

Mg 含量对 1.6%Al 锌铝镁合金镀层组织影响研究

金永清¹, 郭太雄², 董学强², 邓 菡¹

(1. 攀钢集团攀枝花钢铁有限公司冷轧厂, 四川 攀枝花 617000; 2. 攀钢集团研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 利用热镀锌模拟机制备了 Zn-1.6Al-1.3Mg、Zn-1.6Al-1.6Mg 和 Zn-1.6Al-2.0Mg 热镀合金镀层钢板, 并利用 XRD、SEM 和 EDS 对涂层的微观组织进行分析。结果表明, 镀层由块状富 Zn 相、Zn/MgZn₂ 二元共晶组织、细小的 Zn/Al/MgZn₂ 三元共晶组织和少量点状富 Al 相组成。随着 Mg 含量增加, 镀层表面块状富 Zn 相的比例和尺寸减小, 三元共晶组织减少, 而二元共晶组织和条状富 Al 相的数量增多。在截面中, 镀层的三元共晶组织随 Mg 含量升高而减少, 二元共晶组织随 Mg 含量升高而增多。

关键词: 锌铝镁镀层; Mg 含量; 微观组织; 共晶组织; SEM

中图分类号: TF76, TG174.4

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)05-0191-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.05.028

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

The study of the role of Mg content in microstructure of Zn-1.6Al-xMg alloy coatings

Jin Yongqing¹, Guo Taixiong², Dong Xueqiang², Deng Han¹

(1. Cold Rolling Plant of Panzhihua Steel & Vanadium Co., Ltd, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Pangang Group Research Institute Co., Ltd, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: The Zn-1.6Al-xMg alloy coating steel sheets with different Mg content were prepared by hot dip galvanizing simulator, and the microstructure of coatings was analyzed using XRD, SEM and EDS. The results indicate that all the microstructures of Zn-1.6Al-xMg coatings are composed of massive Zn-rich phases, Zn/MgZn₂ binary eutectic structures, fine Zn/Al/MgZn₂ ternary eutectic structures, and a few dotted Al-rich phases. However, the volume fraction of Zn-rich phases and ternary eutectic structures decreases with the increase in Mg content of coatings, while the volume fraction of binary eutectic structures increases. Furthermore, the dotted Al-rich phases gradually transform to banded structure. As for the cross section, the microstructure of coatings shows that the ternary eutectic structure decreases, while the binary eutectic structure increases with the increasing Mg content.

Key words: Zn-Al-Mg alloy coatings, Mg content, microstructure, eutectic structures, SEM

0 引言

作为一种经济有效的钢材保护手段, 热镀锌被

广泛应用于交通、建筑、电力、能源等行业^[1-3]。近年来, 为进一步提高镀层的耐蚀性能, 锌基合金镀层技术得到迅速发展。其中, 锌铝镁镀层具有优异的

收稿日期: 2022-06-28

作者简介: 金永清, 1974 年出生, 男, 四川攀枝花人, 热处理高级工程师, 研究方向为连续热镀锌及彩涂工艺技术管理, E-mail: 980227506@qq.com。

耐平板和切边腐蚀性能,成为了 21 世纪新一代高耐蚀合金镀层材料,广泛应用于家电、建筑、光伏、汽车等领域^[4-7]。

根据铝的质量分数,锌铝镁镀层被分为三类:低铝型($1\% \leq \text{Al} \leq 5\%$)、中铝型($6\% \leq \text{Al} \leq 13\%$)和高铝型($47\% \leq \text{Al} \leq 57\%$)^[4,6]。其中,中铝和高铝锌铝镁镀层多用于建筑行业。低铝锌铝镁镀层因具有优良的耐蚀性、耐磨性、涂装性和成形性等性能在家电、汽车^[8]领域发展迅速。

研究表明,不同的 Al、Mg 成分和配比会导致 Zn-Al-Mg 镀层的析出相、组织结构和性能出现较大的变化。童晨^[9]、杨巧燕^[10]等人研究 6%Al 锌铝镁表明,随着镁含量逐步增加,锌铝镁合金中三元共晶相 Zn/Al/MgZn₂ 的体积分数明显增加,镀层组织结构逐渐均匀,金属晶粒逐渐细化,当镁含量为 3% 时,共晶体达到最大值。李峰^[11]、生海^[12]、吕家舜^[13]等人在研究中也发现,Al、Mg 含量不同,锌铝镁镀层的组织结构差异较大,从而影响镀层耐腐蚀性和加工性等性能。

目前,关于低铝锌铝镁在耐腐蚀性能方面研究较多,而对于镀层的组织结构特别是 Mg 元素的含量对低铝锌铝镁镀层组织、结构、微观形貌等影响上的研究尚不多见。鉴于低铝锌铝镁在汽车、家电等领域的广泛应用和微观结构对镀层性能影响的重要性,笔者重点研究了 Mg 含量对 1.6%Al 锌铝镁镀层中的相及组织的影响。

1 试验材料制备和分析方法

1.1 试验材料制备

根据低铝锌铝镁常用成分范围,选用表 1 成分研究 Mg 含量对镀层组织的影响情况。所用热浸镀液由纯 Zn、纯 Al、纯 Mg 按不同比例配制而成,经检测,镀液实测成分与目标值基本一致。浸镀基材采用 DX51D 冷轧钢板。试验的具体工艺流程为:脱脂-酸洗-水洗-烘干-退火-热浸镀-冷却-成品。其中,热浸镀试验在热镀锌模拟机上进行,设备如图 1 所示,其工艺过程如图 2 所示。退火和热浸镀过程由体积分数为 95%N₂-5%H₂ 的保护气体还原,露点为 -30 ℃。镀层双面质量为 180 g/m²。浸镀完成后样件出锅并经气刀吹扫后冷却至室温。镀件钢板试样表面质量如图 3 所示。

表 1 试验用锌铝镁镀液 Al、Mg 成分
Table 1 Composition of Al and Mg in Zn-Al-Mg coating solution for test

元素组成	目标/%		实测/%	
	Al	Mg	Al	Mg
Zn-1.6Al-1.3Mg	1.6	1.3	1.6	1.32
Zn-1.6Al-1.6Mg	1.6	1.6	1.58	1.59
Zn-1.6Al-2.0Mg	1.6	2	1.63	2.01

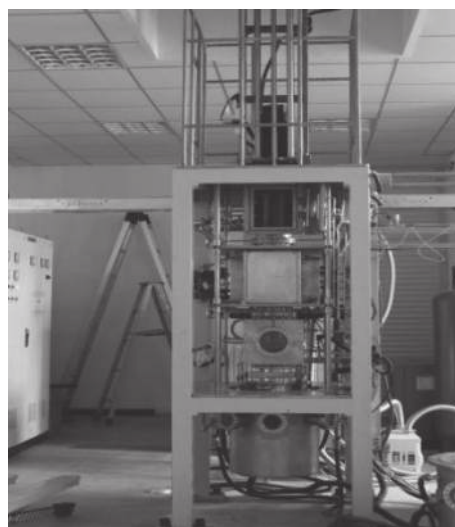


图 1 热浸镀模拟机

Fig. 1 Hot dip galvanizing simulator

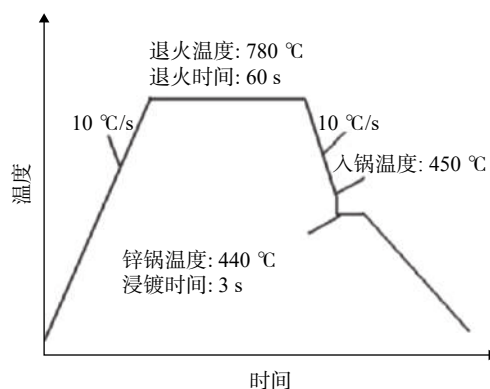


图 2 热浸镀锌铝镁试验工艺

Fig. 2 Test process of Zn-Al-Mg hot dip galvanizing

1.2 分析方法

采用 X 光衍射仪(X-Ray Diffraction, XRD)对镀层表面的物相组成进行分析,采用 QUANTA 扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)及能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)对不同成分的镀层表面及截面的形貌和组织进行分析。

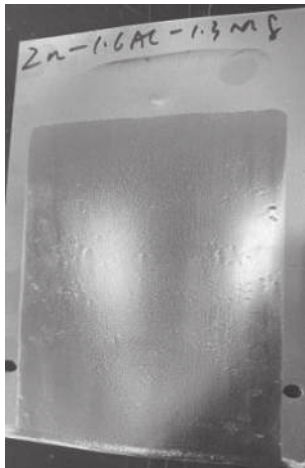


图3 热浸镀锌铝镁合金镀层钢板试样

Fig. 3 Zn-Al-Mg alloy hot dip galvanized steel plate sample

2 试验结果及分析

2.1 Zn-1.6Al-1.6Mg 合金镀层表面相组成分析

根据文献^[14-16],对于低铝锌铝镁合金镀层, Mg 合金成分在 1.0% ~ 2.0% 范围内变化时, 镀层通常由富 Zn 相、富 Al 相、二元共晶相 Zn/MgZn₂ 和三元共晶相 Zn/Al/MgZn₂ 组成。因此, 首先选择了 Zn-1.6Al-1.6Mg 合金成分的镀层进行了表面的 XRD 测试, 结果如图 4 所示。从结果可知, Zn-1.6Al-1.6Mg 合金镀层主要由 Zn 相(密排六方 hcp 结构)、Al 相(面心立方 fcc 结构)和 MgZn₂ 相组成, 因此, 可以说明本次热浸镀模拟得到的镀层成分与前人的研究结果一致。

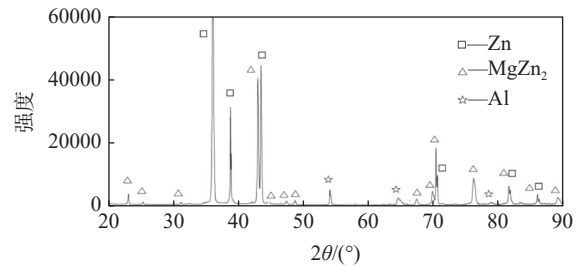


图4 Zn-1.6Al-1.6Mg 镀层表面 XRD 物相分析

Fig. 4 XRD analysis of Zn-1.6Al-1.6Mg coating surface

2.2 Zn-1.6Al-1.6Mg 合金镀层组织分析

图 5 显示了 Zn-1.6Al-1.6Mg 镀层的表面 SEM 形貌和 EDS 结果。从图 5 可知, 镀层表面呈现出三种不同形貌的区域: 一种为呈灰色正六边形外观的大块状结构(如点 1 所示), 一种为黑色长条状二次枝晶围绕块状一次枝晶中心分布的菊花状结构(如点 2 和点 3 所示), 另一种为密布在上两者结构间的细小针状结构(如点 4 和点 5 所示)。根据 EDS 的结果可以看出, 点 1 的灰色块状结构为富 Zn 相, 点 2 和点 3 的菊花状结构为 Zn/MgZn₂ 二元共晶组织, 是由金属间化合物 MgZn₂ 填充在富 Zn 相一次枝晶的间隙导致的, 点 4 和点 5 的细小针状结构为 Zn/MgZn₂/Al 三元共晶组织, 这是由于合金中的 Al 元素富集在凝固的富 Zn 相和二元共晶相周围, 生成的三种相共存的共晶组织。此外, 点 5 中 Al 含量较多, 可能存在少量富 Al 相。总体来说, 镀层表面主要由块状富 Zn 相, 菊花状 Zn/MgZn₂ 二元共晶组织、细小针状 Zn/MgZn₂/Al 三元共晶组织和少量富 Al 相组成。

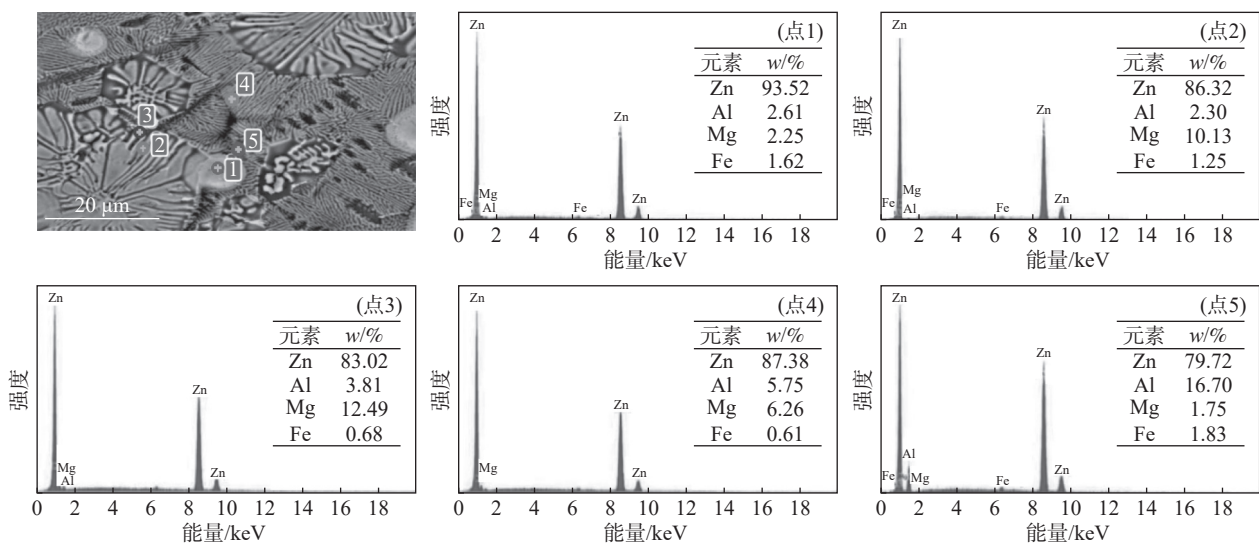


图5 Zn-1.6Al-1.6Mg 镀层表面组织 SEM 形貌及 EDS 能谱分析

Fig. 5 SEM and EDS analysis of Zn-1.6Al-1.6Mg coating

图6是Zn-1.6Al-1.6Mg合金镀层的截面SEM形貌和EDS结果。截面中仍然可见块状结构的富Zn相(如点1所示)和细小针状的Zn/MgZn₂/Al三元共晶组织(如点4所示)。与表面不同的是,截面形貌中三元共晶相周围发现了暗灰色的颗粒状结构(如点4所示),根据点4的成分,可以判断此种结构

为富Al相,同时,Zn/MgZn₂二元共晶组织在截面中呈现出小块连续的双相结构(如点2、3所示,其中点2为富锌相,点3为MgZn₂相)。综上,Zn-1.6Al-1.6Mg合金镀层的截面组织是由大块富Zn相,小块连续的Zn/MgZn₂二元共晶组织,细小的Zn/MgZn₂/Al三元共晶组织和颗粒状的富Al相组成。

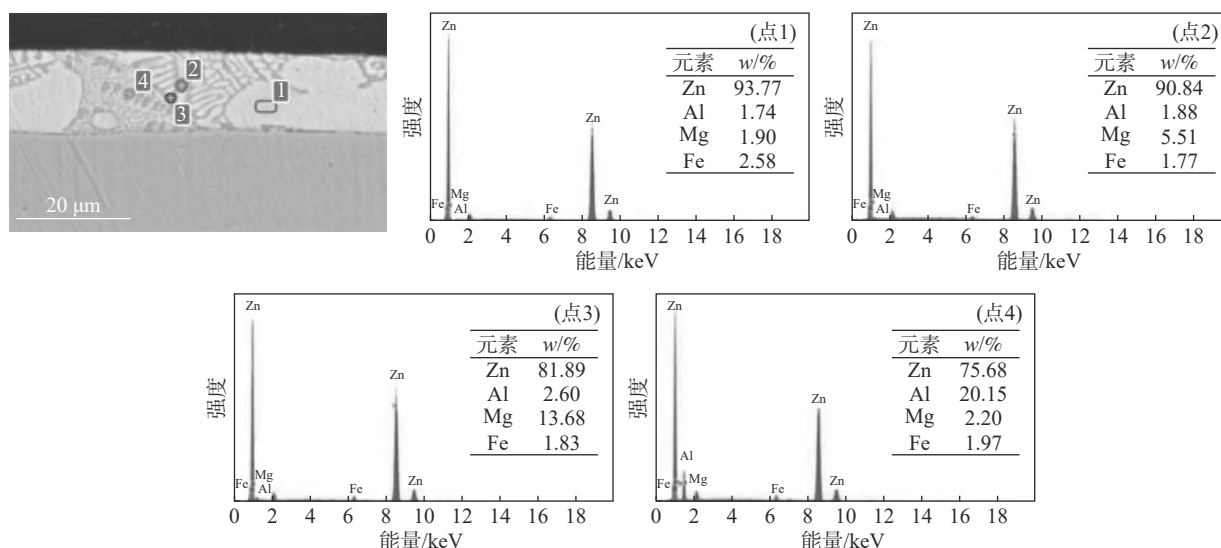


图6 Zn-1.6Al-1.6Mg 镀层截面组织 SEM 形貌及 EDS 能谱分析
Fig. 6 SEM and EDS analysis of cross-section of Zn-1.6Al-1.6Mg coating

2.3 Mg 含量对低铝锌铝镁合金镀层表面组织的影响分析

铝含量固定在百分含量 1.6% 时,随着 Mg 含量变化,锌铝镁合金镀层表面组织 SEM 形貌特征结果如图7所示。整体来看,Mg 含量在 1.3% ~ 2.0% 变化(根据锌铝镁镀液一次氧化产物的热力学相图^[17],Zn-Al-Mg 镀层中 Mg 的含量是有限制的,一般不超过 3%)时,镀层表面均由富 Zn 相,Zn/MgZn₂ 二元共晶组织,Zn/MgZn₂/Al 三元共晶组织和富 Al 相组成。不同的是,Mg 含量为 1.3% 时,镀层表面三元

共晶组织的体积分数约占镀层组织的一半,菊花状二元共晶组织零星分布于块状富 Zn 相之间,富 Al 相零星点状分布在整个表面;当 Mg 含量增加到 1.6% 时,可以明显看出:镀层表面 Zn/MgZn₂/Al 三元共晶组织和块状富 Zn 相的体积分数减少,相对应地,Zn/MgZn₂ 二元共晶组织增加、富 Al 相数量微量增加;当 Mg 含量增加到 2.0% 时,镀层表面 Zn/MgZn₂ 二元共晶组织大小和体积分数进一步增加,同时伴随着块状富 Zn 相的大小和体积分数减小。

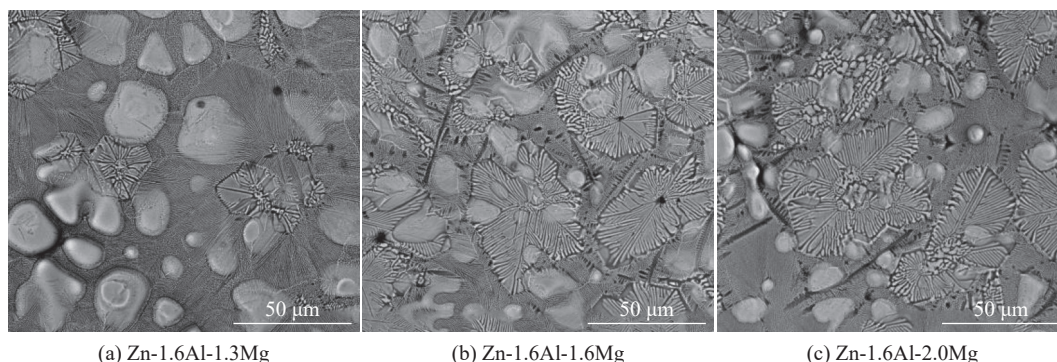


图7 Mg 含量对 1.6%Al 锌铝镁镀层表面组织的影响
Fig. 7 Effect of Mg content on surface structure of 1.6%Al Zn-Al-Mg coating

图 8 为铝含量固定在百分含量 1.6% 时, 随着 Mg 含量变化镀层截面 SEM 形貌结果。从图中可见, 随着 Mg 含量在 1.3% ~ 2.0% 范围内增加, 镀层

截面组织中块状富 Zn 相晶粒变化不大, 而 Zn/Mg-Zn₂ 二元共晶组织的体积分数增大, 同时伴随着 Zn/MgZn₂/Al 三元共晶组织体积分数的减小。

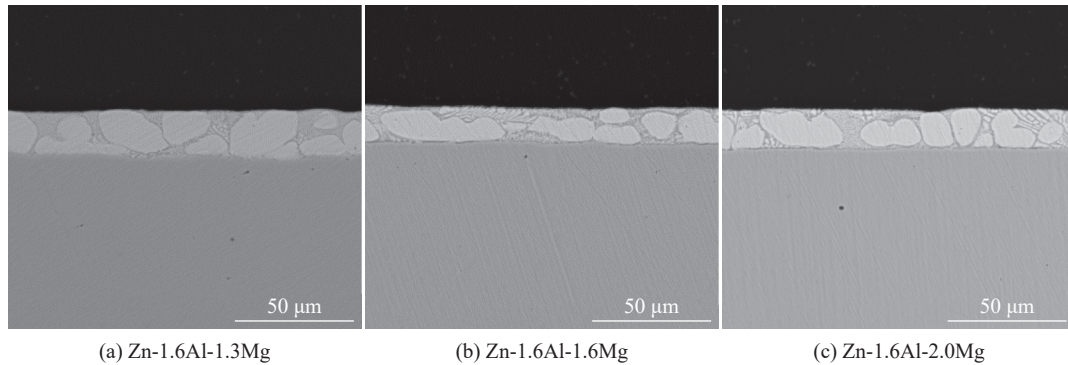


图 8 Mg 含量对 1.6%Al 锌铝镁镀层截面组织的影响
Fig. 8 Effect of Mg content on the section structure of 1.6% Al Zn-Al-Mg coating

为了更近一步解释锌铝镁合金镀层中 Mg 成分变化对镀层中不同组织体积分数的影响, 通过 Zn-Al-Mg 三元相图 (如图 9) 可知, 当 Al 含量固定在 1.6%, Mg 含量约为 0.96% 时, 镀层凝固组织由富 Zn 相和 Zn/Al/MgZn₂ 三元共晶相组成, Mg 含量大于 0.96% 后, 镀层组织由富 Zn 相、Zn/MgZn₂ 二元共晶组织和 Zn/Al/MgZn₂ 三元共晶组织组成。随着 Mg 含量增加, 二元共晶相形成及长大的动力增加, 镀层表面块状富 Zn 相的析出和长大将受到抑制。根据相图计算, Mg 含量为 1.3% 时, 富锌相、Zn/MgZn₂ 二元共晶和 Zn/Al/MgZn₂ 三元共晶组织重量百分比约为 44%、7%、49%, Mg 含量为 1.6% 时, 富锌相、Zn/MgZn₂ 二元共晶组织、Zn/Al/MgZn₂ 三元共晶组织重量百分比约为 45%、16% 和 39%。而当 Mg 含量为 2.0% 时, 富锌相、Zn/MgZn₂ 二元共晶组织、Zn/Al/MgZn₂ 三元共晶组织重量百分比约为 40%、33% 和 27%。可见, 在 Al 含量为 1.6% 时, 随着 Mg 含量增加, 二元共晶组织的大小和体积分数增大, 大块状富 Zn 相的大小和体积分数减小, 三元共晶组织重量分数变化不大, 但受富 Zn 相和二元共晶组织体积分数变化的影响, 其体积分数变小。

综上所述, 对于低铝锌铝镁合金镀层, Mg 含量的变化虽然并不影响锌铝镁合金镀层的相组成, 但对于镀层中不同组织的体积分数存在显著的影响。Mg 含量的微量变化就可以导致表面形貌的明显变化: 随着 Mg 含量质量分数的增加, 将主要作用于 Zn/MgZn₂ 二元共晶组织和富 Zn 相的体积分数, 两

者呈现相反的变化, 二元组织的大小和体积分数增加, 而富 Zn 相大小和体积分数减小, 三元共晶组织的体积分数变小, 同时富 Al 相由点状零星分布变为枝条状弥散分布。由于锌铝镁合金镀层中组织的形貌、大小和相分布对镀层性能起关键性作用, 因而, 在工业生产中, 可以通过调控镀液中 Al、Mg 含量和比例的方法来控制镀层组织形貌、均匀性, 甚至镀层的综合性能。

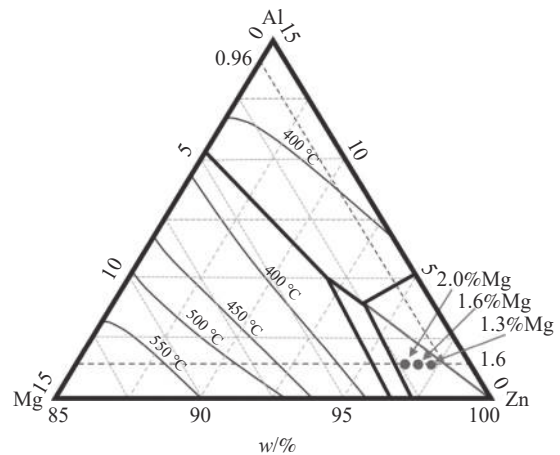


图 9 Zn-Al-Mg 三元合金相图
Fig. 9 Phase diagram of Zn-Al-Mg ternary alloy

3 结论

1) Al 含量 1.6%, Mg 含量 1.3% ~ 2.0% 时, 锌铝镁合金镀层由富 Zn 相、Zn/MgZn₂ 二元共晶组织、Zn/MgZn₂/Al 三元共晶组织和少量富 Al 相组成。

2) 当 Mg 含量在 1.3% ~ 2.0% 范围内增加时, 镀层表面块状富 Zn 相的析出和长大受到抑制, 二元共晶组织体积分数增加, 富 Zn 相大小和体积分

数减小,三元共晶组织体积分数减少,同时富Al相由点状零星分布变为枝条状弥散分布。

3) 锌铝镁合金镀层的耐蚀性等性能主要受成分

和组织因素影响,要获得较好的综合性能,需合理调控镀液中Al、Mg含量,对镀层中组织的组成、分布和比例进行优化。

参考文献

- [1] Song G M, Vystavel T, Van Derpers N, *et al.* Relation between microstructure and adhesion of hot dip galvanized zinc coatings on dual phase steel[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(6/7): 2973–2981.
- [2] Huang Yongzhi, Li Yungang. Overview of development of hot dip galvanizing and zinc alloy technology[J]. *Plating and Finishing*, 2012, 34(2): 21–25.
(黄永智, 李运刚. 热镀锌及锌合金技术的发展概述[J]. *电镀与精饰*, 2012, 34(2): 21–25.)
- [3] Pistofidis N, Vourlias G, Konidaris S, *et al.* Microstructure of zinc hot-dip galvanized coatings used for corrosion protection[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(6): 786–789.
- [4] Du Xin, Zhang Mancang, Duan Shengchao, *et al.* Research status of high corrosion resistant zinc aluminum magnesium coating[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2019, 41(7): 847–856.
(杜昕, 张满仓, 段生朝, 等. 高耐蚀锌铝镁镀层研究现状[J]. *工程科学学报*, 2019, 41(7): 847–856.)
- [5] Tian Fei. Analysis of stamping forming based on zinc aluminum magnesium and zinc iron coatings[J]. *Forging & Metalforming*, 2019, 16(16): 38–40.
(田飞. 基于锌铝镁和锌铁镀层的冲压成形分析[J]. *锻造与冲压*, 2019, 16(16): 38–40.)
- [6] Xie Yingxiu, Jin Xinyan, Wang Li. Progress in development and application of hot dip galvanized aluminum magnesium coating[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2017, 29(3): 167–174.
(谢英秀, 金鑫焱, 王利. 热浸镀锌铝镁镀层开发及应用进展[J]. *钢铁研究学报*, 2017, 29(3): 167–174.)
- [7] Huang Lvwen, Yu Yuhuan. Aluminized magnesium zinc materials and their application in photovoltaic building integration[J]. *Guangdong Building Materials*, 2016, 32(8): 36–37.
(黄旅文, 余玉环. 镀铝镁锌材料及其在光伏建筑一体化上的运用[J]. *广东建材*, 2016, 32(8): 36–37.)
- [8] Lv Jiashun. Study on microstructure and corrosion performance of hot dip galvanized aluminum magnesium steel plate[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2012, 56(10): 89–93.
(吕家舜. 热浸镀锌铝镁钢板镀层组织及腐蚀性能研究[J]. *材料工程*, 2012, 56(10): 89–93.)
- [9] Tong Chen, Su Xuping, Wang Jianhua, *et al.* Effect of Mg on solidification structure and corrosion resistance of Zn-6%Al coating[J]. *Hot Working Technology*, 2012, 41(12): 99–103.
(童晨, 苏旭平, 王建华, 等. Mg对Zn-6%Al镀层凝固组织的影响及耐腐蚀性的研究[J]. *热加工工艺*, 2012, 41(12): 99–103.)
- [10] Yang Qiaoyan, Tang Maoyou, Liu Ya, *et al.* Effect of aluminum and magnesium on solidification structure and mechanical properties of zinc aluminum magnesium alloy[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2016, 40(5): 421–428.
(杨巧燕, 汤茂友, 刘亚, 等. 铝和镁对锌铝镁合金凝固组织与力学性能的影响[J]. *稀有金属*, 2016, 40(5): 421–428.)
- [11] Li Feng, Lv Jiashun, Yang Honggang, *et al.* Study on corrosion resistance of zinc aluminum magnesium coated steel plate [C]. 2013 Academic Sseminar on Railway and Building Steel, Maanshan: Anhui Institute of Metals, 2013: 338–346.
(李锋, 吕家舜, 杨洪刚, 等. 锌铝镁镀层钢板耐蚀性能研究[C]//2013年铁路和建筑用钢学术研讨会, 马鞍山: 安徽省金属学会, 2013: 338–346.)
- [12] Sheng Hai, Hao Yulin, Liu Xingquan, *et al.* Effect of microstructure on corrosion resistance of zinc aluminum magnesium alloy hot dip coating[J]. *Electroplating & Finishing*, 2017, 36(5): 239–242.
(生海, 郝玉林, 刘兴全, 等. 组织结构对锌-铝-镁合金热浸镀层耐蚀性的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2017, 36(5): 239–242.)
- [13] Lv Jiashun, Li Feng, Yang Honggang. Microstructure test of hot dip galvanized aluminum magnesium coating[J]. *Iron & Steel*, 2013, 48(6): 75–79.
(吕家舜, 李锋, 杨洪刚. 热浸镀锌铝镁镀层微观组织试验[J]. *钢铁*, 2013, 48(6): 75–79.)
- [14] Schuerz S, Luckeneder G H, Fleischanderl M, *et al.* Chemistry of corrosion products on Zn-Al-Mg alloy coated steel sheet[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(10): 3271–3279.
- [15] Dutta M, Halder A, Singh S B. Morphology and properties of hot dip Zn-Mg and Zn-Mg-Al alloy coatings on steel sheet[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205(7): 2578–2584.
- [16] Schuerz S, Fleischanderl M, Luckeneder G H, *et al.* Corrosion behavior of Zn-Al-Mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(10): 2355–2363.
- [17] Su X P, Zhou J, Wang J H, *et al.* Thermodynamic analysis and experimental study on the oxidation of the Zn-Al-Mg coating baths[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 154–160.