



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92112457.0

[51]Int.Cl⁶

C23C 2/06

[45]授权公告日 1996年7月24日

[24]颁证日 96.4.6

[21]申请号 92112457.0

[22]申请日 92.11.13

[30]优先权

[32]91.11.29[33]JP[31]316918 / 91

[73]专利权人 S-TEM株式会社

地址 日本名古屋

[72]发明人 竹田正宪 铃木阳一郎 早川国男

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 张恒康

权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图页数 13 页

[54]发明名称 铝-锌-硅基合金镀层产品及制备此镀层产品的方法

[57]摘要

一种在制品上形成的且具有高耐蚀性的、包括 Al-Zn-Si-Fe 合金层的 Al-Zn-Si 基合金镀层。铁基材料被用来作为对合金镀层提供 Fe 的制品，本发明的合金层由 55 至 65 重量%Al，25 至 35 重量%Zn，5 至 10 重量%Fe 和 2 至 4 重量%Si 所组成，并且其断面面积还占有整个合金镀层断面面积的 15 至 90%。本发明的合金镀层形成的方法，其步骤包括将制品浸入到 Zn 熔池中，使得在制品上形成由制品的 Fe 和熔池中的 Zn 之间的反应的得到的打底镀层，然后将镀有打底镀层的制品浸入到 Al,Zn 和 Si 的合金熔池中以在打底镀层上形成本发明的合金镀层。

权 利 要 求 书

1. 一种镀覆合金产品，包括一铁基层和一覆盖所述铁基层的表面的合金镀层，其特征在于所述合金镀层包括一置于所述铁基层上的内界面层和一置于内界面层上的主合金镀层，而主合金镀层由 55—65 重量%的 Al、5—10 重量%的 Fe、2—4 重量%的 Si 和 25—35 重量%的 Zn 组成。

2. 根据权利要求 1 所述的镀覆合金产品，其特征在于所述合金镀层还包括一置于主合金镀层上的外层。

3. 根据权利要求 2 所述的镀覆合金产品，其特征在于外层由 Al、Zn 和 Si 组成。

4. 根据权利要求 1 所述的镀覆合金产品，其特征在于主合金镀层形成粗粒状结构。

5. 根据权利要求 1 所述的镀覆合金产品，其特征在于主合金镀层形成细粒和条状结构。

6. 根据权利要求 1 所述的镀覆合金产品，其特征在于主合金镀层的断面面积为整个合金镀层的断面面积的 15 至 90%。

7. 根据权利要求 1 所述的镀覆合金产品，其特征在于，主合金镀层中所含的 Fe 量比内界面层中的少。

8. 根据权利要求 1 所述的镀覆合金产品，其特征在于，主合金镀层中所含的 Si 量比内界面层中的少。

9. 根据权利要求 1 所述的镀覆合金产品，其特征在于，主合金镀层中所含的 Zn 量比内界面层中的多。

10. 根据权利要求 1 所述的镀覆合金产品，其特征在于内界面层基本上由 Fe、Zn 和由 Al、Si、Mg、Ti、In、Tl、Sb、Nb、Co、Bi、Mn、Na、Ca、Ba、Cr 和 Ni 中组成的一组中的至少一元素组成。

11. 一种制作镀覆合金产品的方法，包括一铁基层和一覆盖所述铁基层表面的合金镀层，其特征在于，所述合金镀层包括一置于所述铁基层上的内界面层和一置于界面层上的主合金镀层，主合金镀层 55—65 重量%的 Al、5—10 重量%的 Fe、2—4 重量%的 Si 和 25—35 重量%的 Zn，所述方法包含以下工序：

将所述铁基层的表面浸入到 Zn 溶池中以在所述铁基层上形成一层作为所述铁基层的 Fe 和在熔池中的 Zn 之间的反应层的打底镀层，

将形成的打底镀层浸入到 Al、Zn 和 Si 溶池中以在所述铁基层上形成所述合金镀层。

12. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于所述的 Zn 熔池至少含有一种选自 Al, Ni, Mg, Ti 和 Si 的元素。

13. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于所述的 Zn 熔池含有 0.1 至 5.0 重量%的 Al。

14. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于所述的 Zn 熔池含有 0.003 至 2 重量%的 Ni。

15. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于所述的 Zn 熔池含有 0.01 至 0.5 重量%的 Mg 和 0.01 至 0.2 重量%的 Ni。

16. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于所述的 Zn 熔池含有 0.1 至 2.0 重量%的 Ti, 0.1 至 1.6 重量%的 Ni, 0.1 至 1.6 重量%的 Al 和 0.01 至 0.03 重量%的 Si。

17. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于所述的合金熔池含有 2.0 至 3.5 重量%的 Si。

18. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于所述的合金熔池含有 30 至 60 重量%的 Al。

19. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于所述的 Zn 熔池使用温度在 430 和 560℃之间，所述的合金熔池使用温度在 570 和

670℃之间。

20. 根据权利要求11所述的方法，其特征在于镀有所述的合金镀层的制品从所述的合金熔池中取出之后，以每秒约15℃或小于每秒15℃的冷却速率加以冷却。

21. 根据权利要求19所述的方法，其特征在于镀有打底镀层的制品以1.0至10米/分的取出速度从所述的Zn熔池中取出，而镀有所述的合金镀层的制品以1.0至10米/分的取出速度从所述的合金熔池中取出。

22. 根据权利要求19所述的方法，其特征在于所述的制品浸入到所述的锌熔池中的时间为10至600秒，而镀有所述打底镀层的制品浸入到所述合金熔池中的时间为5至600秒。

23. 根据权利要求19所述的方法，其特征在于镀有所述打底镀层的制品是在90秒或更少时间内从所述的锌熔池中移送到所述的合金熔池中。

说明书

铝-锌-硅基合金镀层产品及制备此镀层产品的方法

本发明涉及一种镀有铝-锌-硅基合金镀层，包括 Al-Zn-Fe-Si 合金层的合金镀层产品以及制备该镀层产品的方法。

镀锌通常用来提供铁基材料的抗腐蚀性。然而，在恶劣的腐蚀环境下，例如，象海滨那样的盐危害的区域，降有酸雨的区域，使用的铁基材料需要更高的抗腐蚀性。从这个观点出发，开发了许多种类 Al-Zn 合金镀层。由于这些 Al-Zn 合金镀层比 Zn 镀层具有更好的耐蚀性，Al-Zn 合金镀层的需求正在增加。日本专利公布 [KOKOKU]No. 63-63626 阐述了用含有 3 至 10 重量%Al 的 Al-Zn 合金镀覆过的钢丝。Suzuki 等人在日本专利的早期公布 [公开] No. 1-263255 中也描述了 Al-Zn 合金的镀覆方法，该方法由好几步骤组成，即先将制品浸入到熔池温度在 480 至 560 °C 的 Zn 熔池中以在制品上形成打底镀层，然后再将其浸入到熔池温度在 390 至 460 °C 并至少含有 1 重量%Al 的合金熔池中使在打底镀层上形成 Zn-Al 合金镀层。合金熔池最好含有 0.1 至 10 重量%的 Al。在 Al 的含量少于 0.1% 的情况下，则 Al 不起大量提高合金镀层耐蚀性的有效作用。另一方面，在合金熔池含有超过 10 重量%的 Al 时，会使一般的铁金属熔池容器和制品产生来自合金熔池的熔融金属的有害浸蚀。但是，当我们考虑到今后在更恶劣的腐蚀条件下所采用的防腐镀层时，就将需要具有较之 Zn-Al 合金镀层更佳的抗腐蚀性的合金镀层。

本发明涉及一种在制品上提供包含 Al-Zn-Si-Fe 合金层的 Al-Zn-Si 基合金镀层，它具有相当高的抗腐蚀性，并且本发明还涉及

制备这种合金镀层的方法。制品是由铁基材料构成的，以便为合金镀层提供铁。合金镀层基本上由三层组成，也就是内界面层，中间层和外层。本发明的 Al-Zn-Si-Fe 合金层为中间层，它包含约 55 至 65 重量% Al，约 5 至 10 重量% Fe，约 2 至 4 重量% Si 和约 25 至 35 重量% Zn 且形成为粗粒状结构或细粒和带状结构。中间层的断面面积约占有本发明的整个合金镀层断面面积的 15 至 90%。

因此，本发明的一个目的是为了提供一种具有极佳耐蚀性的、包含 Al-Zn-Si-Fe 合金层的 Al-Zn-Si 基合金镀层。

制备本发明镀层的方法包括将制品浸入到锌熔池中，以便在制品中的 Fe 和熔池中的 Zn 之间获得在制品上形成一层作为反应层的打底镀层，然后，再将这个具有打底镀层的制品浸入到 Al、Zn 和 Si 的合金熔池中，使得在打底镀层上再形成合金层。

本发明另一个目的是为了提供一种制备具有极佳抗腐蚀性、包含 Al-Zn-Si-Fe 合金层的 Al-Zn-Si 基合金镀层的特有的和可重现的方法。

最好将合金镀层在最适宜的冷却速率下加以冷却，以便从合金熔池中取出后获得表面光滑和均匀的合金镀层。

本发明的合金镀层和制作这种合金镀层的方法将在下面详细描述。

一种具有极佳抗腐蚀性、包括 Al-Zn-Si-Fe 合金层的 Al-Zn-Si 基合金镀层是根据本发明的方法所实现的。

钢或铸铁被用来作制品。钢制品在浸入到 Zn 熔池之前，依照下面的顺序，即碱洗，水洗，酸洗，水洗和助熔处理（熔剂处理）对制品的表面进行预处理。每一预处理的方法与通常的热浸镀锌的方法一样。例如，制品是在含有 NaOH 或 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的碱性溶液池中，在温度 70 至 80°C 下清洗的。水洗是在环境温度下进行的，然后将制品放在含盐酸的水溶液中，在环境温度下进行清洗。

继之，助熔处理系在含氯化锌和氯化铵的水溶液中，在 80°至 90℃ 的温度下进行。

本发明的热浸镀覆基本上由第一和第二热浸工序组成。采用两个热浸镀覆工序的最重要的理由是为了防止不良的合金镀层的外观，而且也为了稳定地获得光滑表面和均匀的合金镀层。第一热浸工序是在下列条件下进行的。在完成上面所述的预处理之后，将制品浸入到锌熔池中，制品上就形成打底镀层，打底镀层的组成对获得光滑表面和均匀的合金镀层来说是很重要的。因为合金镀层基本上是由打底镀层与合金熔池中的熔融金属之间的取代反应所形成的。另外，锌熔池包含至少一种选自由 Al, Si, Mg, Ti, In, Tl, Sb, Nb, Co, Bi, Mn, Na, Ca, Ba, Ni 和 Cr 组成的组的金属。当锌熔池含有 0.1 至 5.0 重量% 的 Al 时，由于制品中的 Fe 和 Zn 熔池中的锌之间的反应可适当地通过 Zn 熔池中的 Al 加以控制，从而在制品上形成均匀的打底镀层。为获得均匀的打底镀层，Zn 熔池中最好还含有 0.03 至 2.0 重量% 的 Ni。为获得均匀的打底镀层，在 Zn 熔池中加入 0.01 至 0.5 重量% 的镁将更有效。此外，最好加入少量的 Ti、Ni、Al 和 Si，例如 0.1 至 2.0 重量% 的 Ti，0.1 至 1.6 重量% 的 Ni，0.1 至 1.6 重量% 的 Al 和 0.01 至 0.03 重量% 的 Si，以便获得均匀的打底镀层。Zn 熔池是在温度 430 至 560℃ 下，最好在 440 至 460℃ 下使用。当池温高于 560℃ 时，很难获得均匀的打底镀层。将制品浸入到 Zn 熔池中的时间为 10 至 600 秒，最好 15 至 60 秒。当制品浸入到 Zn 熔池中的时间超过 600 秒时，所形成的打底镀层，在第二热浸工序时，就不能在其上面得到表面光滑的合金镀层。镀有打底镀层的制品从 Zn 熔池中取出的取出速度应是 1.0 至 10 米/分，最好是 2 至 4 米/分，如取出速度低于 1.0 米/分时，则在第二热浸工序中，就不能在打底镀层上形成表面光滑的合金镀层。也可将镀有打底镀层的制品从 Zn 熔池中转移到合金熔池中，转移时间

为 90 秒或更少，最好是 10 至 30 秒。当制品从 Zn 熔池中移送到合金熔池的时间超过 90 秒时，则在第二热浸工序中，不能获得表面光滑且均匀的合金镀层。

本发明的第二热浸工序是在下述的条件下进行的。镀有打底镀层的制品被浸入到合金熔池中，合金熔池基本上含有 20 至 70 重量% 的 Al，最好是 30 至 60 重量% 的 Al，0.5 至 4.0 重量% 的 Si，最好是 2.0 至 3.5 重量% 的 Si，其余为 Zn。这样可在打底镀层上形成合金镀层。若合金熔池中的 Si 含量小于 0.5 重量%，或大于 4 重量%，则在打底镀层上难以形成具有很高抗腐蚀性的合金镀层。合金熔池在温度 570 至 670℃ 下使用，最好在 580 至 610℃ 下使用。在池温低于 570℃ 的情况下，在合金熔池中会产生大量的浮渣。当第二热浸工序中采用的池温高于 670℃ 时，在打底镀层上会形成表面粗糙的合金镀层。镀有打底镀层的制品浸入到合金熔池中的时间为 5 至 600 秒，最好是 15 至 45 秒。在镀有打底镀层的制品浸入到合金熔池中的时间超过 600 秒，则在打底镀层上形成表面粗糙的合金镀层。另外，最好连续地摆动合金熔池以避免在第二热浸工序中浮渣粘附到合金镀层上面。当镀有合金镀层的制品以 1.0 至 10 米/分的取出速度，最好以 6 至 9 米/秒的速度从合金熔池中取出，没有观察到粘附在合金镀层上的浮渣。合金镀层以 670℃ 至 370℃ 之间的特定的冷却速率，最好以 610℃ 至 370℃ 之间的冷却率下加以冷却。特定的冷却速率是 -15℃/秒或更小，最好是 -3 至 -7℃/秒的范围内，以便获得表面光滑和均匀的合金镀层。若镀有合金镀层的制品以更快的冷却速率冷却，例如，超过 -30℃/秒的速率，制品则由于合金镀层的脱色而受到损害。

这样，本发明所获得的合金镀层实质上由内界面层，中间层和外层所构成，如图 1 和 2 所示。由于合金镀层基本上是由打底镀层与合金熔池中熔融金属之间的取代反应所形成，因此在第二热浸工

序完成之后，制品上就看不见打底镀层。中间层是具有很高耐蚀性的 Al-Zn-Si-Fe 合金层。也就是说，中间层基本上由 25—35 重量% Zn, 55—65 重量% Al, 5—10 重量% Fe 和 2—4 重量% Si 组成，其断面面积占整个合金镀层断面面积的 15 至 90%。中间层还具有图 1 所示的粗粒状结构，或图 2 所示的细粒和带状结构。例如，当合金熔池中的 Si 含量为 1.8—2.1 重量% 时，中间层形成粗粒状结构。另一方面，合金熔池中的 Si 含量为 2.1—2.8 重量% 时，中间层则形成细粒和带状结构。中间层的细粒和带状结构还可以在合金镀层从合金熔池中取出以后，以最佳的冷却速率加以冷却时形成。中间层的硬度用维氏显微硬度测试仪加以测量，其值约为 150-200Hv。另一方面，内界面层是 Al-Zn-Fe-si 合金层，其组成与中间层不同，而与中间层比较内界面层含有大量的 Fe 和 Si 以及少量的 Zn。硬度约为 450—500Hv 的内界面层比中间层要硬得多。外合金层主要是由 Al, Zn 和 Si 组成的固化层，然而，按照本发明，外层不一定都要有极佳的耐蚀性。例如，在制备本发明镀覆合金的螺栓时，合金镀层的外层通过离心方法而被剥离，以使螺栓保持容许公差。通过这种处理，该合金镀层基本上是由内界面层和中间层所构成。

在下面的实施例 1—24 将进一步详述本发明。但是，实施例是本发明的例证，而不能解释为以任何方式即制其保护范围。

图 1 表示具有本发明粗粒状结构的中间层的合金镀层的断面示意图；

图 2 表示具有本发明细粒和带状结构的中间层的合金镀层的断面示意图；

图 3 是用电子显微镜的观察到的本发明实施例 1 的合金镀层的断面图；

图 4 是用电子显微镜所观察到的实施例 2 的合金镀层的断面图；

图 5 是用电子显微镜所观察到的实施例 3 的合金镀层的断面图；

图 6 是用电子显微镜所观察到的实施例 4 的合金镀层的断面图；

图 7 是用电子显微镜所观察到的实施例 5 的合金镀层的断面图；

图 8 是用电子显微镜所观察到的实施例 6 的合金镀层的断面图；

图 9 是用电子显微镜所观察到的实施例 7 的合金镀层的断面图；

图 10 是用电子显微镜所观察到的实施例 8 的合金镀层的断面图；

图 11 是用电子显微镜所观察到的实施例 9 的合金镀层的断面图；

图 12 是用电子显微镜所观察到的实施例 10 的合金镀层的断面图；

图 13 是用电子显微镜所观察到的实施例 11 的合金镀层的断面图；

图 14 是用电子显微镜所观察到的实施例 12 的合金镀层的断面图；

图 15 是用电子显微镜所观察到的实施例 13 的合金镀层的断面图；

图 16 是用电子显微镜所观察到的实施例 14 的合金镀层的断面图；

图 17 是用电子显微镜所观察到的实施例 15 的合金镀层的断面图；

图 18 是用电子显微镜所观察到的实施例 16 的合金镀层的断面

图；

图 19 是用电子显微镜所观察到的实施例 17 的合金镀层的断面

图；

图 20 是用电子显微镜所观察到的实施例 18 的合金镀层的断面

图；

图 21 是用电子显微镜所观察到的实施例 19 的合金镀层的断面

图；

图 22 是用电子显微镜所观察到的实施例 20 的合金镀层的断面

图；

图 23 是用电子显微镜所观察到的实施例 21 的合金镀层的断面

图；

图 24 是用电子显微镜所观察到的实施例 22 的合金镀层的断面

图；

图 25 是用电子显微镜所观察到的实施例 23 的合金镀层的断面

图；

图 26 是用电子显微镜所观察到的实施例 24 的合金镀层的断面

图；

实施例 1—6

本发明实施例 1 至 6 的每一在铁基制品上形成的合金镀层，包括 Al-Zn-Si-Fe 合金层的 Al-Zn-Si 基合金镀层。Al-Zn-Si 基合金镀层基本上由一内界面层，一具有极佳耐蚀性的中间层和一外层组成。因而，如实施例 1 至 6 所作的检验合金镀层的耐蚀性相对于中间层的断面面积对整个合金镀层的断面面积之比值而变化，中间层的断面面积的比值可通过测量合金镀层的断面面积加以确定。例如，具有 5% 的中间层的断面面积的比值的实施例 1 的合金镀层，可通过下列的方法制备。一块宽 100 毫米，长 450 毫米，高 3.2 毫米的钢板用来作为铁基制品。在把此制品浸入锌熔池之前，对制品的表

面进行如碱洗,水洗,酸洗以及助溶处理那样的预处理。这些处理一般是基于类似的热浸镀锌的方法。接着,将制品浸入到含有 0.005 重量% 铝的锌熔池中,且在熔池温度为 460℃ 下保持 60 秒钟,从而,在制品上形成一层打底镀层,该打底镀层是由于制品的铁和熔池中的锌之间反应而形成的。镀有打底镀层的制品在 30 秒钟之内从锌熔池转移到合金熔池中。然后,将镀有打底镀层的制品浸入由 55 重量% 的 Al, 1.5 重量% 的 Si, 其余为 Zn 所构成的合金熔池中,且在池温 590℃ 下保持 40 秒钟,使在打底镀层上面形成包含 Al-Zn-Fe-Si 合金层的合金镀层。镀有合金镀层的制品从合金熔池中取出后,借助空气以每秒 $-10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 的冷却速率将该合金镀层制品从 590℃ 冷却到 370℃。同样,实施例 2—6 的合金镀层也各自通过控制热浸镀条件而得以制备,这些热浸镀条件诸如锌熔池和/或合金熔池中的化学组成,浸入时间或冷却速度等。将镀有合金层的制品从合金熔池中取出后中间层的断面面积的比值可以通过,以较低的冷却速度冷却合金镀层而被提高。另一方面,通过下述方法形成的对照例:对制品进行预处理,然后将其浸入到含有 0.005 重量% Al 的锌熔池中,在池温 480℃ 下保持 90 秒钟。因此,对照例的制品仅镀有基本上由 Zn 和 Fe 组成的打底镀层。通常打底镀层具有多种结晶相,例如由纯 Zn 组成的 η 相和由 Zn-Fe 合金组成的 δ 相等等。关于制备实施例 1—6 和对照例的更详细的热浸镀覆条件则示于表 1。表 2 表示实施例 1—6 中,经电子探针显微分析仪 (EMPA) 分析得出的每一镀层的化学组成。EMPA 分析的结果表明中间层的化学组分基本上由约 55 至 65 重量% 的 Al, 25 至 35 重量% 的 Zn, 5 至 10 重量% 的 Fe 和 2 至 4 重量% 的 Si 所组成。分析结果还表明内界面层为 Al-Zn-Fe-Si 层,其组成与中间层不同,即,内界面层与中间层比较,内界面层含有大量的 Fe 和 Si 和少量的 Zn。因此,这表明了内界面层是由制品和打底镀层中所含有的铁与合金熔池的熔融金属

内所含有的铝和硅之间的优先合金反应所形成的。另一方面，外层与中间层比较，包含了较少量的Fe和Si。这表明外层依靠合金熔池中熔融金属的固化而不是占优先的合金反应所形成的。通过电子显微镜观察到的实施例1—6的合金镀层的断面也各自显示在图3—8中。观察表明每一个合金镀层都具有光滑的表面。在实施例1—6中已做了三个腐蚀试验，是根据日本工业标准(JIS)做的。这些腐蚀试验之中的一个是根据JIS H8502测试法在硫酸气体的环境中进行的。硫酸气体的浓度是100ppm，周围环境的温度保持在40℃，相对湿度大于90%。另一个试验是根据JIS Z2371用5%盐水的盐喷试验进行的，只最后一个是盐喷(1)试验，只是在盐喷中加入了醋酸，使盐喷的PH值为3.0至3.3。根据JIS H8502进行的腐蚀试验和加入醋酸进行盐喷的试验结果各自在表3和4中表示。这些结果表明：本发明中合金镀层的抗腐蚀性取决于中间层的断面面积对整个合金镀层的断面面积的比值，也即当中间层的断面面积的比值增加时，合金镀层的耐蚀性更佳。这个结果也表明：当中间层的断面面积的比值超过40%，即使将合金镀层曝置于硫酸气体中1200小时，或曝置于加了醋酸的盐喷中3000小时后，在合金镀层中也不会产生赤锈。另一方面，根据JIS Z2371进行的盐喷试验仍在发展中。然而，对所有1—6的实施例，甚至是合金镀层在盐喷中被曝置5000小时后，仍没有观察到赤锈。

表 1 制备实施例 1—6 和对比例的热浸镀覆条件

	第一热浸工序				第二热浸工序			
	熔体成分 (重量%)	池温 (°C)	浸入时间 (秒)	移送时间*1 (秒)	熔体成分 (重量%)	池温 (°C)	浸入时间 (秒)	冷却速率*2 (°C/秒)
实施例 1	Zn—0.005Al	460	60	30	Zn—55Al—1.5Si	590	40	—10
实施例 2	Zn—0.005Al	460	60	35	Zn—55Al—1.8Si	590	40	—7
实施例 3	Zn—0.005Al	460	60	40	Zn—55Al—2.1Si	590	40	—10
实施例 4	Zn—0.5Ni	460	90	45	Zn—55Al—2.3Si	590	90	—7
实施例 5	Zn—0.5Mg	460	90	55	Zn—55Al—2.5Si	590	90	—4
实施例 6	Zn—0.5Al—0.5Ni	460	90	60	Zn—55Al—2.8Si	590	90	—2
对比例	Zn—0.005Al	480	90	—	—	—	—	—

* 1: 镀有打底层制品在移送时间内从第一熔池移到第二熔池。

* 2: 合金镀层从第二熔池中取出以后, 以某一冷却速率, 将其从第二熔池的温度冷却到 370 °C。

表 2 用电子探针显微分析仪(EPMA)分析的实施例 1—6
的合金镀层中的 Al,Zn,Fe 和 Si 的含量

	合金镀层的层次	Al(重量%)	Zn(重量%)	Fe(重量%)	Si(重量%)
实施例 1	外层	73.7	24.5	0.20	0.85
	中间层	63.3	32.0	8.28	3.16
	内界面层	52.1	12.0	25.9	9.37
实施例 2	外层	72.4	26.1	0.25	0.77
	中间层	63.7	27.5	9.40	3.60
	内界面层	51.9	11.8	26.1	9.31
实施例 3	外层	73.4	26.1	0.26	0.68
	中间层	62.4	29.9	8.41	2.95
	内界面层	53.6	12.2	25.3	9.01
实施例 4	外层	76.5	26.2	0.32	0.32
	中间层	58.9	33.2	5.18	2.15
	内界面层	51.9	10.7	28.2	9.26
实施例 5	外层	75.5	29.0	0.30	0.68
	中间层	61.3	31.8	4.77	1.95
	内界面层	53.0	10.5	27.9	9.16
实施例 6	外层	73.5	25.7	0.23	0.82
	中间层	60.2	32.4	5.84	2.42
	内界面层	53.5	10.4	29.3	8.46

表 3 根据 JLS H8502 测试法在硫酸气体环境中进行的腐蚀试验的结果

	$C_B/C_A(\%)(^{*1})$	试验时间(小时)					
		120	240	480	720	960	1200
实施例 1	1/5	○	○	○	△	××	××
实施例 2	5/10	○	○	○	△	×	××
实施例 3	10/15	○	○	○	○	△	△
实施例 4	40/50	○	○	○	○	○	○
实施例 5	60/75	○	○	○	○	○	○
实施例 6	80/90	○	○	○	○	○	○
对比例	--	○	×	××	××	××	××

* 1: C_B/C_A ; 中间层的断面面积(C_B)对整个合金镀层的断面面积(C_A)的比值(%)

○: 在合金镀层上不产生赤锈。; =△: 在合金镀层上产生少量斑点状锈蚀。

×: 在合金镀层上所产生的赤锈的表面积是整个合金镀层表面积的 5% 或更少。

××: 在合金镀层上所产生的赤锈的表面积是大于整个合金镀层表面积的 5%。

表 4 根据 JLS Z2371 试测法在喷盐中加入醋酸时进行的腐蚀试验的结果

	$C_B/C_A(\%)(^{*1})$	试验时间(小时)					
		500	1000	1500	2000	2500	3000
实施例 1	1/5	○	○	△	×	××	××
实施例 2	1/10	○	○	○	△	×	××
实施例 3	10/15	○	○	○	○	△	△
实施例 4	40/50	○	○	○	○	○	○
实施例 5	60/75	○	○	○	○	○	○
实施例 6	80/90	○	○	○	○	○	○
对比例	—	△	×	××	××	××	××

* 1: C_B/C_A ; 中间层的断面面积(C_B)对整个合金镀层的断面面积(C_A)的比值(%)

○: 在合金镀层上不产生赤锈

△: 在合金镀层上产生少量斑点状锈蚀

×: 在合金镀层上所产生的赤锈的表面积是整个合金镀层表面积的 5% 或更少。

××: 在合金镀层上所产生的赤锈的表面积是大于整个合金镀层表面积的 5%。

实施例 7—14

合金镀层的表面粗糙度通过应用含有少量添加元素的锌熔池得以改善。因此，为改善合金镀层表面粗糙度，加入到锌熔池中的添加元素的效果在实施例 7—14 中作了检测。在制品进行预处理之后，通过将物件浸入到锌熔池中而在制品上各自形成实施例 7—14 的打底镀层，这些熔池含有诸如 Ni、Ti、Al 和 Mg 等不同的添加元素。继之，将每一个打底镀层浸入到合金熔池中以在打底镀层上形成合金镀层。有关制备实施例 7—14 的热浸镀层条件的更详细情况示于表 5 中。通过电子显微镜所观察到的实施例 7—14 的合金镀层的断面则示于图 9—16 中。观察表明实施例 8—14 中的每一个合金镀层都有光滑的表面，其光滑程度要比将制品浸入到实施例 7 的含 0.01 重量%Al 的锌熔池中所形成的合金镀层来得好，或(至少)相等。如同实施例 1—6 一样的进行实施例 7—14 的三个腐蚀试验。实施例 7—14 的所有合金镀层都显示出极佳的抗腐蚀性，不产生赤锈，即使被曝置在硫酸气体中 480 小时，或喷盐试验中 5000 小时或用加入醋酸的盐喷试验中 2500 小时也不产生赤锈。

表 5 制备实施例 7-14 的热浸镀覆条件

	第一热浸工序				第二热浸工序			
	熔体成分 (重量%)	池温 (°C)	浸入时间 (秒)	移送时间*1 (秒)	熔体成分 (重量%)	池温 (°C)	浸入时间 (秒)	冷却速率** (°C/秒)
实施例 7	Zn-0.01Al	480	60	60	Zn-55Al-1.6Si	600	40	-7
实施例 8	Zn-0.3Al	480	60	60	Zn-55Al-1.6Si	600	40	-7
实施例 9	Zn-0.5Al-0.5Ni	480	60	60	Zn-55Al-1.6Si	600	40	-7
实施例 10	Zn-0.5Ni	480	60	60	Zn-55Al-1.6Si	600	40	-7
实施例 11	Zn-0.1Ti-0.3Ni 0.3Al-0.03Si	480	60	60	Zn-55Al-1.6Si	600	40	-7
实施例 12	Zn-0.5Mg	480	60	60	Zn-55Al-1.6Si	600	40	-7
实施例 13	Zn-0.2Ni-0.5Mg	470	30	30	Zn-55Al-2.8Si	600	60	-4
实施例 14	Zn-0.05Ni-0.01Mg	450	40	40	Zn-55Al-2.8Si	610	60	-5

*1: 镀有打底镀层的制品在移送时间内从第一熔池移到第二熔池。

*2: 合金镀层从第二熔池取出以后, 以某一冷却速率, 将其从第二熔池的温度冷却到 370 °C。

实施例 15—20

合金镀层的表面粗糙度也可通过改变热浸镀覆的条件得以改善。因此，在实施例 15 至 20 中对为改进合金镀层的表面粗糙度的 Zn 熔池中的池温和熔体成分作了检测。在对制品作预处理以后，通过将制品浸入含有 0.01 重量%的 Al 的锌熔池中，且在不同的池温下，各自在制品上形成实施例 15—17 中的打底镀层。继之，通过将每一个打底镀层制品浸入在由 55 重量%的 Al, 1.6 重量%的 Si, 其余为 Zn 所组成的合金熔池中，以在打底镀层上形成了合金镀层。有关制备实施例 15—17 热浸镀覆条件的更详细情况示于表 6 中。通过电子显微镜观察到分别示于图 17—19 的实施例 15—17 中的合金镀层断面。从实施例 15—17 的观察表明合金镀层的表面粗糙度取决于锌熔池的池温，即熔池温度越高，则合金镀层的表面越粗糙（如图 18 和 19）。因此，当采用含有 0.01 重量%Al 的铝熔池来制备打底镀层时，为使合金镀层具有光滑的表面，锌熔池的温度最好采用 450℃。另一方面，将制品浸入到含有 0.5 重量%Al 和 0.5 重量%Ni 的锌熔池中，在不同温度下各自形成实施例 18—20 中的镀有打底镀层的制品。然后，将每一个该打底镀层的制品浸入到实施例 15—17 的合金熔池中，在打底镀层上面形成了合金镀层。关于制备实施例 18—20 的热浸镀覆条件的更详细情况列于表 6 中。当含有 0.5 重量%Al 和 0.5 重量%Ni 的锌熔池被用来形成打底镀层时，采用的锌熔池的温度在 450°至 520°之间，对获得合金镀层的光滑的表面是有效的。因此，通过将少量最佳添加元素加入到锌熔池中可使形成合金镀层光滑表面的熔池温度的实用范围得以扩大。在实施例 15—20 中还做了实施例 1—6 中做过的三种腐蚀试验。实施例 15—20 中的所有合金镀层都显示出极佳的抗腐蚀性能，即使暴露在硫酸气氛中 4800 小时，或盐喷试验 5000 小时，或加入醋酸盐喷试验中 2500 小时，都不产生赤锈。

表 6 制备实施例 15—20 的热浸镀覆条件

	第一热浸工序				第二热浸工序			
	熔体成分 (重量%)	池温 (°C)	浸入时间 (秒)	移送时间*1 (秒)	熔体成分 (重量%)	池温 (°C)	浸入时间 (秒)	冷却速率** (°C/秒)
实施例 15	Zn—0.01Al	450	60	60	Zn—55Al—1.6Si	620	40	—5
实施例 16	Zn—0.01Al	480	60	60	Zn—55Al—1.6Si	620	40	—5
实施例 17	Zn—0.01Al	520	60	60	Zn—55Al—1.6Si	620	40	—5
实施例 18	Zn—0.5Al—0.5Ni	450	60	60	Zn—55Al—1.6Si	620	40	—5
实施例 19	Zn—0.5Al—0.5Ni	480	60	60	Zn—55Al—1.6Si	620	40	—5
实施例 20	Zn—0.5Al—0.5Ni	520	60	60	Zn—55Al—1.6Si	620	40	—5

*1: 镀有打底镀层的制品在移送时间内从第一熔池移到第二熔池。

2: 合金镀层从第二熔池取出以后, 以某一冷却速率, 将其从第二熔池的温度冷却到 370 °C。

实施例 21—24

合金镀层中间层的微观结构是通过改变合金镀层的冷却速率作调整的。因此；在实施例 21—24 中检测了冷却速率对中间层微观结构的影响。在制品作了预处理以后，通过将制品浸入到含有 0.3 重量%Al 的锌熔池中，在 480℃下保持 60 秒种，就在制品上形成了打底镀层。实施例 21—24 中，在打底镀层的合金镀层是通过将打底镀层浸入到含有 55 重量%的 Al, 2.3 重量%的 Si, 其余为 Zn 的合金熔池中，在 590℃下保持 30 秒后而形成的，从合金熔池中取出镀有合金镀层制品后，各自以四种不同的冷却速率冷却之。有关制备实施例 21—24 的更详细的热浸镀覆条件还列在表 7 中。通过电子显微镜观察到的实施例 21—24 的合金镀层的断面各自示于图 23—26 中。观察表明当冷却速度在 -3 到 -7℃/秒的范围内，中间层形成细粒和带状的结构，但当冷却速率大于 -7℃/秒时，中间层基本上形成粗粒状的结构。因此，为形成细粒和带状的中间层结构，合金镀层的冷却速率最好是 -7℃/秒或更小。在实施例 21—24 中也做了实施例 1—6 中做过的三种腐蚀试验。实施例 21—24 中的所有镀层都显示极佳的耐蚀性，即使曝露于硫酸气氛中 480 小时，或盐喷试验中曝露 5000 小时，或加入醋酸的盐喷试验中曝露 2500 小时，都不产生赤锈。

附图参考数码表

1. 铁基制品
2. 中间层
3. 合金层
4. 内界面层
5. 外层

表 7 制备实施例 21—24 的热浸镀覆条件

	第一热浸工序				第二热浸工序			
	熔体成分 (重量%)	池温 (°C)	浸入时间 (秒)	移送时间*1 (秒)	熔体成分 (重量%)	池温 (°C)	浸入时间 (秒)	冷却速率** (°C/秒)
实施例 21	Zn—0.3Al	480	60	30	Zn—55Al—2.3Si	590	30	—3
实施例 22	Zn—0.3Al	480	60	30	Zn—55Al—2.3Si	590	30	—5
实施例 23	Zn—0.3Al	480	60	30	Zn—55Al—2.3Si	590	30	—7
实施例 24	Zn—0.3Al	480	60	30	Zn—55Al—2.3Si	590	30	—9

*1: 镀有打底镀层的制品在移送时间内从第一熔池移到第二熔池。

*2: 合金镀层从第二熔池取出以后, 以某一冷却速率, 将其从第二熔池的温度冷却到 370 °C。

说明书附图

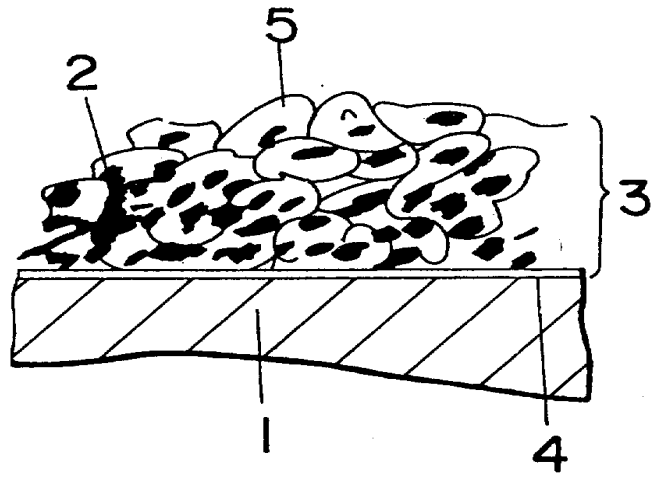


图 1

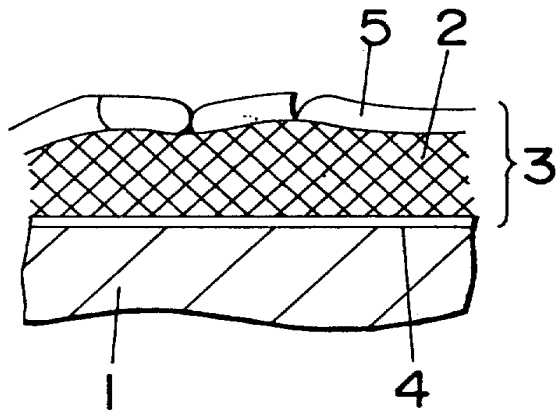


图 2



图 3

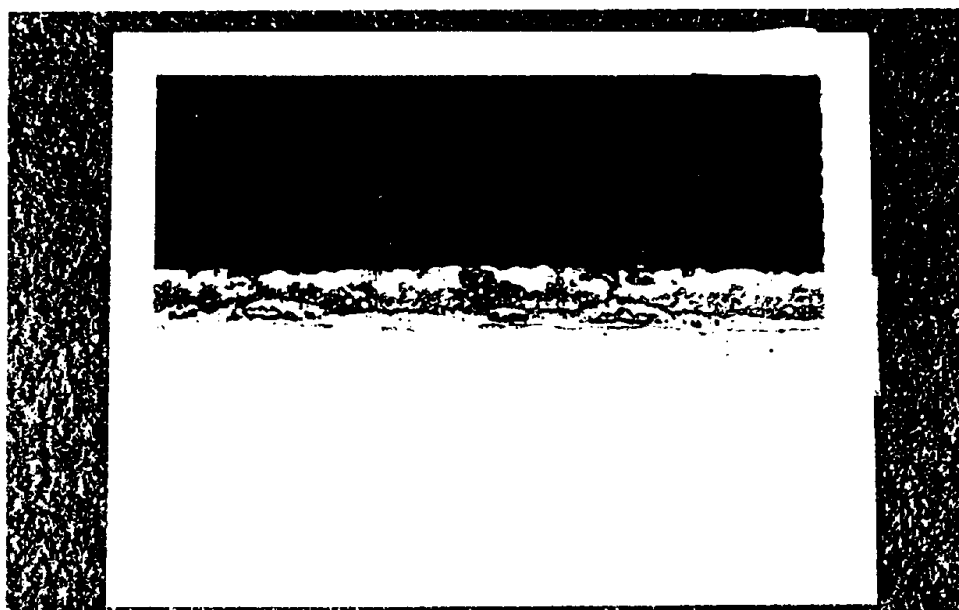


图 4

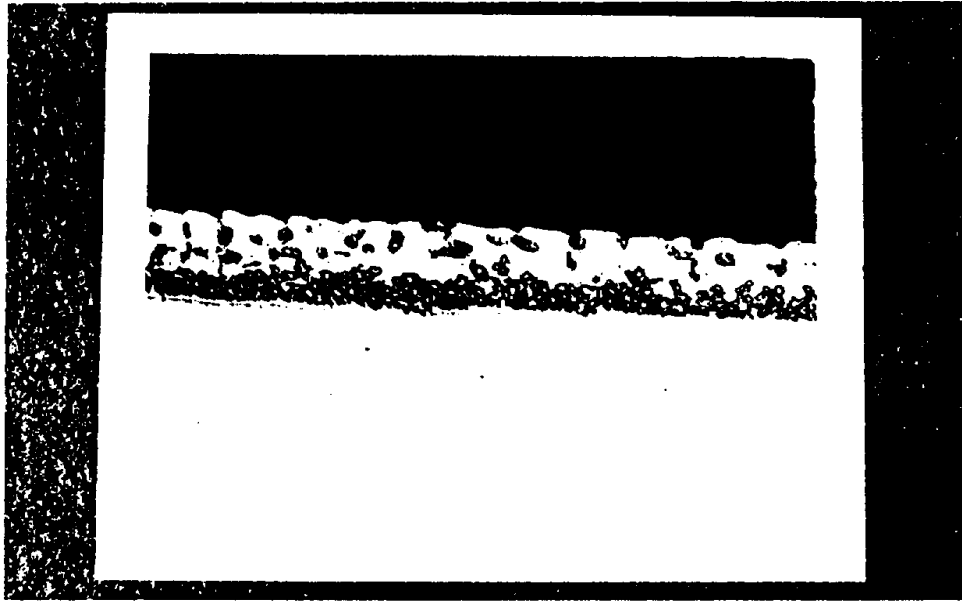


图 5

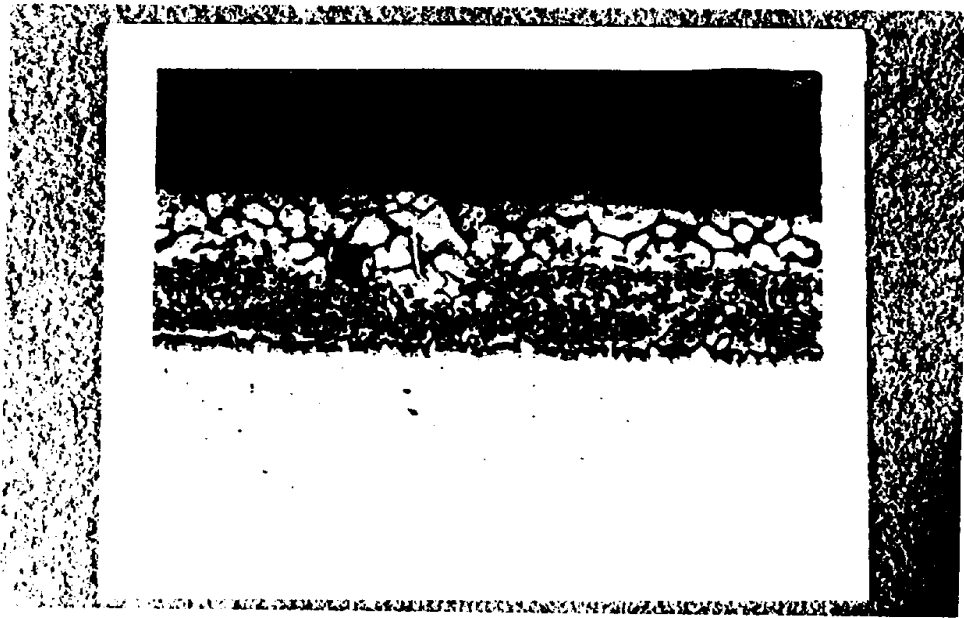


图 6



图 7

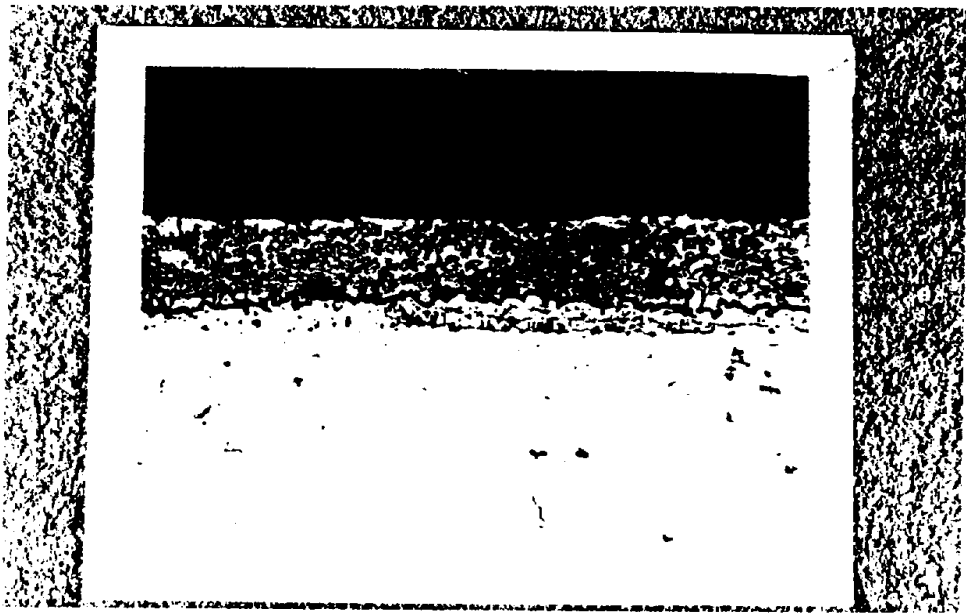


图 8

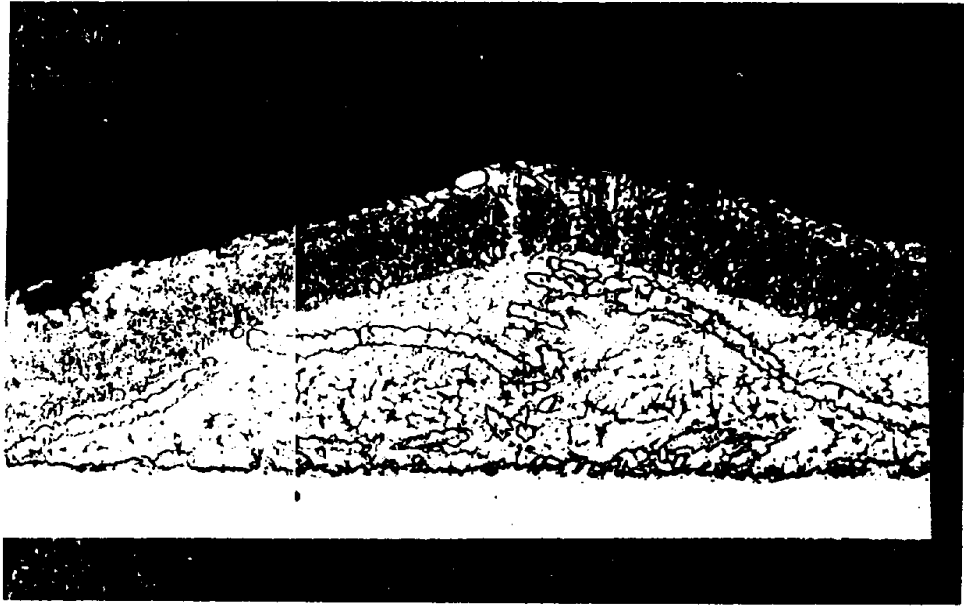


图 9

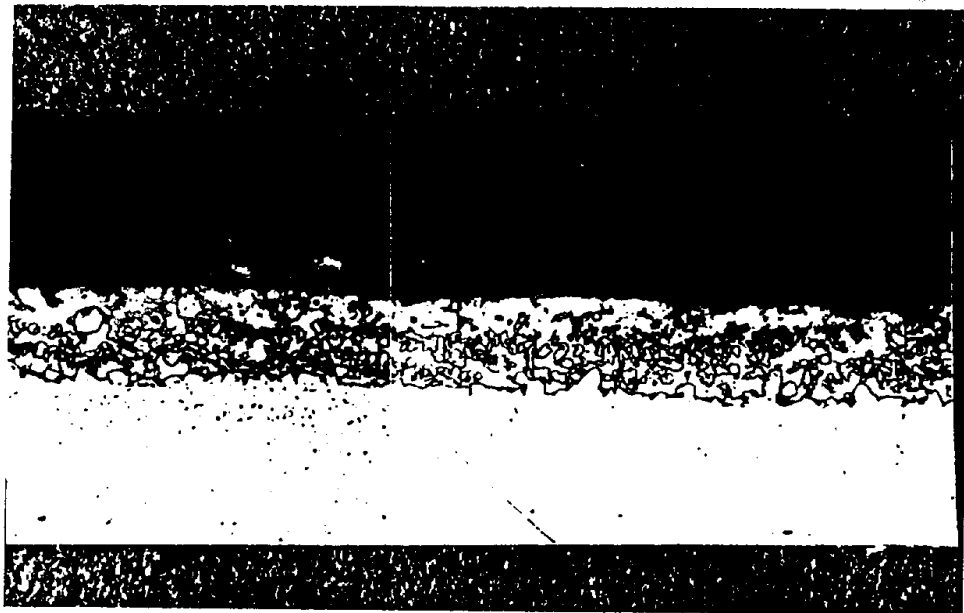


图 10

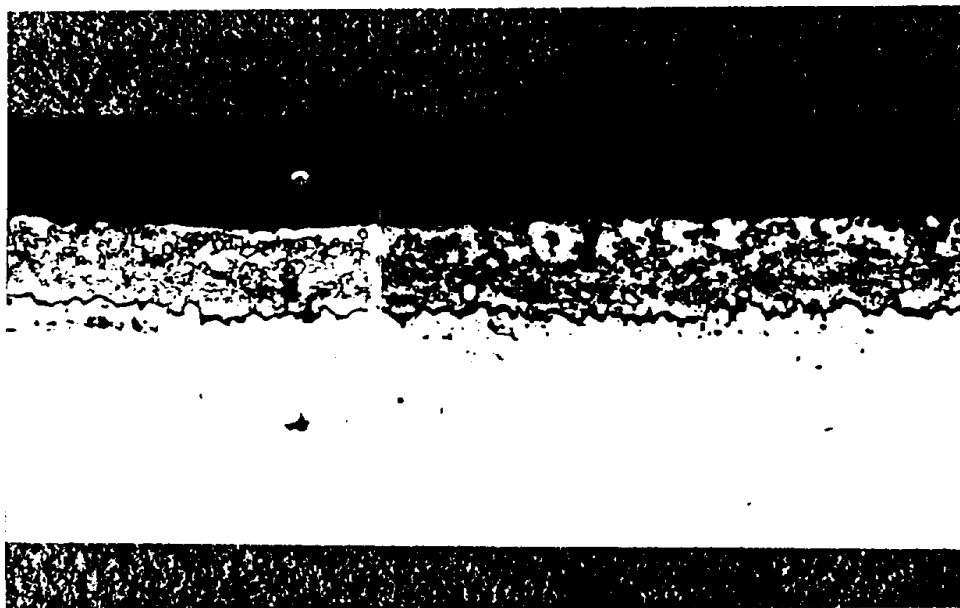


图 11

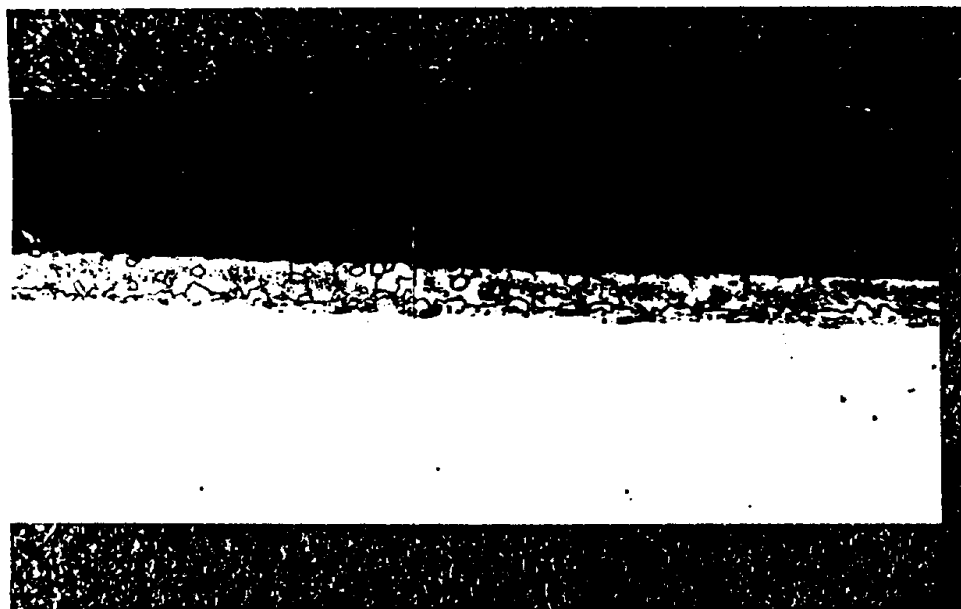


图 12

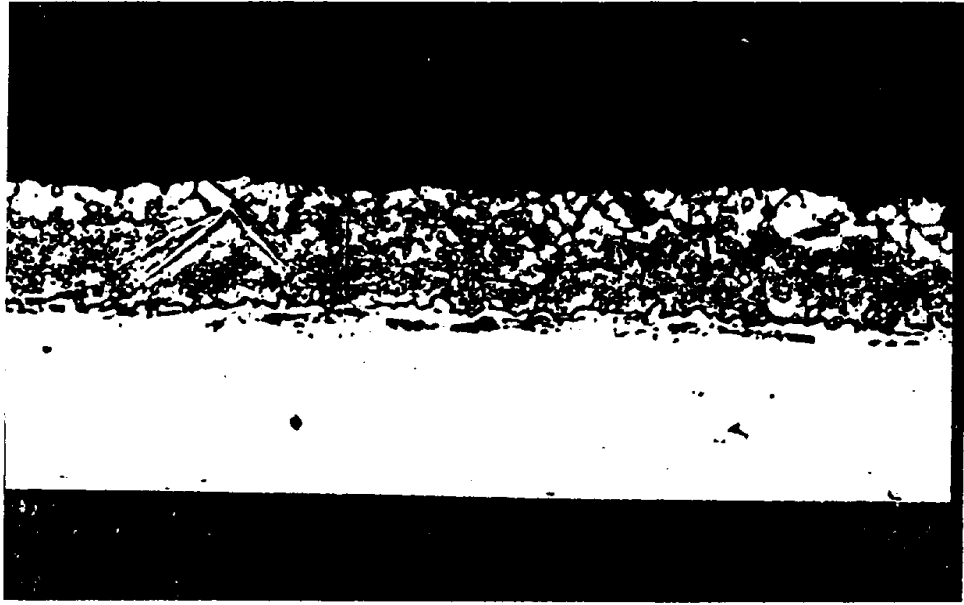


图 13

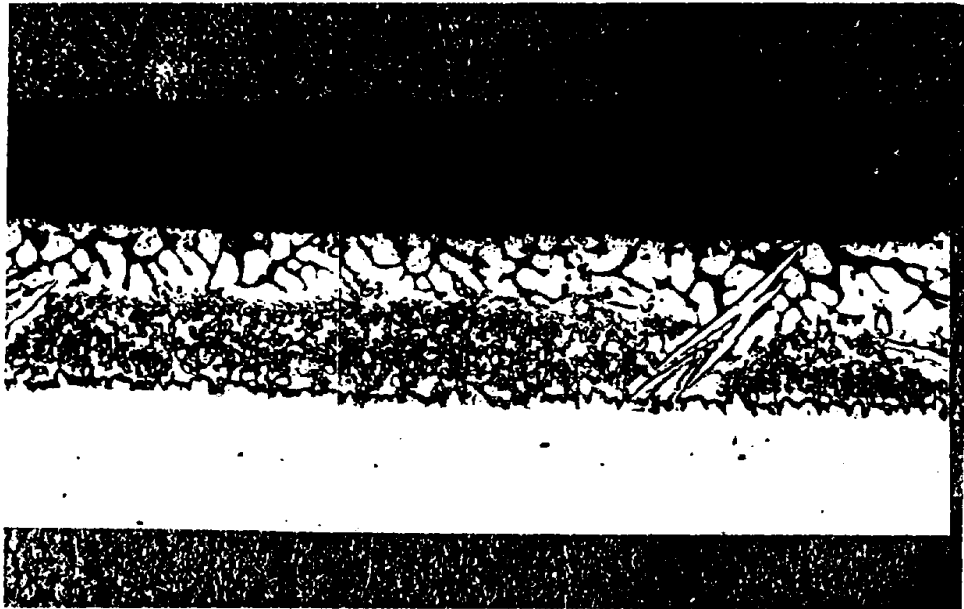


图 14

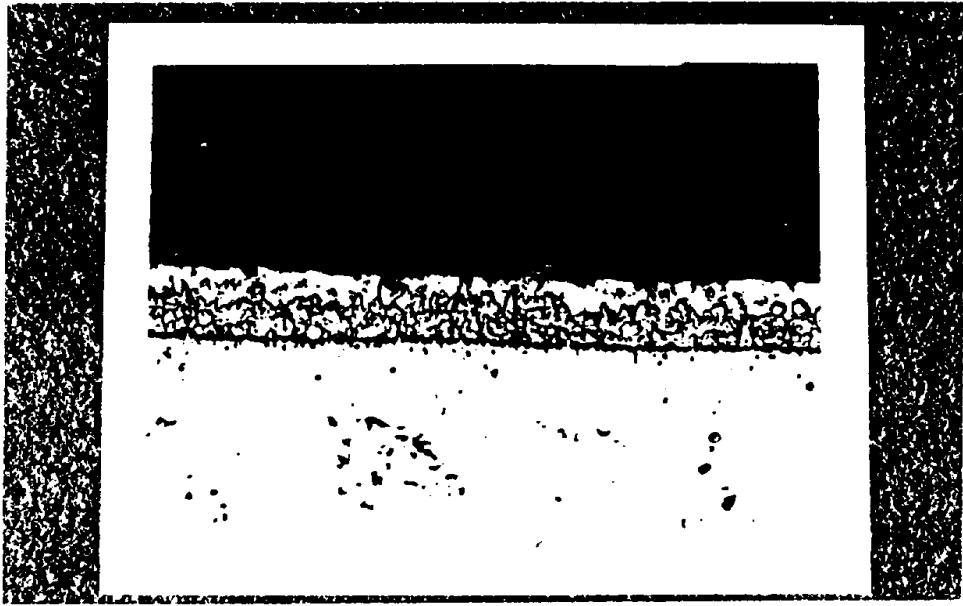


图 15

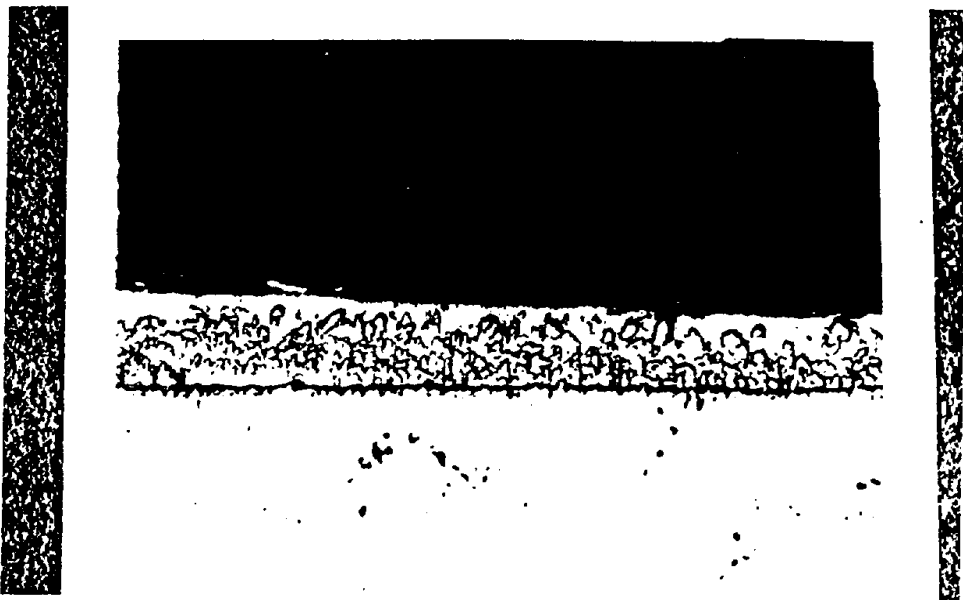


图 16

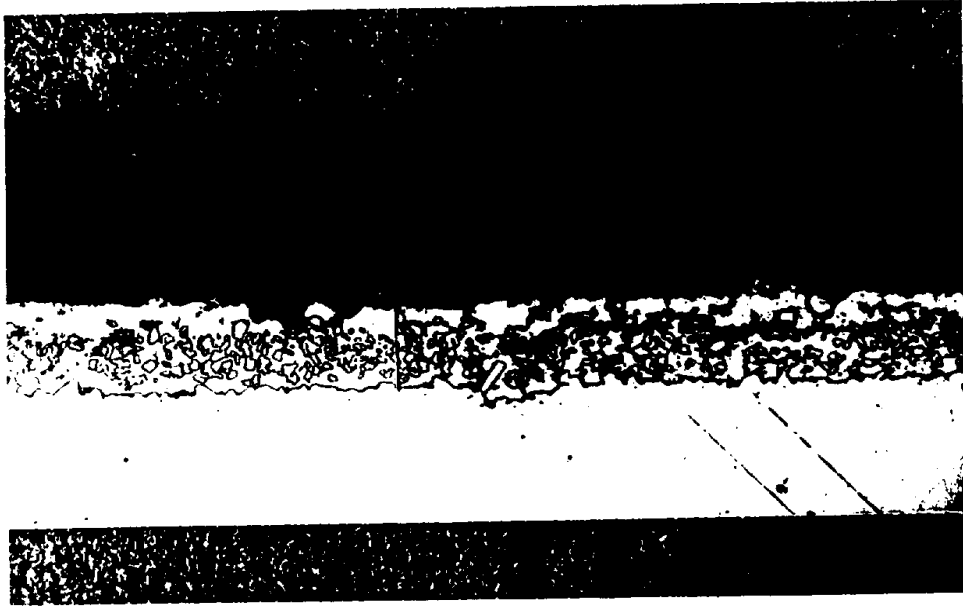


图 17



图 18

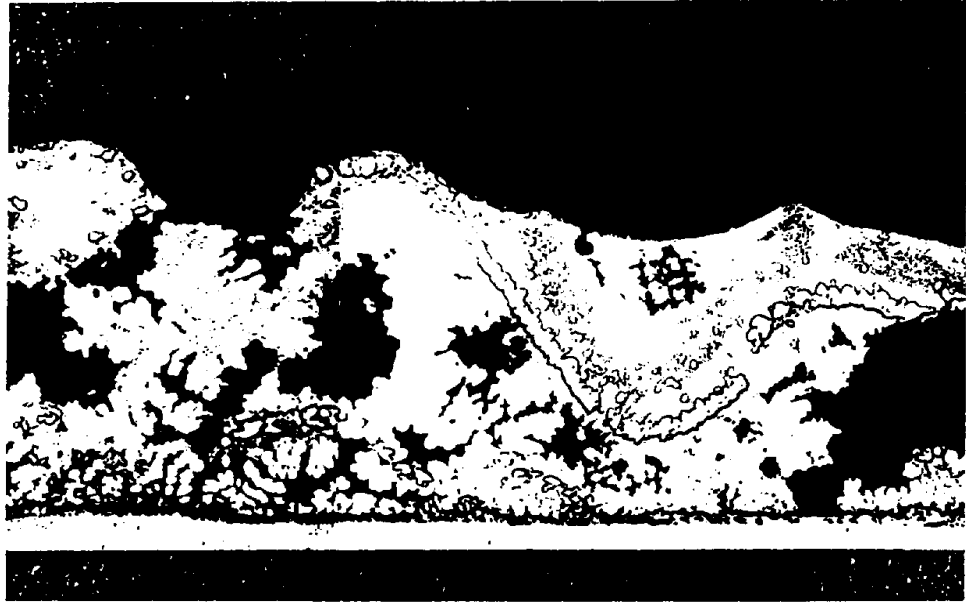


图 19

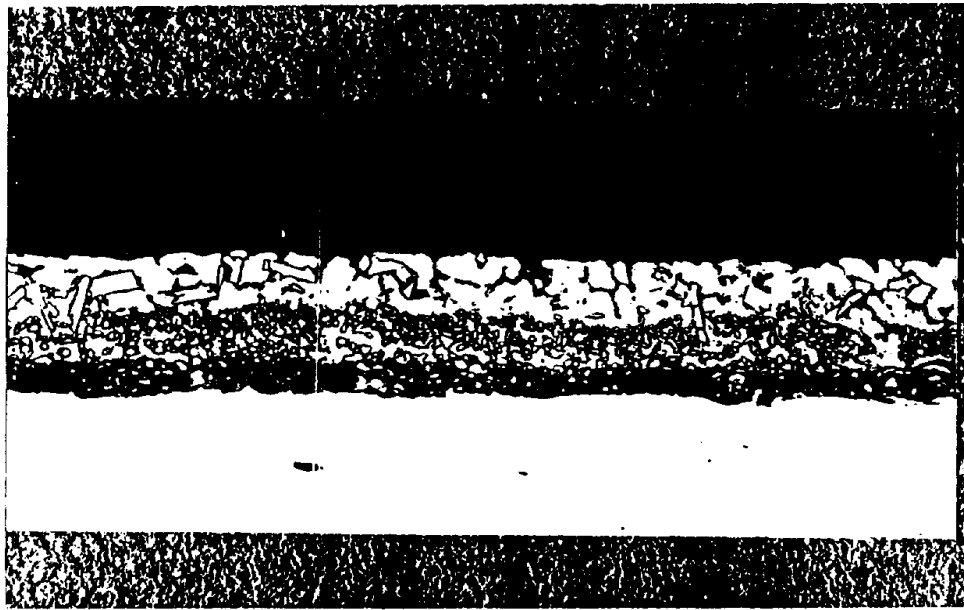


图 20

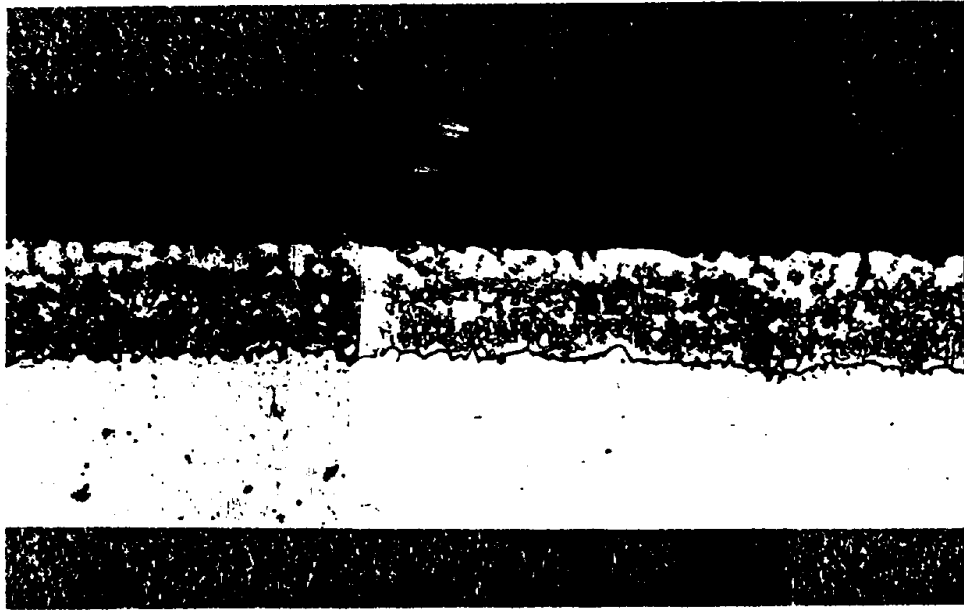


图 21

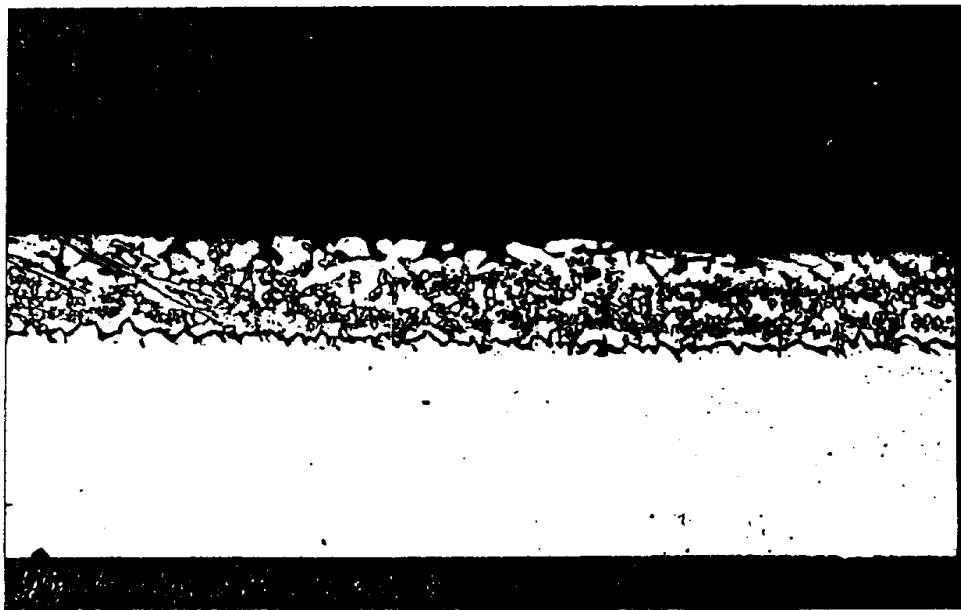


图 22

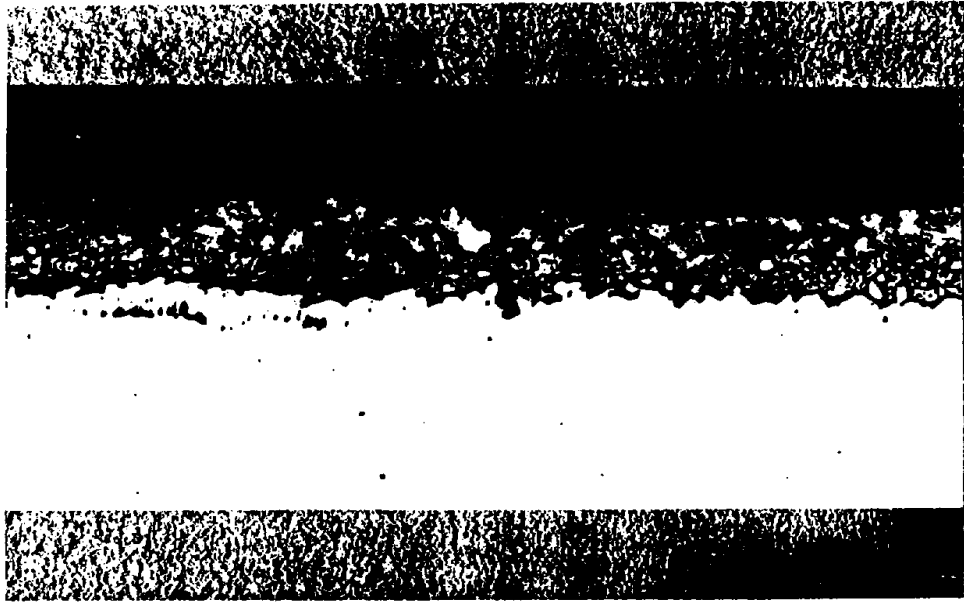


图 23

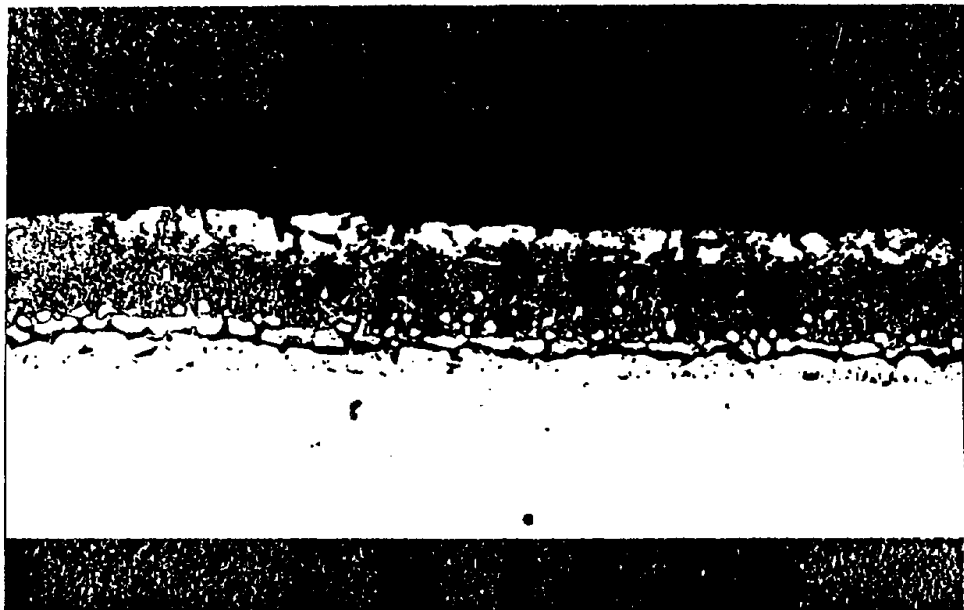


图 24

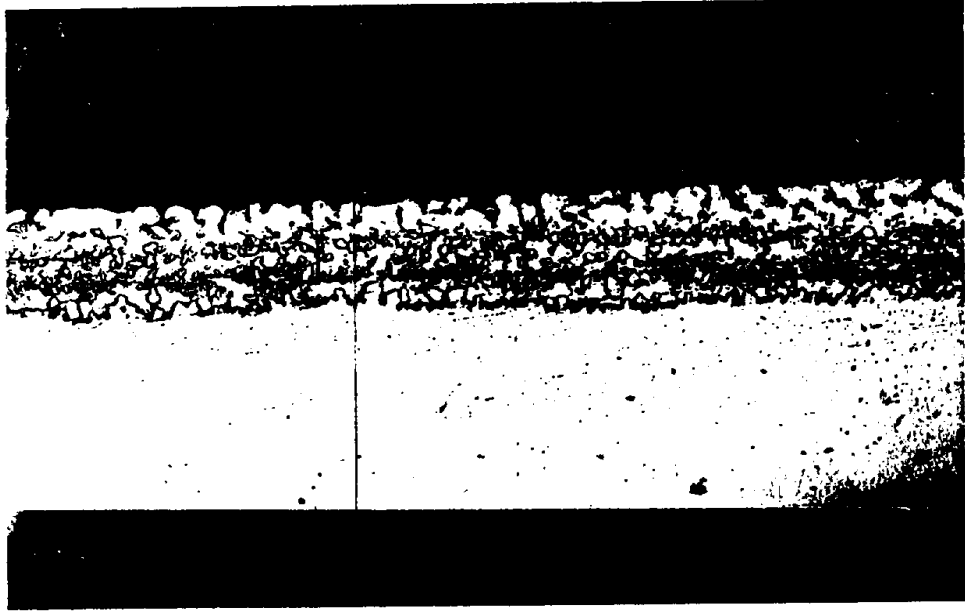


图 25



图 26