, et al. Corrosion Behavior of Hot-Dip Galvanized Steel in Simulated Acid Rain Environment[J]. Corrosion Science & Protection Technology, 2013, 25(5): 377-381.
- [7] 邵大伟, 贺志荣, 张永宏, 等. 热浸镀锌技术的研究进展[J]. 热加工工艺, 2012, 41(6): 100-103.  
SHAO Dawei, HE Zhirong, ZHANG Yonghong, et al. Research Progress of Hot-Dip Galvanizing Technology[J]. Material & Heat Treatment, 2012, 41(6): 100-103.
- [8] 王韬. 热浸镀锌铝基金属镀层组织及耐腐蚀性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2013.  
WANG Tao. Study on Structure and Corrosion Resistance of Zinc-Aluminium Based Alloy Coatings[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2013.
- [9] PENG Shu, LU Jintang, CHE Chunshan, et al. Morphology and Antimony Segregation of Spangles on Batch Hot-Dip Galvanized Coating[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(16): 5015-5020.
- [10] 聂玉华, 王文英. 热镀锌工艺及其污染控制[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(2): 24-25.  
NIE Yuhua, WANG Wenying. Hot Galvanizing Technology and Its Pollution Control[J]. Electroplating & Finishing, 2008, 27(2): 24-25.
- [11] 罗中保, 何明奕, 赵晓军, 等. 氟碳无铵助镀热镀锌镀层组织及耐蚀性能[J]. 金属热处理, 2011, 36(5): 75-78.  
LUO Zhongbao, HE Mingyi, ZHAO Xiaojun, et al. Microstructure and Corrosion Resistance of Fluorocarbon Ammonium-Free Fluxing Hot Dip Galvanizing Coating[J]. Heat Treatment of Metals, 2011, 36(5): 75-78.
- [12] GEORG B, HELMUT H, HARALD E. Deferrizing Flux Salt Composition for Flux Baths: US, 20030084755A1[P]. 2003-05-08.
- [13] MULLER W. Process for the Hot Tinning Hot Galvanizing and Hot Leading of Iron Articles: GB, 1489188A[P]. 1977-10-19.
- [14] YAMANAKA S, YAMAMOTO M. Flux Composition for Hot Dip Coating Zn-Al-Mg Alloy and Method for Manufacturing Hot Dip Zn-Al-Mg Alloy Coated Steel: JP, 2006-188724A[P]. 2006-07-20.
- [15] 王玉强. 热镀锌用植酸盐助镀剂: 中国, 101122000A[P]. 2008-02-13.  
WANG Yuqiang. Phytate Fluxing of Hot-Dip Galvanizing: CN, 101122000A[P]. 2008-02-13.

- [16] 李斌. 钢制件热镀锌用无白烟助镀剂及其应用的热镀锌工艺: 中国, 103834889A[P]. 2014-06-04.  
LI Bing. Smokeless Fluxing for Hot Dip Galvanizing and Hot Dip Galvanizing Process Used the Fluxing: CN, 103834889A[P]. 2014-06-04.
- [17] MARTORANO K M, MARTORANO M A, BRANDI S D. Optimal Conditions for the Wetting Balance Test[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(6): 3089-3095.
- [18] 魏世丞, 朱晓飞, 魏绪钧. 热镀锌钢丝助镀剂的研究[J]. 有色矿冶, 2002, 18(3): 33-35.  
WEI Shicheng, ZHU Xiaofei, WEI Xujun. Study of Flux Hot Dipping Zinc Steel Wire[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2002, 18(3): 33-35.
- [19] KUMAR G, PRABHU K N. Review of Non-Reactive and Reactive Wetting of Liquids on Surfaces[J]. Advances in Colloid & Interface Science, 2007, 133(2): 61-89.
- [20] 全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会. 金属覆盖层钢铁制件热浸镀锌层 技术要求及试验方法: GB/T 13912—2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002: 1-5.  
SAC/TC57. Metallic Coatings, Hot Dip Galvanized Coatings on Fabricated Iron and Steel Articles, Specifications and Test Methods: GB/T 13912—2002[S]. Beijing: Standards Press of China, 2002: 1-5.
- [21] AMADEH A, PAHLEVANI B, HESHMATI-MANESH S. Effects of Rare Earth Metal Addition on Surface Morphology and Corrosion Resistance of Hot-Dipped Zinc Coatings[J]. Corrosion Science, 2002, 44(10): 2321-2331.
- [22] 刘继拓, 贺志荣, 何应, 等. 热浸 Zn-Al-X 合金镀层及工艺研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(5): 106-109.  
LIU Jituo, HE Zhirong, HE Ying, et al. Research Progress of Hot-Dip Zn-Al-X Alloy Coatings and Processes[J]. Materials Review, 2013, 27(5): 106-109.
- [23] 曹文平, 何明奕, 刘洪峰, 等. 助镀剂中稀土盐含量对热浸镀锌层结构及性能的影响[J]. 材料保护, 2013, 46(2): 7-9.  
CAO Wenping, HE Mingyi, LIU Hongfeng, et al. Effect of Rare Earth Salt in Fluxing on the Structure and Properties of Hot-Dip Galvanized Coating[J]. Materials Protection, 2013, 46(2): 7-9.
- [24] JORDAN C E, MARDER A R. Fe-Zn Phase Formation in Interstitial-Free Steels Hot-Dip Galvanized at 450°C [J]. Journal of Materials Science, 1997, 32(21): 5603-5610.
- [25] MARDER A R. The Metallurgy of Zinc-Coated Steel[J]. Progress in Materials Science, 2000, 45(3): 191-271.
- [26] 许乔瑜, 陈虎东, 栾向伟. 稀土铈对热浸镀锌层耐腐蚀性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(13): 553-556.  
XU Qiaoyu, CHEN Hudong, LUAN Xiangwei. Effect of Rare Earth Cerium on Corrosion Resistance of Hot-Dip Galvanized Coating[J]. Electroplating & Finishing, 2014, 33(13): 553-556.

(责任编辑: 申剑)