

镁和铝含量变化对锌铝镁硅合金凝固组织的影响

占杨方

(株洲冶炼集团股份有限公司 技术中心, 湖南株洲 412007)

摘要: Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si合金镀层耐腐蚀性能优异, 为明确该成分附近合金的微观组织特征, 研究了Al和Mg含量分别在9%~13%和1%~5%的范围内的Zn-Al-Mg-0.2%Si合金凝固组织。结果表明, 这些合金凝固组织主要由初生Al-fcc相、Zn-hcp相、Al/MgZn₂二元共晶、Zn/Al/MgZn₂三元共晶组织和Mg₂Si相构成。当Mg含量为3%时, Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si合金Al-fcc相占比最多, Al/MgZn₂二元共晶和Zn/Al/MgZn₂三元共晶分布最均匀, Mg₂Si相尺寸最小。随着Al含量的增加, Zn-(9~13)%Al-3%Mg-0.2%Si合金中的Al-fcc相和Zn-hcp相逐步粗化且数量不断增加, 共晶组织占比则逐渐减少且有粗化趋势。

关键词: 铝; 镁; 锌铝镁合金; 凝固组织; 热镀锌

中图分类号: TG146.22; TG113.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4977 (2026) 02-0182-05

DOI: 10.27014/j.cnki.zhuzao.2026.0026

作者简介:

占杨方 (1986-), 男, 高级工程师, 主要研究方向为锌基合金材料研发。E-mail: zhanyangfang2008@163.com

收稿日期:

2025-06-18 收到初稿,
2025-08-22 收到修订稿。

引用格式:

占杨方. 镁和铝含量变化对锌铝镁硅合金凝固组织的影响 [J]. 铸造, 2026, 75(2): 182-186. ZHAN Yangfang. Influence of variations in magnesium and aluminum contents on the solidification microstructure of zinc-aluminum-magnesium-silicon alloys [J]. Foundry, 2026, 75(2): 182-186.

随着钢铁材料及涂镀技术的不断进步, 市场对镀层钢材耐蚀性能的要求日益提高。传统的热镀锌 (纯锌) 镀层已难以满足部分严苛应用场景的需求, 促使高耐蚀合金镀层, 如55%Al-Zn、Zn-5%Al以及锌铝镁 (Zn-Al-Mg) 合金成为当前镀层材料发展的主要方向。其中, Zn-Al-Mg合金镀层凭借其卓越的耐蚀性 (特别是在切口保护方面的优异表现) 已成为高性能镀层钢板的首选方案之一^[1-6]。

研究表明, 在锌合金中添加特定微量元素 (如Ce) 可有效提升其耐蚀性能^[7-9], 而其他元素 (如RE、Ti、Bi、Pb和Si等) 的增效作用则相对有限, 镁元素在锌合金中扮演着关键角色, 其主要作用是减少晶间腐蚀倾向, 同时还能增强合金强度和改善耐磨性^[10-13]。例如, 日本新日铁公司开发的Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si (Super Dyma) 合金镀层, 其耐蚀性能可达普通热浸镀锌钢板的15倍, 以及Galfan镀层钢板的6~8倍, 充分展现了Zn-Al-Mg-Si合金体系的巨大潜力^[14]。

虽然Super Dyma合金镀层的成分已被确定为Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si, 但是该成分附近的合金组织尚不清楚。为弄清该成分附近的合金组织, 为优化合金成分提供依据, 本课题研究了Mg和Al含量变化对锌铝镁硅合金凝固组织的影响, 揭示了Mg和Al合金元素在中铝锌铝镁合金中的作用, 发掘了合金元素的潜在使用价值, 促进了锌铝镁合金热浸镀技术发展。

1 试验材料和方法

采用锌锭 (99.995%, 质量分数, 下同)、工业纯镁锭 (99.85%)、工业纯铝锭 (99.85%) 和Al-13%Si中间合金为原料。设计的锌铝镁硅合金名义成分如表1所示。

合金的制备工艺。将石墨粘土坩埚放置于井式电阻炉中, 将预先称量好的锌锭、铝锭以及Al-13%Si中间合金一同加入坩埚内并开启加热程序, 使坩埚内的温度逐渐升高至600 °C。在加热过程中, 不断搅拌合金材料, 直至铝锭和Al-13%Si中间合金完全熔化。随后再加入镁锭, 并继续搅拌熔炼, 待镁锭完全熔化后, 再持续搅拌3 min以确保合金成分均匀。在560~580 °C的温度下, 让合金溶液静置10 min, 以促进气体的释放和杂质的上浮。之后, 加入造渣剂进行表面造渣, 直至锌渣变得松

表1 锌铝镁硅合金的成分
Tab. 1 Composition of zinc-aluminum-magnesium-silicon alloy
w_B /%

| 序号 | Si | Al | Mg | Zn |
|----|-----|----|----|----|
| 1 | 0.2 | 11 | 1 | 余量 |
| 2 | 0.2 | 11 | 2 | 余量 |
| 3 | 0.2 | 11 | 3 | 余量 |
| 4 | 0.2 | 11 | 4 | 余量 |
| 5 | 0.2 | 11 | 5 | 余量 |
| 6 | 0.2 | 9 | 3 | 余量 |
| 7 | 0.2 | 10 | 3 | 余量 |
| 8 | 0.2 | 12 | 3 | 余量 |
| 9 | 0.2 | 13 | 3 | 余量 |

散。清除金属液表面的锌渣，以确保合金的纯净度。最后，将清洁的合金溶液倒入预热至80℃、内腔尺寸为Φ30 mm × 25 mm的金属模具中，冷却后即可得到所需的合金试样。

采用常规方法制备金相试样，并用1% HNO₃酒精溶液对抛光样品进行浸蚀。使用D/max 2500PC X射线衍射仪(XRD)对合金的晶体结构进行表征，使用Cu K_α射线，步长为0.02°，扫描角度(2θ)为10°~90°。使用JSM-6510扫描电子显微镜(SEM)结合能谱仪(EDS)对微观结构和成分进行了表征，取多次测试结果的平均值为表征结果。使用对元素较敏感的背散射电子(BSE)成像模式拍摄照片。为分析合金的

凝固过程，使用NETZSCH DSC404F3高温差示扫描量热仪以20℃/min的速率测试了合金在升温 and 降温过程中的DSC曲线，并使用Pandat软件计算了合金的凝固过程。

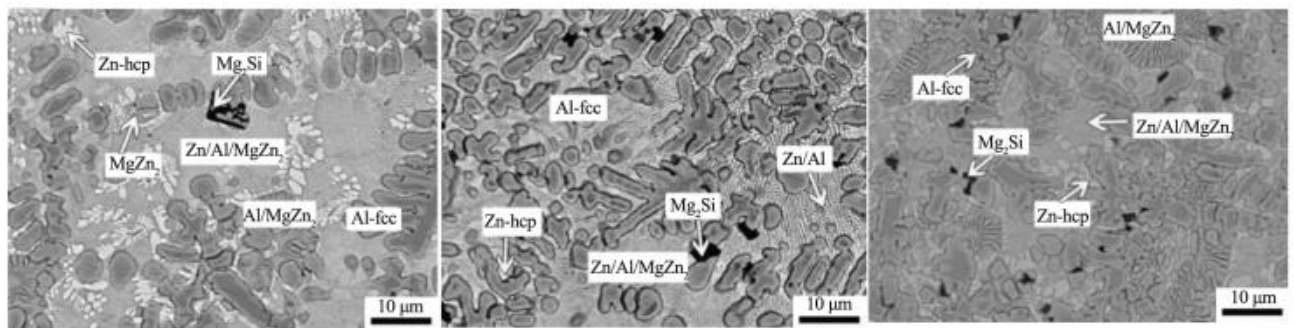
2 试验结果及分析

2.1 镁含量变化对锌铝镁硅合金凝固组织的影响

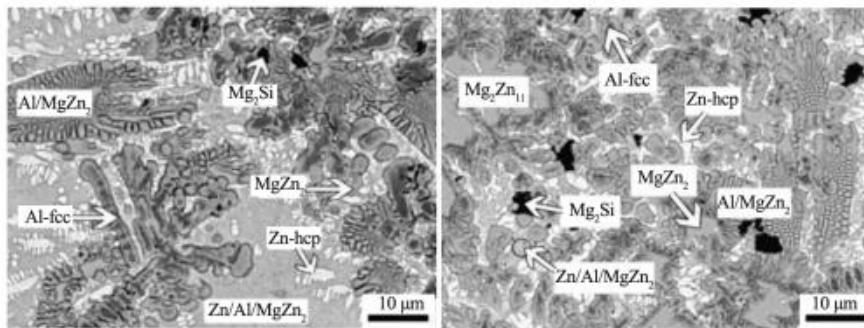
Mg含量为1%~5%的Zn-11%Al-x%Mg-0.2%Si合金的凝固组织如图1所示。可以看出，这些合金的组织组成相似。对Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si合金的各组织进行SEM-EDS分析(表2)显示，深黑色的为不含Zn和Al的Mg₂Si相，深灰色的为成分是Zn-44.52 Al(at.%)的富Al相，亮白色的为Zn含量是94.68 at.%的富Zn相。此外，还存在两种层片状的共晶组织，其中层片间距较小的成分为Zn-2.9Al-5.8Mg(at.%)，对应Zn/Al/

表2 图1(c)中点1-5的能谱分析结果
Tab. 2 Energy spectrum analysis results of points 1-5 in Fig. 1 (c) at%

| 点位 | Zn | Al | Mg | Si | 相 |
|----|-------|-------|-------|-------|---------------------|
| 1 | 55.48 | 44.52 | - | - | 富铝相 |
| 2 | 94.68 | 5.32 | - | - | 富铝相 |
| 3 | - | - | 66.79 | 33.21 | Mg ₂ Si相 |
| 4 | 6.36 | 90.40 | 3.24 | - | 二元共晶相 |
| 5 | 91.52 | 2.9 | 5.58 | - | 三元共晶相 |



(a) 1% Mg (b) 2% Mg (c) 3% Mg



(d) 4% Mg (e) 5% Mg

图1 不同Mg含量Zn-11%Al-x%Mg-0.2%Si合金的凝固组织

Fig. 1 Solidification microstructures of Zn-11%Al-x%Mg-0.2%Si alloys with different Mg contents

MgZn₂三元共晶组织；较粗大的层片状共晶组织中的Al含量很高，对应Al/MgZn₂二元共晶组织。图2所示的XRD分析结果也确认了Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si合金由Al-fcc相、Zn-hcp相和MgZn₂相组成。由于Mg₂Si的占比在3%以下，低于XRD的检测极限，在XRD中检测不出来。这些结果与文献^[15-16]是一致的。

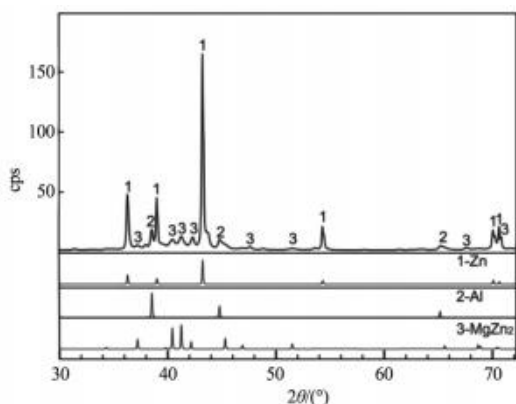


图2 Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si合金的XRD图谱
Fig. 2 XRD patterns of Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si alloy

从图1 (a) 中可以看出，当Mg含量为1%时，二元共晶为Al/MgZn₂，三元共晶组织非常细小。SEM-EDS分析表明，合金凝固组织含有少量的Mg₂Si相和MgZn₂相。当合金中的Mg含量为2%时，Zn/Al二元共晶发达，三元共晶组织明显粗化。与含1%Mg的合金相比，Al-fcc相占比增加，Mg₂Si相明显增多，而Zn-hcp相则大幅度减少，如图1 (b) 所示。合金中Al/MgZn₂二元共晶和MgZn₂相完全消失，这是由于镁含量的增加促进了Mg₂Si相形成，并在一定程度上抑制了MgZn₂相的形核与生长，从而使该MgZn₂相消失。当Mg含量达到3%时，少量Al-fcc相从椭圆状变为树枝状，二元共晶为Al/MgZn₂相，三元共晶分布更均匀，如图1 (c) 中所示。与图1 (a) 和 (b) 相比，此时该合金组织中的Al-fcc相数量最多，Zn-hcp相增多，Mg₂Si相尺寸变小且数量增加。当合金中镁含量增加到4%时，Zn-hcp相尺寸变大且数量明显增多，Al-fcc相和Mg₂Si相数量减少，MgZn₂相再次出现，Al-fcc相呈明显的树枝状并有所粗化，且Al/MgZn₂二元共晶数量增加并发生粗化，如图1 (d) 所示。当Mg含量为5%时，出现较多粗大的Mg₂Zn₁₁相，MgZn₂相和Mg₂Si相尺寸变大，Al-fcc相数量进一步减少，如图1 (e) 所示。

综上所述，Zn-11%Al-0.2%Si合金添加1%~5%的镁时，含初生Al-fcc相、Zn-hcp相、二元共晶 (Al/MgZn₂、Zn/Al)、Zn/Al/MgZn₂三元共晶组织和Mg₂Si。合金凝固组织变化趋势：随着镁含量增加，Al-fcc相的数量由少变多再变少，当镁含量为3%时，

Al-fcc相数量最多。镁含量1%~2%时Zn-hcp相随着镁含量增加逐步细化；镁含量2%~5%时Zn-hcp相随着镁含量增加逐步粗化；当镁含量为2%时二元共晶为层片状的Zn/Al，其他镁含量时均为Al/MgZn₂二元共晶；镁含量为1%时Al/MgZn₂二元共晶粗大；3%~5%镁二元共晶呈先细化再粗化再细化变化趋势，且当Mg含量达到3%时，Al/MgZn₂二元共晶分布最均匀。三元共晶均为Zn/Al/MgZn₂，随着镁含量增加逐渐细化，当Mg含量达到3%时，Zn/Al/MgZn₂三元共晶分布最均匀，当镁含量达到4%时粗化，镁含量达到5%时再次细化。当镁含量为1%、4%~5%存在MgZn₂相，其晶粒逐步粗化。Mg₂Si相随着镁含量增加逐步细化，当镁含量达到3%时尺寸最小，随着镁含量进一步增加晶粒尺寸逐步粗化。当镁含量达到5%时出现Mg₂Zn₁₁相。

2.2 铝含量变化对锌铝镁硅合金凝固组织的影响

不同Al含量的Zn-x%Al-3%Mg-0.2%Si合金的凝固组织如图3所示，其组织主要含初生Al-fcc相、Zn-hcp相、Al/MgZn₂二元共晶、Zn/Al/MgZn₂三元共晶组织和Mg₂Si。Al含量在9%~13%变化时对Zn-xAl-3%Mg-0.2%Si合金的凝固组织影响明显。Al含量为9%的合金凝固组织中的二元共晶包括Zn/Al和Al/MgZn₂二元共晶，组织相对较小，Mg₂Si相较粗大，如图3 (a) 所示。当Al含量达到10%时，合金组织中的Zn-hcp相粗化且数量减少，Al-fcc相和Mg₂Si相尺寸变小数量增加，共晶组织发生粗化，Zn/Al二元共晶相消失，Al/MgZn₂二元共晶组织数量增多，Zn/Al/MgZn₂三元共晶组织数量减少，组织存在少量细小的MgZn₂相，如图3 (b) 所示。当合金Al含量为11%时，合金中的Al-fcc相粗化数量增多，Zn-hcp相粗化数量减少、Al/MgZn₂二元共晶尺寸变小且数量增加，Zn/Al/MgZn₂三元共晶变化不明显，如图3 (c) 所示。随着Al含量的进一步增加，Al-fcc相进一步粗化且数量不断增多，共晶组织粗化数量进一步减少，Mg₂Si相也略有粗化，如图3 (d) - (e) 所示。从图3 (d) 和 (e) 中还可以看出，当Al含量为12%时，合金的整体组织更为均匀。Al含量为13%时，合金的共晶组织更为细小均匀，Al-fcc相呈明显的树枝晶特征，Zn/Al二元共晶相再次出现。

综上所述，Zn-3%Mg-0.2%Si合金添加9%~13%Al时，合金组织主要含初生Al-fcc相、Zn-hcp相、Al/MgZn₂二元共晶、Zn/Al/MgZn₂三元共晶组织和Mg₂Si。随着Al含量的增多，合金组织中的Al-fcc相和Zn-hcp相呈逐步粗化且数量不断增多趋势，共晶组织数量逐步减少，且共晶组织有粗化的趋势，Mg₂Si相变化不明显。当Al含量为9%和13%时合金组织会出现少量Zn/Al二元共晶相。Al含量为10%时，合金组织会出现少量细小的MgZn₂相。

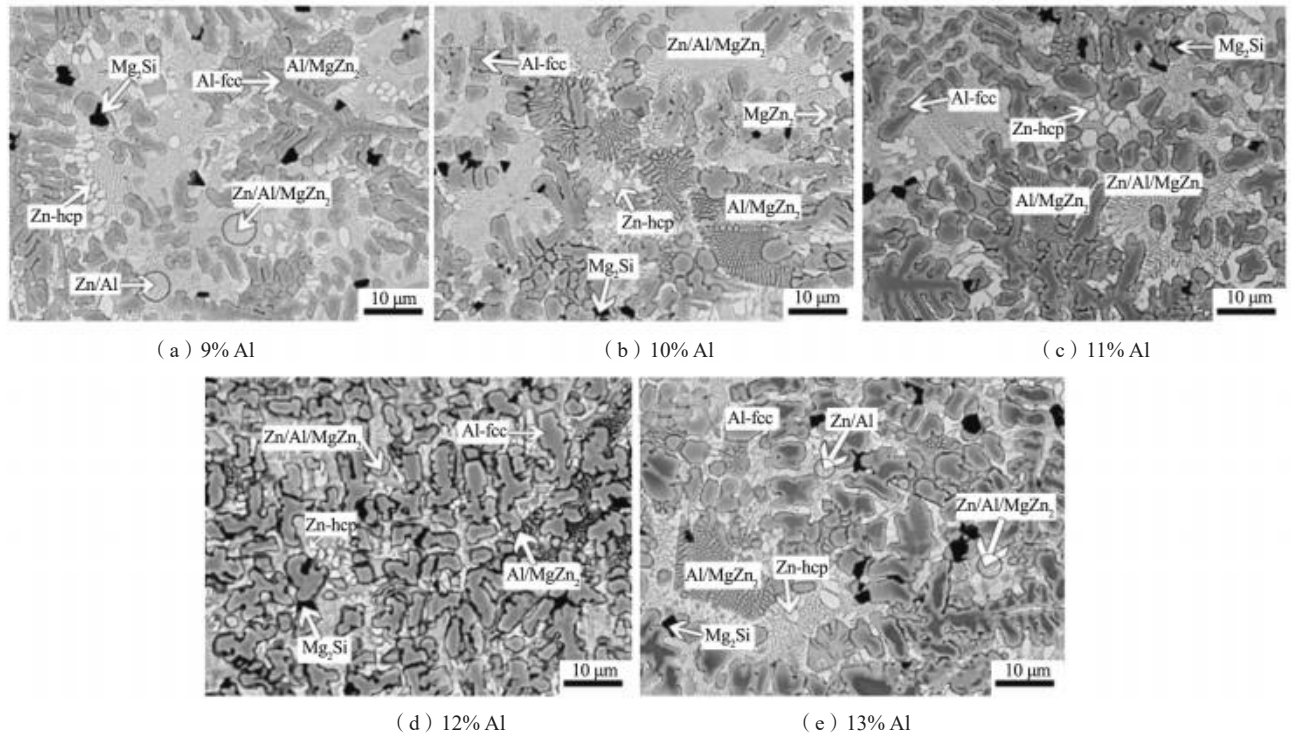


图3 不同Al含量Zn-x%Al-3%Mg-0.2%Si合金的凝固组织
Fig. 3 Solidification microstructures of Zn-x%Al-3%Mg-0.2%Si alloys with different Al contents

2.3 Zn-11Al-3Mg-0.2Si 合金凝固过程分析

为分析合金的凝固过程，对Zn-11Al-3Mg-0.2Si合金进行了DSC分析，其升温 and 冷却曲线如图4所示。起始点为277.6 °C的吸热峰与Zn-Al二元相图中的共析反应温度是一致的，说明当温度升高至277.6 °C时，共析分解形成的富铝相和富锌相开始发生反应形成α-Al。到341.7 °C时，共晶组织开始熔化成液相，形成很强的吸热峰，且曲线斜率很大，这与Zn/Al/MgZn₂三元共晶的熔点是一致的。合金的升温DSC曲线中在357.3 °C

处的小峰则对应于Al/MgZn₂二元共晶的溶解。在达到吸热峰的峰值后，共晶组织完全熔化。结合合金的凝固组织及图5所示的热力学计算结果可知，375.6 °C处对应的平台为Mg₂Si相的溶解，到400.6 °C时完成。随后，富Al相逐渐溶解至液相中，直到446.9 °C时完全转变成液相。从Zn-11Al-3Mg-0.2Si合金以20 °C/min速率冷却的DSC曲线中可以看出，从液相中析出富Al相的温度为418.9 °C，比升温曲线中富Al相溶解的终止温度（446.9 °C）低了28 °C，说明在以20 °C/min的速率冷却时，富Al相析出的过冷度为28 °C。对于共晶反应，在

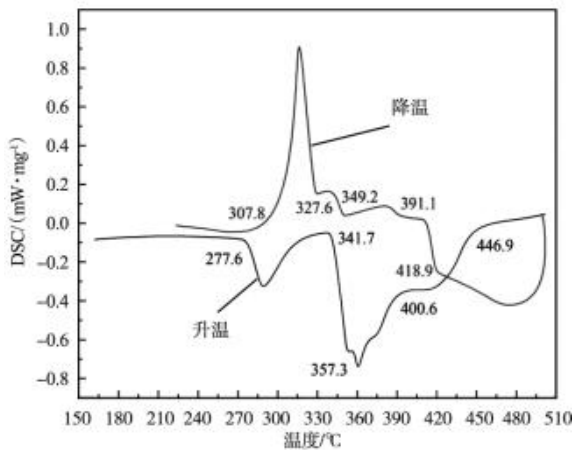


图4 Zn-11Al-3Mg-0.2Si合金以20 °C/min的速率升温和降温的DSC曲线

Fig. 4 DSC curves of Zn-11Al-3Mg-0.2Si alloys heated and cooled at a rate of 20 °C/min

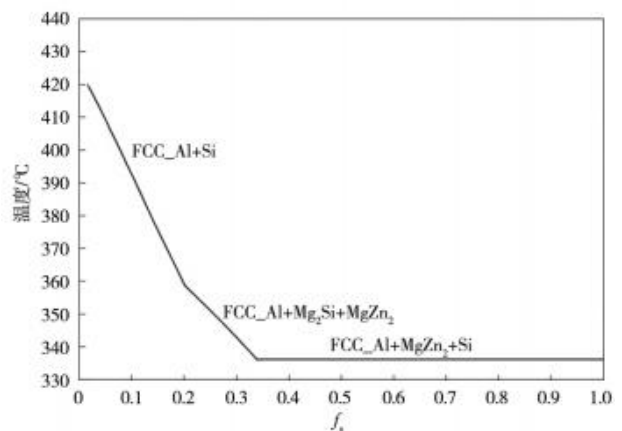


图5 基于Pandat软件计算的Zn-11Al-3Mg-0.2Si合金的凝固过程

Fig. 5 Solidification process of Zn-11Al-3Mg-0.2Si alloy calculated based on Pandat software

DSC冷却曲线中的起始温度为327.6 ℃, 过冷度为14 ℃。

3 结论

(1) Zn-(9~13)%Al-(1~5)%Mg-0.2%Si合金组织主要含初生Al-fcc相、Zn-hcp相、Al/MgZn₂二元共晶、Zn/Al/MgZn₂三元共晶组织和Mg₂Si。

(2) Zn-11%Al-0.2%Si合金添加1%~5%的Mg, Mg含量为3%时, Al-fcc相数量最多, Al/MgZn₂二元共晶和Zn/Al/MgZn₂三元共晶分布最均匀, Mg₂Si相尺寸最小; Mg含量为2%时二元共晶为层片状的Zn/Al, 其

他Mg含量时均为Al/MgZn₂二元共晶; Mg含量为1%和4%~5%时, 存在MgZn₂相, 其晶粒逐步粗化。Mg含量达到5%时出现Mg₂Zn₁₁相。

(3) Zn-3%Mg-0.2%Si合金添加9%~13%Al时, 随着Al含量的增多, 合金组织中的Al-fcc相和Zn-hcp相呈逐步粗化且数量不断增多趋势, 共晶组织数量逐步减少, 且共晶组织有粗化的趋势, Mg₂Si相变化不明显; Al含量为9%和13%时合金组织会出现少量Zn/Al二元共晶相; Al含量为10%时, 合金组织会出现少量细小的MgZn₂相。

参考文献:

- [1] 赖燕君, 曾宪荣, 牟柳晨. 不同锌合金镀层的制备及其耐腐蚀与机械性能研究 [J]. 电镀与精饰, 2024, 46 (1): 40-47.
- [2] 许红胜, 谢沐杨, 颜东煌, 等. Zn-Al-Mg合金镀层钢丝热浸镀工艺研究 [J]. 全面腐蚀控制, 2021, 35 (8): 94-98.
- [3] 刘继拓, 贺志荣, 张永宏, 等. 热浸Zn-Al-Mg合金镀层的显微组织和摩擦性能 [J]. 金属热处理, 2014 (11): 27-30.
- [4] 邵蓉, 黎敏, 刘永壮, 等. 锌铝镁镀层不同表面处理体系成分分析及耐蚀性研究 [J]. 表面技术, 2023, 52 (9): 253-264.
- [5] 李俞良, 王永刚, 牛振华, 等. 锌铝镁合金镀层的组织及腐蚀性能研究综述 [J]. 热加工工艺, 2025, 54 (24): 19-26.
- [6] 商婷, 蒋光锐, 刘全利, 等. 锌铝镁镀层钢板切口的耐蚀性 [J]. 腐蚀与防护, 2024, 45 (12): 59-63.
- [7] 蒋红兵, 李强, 徐巍, 等. Ce对Zn-Al-Mg合金镀层组织和耐腐蚀性能的影响 [J]. 材料保护, 2024, 57 (1): 14-20.
- [8] 张志远, 王松, 周士泽. 镀覆锌-铝-镁的低成本S550GD+ZM钢板的生产 [J]. 热处理, 2025, 40 (3): 41-43.
- [9] 李银花, 黎敏, 周林, 等. 锌铝镁合金镀层在整车耐久路试中的腐蚀行为 [J]. 电镀与涂饰, 2025, 44 (9): 111-116.
- [10] 谢依焯. 镁元素对热镀锌铝镁合金界面及镀层的影响 [D]. 河北: 河北工业大学, 2018.
- [11] 李丽, 张京叶, 马成骥. Mg和RE元素对热浸镀Zn-Al-Mg合金镀层组织和性能的影响 [J]. 金属热处理, 2019, 44 (3): 83-86.
- [12] 夏昭. 镁、铝元素对锌合金熔体的氧化性及流动性影响研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2023.
- [13] 韩程澄, 王红星, 白允强, 等. Cu含量对Zn-1.2Mg合金组织与力学性能的影响 [J]. 铸造技术, 2022, 43 (12): 1079-1083.
- [14] LI Jipeng, PENG Peng, YAN Xiantao, et al. The influence of growth rate on the microstructure and properties of directionally solidified Zn-11Al-3Mg-0.2Si alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 1004: 175845.
- [15] 黎敏, 董妮妮, 商婷, 等. 锌铝镁镀层和纯锌镀层在典型大气环境中初期腐蚀行为研究 [J]. 表面技术, 2024, 53 (2): 120-129.
- [16] 李超, 王滕, 李伟刚, 等. 热浸镀Zn-5Al-2Mg镀层表面黑点缺陷的产生机理研究 [J]. 表面技术, 2025, 54 (22): 90-98.

Influence of Variations in Magnesium and Aluminum Contents on the Solidification Microstructure of Zinc-Aluminum-Magnesium-Silicon Alloys

ZHAN Yang-fang

(Technology Center, Zhuzhou Smelter Group Co., Ltd., Zhuzhou 412007, Hunan, China)

Abstract:

The Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si alloy coating exhibits excellent corrosion resistance. In order to clarify the microstructural characteristics of alloys with nearby ingredients of this composition, this study investigated the solidification microstructures of Zn-Al-Mg-0.2%Si alloys with Al and Mg contents in the ranges of 9%-13% and 1%-5%, respectively. The results show that the solidification microstructures of these alloys mainly consist of primary Al-fcc phase, Zn-hcp phase, Al/MgZn₂ binary eutectic, Zn/Al/MgZn₂ ternary eutectic structure, and Mg₂Si phase. When the Mg content is 3%, the Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si alloy exhibit the highest proportion of Al-fcc phase, the most uniform distribution of Al/MgZn₂ binary eutectic and Zn/Al/MgZn₂ ternary eutectic, and the smallest Mg₂Si phase size. As the Al content increase, both the Al-fcc and Zn-hcp phases in the Zn-(9-13)%Al-3%Mg-0.2%Si alloys gradually coarsen and increase in quantity, while the proportion of eutectic structures decrease and show a tendency to coarsen.

Key words:

aluminum; magnesium; zinc aluminum magnesium alloy; solidification structure; hot-dip galvanizing