

# 热浸镀锌铝镁镀层开发及应用进展

谢英秀<sup>1</sup>，金鑫焱<sup>1,2</sup>，王利<sup>1,2</sup>

(1. 宝山钢铁股份有限公司研究院，上海 201900； 2. 汽车用钢开发与应用技术国家重点实验室(宝钢)，上海 201900)

**摘要:** 过去 20 年,国际上成功商业化了热浸镀锌铝镁镀层。该镀层以 Zn、Al、Mg 三元合金为主,按 Al 含量的范围,可分成“低铝”、“中铝”、“高铝”3 大类。因锌铝镁镀层具有高平面耐蚀性和高切口耐蚀性的特点,在建筑业和家电业得到了广泛的应用。同时锌铝镁镀层还具有摩擦因数低且稳定、以及镀层冲压磨损量少等特性,因此近年来在汽车工业的应用也正在逐渐拓展。简要回顾了锌铝镁镀层的发展历程,重点围绕镀层成分、组织、性能、应用等方面进行了介绍,并探讨了锌铝镁镀层未来发展趋势。

**关键词:** 锌铝镁镀层; 热浸镀; 高耐蚀; 彩涂板; 汽车板

**文献标志码:** A **文章编号:** 1001-0963(2017)03-0167-08

## Development and application of hot-dip galvanized zinc-aluminum-magnesium coating

XIE Ying-xiu<sup>1</sup>，JIN Xin-yan<sup>1,2</sup>，WANG Li<sup>1,2</sup>

(1. Baosteel Research Institute, Shanghai 201900, China; 2. State Key Laboratory of Development and Application Technology of Automotive Steels, Baosteel, Shanghai 201900, China)

**Abstract:** Varieties of hot dip galvanized zinc-aluminum-magnesium coating were successfully commercialized over the past two decades. The coating which is mainly composed of Zn, Al, Mg ternary alloy could be divided into three types: low Al, medium Al and high Al according to the range of Al content. Due to its high plane corrosion resistance and high cut edge corrosion resistance, it has been widely used in the construction and home appliances industries. Moreover, its use in the automotive industry is being gradually expanded in recent years because of its low and constant friction coefficient and less coating abrasion during press forming. The development of the zinc-aluminum-magnesium coating was briefly reviewed, the composition, microstructure, properties and applications were introduced and the future of the zinc-aluminum-magnesium coating was also discussed.

**Key words:** zinc-aluminum-magnesium coating; hot-dip galvanizing; high corrosion resistant; color coated steel; automotive steel sheet

镁元素在热浸镀中的应用可追溯至 20 世纪 60 年代,主要目的是进一步提高镀层钢板的耐腐蚀性能。美国内陆钢铁公司最早开发了锌铝镁三元合金镀层,并申请了美国专利<sup>[1-3]</sup>。而锌铝镁镀层商业化则始于 20 世纪 90 年代的日本。进入 21 世纪之后,锌铝镁产业化迅速发展,欧洲、韩国、日本、澳大利亚等主要钢厂均推出了各自的锌铝镁镀层产品,镀层成分及产品特性出现差异化细分,其应用也从建筑、轻工家电等领域推广至汽车。本文综述了国际上锌铝镁镀层的开发历程、产品特性及应用现状,并介绍了宝钢锌铝镁镀层产品的开发情况。

### 1 商业化锌铝镁镀层产品及生产规模

商业化锌铝镁镀层产品及产线信息汇总如表 1<sup>[6-8]</sup>所示,目前有商业化锌铝镁镀层产品的钢企共有 12 家。起步最早的是新日铁住金,在 20 世纪 80 年代国际锌协会成功开发 Galfan<sup>®</sup> (Zn-5% Al) 的时候,新日铁住金开发了 Al 含量与 Galfan<sup>®</sup> 接近,但添加了 Mg 质量分数为 0.1% 的 SuperZinc<sup>®</sup> 镀层;之后又在 GI 的基础上添加质量分数为 0.5% 的 Mg,开发了 DymaZinc<sup>®</sup> 镀层;2001 年推出的成分(质量分数)为 Zn-11% Al-3% Mg-0.2% Si 的 SuperDyma<sup>®</sup> 镀层因

为具有更高的耐蚀性,取代了 SuperZinc<sup>®</sup> 和 DymaZinc<sup>®</sup>,目前新日铁住金在日本有 2 条、泰国有 1 条 SuperDyma<sup>®</sup> 生产线,累计年产能约 56 万 t。与此同时,日新制钢推出了成分(质量分数)为 Zn-6% Al-3% Mg 的 ZAM<sup>®</sup> 镀层,目前在日本有 3 条、美国有 1 条 ZAM<sup>®</sup> 生产线,累计年产能约 120 万 t。

2006—2012 年,欧洲的 6 家钢企以及韩国浦项和日本 JFE 也分别陆续商业化了各自的锌铝镁镀层产品,和新日铁住金的 SuperDyma<sup>®</sup> 以及日新制钢的 ZAM<sup>®</sup> 相比,这些镀层成分的特点主要是 Al 或 Mg 含量较低,如塔塔钢铁 MagiZinc<sup>®</sup> 的镀层成分(质量分数)为 Zn-1.6% Al-1.6% Mg。尽管欧洲各钢厂锌铝镁镀层的 Al、Mg 含量不尽相同,但为加速推进锌铝镁镀层产品,多家钢厂进行了合作开发或技术共享,如塔塔钢铁和萨尔茨吉特联合开发的镀层成分基本相同,而且上述 6 家欧洲钢厂联合对锌铝镁镀

层汽车板进行了使用性能评估,认为欧洲各钢厂的锌铝镁产品可以为汽车用户提供更好的成形性能、耐蚀性能,且各钢厂的锌铝镁镀层产品是可以相互替代的<sup>[9]</sup>。过去 10 年间可生产锌铝镁镀层的热镀锌线增加了 16 条。

2013 年澳大利亚的博思格公司宣布推出“下一代 ZINCALUME<sup>®</sup>”镀层钢板,该镀层在原有 Galvalume<sup>®</sup> 的基础上添加质量分数为 2% 的 Mg,从而进一步提高镀层平面耐蚀性和切口耐蚀性。据了解,博思格在 Galvalume<sup>®</sup> 中加 Mg 的研究及评估始于 20 年前。

国内多家钢厂从 2000 年之后也开始进行锌铝镁镀层的研究<sup>[9]</sup>,但直至 2014 年左右,市场上才由山东科瑞钢板推出了简称为“XLM”的锌铝镁镀层钢板,其典型的成分(质量分数)为 Zn-1% Al-2.5% Mg<sup>[1]</sup>,与新日铁住金的 SuperDyma<sup>®</sup> 较接近。

表 1 商业化锌铝镁镀层产品及产线信息汇总

Table 1 Summary of commercialized zinc-aluminum-magnesium coating products and production lines

| 序号 | 公司名称                   | 商品名称                                   | $w_{\text{Al}}/\%$ | $w_{\text{Mg}}/\%$ | 商业化年份 | 产线数/条 |
|----|------------------------|----------------------------------------|--------------------|--------------------|-------|-------|
| 1  | 新日铁住金( NISSMC)         | SuperZinc <sup>®</sup>                 | 4.5                | 0.1                | 1985  | 3     |
|    |                        | DymaZinc <sup>®</sup>                  | 0.2                | 0.5                | 1999  |       |
|    |                        | SuperDyma <sup>®</sup>                 | 11.0               | 3.0                | 2001  |       |
| 2  | 日新制钢( NISSHIN)         | ZAM <sup>®</sup>                       | 6.0                | 3.0                | 2000  | 4     |
| 3  | 蒂森克虏伯( Thyssenkrupp)   | ZM Ecoprotect <sup>®</sup>             | 1.0                | 1.0                | 2006  | 3     |
| 4  | 奥钢联( Voestalpine)      | Corrender <sup>®</sup>                 | 2.5                | 1.5                | 2007  | 1     |
| 5  | 塔塔钢铁( Tata Steel)      | MagiZinc <sup>®</sup>                  | 1.6                | 1.6                | 2008  | 2     |
| 6  | 杰富意( JFE)              | ECOGAL <sup>®</sup>                    | 5.0                | 0.8                | 2008  | 1     |
| 7  | 乌伯曼( Wuppermann)       | Wzm <sup>®</sup>                       | 2.0                | 2.0                | 2009  | 2     |
| 8  | 萨尔茨吉特( Salzgitter)     | StronSal <sup>®</sup>                  | 1.0 ~ 2.0          | 1.0 ~ 2.0          | 2010  | 1     |
| 9  | 阿赛洛米塔尔( ArcelorMittal) | Magnelis <sup>®</sup>                  | 3.5                | 3.0                | 2012  | 2     |
| 10 | 浦项( POSCO)             | PosMAC <sup>®</sup>                    | 2.5                | 3.0                | 2012  | 1     |
| 11 | 博思格( Bluescope)        | Next Generation ZINCALUME <sup>®</sup> | 55.0               | 2.0                | 2013  | 2     |
| 12 | 科瑞钢板                   | XLM                                    | 11.0               | 2.5                | 2014  | 1     |

2 锌铝镁镀层的特性与应用

2.1 锌铝镁镀层成分

商业化<sup>[3-4]</sup>以及实验室<sup>[22-38]</sup>研究的锌铝镁镀层的 Al、Mg 含量分布如图 1 所示,为便于与已有镀层成分进行对比,图 1 中同时包括了 GI、Galfan<sup>®</sup> 和 Galvalume<sup>®</sup> 等传统镀层的成分。

国际锌协会系统研究了 ZnAl、ZnMg、ZnAlMg 等不同成分的耐蚀性<sup>[2]</sup>,结果表明随着 Al、Mg 含量增加,镀层耐蚀性显著提高,但当 Al + Mg 的质量分数大于 5% 之后,耐蚀性增加幅度减小。虽然实验室研究了不同的 Mg 含量,但商业化锌铝镁镀层的  $w_{\text{Mg}} \leq 3\%$ ,这是

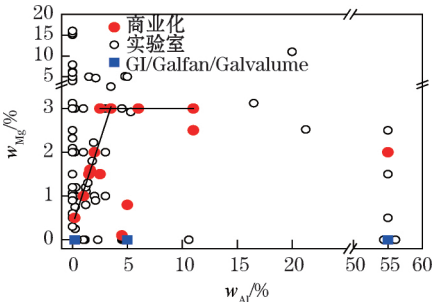


图 1 商业化及实验室锌铝镁镀层中 Al、Mg 含量分布

Fig. 1 Al and Mg distribution of commercialized and laboratory zinc-aluminum-magnesium coatings

因为当 Mg 含量过高时,镀液表面会形成比较严重的

Mg 的氧化物,这不仅增加了捞渣的量,而且镀液表面的氧化会带到带钢表面,影响带钢的表面质量,从而使生产难度加大;而且镀层硬度会随着 Mg 含量增加而提高<sup>[7]</sup>,这对镀层的成形性是不利的。

镀层 Al 含量的范围则较宽,可根据镀层 Al 含量高低将现有商业化锌铝镁镀层分成 3 类“低铝”(  $w_{\text{Al}} < 5\%$  )、“中铝”(  $5\% \leq w_{\text{Al}} \leq 13\%$  )和“高铝”(  $47\% \leq w_{\text{Al}} \leq 57\%$  )。按照上述分类方法,ZM Ecoprotect<sup>®</sup>、Corrender<sup>®</sup>、MagiZinc<sup>®</sup>、Wzm<sup>®</sup>、StronSal<sup>®</sup>、Magnelis<sup>®</sup>和 PosMAC<sup>®</sup>等属于“低铝”锌铝镁镀层;ZAM<sup>®</sup>、SuperDyma<sup>®</sup>、ECOGAL<sup>®</sup>和 XLM 等属于“中铝”锌铝镁镀层;下一代 ZINCALUME<sup>®</sup>则属于“高铝”锌铝镁镀层。

比较现有商业化锌铝镁镀层的 Al、Mg 含量,发现除 PosMAC<sup>®</sup>外,所有镀层 Al 含量都大于或等于

Mg 含量,且多数镀层的 Al、Mg 含量沿  $w_{\text{Al}}/w_{\text{Mg}} = 1$  或  $w_{\text{Mg}} = 3\%$  的 2 条直线分布,如图 1 所示。这是因为,控制  $w_{\text{Al}}/w_{\text{Mg}} \geq 1$  能有效地减少 Mg 加入锌液时产生的大量面渣,从而提高镀层的表面质量和可制造性<sup>[9]</sup>。

针对锌铝镁镀层,日本( JIS )、美国( ASTM )、欧洲( EN )、澳大利亚( AS )以及德国汽车协会( VDA )均制定了相应的标准,如表 2<sup>[40-43]</sup>所示。JIS 和 ASTM 标准针对的是“中铝”锌铝镁,EN 和 VDA 针对的是“低铝”锌铝镁,AS 标准则同时包括了“中铝”和“高铝”锌铝镁。旧版的 VDA239-100 关于 Al、Mg 含量的规定与 EN10346—2015 相同,但新修订的 VDA239-100 分别规定了 Al 和 Mg 的范围,这主要是针对锌铝镁镀层钢板在汽车上的应用,平衡不同性能之后,进一步缩小了 Al、Mg 的范围。

表 2 锌铝镁镀层标准及满足标准的商业化产品

| Table 2 Different standards of zinc-aluminum-magnesium coatings and its typical products |                 |                                                   |                    |                    |                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 类别                                                                                       | 标准号             | $w_{\text{Al}}/\%$                                | $w_{\text{Mg}}/\%$ | $w_{\text{Si}}/\%$ | $w_{\text{Zn}}/\%$ | 代表商品                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 日本                                                                                       | JIS G3323—2012  | 5 ~ 13                                            | 2 ~ 4              |                    | 余                  | ZAM <sup>®</sup> 、SuperDyma <sup>®</sup> 、ECOGAL <sup>®</sup> 、XLM<br>ZM Ecoprotect <sup>®</sup> 、Corrender <sup>®</sup> 、MagiZinc <sup>®</sup> 、<br>Wzm <sup>®</sup> 、StronSal <sup>®</sup> 、Magnelis <sup>®</sup> 、PosMAC <sup>®</sup> 、<br>ZM Ecoprotect <sup>®</sup> 、Corrender <sup>®</sup> 、MagiZinc <sup>®</sup> 、<br>Wzm <sup>®</sup> 、StronSal <sup>®</sup> |
| 美国                                                                                       | ASTM A1046—2014 | 5 ~ 13                                            | 2 ~ 4              |                    | 余                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| 欧洲                                                                                       | EN 10346—2015   | $w_{\text{Al}} + w_{\text{Mg}}: 1.5\% \sim 8.0\%$ |                    |                    | 余                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| 德国汽车协会                                                                                   | VDA 239 - 100   | 1 ~ 3                                             | 1 ~ 2              |                    | 余                  | Wzm <sup>®</sup> 、StronSal <sup>®</sup><br>Next Generation ZINCALUME <sup>®</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 澳大利亚                                                                                     | AS 1397—2011    | 47 ~ 57                                           | 1 ~ 3              | 1 ~ 2              | 余                  | ZAM <sup>®</sup> 、SuperDyma <sup>®</sup> 、ECOGAL <sup>®</sup> 、XLM                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|                                                                                          |                 | 5 ~ 13                                            | 2 ~ 4              |                    | 余                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |

注:在 JIS 和 ASTM 标准中,除规定 Al、Mg 元素的范围之外,还规定了可添加质量分数不大于 1% 的其他元素,例如 SuperDyma<sup>®</sup>中实际还包含约质量分数为 0.2% 的 Si。

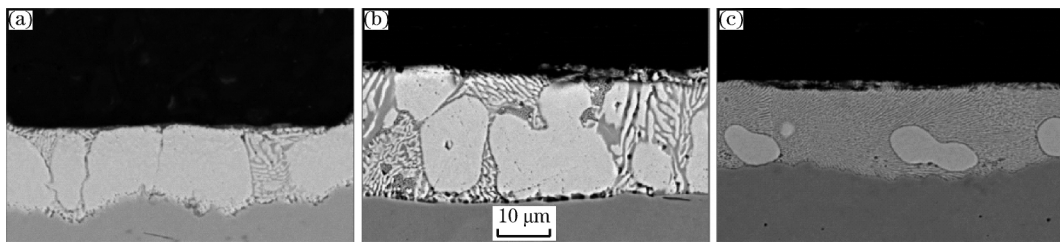
## 2.2 锌铝镁镀层组织

以 Zn、Al 为主要成分的热浸镀镀层的显微组织如表 3 所示,镀层组织的种类主要受 Al、Mg 含量的影响。当镀液不含 Mg 时,镀层组织相对简单,如  $w_{\text{Al}} = 0.2\%$  的 GI 镀层为单一的 Zn 相;  $w_{\text{Al}} = 5\%$  的 Galfan<sup>®</sup> 镀层组织为富 Zn 相和富 Al 相层片状分布的亚共晶组织<sup>[4]</sup>;  $w_{\text{Al}} = 55\%$  的 Galvalume<sup>®</sup> 镀层组织包括富 Al 枝晶、枝晶间富 Zn 相及少量针状 Si 相<sup>[47]</sup>。但当镀液中同时含 Al、Mg 时,根据 Al-Zn、Al-Mg、Mg-

Zn 等二元相图<sup>[48]</sup> 镀层组织会变得更复杂。在“低铝”和“中铝”锌铝镁镀层中,会出现初生 Zn 相或初生 Al 相,以及 Zn/MgZn<sub>2</sub> 二元共晶相和 Zn/MgZn<sub>2</sub>/Al 三元共晶相。不同 Al、Mg 含量的镀层截面金相如图 2 所示<sup>[23]</sup>,随着 Al、Mg 含量增加,初生 Zn 相的体积分数减少,二元和三元共晶相的体积分数增加,共晶相及 Zn/Al 相局部放大的形貌如图 3 所示<sup>[49]</sup>。在“高铝”锌铝镁镀层中,则会增加 MgZn<sub>2</sub> 相和 Mg<sub>2</sub>Si 相<sup>[50-51]</sup>,典型截面金相如图 4<sup>[51]</sup>所示。

表 3 以 Zn、Al 为主要成分的镀层组织

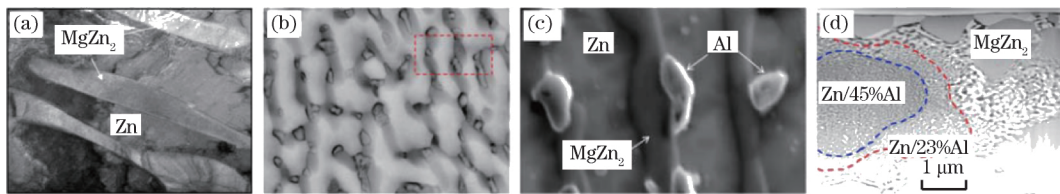
| Table 3 Microstructures of the coatings which mainly composed of Zn or Al |                       |                       |                                                                   |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 镀层                                                                        | 典型 $w_{\text{Al}}/\%$ | 典型 $w_{\text{Mg}}/\%$ | 镀层母层主要相组成                                                         |
| GI                                                                        | 0.2                   | 0                     | Zn                                                                |
| Galfan <sup>®</sup>                                                       | 5                     | 0                     | Zn/Al 亚共晶                                                         |
| Galvalume <sup>®</sup>                                                    | 55                    | 0                     | 富 Al 枝晶、枝晶间富 Zn 相、少量针状 Si 相                                       |
| “低铝”锌铝镁                                                                   | 1 ~ 3                 | 1 ~ 2                 | 初生 Zn 相、Zn/MgZn <sub>2</sub> 二元共晶相、Zn/MgZn <sub>2</sub> /Al 三元共晶相 |
| “中铝”锌铝镁                                                                   | 6、11                  | 3                     | 初生 Al 相、Zn/MgZn <sub>2</sub> 二元共晶相、Zn/MgZn <sub>2</sub> /Al 三元共晶相 |
| “高铝”锌铝镁                                                                   | 53                    | 2                     | 富 Al 枝晶、枝晶间富 Zn 相、Mg <sub>2</sub> Si 相、MgZn <sub>2</sub> 相        |



(a) 1% Al-1% Mg; (b) 2% Al-2% Mg; (c) 4.5% Al-3% Mg。

图2 不同 Al、Mg 含量的锌铝镁镀层截面金相组织

Fig. 2 Cross section microstructures of zinc-aluminum-magnesium coatings with different Al and Mg contents



(a) Zn/MgZn<sub>2</sub>; (b) Zn/MgZn<sub>2</sub>/Al 三元共晶; (c) Zn/MgZn<sub>2</sub>/Al 三元共晶局部放大; (d) Zn/Al。

图3 锌铝镁镀层显微组织

Fig. 3 Microstructures of zinc-aluminum-magnesium coating

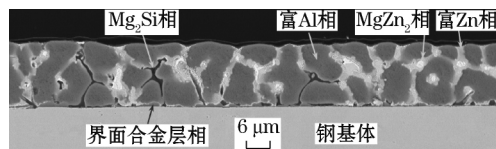


图4 “高铝”锌铝镁镀层截面金相

Fig. 4 Cross section microstructure of high aluminum zinc-aluminum-magnesium coating

### 2.3 锌铝镁镀层性能

锌铝镁镀层最大的优点是耐蚀性高。腐蚀实验条件不同(如实验室加速实验、户外暴露实验等),耐蚀性对比结果会有较大差异,总的来说,一定范围内 Al、Mg 含量增加会提高耐蚀性几倍到十几倍。国际锌协会的比较结果如图 5<sup>[2]</sup> 所示, Galvalume<sup>®</sup> (AZ)、ZAM<sup>®</sup>、SuperDyma<sup>®</sup> (SD) 的耐蚀性最好;少量添加 Al、Mg 的锌铝镁镀层 (HD ZnAlMg) 耐蚀性与 Galfan<sup>®</sup> 接近,且明显优于 GI 镀层。这是因为,添加 Mg 之后,镀层表面会形成一层稳定的含 Mg 的 Zn 和 ZnAl 的保护层,大大减缓了镀层的腐蚀速率<sup>[9]</sup>。因此,在保证相同平面耐蚀性的前提下,使用锌铝镁镀层可实现镀层减薄。各公司相关锌铝镁彩涂基板镀层减薄数据对比如图 6 所示,根据镀层中所含 Al、Mg 含量的差异,以及原有镀层的质量及使用条件,“低铝”锌铝镁镀层替代 GI 镀层可实现

镀层减薄 30% ~ 50%,“高铝”锌铝镁镀层替代 Galvalume<sup>®</sup> 镀层可实现镀层减薄 15% ~ 33%。这不仅对生产企业减少锌锭消耗、降低制造成本非常有利,而且对节约锌资源也有重要的意义。

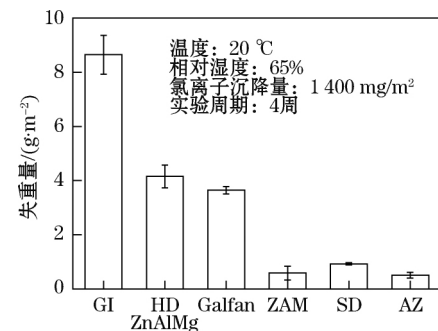


图5 不同成分耐蚀性比较

Fig. 5 Corrosion resistance of different coatings

锌铝镁镀层的另一主要优点是镀层具有一定的自愈性,在镀层有破损的情况下或者是在切口位置,镀层的腐蚀产物会覆盖到破损或切口表面,与不含 Mg 的镀层相比,含 Mg 镀层所形成的腐蚀产物更致密、有序<sup>[9]</sup>,从而具有更优异的耐切口腐蚀性和耐膜下腐蚀性。

除耐蚀性之外,添加 Al、Mg 对镀层硬度、摩擦因数均有影响。镀层硬度随 Mg 含量增加而增加<sup>[2]</sup>,从成形性角度考虑,镀层硬度适当提高有利于减少磨

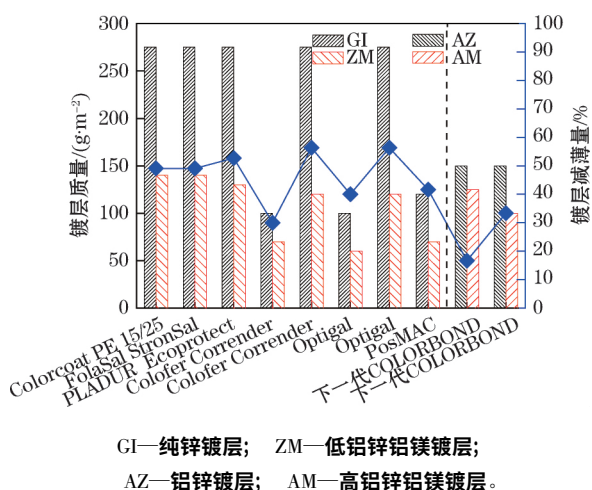
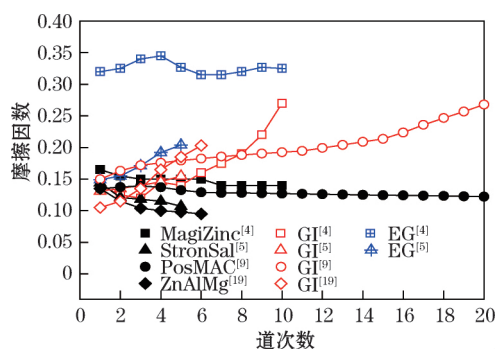


图 6 锌铝镁镀层减薄效果对比  
Fig. 6 Coating weight reduction effect of different zinc-aluminum-magnesium coatings

损,但硬度过高会导致镀层成形性变差,因此 Mg 含量应控制在合理的范围内,目前所有锌铝镁镀层标准中规定的 Mg 的质量分数均不超过 4%。不同“低铝”锌铝镁镀层与纯锌(GI)和电镀锌(EG)镀层摩擦因数对比如图 7 所示<sup>[4-5,9,19]</sup>。当测量次数增加时,GI 和 EG 的摩擦因数会随着测量次数增加而升高,但锌铝镁镀层的摩擦因数较低,且十分稳定,并不随测量次数增加而升高。锌铝镁镀层低的摩擦因数、稳定的摩擦特性,对冲压非常有利,可以减少镀层磨损量,从而降低模具的清洁频率,提高冲压效率。



MagiZinc、StronSal、PosMAC 镀层成分见表 1,  
ZnAlMg 镀层中的  $w_{Al}$ 、 $w_{Mg}$  分别为 1.0% ~ 3.7%。

图 7 不同锌铝镁镀层与纯锌、电镀锌镀层摩擦因数的对比  
Fig. 7 Comparison of friction coefficient between zinc-aluminum-magnesium coatings and galvanized and electrogalvanized coatings

## 2.4 锌铝镁镀层应用

由于锌铝镁镀层具有高平面耐蚀性、高切口耐蚀性的特点,因此应用非常广泛。以“低铝”锌铝镁镀

层替代 GI 镀层、或者以“高铝”锌铝镁镀层替代 Galvalume® 镀层钢板生产的彩涂板具有比原彩涂板更长的使用寿命,因此受到广大用户的青睐,如屋顶、墙面等。以 ZAM® 和 SuperDyma® 为代表的“中铝”锌铝镁同时有后处理板和彩涂板,广泛用于农业、建筑业、公路、铁路、电力设备、民用建筑、家电等,如温室、天花板横梁、高速公路护栏、防风屏、电缆管道、仓储设备、太阳能电池支架、电器控制柜、空调底板等。

在日新推出 ZAM® 镀层后,探索了锌铝镁镀层在汽车上应用的可能性。虽然针对 ZAM® 镀层和 GI、GA、EG 镀层在耐蚀性、点焊性、涂装性、成形性方面的对比研究<sup>[14]</sup>表明 ZAM® 用于汽车板是可行的,但目前使用 ZAM® 镀层钢板生产的汽车零件依然较少,且多为小零件,如雨刮器连杆、过滤器壳体、散热器风扇马达罩、等速万向节罩、电池模块盖等。SuperDyma® 在汽车车身上的首次应用则是在本田汽车的钢铝复合车门上<sup>[53]</sup>,采用 SuperDyma® 镀层钢可以避免钢与铝这样的异种材料间实施粘合时出现的电偶腐蚀问题。

国际锌协会的热镀锌车身联盟计划(GAP)项目进一步推动了锌铝镁镀层在汽车上的应用<sup>[22]</sup>,之后欧洲钢厂选择开发 Al、Mg 含量相对较低的“低铝”锌铝镁镀层用于汽车板。虽然各家的锌铝镁镀层成分不尽相同,但基本都经历了从彩涂基板到汽车内板再到汽车外板的发展过程,目前蒂森克虏伯和塔塔钢铁分别对外宣布已具备锌铝镁镀层汽车外板的生产能力<sup>[4,4]</sup>。尽管如此,锌铝镁镀层钢板在汽车车身上的应用依然处于起步阶段,尚未大量应用;但随着用户对锌铝镁镀层钢板的认识越来越深入,锌铝镁镀层钢板替代 GI 镀层钢板用于汽车车身零件可能成为一种发展趋势。

欧洲钢厂围绕汽车板需要的使用性能,进行了锌铝镁镀层和 GI 镀层的全面对比<sup>[53]</sup>。结果表明,  $w_{Al} = 1.0\% \sim 3.7\%$ 、 $w_{Mg} = 1\% \sim 3\%$  的欧洲各钢厂的锌铝镁镀层钢板使用性能相近,且优于 GI 镀层,能够为汽车厂商提供巨大的潜在价值。综合来看,锌铝镁镀层用于汽车板主要有如下优势:优异的耐蚀性,包括平面腐蚀、切口腐蚀、缝隙腐蚀、划线腐蚀等;优异的耐石击性能;稳定的摩擦因数,成形性好;降低零件拉毛缺陷,减少模具污染,可提高冲压效率;可实现镀层减薄;涂装、焊接与 GI 镀层相当。塔塔钢铁的研究表明<sup>[4]</sup>,锌铝镁镀层比 GI 镀层对模具的污染可降低 30% 左右,根据零件、模具的差异,可提高冲压效率 10% ~ 30%。萨尔茨吉特的研究表明<sup>[5]</sup>,在 3000 ~ 6000 件之间,锌铝镁镀层的磨损

量约为 GI 镀层的 1/3。蒂森克虏伯的拉延筋实验结果<sup>[4]</sup>也显示类似的结果。值得注意的是, 锌铝镁镀层与 GI 镀层相比, 胶粘性能有变差的趋势<sup>[5]</sup>, 不过可以通过对镀层表面进行处理得到改善<sup>[6]</sup>。

### 3 宝钢锌铝镁镀层的开发

宝钢对锌铝镁镀层的研究始于 2008 年, 在实验室利用热镀锌模拟设备进行了不同 Al、Mg 含量的

镀层试样制备及对镀液、热镀工艺、镀层组织和性能的影响研究。在此基础上于 2016 年成功进行了“低铝”和“高铝”锌铝镁镀层首次工业试制, 验证了锌铝镁镀层热浸镀工艺在现有镀锌机组上生产的可行性。宝钢第 1 卷锌铝镁镀层汽车板如图 8 所示。试制结果显示, 热浸镀锌铝镁镀层的生产难度比纯锌镀层大, 主要表现在镀液表面氧化增加、镀层表面缺陷增多等, 未来生产锌铝镁镀层汽车外板充满挑战。



(a) 出锌锅后; (b) 在表面质量检查台; (c) 卷取后。

图 8 宝钢第 1 卷锌铝镁镀层汽车板

Fig. 8 Baosteel's first coil of zinc-aluminum-magnesium coated automotive steel sheet

利用工业试制的样板, 宝钢已开展了不同条件下的锌铝镁耐蚀性和成形性等使用性能综合评估、锌铝镁镀层基板彩涂板的切口腐蚀性和膜下扩蚀性能等综合评估。结果表明锌铝镁镀层产品在耐蚀、冲压耐磨损等相关性能上表现出了优异的性能。部分锌铝镁彩涂板及锌铝镁汽车板试制的零件如图 9、10 所示。

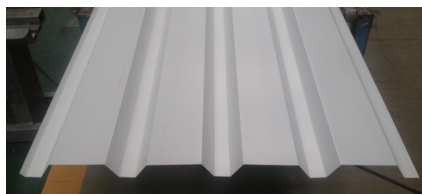


图 9 宝钢锌铝镁彩涂板辊压加工的产品

Fig. 9 Rolled product made by Baosteel's color coated steel sheet with zinc-aluminum-magnesium coating



图 10 宝钢锌铝镁镀层钢板加工的汽车零件

Fig. 10 Automotive part made by Baosteel's zinc-aluminum-magnesium coated steel sheet

### 4 结语

(1) 锌铝镁镀层具有高耐蚀的特点, 经过将近 20 年的发展, 逐渐形成了“低铝”、“中铝”、“高铝”3 种成分体系, 应用也从建筑、家电行业逐渐拓展至汽车。

(2) 锌铝镁镀层钢板已经部分替代现有的 GI 和 Galvalume<sup>®</sup> 镀层钢板用于生产彩涂板, 不仅提高了彩涂板的耐蚀性, 降低了膜下扩蚀速率, 还改善了切口保护效果, 预计未来锌铝镁镀层彩涂板的产量将越来越大。

(3) 锌铝镁镀层耐蚀性高, 摩擦因数低且稳定, 以及镀层磨损量少等特性将有助于推动其在汽车上的应用。

#### 参考文献:

- [1] Lee H H, Halley J W. Al - Mg-Zn Alloy coated ferrous metal sheet: US, US3505043 [P]. 1970 - 04-07.
- [2] Sievert W C, Geiger L J, Lee H H. Method of hot dip coating with a zinc base alloy containing magnesium and the resulting product: US, US3505042 [P]. 1970 - 04-07.
- [3] Monnoyer M, Corlu B, Machado Amorim T, et al. Interest of new generation Zn - Al3.7-Mg3.0 coatings for the industry and construction market [C] //Proceedings of 10<sup>th</sup> International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel. Toronto, Ontario: Galvat-ech, 2015: 231.
- [4] Schaik M V, Dane C, Berkhout B. The new high performance

- coating for steel in the BIW and closures [C] // SAE Technical Paper 2016-01-0537. 2016, DOI: 10.4271/2016-01-0537.
- [5] Koll T, Beier F, Boeddeker T, et al. Application properties of ZM coatings for production [C] // Proceedings of 9<sup>th</sup> International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet. Beijing: Galvatech, 2013: 625.
- [6] Schulz J, Vennemann F, Nothacker G. Zn – Mg–Al hot-dip galvanized coatings for exposed parts in the automotive industry [C] // Proceedings of 10<sup>th</sup> International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel. Toronto, Ontario: Galvatech, 2015: 153.
- [7] Raab A E, Berger E, Freudenthaler J, et al. Tribology and tool wear of hot dip galvanized zinc magnesium alloys on cold rolled steel sheets [C] //Menary G. AIP Conference Proceedings. [S. l.]: AIP, 2011, 1353( 1): 1794.
- [8] Azevedo M S, Allély C, Ogle K, et al. Corrosion mechanisms of Zn ( Mg, Al) coated steel in accelerated tests and natural exposure: 1. The role of electrolyte composition in the nature of corrosion products and relative corrosion rate [J]. Corrosion Science, 2015, 90: 472.
- [9] Oh M S, Lee H J, Kim J S, Investigation on the characteristics of hot-dip Zn-3% Mg-2.5% Al alloy coated steel sheets [C] //Proceedings of 10<sup>th</sup> International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel. Toronto, Ontario: Galvatech, 2015: 822.
- [10] Fujisawa H, Kaneko R, Ishikawa H. Hot – dip Zn-5% Al alloy-coated steel sheets “JFE ECOGAL<sup>®</sup>” [J]. JFE Technical Report, 2009( 14): 41.
- [11] Tano K, Higuchi S. Development and properties of zinc – aluminum alloy coated steel sheet with high corrosion resistance ( super zinc) [J]. Nippon Steel Technical Report, 1985( 25): 29.
- [12] Shindo H, Okada T, Asai K, et al. Developments and properties of Zn – Mg galvanized steel sheet Dymazine having excellent corrosion resistance [J]. Nippon Steel Technical Report, 1999 ( 79): 63.
- [13] Morimoto Y, Honda K, Nishimura K, et al. Excellent corrosion – resistant Zn–Al–Mg–Si alloy hot-dip galvanized steel sheet “SUPER DYMA” [J]. Nippon Steel Technical Report, 2003 ( 87): 24.
- [14] Shimizu T, Andoh A, Asada H, et al. Application of hot – dip Zn-6% Al-3% Mg alloy coated steel sheet to automotive body [C] //SAE Technical Paper 2005-01-1330. 2005, DOI: 10.4271/2005-01-1330
- [15] Shimizu T, Morikawa S. Performance of hot – dip Zn-6% Al-3% Mg alloy coated steel sheet as automotive body material [J]. Corrosion Science and Technology, 2010, 9( 2): 74.
- [16] Brisherger R, Vasold H, Antrekowitsch H. Zn – Al–Mg alloy coatings in the production process of Wuppermann [C] //3rd Seminar Networking between Zinc and Steel. Leoben, Austria: 2011.
- [17] Liu Q Y, Williams J, Nolan D, et al. Development of Mg – containing 55% Al–Zn coated steel for building application [C] // Proceedings of 10<sup>th</sup> International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel. Toronto, Ontario: Galvatech, 2015: 208.
- [18] Fujii S, Shimoda N. Development of Mg – added 55% Al–4.6% Si–Zn coated steel sheets [C] //Proceedings of 10<sup>th</sup> International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel. Toronto, Ontario: Galvatech, 2015: 807.
- [19] Angeli G, Brisberger R, Bulter M, et al. Zinc – magnesium-aluminium for automotive industry [C] // Proceedings of 9<sup>th</sup> International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet. Beijing: Galvatech, 2013: 632.
- [20] 李锋, 林彬, 姜成林. 耐腐蚀性好的锌铝镁镀层钢材生产方法及锌铝镁镀层钢材: 中国, CN100363526C [P]. 2003 – 12-22. ( Li F, Lin B, Jiang C L. Method for producing zinc – aluminum–magnesium alloy coated steel products with good corrosion resistance and zinc-aluminum-magnesium alloy coated steel products: CN, CN100363526C [P]. 2003 – 12-22. )
- [21] 简新亮, 温洪宇, 盛建光. 锌铝镁钢板: 中国, CN103993251A [P]. 2014 – 04-28. ( Lin X L, Wen H Y, Shen J G. Zinc – aluminum-magnesium steel plate: CN, CN103993251A [P]. 2014 – 04-28. )
- [22] Larche N, Prosek T, Nzarov A, et al. Zn – Mg Automotive Steel Coatings Final Report [R]. [S. l.]: IC Report, 2008: 3.
- [23] Hackl A, Antrekowitsch H, Zunko H, et al. Development of Zn – Al–Mg-alloys for continuous hot dip galvanising of hot rolled steel strip [C] //Proceedings of EMC 2009. Kyoto: 2009.
- [24] Blumenau M, Norden M, Schulz J, et al. Wetting and reactive wetting during hot – dip galvanizing of high Mn alloyed steel with Zn–Al–Mg baths [J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206( 19): 4194.
- [25] Li B, Dong A, Zhu G, et al. Investigation of the corrosion behaviors of continuously hot – dip galvanizing Zn – Mg coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206( 19): 3989.
- [26] Shukla S K, Deepa M, Kumar S. Effect of Mg addition ( in Zinc bath) on galvanized sheet quality [J]. International Journal of Materials Engineering, 2012, 2( 6): 105.
- [27] Yao C, Wang Z, Tay S L, et al. Effects of Mg on microstructure and corrosion properties of Zn – Mg alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 602: 101.
- [28] Yao C, Wang Z, Tay S L, et al. Effects of Mg on morphologies and properties of hot dipped Zn – Mg coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 260: 39.
- [29] Elvins J, Spittle J A, Sullivan J H, et al. The effect of magnesium additions on the microstructure and cut edge corrosion resistance of zinc aluminum alloy galvanized steel [J]. Corrosion Science, 2008, 50( 6): 1650.
- [30] Dutta M, Halder A K, Singh S B. Morphology and properties of hot dip Zn – Mg and Zn–Mg–Al alloy coatings on steel sheet [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205( 7): 2578.
- [31] Volovitch P, Vu T N, Allély C, et al. Understanding corrosion via corrosion product characterization: II. Role of alloying elements in improving the corrosion resistance of Zn – Al–Mg coatings on steel [J]. Corrosion Science, 2011, 53( 8): 2437.
- [32] 魏云鹤, 于萍, 刘秀玉, 等. 钢基表面热镀锌镁合金镀层及其耐蚀性能研究 [J]. 材料工程, 2005( 7): 40.

- ( Wei Y H, Yu P, Liu X Y, et al. Hot - dip-Zn-Mg alloy coating on steel and its corrosion resistance [J]. Journal of Materials Engineering, 2005( 7): 40. )
- [33] 李锋,吕家舜,杨洪刚,等. 锌铝镁镀层在 NaCl 体系中的腐蚀行为 [J]. 中国表面工程, 2011, 24( 4): 25.  
( Li F, Lü J S, Yang H G, et al. The corrosion behavior for Zn - Al-Mg coating in NaCl system [J]. China Surface Engineering, 2011, 24( 4): 25. )
- [34] 杨栋,陈建设,韩庆,等. 钢丝热镀 Zn-Al-Mg 合金层及其电化学腐蚀行为 [J]. 材料保护, 2008, 41( 11): 1.  
( Yang D, Chen J S, Han Q, et al. Preparation of hot - dip Zn-Al-Mg alloy coating on steel wire and its electrochemical corrosion behavior [J]. Materials Protection, 2008, 41( 11): 1. )
- [35] 方舒,魏云鹤,李长雨,等. 稀土、铝、镁对热镀锌基合金镀层耐蚀性能的影响 [J]. 材料保护, 2012, 44( 2): 7.  
( Fang S, Wei Y H, Li C Y, et al. Effect of rare earth, aluminum and magnesium on corrosion resistance of hot-dipped galvanizing coatings [J]. Materials Protection, 2012, 44( 2): 7. )
- [36] Thebault F, Vuillemin B, Oltra R, et al. Influence of magnesium content on the corrosion resistance of the cut - edges of Zn-Mg-coated steel [J]. Corrosion Science, 2015, 97: 100.
- [37] Li S, Gao B, Tu G, et al. Effects of magnesium on the microstructure and corrosion resistance of Zn - 55Al-1.6Si coating [J]. Construction and Building Materials, 2014, 71: 124.
- [38] Oh M S, Kim S H, Kim J S, et al. Surface and cut - edge corrosion behavior of Zn-Mg-Al alloy-coated steel sheets as a function of the alloy coating microstructure [J]. Metals and Materials International, 2016, 22( 1): 26.
- [39] 刘昕,李俊. 一种热镀锌铝镁钢板及其制造方法: 中国, CN104060209A [P]. 2013 - 03-21.  
( Liu X, Li J. Galvanized aluminum magnesium steel plate and manufacture method thereof: CN, CN104060209A [P]. 2013 - 03-21. )
- [40] The Japan Iron and Steel Federation. JIS G3323 - 2012 hot-dip zinc-aluminum-magnesium alloy-coated steel sheet and strip [S]. Japart [S. n.], 2012.
- [41] American Society of Testing Materials. ASTM A1046/A1046M-14 standard specification for steel sheet, zinc-aluminum-magnesium alloy-coated by the hot-dip process [S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2014.
- [42] British Standards Institution. EN 10346: 2015 continuously hot-dip coated steel flat products for cold forming - technical delivery conditions [S]. Londort [S. n.], 2015.
- [43] Council of Standards Australia. AS 1397 - 2011 continuous hot-dip metallic coated steel sheet and strip - coatings of zinc and zinc alloyed with aluminum and magnesium [S]. Australia [S. n.], 2011.
- [44] Verband der Automobilindustrie. VDA 239 - 100 sheet steel for cold forming [S]. Berlirt [S. n.], 2016.
- [45] 杨渊,李玉光,涂树林,国外热镀锌铝镁合金镀层钢板及其标准综述 [J]. 冶金标准化与质量, 2013, 51( 6): 45.  
( Yang Y, Li Y G, Tu S L. Summary of Zn - Al-Mg alloy-coated steel sheet and it's standards in abroad [J]. Metallurgical Standardization and Quality, 2013, 51( 6): 45. )
- [46] Galvinfo Center. Zinc - 5% aluminum alloy-coated steel sheet [EB/OL]. [2016-11-18]. <http://www.galvinfo.com>.
- [47] Galvinfo Center. 55% aluminum-zinc alloy-coated steel sheet [EB/OL]. [2016-11-18]. <http://www.galvinfo.com>.
- [48] 梁基谢夫. 金属二元系相图手册 [M]. 郭青蔚,译. 北京: 化学工业出版社, 2009.  
( Н. П. Лякишев. Metal Binary Systems Phase Diagram Manual [M]. Guo Q W, Trans. Beijing: Chemical Industry Press, 2009. )
- [49] Oh M S, Kim S H, Kim J S, et al. Surface and cut - edge corrosion behavior of Zn-Mg-Al alloy-coated steel sheets as a function of the alloy coating microstructure [J]. Metals and Materials International, 2016, 22( 1): 26.
- [50] Liu Q, Williamms J, Nolan D, et al. Development of Mg - containing 55% Al-Zn coated steel for building applications [C] //Proceedings of 10<sup>th</sup> International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel. Toronto, Ontario: Galvatech, 2015: 208.
- [51] Li J X, Herso D M. Morphology of 55% Al-Zn coating and the Al-Zn coating with Mg addition [C] //Proceedings of 10<sup>th</sup> International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel. Toronto, Ontario: Galvatech, 2015: 852.
- [52] Nippon Steel and Sumitomo Metal Corporation. First adoption of SuperDyma( R) for automotive bodies [EB/OL]. ( 2013-02-28) . [http://www.nssmc.com/en/news/20130228\\_100.html](http://www.nssmc.com/en/news/20130228_100.html).
- [53] Kolnerova M, Sobotka J, Solfronk P. Adhesive bonding joints of coating with Zn/Mg layer on sheets for car-body panels at temperature loading [J]. Key Engineering Materials, 2015, 669: 167.