

# 热浸镀 Zn-11Al-3Mg 镀层黑点缺陷形成机理研究

彭俊<sup>1</sup>, 金鑫焱<sup>2,3</sup>, 钱洪卫<sup>1</sup>

(1. 宝山钢铁股份有限公司冷轧厂, 上海 200941; 2. 宝山钢铁股份有限公司研究院, 上海 201999;  
3. 汽车用钢开发与应用技术国家重点实验室(宝钢), 上海 201999)

**摘要:** 目的 研究 Zn-11Al-3Mg 镀层黑点缺陷位置与正常位置组织特征差异, 阐明黑点缺陷的形成机理, 寻找导致黑点缺陷的原因, 从而控制和消除黑点缺陷。方法 以工业生产的 Zn-11Al-3Mg 镀层钢板表面的黑点缺陷为研究对象, 综合运用光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)、双束聚焦离子束显微镜(FIB-SEM)等, 详细对比了缺陷位置和正常位置镀层显微组织的差异, 分析了引起镀层组织差异的根本原因, 揭示了 Zn-11Al-3Mg 镀层表面黑点缺陷的形成机理。结果 Zn-11Al-3Mg 镀层组织由初生 Al 枝晶和枝晶间第二相组成, 缺陷位置和正常位置枝晶间第二相显微组织存在明显差异, 宏观上表现为局部黑点缺陷。缺陷位置枝晶间第二相的平均成分与原始镀液成分接近, 组织为细小的颗粒状 Zn/Al/MgZn<sub>2</sub> 三元组织, 未出现明显的 Zn/MgZn<sub>2</sub> 二元共晶; 而正常位置枝晶间第二相由大量的层片状 Zn/MgZn<sub>2</sub> 二元共晶及少量 Zn/Al/MgZn<sub>2</sub> 三元共晶组成。造成上述镀层组织差异的根本原因是镀后凝固过程中冷却速率不均匀。结论 在镀后冷却速率局部过高的位置, 在初生 Al 枝晶析出后, 剩余液相被快速冷却至三元共晶反应温度以下, 促使熔融态的镀层快速凝固, 从而形成了与镀液成分相近、组织细小的枝晶间第二相。而在镀后冷却速率较低的区域, 依次发生了初生 Al 枝晶析出、二元共晶反应、三元共晶反应, 形成了不同的镀层组织。

**关键词:** 锌铝镁; 黑点缺陷; 镀层组织; 冷却速率; 热浸镀

中图分类号: TG174.441 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)07-0208-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.07.018

## Formation Mechanism of Dark Spot Defects on Hot-dip Galvanized Zn-11Al-3Mg Coating

PENG Jun<sup>1</sup>, JIN Xin-yan<sup>2,3</sup>, QIAN Hong-wei<sup>1</sup>

(1. Baosteel Cold Rolling Plant, Shanghai 200941, China; 2. Baosteel Research Institute, Shanghai 201999, China;  
3. State Key Laboratory of Development and Application Technology of Automotive Steels, Baosteel, Shanghai 201999, China)

**ABSTRACT:** Hot-dip galvanized zinc aluminum magnesium (ZnAlMg) coated steel sheets have been developed rapidly and applied widely in different industries in recent years due to their high corrosion resistance. However, it is still a great challenge to make ZnAlMg coated steel sheets with high surface quality. Different surface defects frequently appear on the industrially produced hot-dip galvanized ZnAlMg coated steel sheets. The work aims to study the difference between the microstructures of

收稿日期: 2022-05-26; 修订日期: 2022-11-01

Received: 2022-05-26; Revised: 2022-11-01

作者简介: 彭俊(1973—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为冷轧带钢产品制造。

**Biography:** PENG Jun (1973-), Male, Master, Senior engineer, Research focus: manufacturing of cold rolled steel strip.

通讯作者: 金鑫焱(1979—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为连续热浸镀工艺。

**Corresponding author:** JIN Xin-yan (1979-), Male, Master, Senior engineer, Research focus: continuous hot dip galvanizing process.

引文格式: 彭俊, 金鑫焱, 钱洪卫. 热浸镀 Zn-11Al-3Mg 镀层黑点缺陷形成机理研究[J]. 表面技术, 2023, 52(7): 208-216.

PENG Jun, JIN Xin-yan, QIAN Hong-wei. Formation Mechanism of Dark Spot Defects on Hot-dip Galvanized Zn-11Al-3Mg Coating[J]. Surface Technology, 2023, 52(7): 208-216.

dark spot defect and normal area of Zn-11Al-3Mg coating, clarify the formation mechanism of the dark spot defects, and find out the corresponding causes, so as to control and eliminate the dark spot defects. Dark spot defects were collected and the as received coating surface, polished coating surface, and cross section of the coating were analyzed. Detailed characterizations of the coating microstructure were carried out by means of optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), and dual-beam focused ion beam microscopy (FIB-SEM). The differences in the microstructures at spot defect and normal area were compared in detail and the formation mechanism of different coating microstructures was identified. It was found that the Zn-11Al-3Mg coating was composed of primary Al dendrites and interdendritic secondary phases. The microstructure of the interdendritic secondary phases in the spot defects was obviously different from those in the normal coating. The average composition of the interdendritic secondary phases in the spot defect was very similar to the composition of the original molten bath, the microstructure of which was composed of fine granular Zn/Al/MgZn<sub>2</sub> ternary phases, and no obvious Zn/MgZn<sub>2</sub> binary eutectic phases were observed. However, the interdendritic secondary phases in the surrounding normal coating were composed of a large amount of lamellar Zn/MgZn<sub>2</sub> binary eutectic phases and a small amount of Zn/Al/MgZn<sub>2</sub> ternary eutectic phases. The above microstructure difference between the spot defect and normal coating was along the entire coating thickness. Based on the coating microstructure analysis and the metastable phase diagram calculation of Zn-11%Al-3%Mg system, the root cause of the above differences in the coating microstructure was attributed to the uneven cooling rate during the post-galvanizing cooling process, which determined the solidification path of the coating and final coating microstructure. A formation mechanism of this kind of dark spot defects on the surface of hot-dip galvanized Zn-11Al-3Mg coated steel sheet was proposed. When the cooling rate is locally high after the primary Al dendrites have been formed, the residual liquid phase is quenched to a temperature lower than the ternary eutectic reaction temperature and the rapid solidification leads to the formation of fine interdendritic secondary phases having a similar composition to the molten bath. However, in the majority areas with lower post-galvanizing cooling rate, the following reactions including primary Al dendrite precipitation, binary eutectic reaction, and ternary eutectic reaction occur in a normal sequence, resulting in the formation of different coating microstructures from the spot defects. Therefore, it is necessary to precisely control the post-galvanizing cooling rate and keep the gas pipe clean to get a homogeneous coating microstructure and avoid the dark spot defects.

**KEY WORDS:** zinc aluminum magnesium; dark spot defect; coating microstructure; cooling rate; hot-dip galvanizing

热镀锌是提高钢铁材料耐蚀性的有效手段之一, 常见的镀层有锌(Zn)、锌铁(Zn-Fe)、锌铝(Zn-5Al)、铝锌(55Al-Zn)等。20 世纪 70 年代初, 美国内陆钢铁公司发现在镀层中添加 Mg 可以进一步提高耐蚀性, 首次申请了锌铝镁(ZnAlMg)三元合金镀层专利<sup>[1]</sup>。20 世纪 90 年代末, 日新制钢和新日铁分别开发了 ZAM<sup>®</sup>(Zn-6%Al-3%Mg)和 SuperDyma<sup>®</sup>(Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si)镀层<sup>[2-5]</sup>, 大幅提高了镀层钢板的平面耐蚀性和切口耐蚀性, 从而有效延长了镀层钢板的使用寿命, 因此在建筑行业获得了广泛的应用。

耐蚀性显著提升是锌铝镁镀层的最大特性, 因此大量针对锌铝镁镀层的研究主要集中在镀层成分、镀层组织、服役条件等对各种腐蚀性能的影响方面<sup>[6-10]</sup>。由于锌铝镁镀层多元合金成分的特点, 镀层/基板界面组织以及镀层凝固组织比传统的纯锌镀层更复杂<sup>[11-14]</sup>, 镀层组织中除了初生 Zn 相或初生 Al 相, 还出现了 Zn/MgZn<sub>2</sub>二元共晶和 Zn/Al/MgZn<sub>2</sub>三元共晶<sup>[13]</sup>组织。生产锌铝镁镀层钢板时, 镀后冷却控制对镀层组织、性能及表面质量的影响较大, 但是目前这方面的研究很少有文献报道。

近年来, 国内外成分各异的锌铝镁镀层钢板获得了快速发展<sup>[15-18]</sup>, 且应用领域逐渐拓展至汽车行业<sup>[19-20]</sup>, 镀层表面缺陷已成为制约高表面质量锌铝镁镀层应用的主要瓶颈, 因此锌铝镁镀层的表面质量受到了越来越多的关注。Cai 等<sup>[21]</sup>研究了一种 Zn-1.5%Al-1.1%Mg 镀层表面黑点缺陷的成因, 认为缺陷位置局部形成了伪共晶组织, 从而引起了局部光线反射差异, 并且提出将镀后冷却速率降至 18 °C/s 消除该缺陷。Nagata 等<sup>[22]</sup>报道过 Zn-6%Al-3%Mg 镀层表面的黑点缺陷, 指出可以通过提高镀液温度和镀后冷却速率抑制黑点缺陷, 和 Cai 等<sup>[21]</sup>的观点正好相反。杜江等<sup>[23]</sup>则认为锌铝镁镀层黑点缺陷有可能是结晶时成分偏析, 或者冷却速率太低, 或者镀层内有杂质造成的。由此可见, 对于锌铝镁镀层黑点缺陷原因的认识仍存在较多分歧, 黑点缺陷的形成机理尚未明确。

为了改善锌铝镁镀层的表面质量, 本文以一种工业生产的 Zn-11Al-3Mg 镀层钢板表面黑点缺陷为研究对象, 综合利用多种微观分析手段对缺陷进行了详细的分析, 探讨了锌铝镁镀层黑点缺陷的形成机理, 并提出了改进对策。

## 1 试验材料及方法

Zn-11Al-3Mg 镀层钢板表面的黑点缺陷外观如图 1 所示,外观接近圆形,但边缘并不整齐,颜色比周围镀层暗,故宏观表现为“黑点”缺陷。黑点尺寸大小不一,直径为 3~10 mm。生产 Zn-11Al-3Mg 镀层钢板的镀液成分(均为质量分数)为 11%Al、3%Mg、0.2%Si,余量为 Zn。镀层重量为 275 g/m<sup>2</sup>(双面)。镀层表面有/无铬钝化后处理。基板为普通的低碳铝镇静钢,厚度为 1.4 mm。

将标记有多个黑点缺陷的样板在酒精中超声波清洗、热风吹干,然后对比分析缺陷位置和正常位置的原始镀层表面、抛光后镀层表面、镀层截面,重点

关注镀层组织与成分的区别。首先,在蔡司 Axio Imager 2 光学显微镜下对比缺陷位置和正常位置的镀层(含钝化后处理)表面形貌。然后,使用 1200# 砂纸直接轻轻磨平镀层表面后进行抛光,制备镀层表面试样,磨平镀层表面时控制磨样的深度,以磨平表面保留完整镀层为准,实际操作时为避免磨掉镀层可反复进行多次磨样、抛光、金相侵蚀的操作。同时使用常规金相方法制备镀层截面试样,使用 4%硝酸酒精溶液对镀层进行金相侵蚀,在光学显微镜和带有能谱的蔡司 EVO MA25 扫描电镜下进行镀层组织观察及成分分析。最后,使用蔡司 AURIGA 双束聚焦离子束显微镜(FIB-SEM)制备正常位置和缺陷位置的镀层截面金相,并进行原位观察,对比缺陷位置和正常位置镀层截面组织的差异。

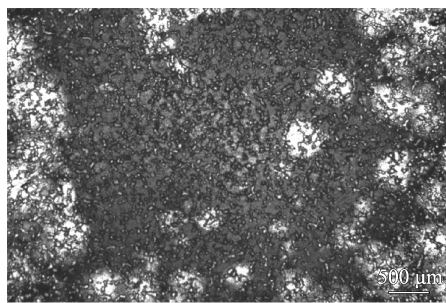
## 2 试验结果

黑点缺陷内部及缺陷边缘与正常镀层交界位置的光学显微镜表面形貌照片如图 2 所示。在光学显微镜下,黑点缺陷位置与正常位置的颜色存在明显差异,黑点缺陷位置颜色较深,而正常位置颜色较浅。在黑点缺陷的边缘,存在一些圆形区域,颜色也较浅。

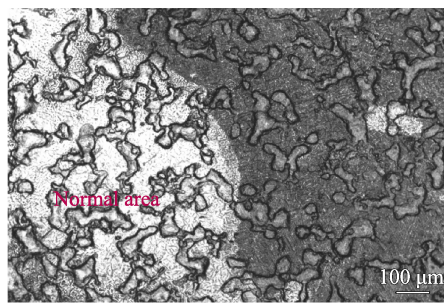
同一个黑点缺陷原始状态、抛光后、金相侵蚀后的宏观形貌对比如图 3 所示,图中圆形标记内为黑点缺陷。在原始状态镀层表面标记的黑点周围,还可见一些弥散分布的、尺寸较小的黑点,判断标记的黑点



图 1 Zn-11Al-3Mg 镀层表面黑点缺陷宏观照片  
Fig.1 Macro appearance of the dark spot defects on Zn-11Al-3Mg coating



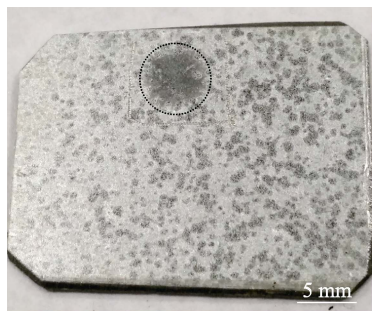
a 低倍形貌



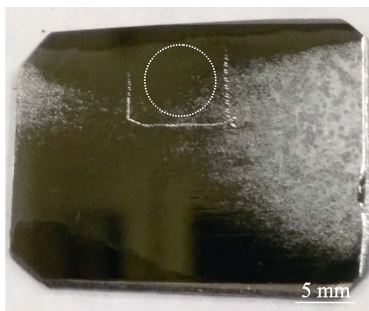
b 局部放大

图 2 黑点缺陷表面光学显微镜形貌

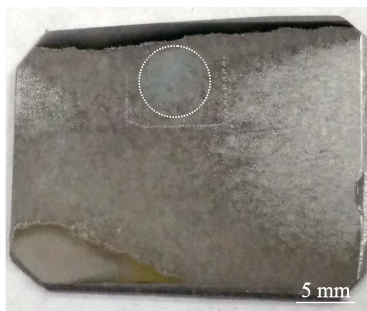
Fig.2 Optical surface morphology of the dark spot defect: a) low magnification; b) enlarged view



a 原始



b 抛光后



c 侵蚀后

图 3 同一个黑点缺陷处理前后宏观形貌对比

Fig.3 Comparison of the macro morphology of the same dark spot defect: a) as received; b) polished; c) etched

缺陷是尺寸较小的黑点较集中的位置。镀层表面经过轻轻磨平并抛光后,原标记位置内的黑点缺陷肉眼不可见,但使用 4% 硝酸酒精侵蚀后,黑点缺陷重新显现,说明缺陷位置可能存在镀层组织差异。同一个黑点缺陷经过多次磨平抛光侵蚀后,黑点缺陷仍可见,判断缺陷位置的镀层组织差异贯穿整个镀层厚度。

经过抛光侵蚀后的镀层表面光学显微镜照片如图 4 所示,缺陷位置的颜色比正常位置略深。图 4a

所示黑点缺陷内部的圆形斑点颜色与图 4b 所示正常位置较接近。图 4c 和图 4d 局部放大形貌显示,缺陷位置颜色较深主要是因为枝晶间的区域颜色较深,而不同位置 Al 枝晶的尺寸及颜色并无明显差异。

经表面抛光、侵蚀后的镀层表面 SEM 形貌如图 5 所示,不同位置的能谱分析结果如图 6 及表 1 所示。缺陷位置和正常位置的镀层均由 Al 枝晶和枝晶间第二相组成,且 Al 枝晶的形貌、尺寸和成分并无明显

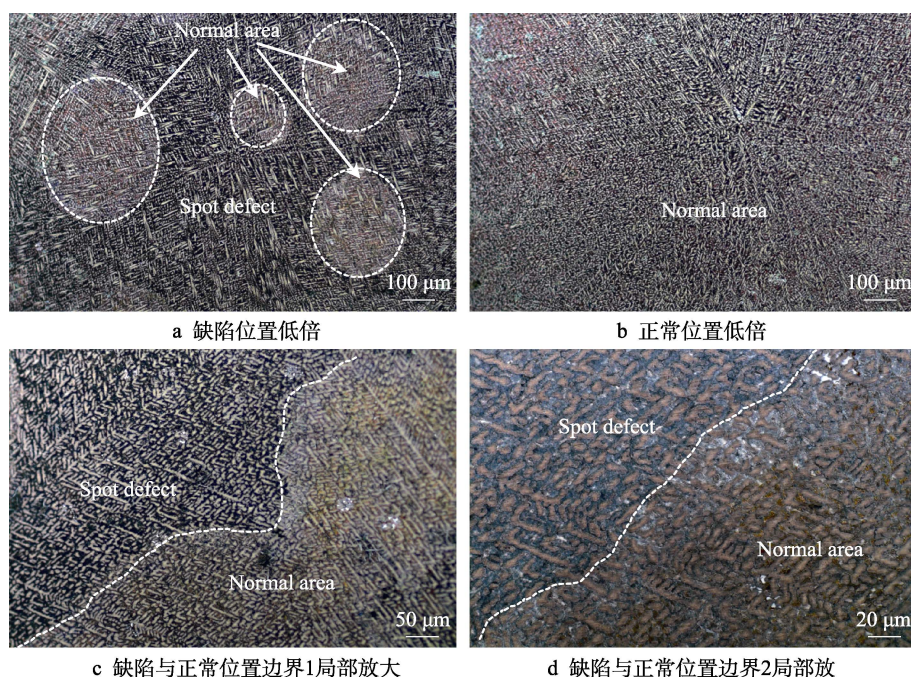


图 4 抛光侵蚀后的镀层表面光学显微镜形貌

Fig.4 Optical morphology images of the polished and etched coating surface: a) low magnification of the spot defect; b) low magnification of the normal coating; c) enlarged view of boundary 1 of spot defect and normal coating; d) enlarged view of boundary 2 of spot defect and normal coating

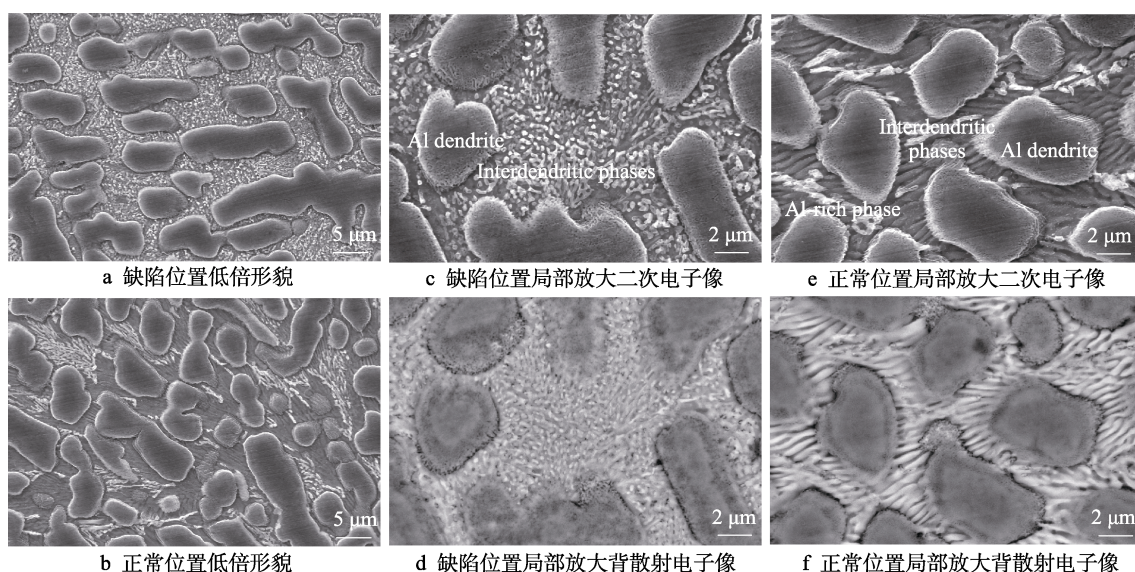


图 5 抛光侵蚀后的镀层表面 SEM 形貌

Fig.5 SEM morphologies of the polished and etched coatings: a) low magnification of the spot defect; b) low magnification of the normal coating; c) enlarged view of secondary electron image of spot defect; d) enlarged view of backscattered electron image of spot defect; e) enlarged view of secondary electron image of normal coating; f) enlarged view of backscattered electron image of normal coating

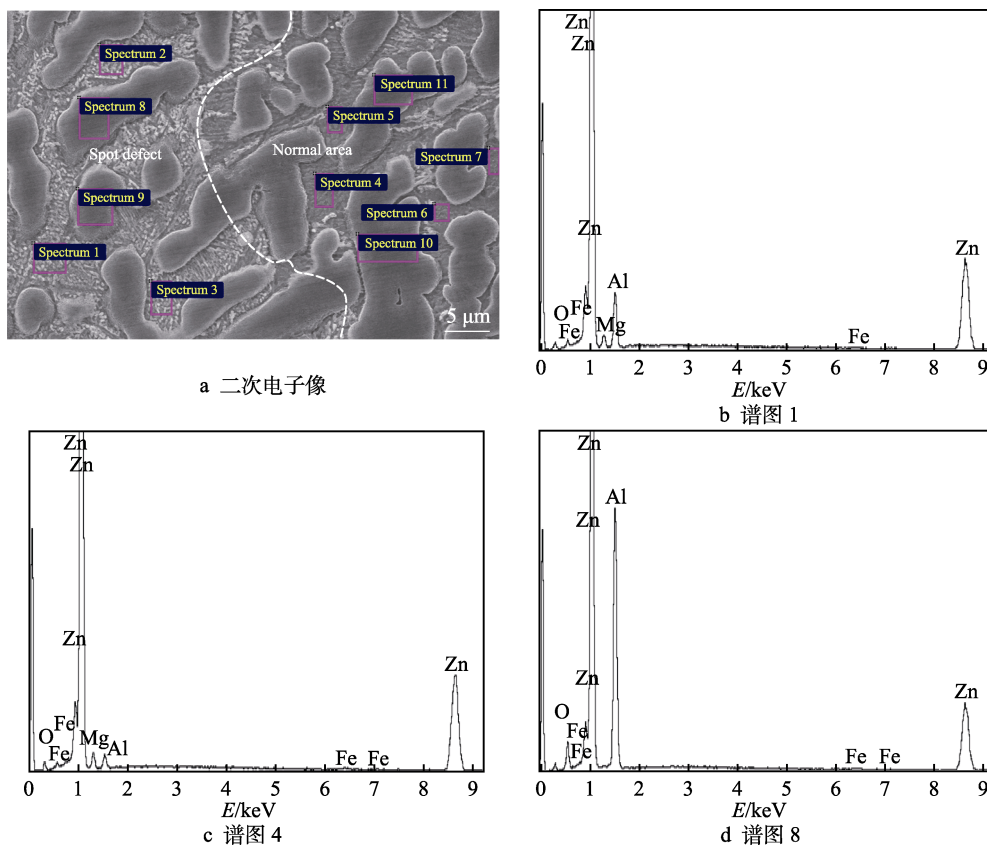


图 6 抛光侵蚀后的镀层能谱分析结果

Fig.6 EDS analysis results of the polished and etched coatings: a) secondary electron image; b) spectrum 1; c) spectrum 4; d) spectrum 8

表 1 图 6 中能谱半定量分析结果

Tab.1 Semi-quantitative analysis results of the spectra in Fig.6

								wt. %
Area	Position	Spectra	O	Mg	Al	Fe	Zn	Total
Spot defect	Interdendritic	Spectrum 1	1.9	3.4	10.3	0.3	84.1	100.0
		Spectrum 2	2.3	2.9	13.2	0.5	81.1	100.0
		Spectrum 3	2.2	2.7	12.9	0.5	81.7	100.0
Normal area	Al dendrite	Spectrum 4	1.5	4.5	2.8	0.3	90.9	100.0
		Spectrum 5	1.4	5.1	3.4	0.5	89.6	100.0
		Spectrum 6	1.3	3.9	4.7	0.5	89.6	100.0
		Spectrum 7	1.5	4.2	4.7	0.4	89.2	100.0
Spot defect	Interdendritic	Spectrum 8	7.5		34.5	0.4	57.6	100.0
		Spectrum 9	6.6		34.9	0.4	58.1	100.0
Normal area	Al dendrite	Spectrum 10	7.1		35.0	0.3	57.6	100.0
		Spectrum 11	7.8		34.3	0.4	57.5	100.0

差异,差别较大的是枝晶间的第二相。缺陷位置枝晶间第二相呈颗粒状,组织比较细小,能谱显示 Al 质量分数为 10%~13%, Mg 质量分数约为 3%,非常接近镀液的原始 Al、Mg 含量。正常位置枝晶间第二相呈层片状,组织较缺陷位置粗大,能谱显示其 Al 质量分数为 3%~5%,明显低于缺陷位置及原始镀液的 Al 含量,而 Mg 质量分数为 4%~5%,高于缺陷位置及原始镀液的 Mg 含量。另外,在图 5b 及图 5e 中,

正常位置枝晶间第二相中还有一些富 Al 相,也呈层片状。

镀层截面 SEM 形貌如图 7 所示,经过硝酸酒精侵蚀后,Al 枝晶及枝晶间第二相区分较明显。截面进一步证实了图 5 观察到的缺陷位置和正常位置枝晶间第二相的差别贯穿整个镀层厚度,而且还观察到初生 Al 枝晶二次枝晶臂尺寸存在差异。在相同面积的视场内,图 7a 所示缺陷位置 Al 枝晶二次枝晶臂的

数量较多, 尺寸较小, 说明缺陷位置和正常位置在 Al 枝晶形成时, 也存在冷却速率的差异。

采用 FIB 制备的镀层截面形貌对比如图 8 所示, 局部元素面分布如图 9—10 所示。由图 8a 和图 8b 的低倍形貌可知, 无论是缺陷位置还是正常位置, 在整

个厚度上镀层组织基本是均匀的。放大枝晶间第二相后, 进一步证实了图 5 所示缺陷位置和正常位置镀层枝晶间第二相微观结构的差异。参考 Honda 等<sup>[13]</sup>关于 Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si 镀层凝固组织的研究可知, 图 8e 所示缺陷位置枝晶间第二相由富 Zn 相、

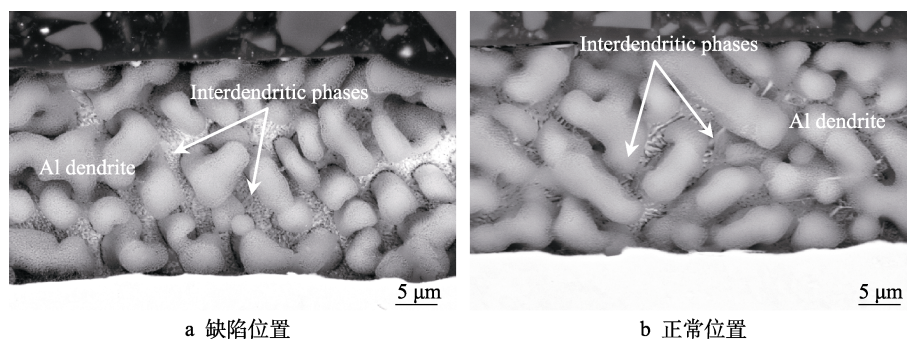


图 7 镀层截面 SEM 形貌

Fig.7 Cross sectional morphology of the coating: a) spot defect; b) normal coating

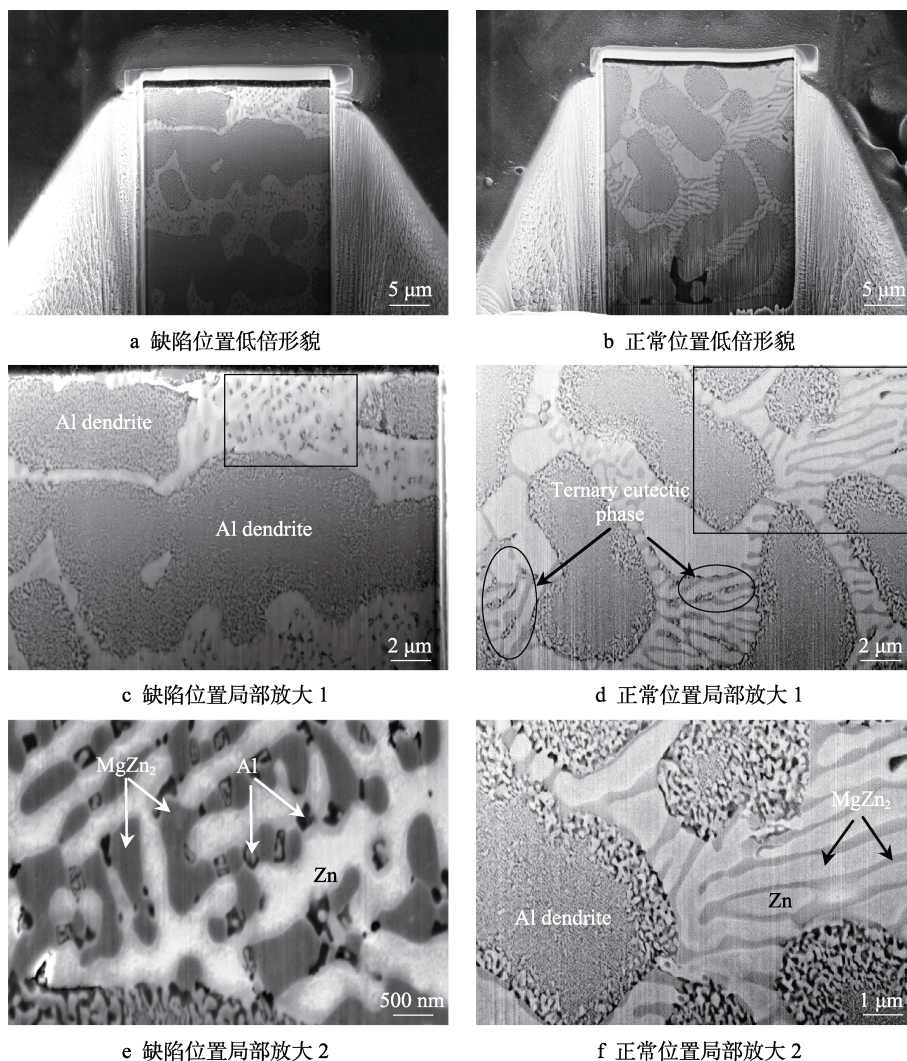


图 8 FIB 制备的镀层截面背散射电子像

Fig.8 Backscattered electron images of the cross sections of coatings prepared by FIB: a) low magnification of spot defect; b) low magnification of normal coating; c) enlarged view of spot defect 1; d) enlarged view of normal coating 1; e) enlarged view of spot defect 2; f) enlarged view of normal coating 2

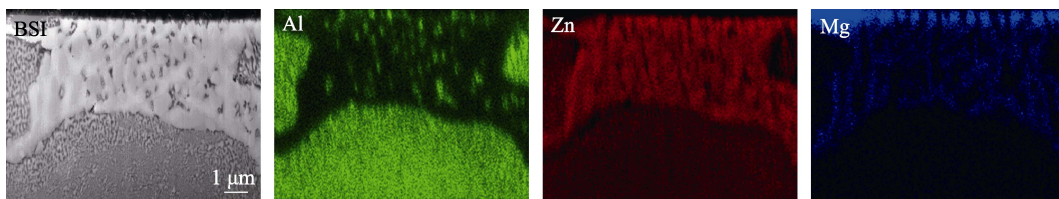


图 9 缺陷位置截面元素面分布  
Fig.9 Elemental mapping of the spot defect

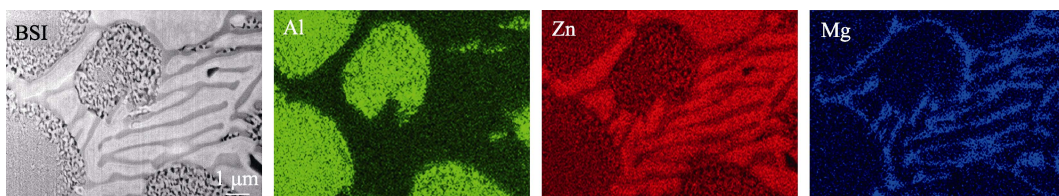


图 10 正常位置截面元素面分布  
Fig.10 Elemental mapping of the normal coating

Mg-Zn 相及细小的 Al 相组成, 根据其形貌特征可确定为 Zn/Al/MgZn<sub>2</sub> 三元共晶相。图 8f 所示正常位置枝晶间第二相由富 Zn 相和 Mg-Zn 相组成, 根据其形貌可确定为 Zn/MgZn<sub>2</sub> 二元共晶相。在图 8b 和图 8d 局部也可以观察到部分层片状 Al 相, 判断为 Al/MgZn<sub>2</sub> 二元共晶相, 可见正常位置镀层以二元共晶相为主。

### 3 讨论

带钢连续热浸镀包括以下几个过程: 还原退火后的带钢由炉鼻子浸入镀液, 经沉没辊转向后出锌锅, 利用气刀控制锌层厚度, 通过镀后冷却完成镀层的凝固。根据以上缺陷位置和正常位置镀层组织形貌的对比结果, 判断镀层表面黑点缺陷是由镀后局部冷却速率不均匀引起的。

采用 Pandat 2020 软件和上海大学自主构建的 Al-Zn-Si-Ti-Fe-Mg 热力学数据库, 通过亚稳相图计算 (不考虑稳态相 Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>), 获得了 Zn-11Al-3Mg 体系 (暂不考虑 0.2%Si 的影响) 非平衡凝固过程 (Scheil

模型) 中的相种类和相分数随温度的变化规律, 结果如图 11 所示。

正常位置镀层凝固时经历了如下过程: 当温度降到液相线 ( $t_1=428\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 时, 镀液中首先析出富 Zn 的初生 Al 相, 并以枝晶形式生长; 当温度降至二元共晶反应温度 ( $t_2=366\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 时, 在非平衡态下, 发生  $L \rightarrow \text{Al} + \text{MgZn}_2$  二元共晶反应; 但根据图 8d 和图 8f 所示的镀层截面形貌可知, 还发生了  $L \rightarrow \text{Zn} + \text{MgZn}_2$  二元共晶反应; 当温度继续下降至三元共晶反应温度 ( $t_3=337\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 时, 发生了  $L \rightarrow \text{Zn} + \text{Al} + \text{MgZn}_2$  的三元共晶反应, 当三元共晶反应完成后, 凝固过程结束。上述结果与 Honda 等<sup>[13]</sup>研究的成分为 Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si 的镀层凝固组织有相似之处, 即在镀后冷却过程中, 随着温度逐渐降低, 会陆续发生初生 Al 相析出、二元共晶反应、三元共晶反应及偏析反应等。

黑点缺陷位置镀层中的初生 Al 枝晶和正常位置略有差别, 说明该位置初生 Al 相的形核与生长也受到了一些影响。黑点缺陷位置枝晶间的第二相未出现二元共晶, 直接出现了三元共晶, 且三元共晶组织中

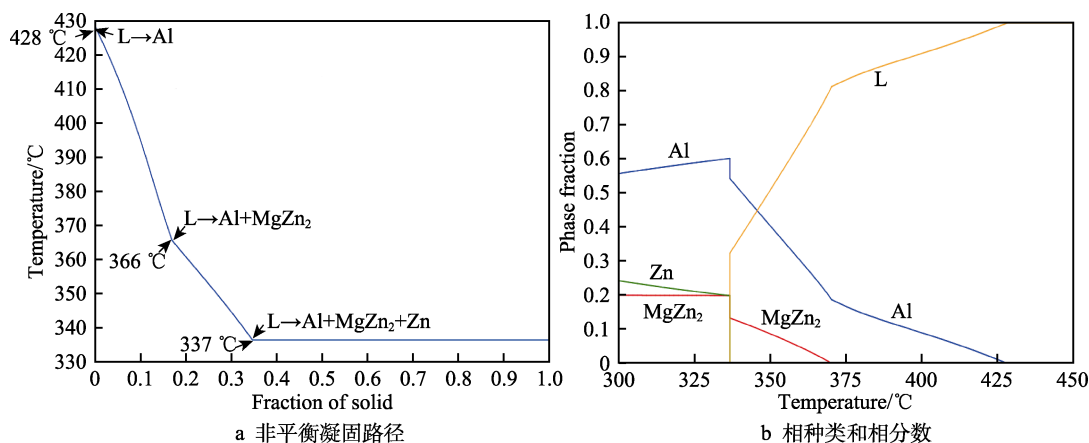


图 11 Zn-11Al-3Mg 体系亚稳态相图计算结果

Fig.11 Calculation results in metastable phase diagram of Zn-11Al-3Mg system:  
a) non-equilibrium solidification path; b) kind and quantity of the phase

的 Zn、 $\text{MgZn}_2$ 、Al 相均比较细小, 整体成分也较接近镀液的原始成分, 因此判断黑点缺陷位置局部的冷速高于正常位置, 即在镀后冷却  $t_1$  和  $t_2$  之间的某个位置, 局部温度直接降至  $t_4$ , 且  $t_4$  小于共晶反应温度  $t_3$ ,

从而直接形成了细小的三元共晶组织。黑点缺陷形成机理示意图如图 12 所示。引起局部冷速过快的原因包括冷却气体流量的不均匀性, 冷却气体管道内异物或者带钢周围灰尘、水汽等与镀层表面接触。

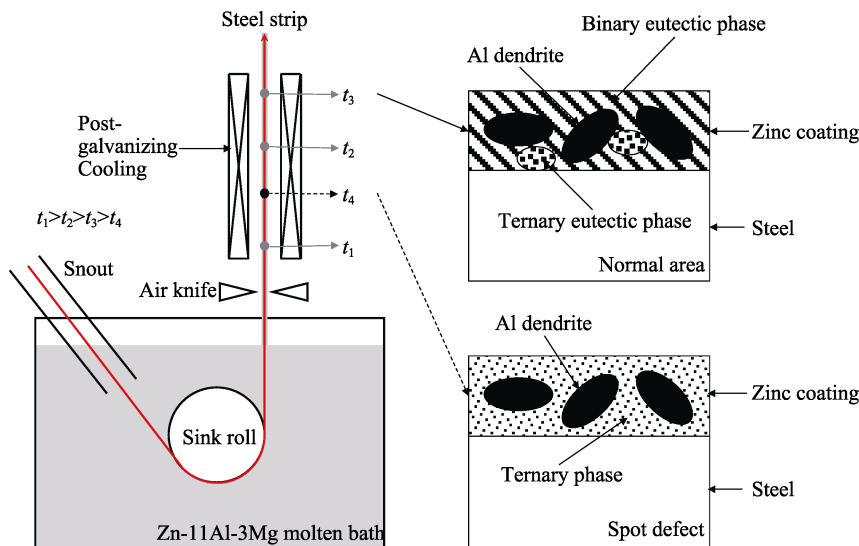


图 12 热浸镀 Zn-11Al-3Mg 镀层黑点缺陷形成机理示意图  
Fig.12 Schematic diagram of the formation mechanism of dark spot defect on hot-dip galvanized Zn-11Al-3Mg coating

Cai 等<sup>[21]</sup>认为 Zn-1.5Al-1.1Mg 镀层表面的黑点缺陷的形成是因为冷速过高, 为消除黑点缺陷需要降低冷速。Nagata 等<sup>[22]</sup>则指出, 为抑制 Zn-6Al-3Mg 镀层的黑点缺陷, 需要提高镀后冷却速率。而根据本文的分析结果, 导致 Zn-11Al-3Mg 镀层出现黑点缺陷的原因是局部冷却速率过高。

事实上, 以上观点并不完全冲突。形成黑点缺陷的根本原因是不同位置冷却速率不均匀, 从而导致镀层凝固组织不均匀, 由组织差异引起对光线反射的差异。另外, 镀层组织差异也会影响镀层表面的氧化特性, 当不同位置表面氧化存在差异时, 也会出现颜色差异, 但本文利用 FIB 制备了黑点缺陷和正常位置的截面, 并未发现两个位置表面氧化物的明显差异。当冷却速率较高的位置较少时, 表现为局部黑点缺陷, 而认为周围大面积的位置为正常镀层。若整体提高冷却速率, 则正常镀层的组织也会趋向于形成较多的三元共晶相, 从而和黑点缺陷位置的镀层组织差异减小, 宏观上黑点缺陷会减少或消除。

另外, 本文观察到黑点缺陷位置枝晶间第二相整体的成分与原始镀液相近, 与典型的 Zn/Al/MgZn<sub>2</sub> 三元共晶成分 (Zn-4%Al-3%Mg)<sup>[13]</sup>相比, Al 含量更高。根据该特征, 判断黑点位置直接由接近原始镀液的液相快速冷却到较低的温度。因此, 在提高冷却速率后, 更需要重视冷却气体均匀性、冷却管道清洁性等问题。

基于以上机理分析结果, 首先对冷却气体管道进行了清洁, 同时对锌锅至顶辊区域内的环境进行了清理, 避免带钢周围的灰尘接触未凝固的镀层产生局部

冷却速度过快。除此之外, 进一步优化了气雾冷却的工艺, 尤其是生产厚规格 (钢板厚度) 和厚镀层带钢时, 避免在带钢未完全凝固前投入气雾冷却。采取上述措施后, 黑点缺陷得到了有效的抑制。

## 4 结论

1) Zn-11Al-3Mg 镀层黑点缺陷枝晶间第二相显微组织与周围镀层存在显著差异。缺陷位置枝晶间第二相的平均成分与原始镀液成分接近, 组织为细小的颗粒状 Zn/Al/MgZn<sub>2</sub> 三元组织, 未出现明显的 Zn/MgZn<sub>2</sub> 二元共晶; 而正常位置枝晶间第二相由大量的层片状 Zn/MgZn<sub>2</sub> 二元共晶及少量 Zn/Al/MgZn<sub>2</sub> 三元共晶组成。

2) 造成镀层组织差异的根本原因是镀后冷却速率不均匀。在镀后冷却速率局部过高的位置, 在初生 Al 枝晶析出后, 剩余液相被快速冷却至三元共晶反应温度以下, 促使熔融态的镀层快速凝固, 从而形成了与镀液成分相近、组织细小的枝晶间第二相。而在镀后冷却速率较低的区域, 依次发生了初生 Al 枝晶析出、二元共晶反应、三元共晶反应, 形成了不同的镀层组织。

## 致谢

感谢宝钢股份中央研究院武钢有限技术中心周元贵博士为本文进行了 FIB 制样及显微分析, 感谢上海大学吴广新研究员为本文进行了相图计算。

## 参考文献:

- [1] LEE H H, HALLEY J W. Al-Mg-Zn Alloy Coated Ferrous Metal Sheet: US3505043[P]. 1970-04-07.
- [2] 周谊军, 代云红, 蒋光锐. 近 20 年全球锌铝镁镀层钢板技术专利分析[J]. 钢铁, 2016, 51(11): 7-13.  
ZHOU Yi-jun, DAI Yun-hong, JIANG Guang-rui. Analysis of Global Patents Technology on Zn-Al-Mg Coated Steel Sheets in Recent 20 Years[J]. Iron & Steel, 2016, 51(11): 7-13.
- [3] SHIMIZU T, YOSHIKAZI F, MIYOSHI Y, et al. Corrosion Products of Hot-Dip Zn-6%Al-3%Mg Coated Steel Sheet Subjected to Atmospheric Exposure[J]. Tetsu-to-Hagane, 2003, 89(1): 166-173.
- [4] 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: 22-24.
- [5] UEDA K, FURUKAWA H, KANETO T. Prepainted Steel Sheets Using Superdyma™ as Base Metal[J]. Nippon Steel Sumitomo Metal Technical Report, 2015, 108: 38-41.
- [6] THIERRY D, PERSSON D, LUCKENEDER G, et al. Atmospheric Corrosion of ZnAlMg Coated Steel during Long Term Atmospheric Weathering at Different Worldwide Exposure Sites[J]. Corrosion Science, 2019, 148: 338-354.
- [7] SUZUKI Y, YAMAGUCHI S, MATSUMOTO M, et al. Mechanism of Corrosion Protection at Cut Edge of Zn-11% Mg-0.2%Si Coated Steel Sheets[J]. ISIJ International, 2020, 60(9): 2038-2043.
- [8] RYOUNG S I, CHUL K T, IL J G, et al. Anti-Corrosion Performance and Applications of PosMAC (R) Steel[J]. Corrosion Science and Technology-Korea, 2021, 20(1): 7-14.
- [9] GU Tian-zhen, ZHANG Peng, GUO Ming-xiao, et al. Corrosion Behavior of Zinc-Aluminum-Magnesium Coated Steel in Simulated Marine Atmosphere[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2022, 17(5): 22054.
- [10] WINT N, EAVES D, MICHAILIDOU E, et al. The Kinetics and Mechanism of Filiform Corrosion Occurring on Zinc-Aluminium-Magnesium Coated Steel[J]. Corrosion Science, 2019, 158: 108073.
- [11] HONDA K, USHIODA K, YAMADA W. Influence of Si Addition to the Coating Bath on the Growth of the Al-Fe Alloy Layer in Hot-Dip Zn-Al-Mg Alloy-Coated Steel Sheets[J]. ISIJ International, 2011, 51(11): 1895-1902.
- [12] XIE Yi-ye, DU An, ZHAO Xue, et al. Effect of Mg on Fe-Al Interface Structure of Hot-Dip Galvanized Zn-Al-Mg Alloy Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 337: 313-320.
- [13] HONDA K, YAMADA W, USHIODA K. Solidification Structure of the Coating Layer on Hot-Dip Zn-11% Mg-0.2%Si-Coated Steel Sheet[J]. Materials Transactions, 2008, 49(6): 1395-1400.
- [14] 蒋光锐, 刘广会. Zn-Al-Mg 合金的凝固组织及其耐腐蚀性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2018, 38(2): 191-196.  
JIANG Guang-rui, LIU Guang-hui. Microstructure and Corrosion Resistance of Solidified Zn-Al-Mg Alloys[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2018, 38(2): 191-196.
- [15] 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.  
XIE Ying-xiu, JIN Xin-yan, WANG Li. Development and Application of Hot-Dip Galvanized Zinc-Aluminum-Magnesium Coating[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2017, 29(3): 167-174.
- [16] 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.  
DU Xin, ZHANG Man-cang, DUAN Sheng-chao, et al. Research Status of High Corrosion-Resistant Zn-Al-Mg Coating[J]. Chinese Journal of Engineering, 2019, 41(7): 847-856.
- [17] 金鑫焱, 任玉苓, 钱洪卫, 等. 宝钢锌铝镁合金镀层钢板开发进展[C]//第十三届中国热镀锌大会. 青岛: 不详, 2020: 40-50.  
JIN Xin-yan, REN Yu-ling, QIAN Hong-wei, et al. Progress of Baosteel's Zinc-Aluminum-Magnesium Alloy Coated Steel Sheet[C]//The 13th China Hot-Dipping Galvanizing Conference. Qingdao: [s. n.], 2020: 40-50.
- [18] ZHANG Q F, JIANG S M. Development of Zinc and Zinc-Alloy Coated Steel Sheets in China[C]//12th International Conference on Zinc & Zinc Alloy Coated Steel Sheet. Virtual Conference, 2021: 39-52.
- [19] SCHULZ J, SCHÜBLER A, PARMA G, et al. New Potentials for Zn-Mg-Al Hot-Dip Galvanized Coatings in Automotive Applications[C]//11th International Conference on Zinc & Zinc Alloy Coated Steel Sheet. Tokyo: [s. n.], 2017: 733-739.
- [20] KIM T C, SOHN I R, YOU Y H, et al. Investigation of Hot-Dip ZnMgAl Coatings for Automotive Applications[C]//12th International Conference on Zinc & Zinc Alloy Coated Steel Sheet. Italien: [s. n.], 2021: 100-107.
- [21] CAI Chang-hong, SONG Ren-bo, WEN Er-ding, et al. Characterization and Control of a New Kind of Black Spot Defects on Surface of Hot-Dip Galvanized Low-Aluminum Zn-1.5Al-1.1 Mg Coatings[J]. Materials Letters, 2022, 321: 132439.
- [22] NAGATA K, MASUI S, YAMASHITA R. Nisshin-Steel's TOYO Works Starts up a State-of-the-Art Galvanizing Line[C]//6th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet. Chicago: [s. n.], 2004: 185-196.
- [23] 杜江, 许秀飞. 锌铝镁镀层板典型缺陷分析[J]. 钢铁技术, 2020(1): 15-21.  
DU Jiang, XU Xiu-fei. Analysis of Typical Defects in Zinc-Aluminum-Magnesium Coated Sheet[J]. Iron & Steel Technology, 2020(1): 15-21.

责任编辑: 万长清