热浸镀 Zn-Al-Mg 合金镀层研究进展

刘志宏[1]，梁国威[2]，孙国庆[3]，赖德林[2]
（1. 天津友发钢管集团股份有限公司，天津 301606；
2. 华南理工大学材料科学与工程学院，广东 广州 510640；
3. 中国表面工程协会，北京 100120）

[摘 要]随着复杂工况及各类基础行业的发展，钢铁材料在服役期间的腐蚀失效问题日益凸显。热浸镀 Zn-Al-Mg 合金镀层凭借其卓越的耐蚀性与切边自修复能力，被认为是极具发展潜力的第三代高耐蚀镀层。为此，系统综述了不同铝含量体系（微铝、低铝、中铝、高铝）Zn-Al-Mg 镀层的显微组织特征及相界演化规律；深入总结了其耐蚀机理，详细阐释了早期的微电偶选择性溶解行为、中期 Mg 元素的 pH 值缓冲效应、后期层状双金属氢氧化物（LDH）的原位成膜屏蔽机制，以及切口处的碱化钝化与双重防护效应。在此基础上，进一步综述了该镀层的工程应用性能与表面质量情况。最后，针对重型钢结构的“批量热浸镀锌”工艺，剖析了该高合金化体系面临的常规助镀剂失效漏镀、锌渣剧增且厚度受限，以及熔体流动性劣化与氧化加剧等工程挑战，并对微合金化批量热浸镀锌技术的发展方向进行了展望，以期为该技术的规模化工程应用提供理论参考。

[关键词]Zn-Al-Mg 合金镀层；显微组织；腐蚀；批量热浸镀锌
[中图分类号] TG174.4 [文献标识码] A doi：10.26935/j.issn.2097-5317.2026.0024
[文章编号] 2097-5317(2026)04-0052-12

Research Progress of Hot Dip Zn-Al-Mg Alloy Coatings

LIU Zhihong[1], LIANG Guowei[2], SUN Guoqing[3], LAI Delin[2]
(1. Tianjin Youfa Steel Pipe Group Co., Ltd., Tianjin 301606, China;
2. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
3. China Surface Engineering Association, Beijing 100120, China)

Abstract: Corrosion-induced degradation of steel structures accounts for approximately 3%-5% of global GDP annually, posing severe threats to industrial safety and economic sustainability. Conventional hot-dip galvanizing (HDG) and Zn-Al alloy coat-

收稿日期：2026-06-10
Received：2026-06-10
基金项目：广东省重点领域研发计划项目(2023B0101200008)
Funding： Guangdong Provincial Key R&D Program(2023B0101200008)
通信作者：赖德林(1989-)，博士，副研究员，主要从事涂层制备、表面腐蚀与防护研究，E-mail：flyaaa01@163.com
Corresponding Author：LAI Delin (1989-), Ph.D., Associate Researcher, Research Focus：Coating Preparation, Surface Corrosion and Protection, E-mail：flyaaa01@163.com

ings, while widely used, suffer from limited long-term corrosion resistance and poor self-healing capability at cut edges and damaged areas. Hot-dip Zn-Al-Mg alloy coatings have emerged as the most promising third-generation high-corrosion-resistant coatings, exhibiting 3–10 times longer service life than traditional HDG coatings and unique cut-edge self-healing properties. This review systematically categorized Zn-Al-Mg coatings into four systems based on aluminum content (micro-Al, low-Al, medium-Al, and high-Al) and comprehensively analyzed their microstructural characteristics, phase composition evolution, and phase boundary behaviors. The multi-stage corrosion protection mechanism was elucidated in detail: initial selective dissolution of Mg-rich phases formed a protective barrier via micro-galvanic effects; intermediate Mg element released provides pH buffering to suppress localized acidification; and late-stage in-situ formation of layered double hydroxides (LDH) with excellent ion-exchange capacity created a dense, self-healing protective film. Additionally, the dual cut-edge protection mechanism involving alkalization-induced passivation and LDH deposition was thoroughly discussed. On this basis, the research progress in engineering application performance and surface quality of the coating was further reviewed. Focusing on batch hot-dip galvanizing processes for heavy steel structures, this review critically examined key engineering challenges, including flux decomposition and uncoated defects, excessive dross formation limiting coating thickness, and deteriorated melt fluidity with accelerated oxidation. Finally, future research directions were proposed, such as micro-alloying optimization, novel flux development, and process parameter tuning, to facilitate the large-scale industrial application of Zn-Al-Mg coatings in marine engineering, power transmission, and infrastructure sectors.

Key words: Zn-Al-Mg alloy coating; microstructure; corrosion; batch hot-dip galvanizing

0 前 言

随着建筑、交通、农业、畜牧业等基础行业的应用和发展,钢铁材料因其高强度、高硬度、高经济效益等特点被大量使用,但由于其在服役期间长期暴露在潮湿空气、海水、高温等多种复杂工况条件下,极易发生腐蚀,降低强度、硬度等性能,丧失工作效能[1]。据不完全统计,世界上每年因腐蚀而损失的钢铁材料占总产量的 1/5,根据各国腐蚀调查统计,腐蚀的直接经济损失约占国民生产总值的 3%~5%左右[2-4]。热浸镀锌是钢铁防大气腐蚀应用最为广泛的技术之一。钢材经过热浸镀锌处理后可以在其表面形成一层明亮致密的镀层,起到物理隔离和阴极保护的作用,大幅度提高钢铁材料的耐蚀性能和使用年限[1, 5, 6]。

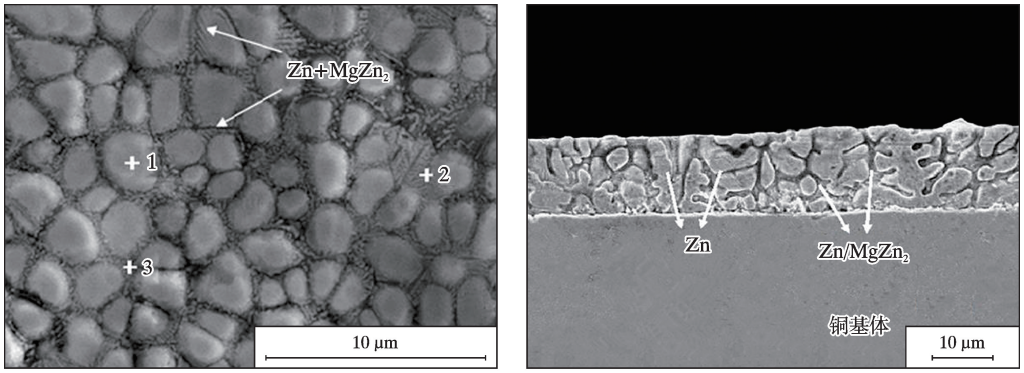
为提升钢铁的耐蚀性,合金化热浸镀锌技术迅速发展,先后经历了 GI[6-9](Zn-0.2Al)、Galfan[10-12](Zn-5Al-0.1RE)、Galvalume[13-15](Zn-55Al-1.6Si)等阶段。自 20 世纪 80 年代末,以 SuperZinc[16](Zn-4.5Al-0.1Mg)、SuperDyma[17](Zn-11Al-3Mg-0.2Si)和 ZAM[18-20](Zn-6Al-3Mg)为代表的热浸镀 Zn-Al-Mg 镀层成功商业化。该类镀层综合性能优异,耐蚀性可达纯 Zn 镀层的 10 倍以上[21]。近年来,国内诸多钢铁企业也相继投产了 Zn-Al-Mg 镀层生产线。为此,本文系统梳理了现有文献,对不同成分体系的显微组织及腐蚀机制等进行归纳,以期为促进该技术的工程化应用提供参考。

1 Zn-Al-Mg 合金镀层显微组织

Zn-Al-Mg 合金镀层的显微组织结构远比 Zn-Al 或纯 Zn 镀层复杂。根据 Zn-Al-Mg 三元相图及凝固特性的差异,通常按 Al 含量的多少将镀层分为 4 大类[22]:“微铝”($\omega_{Al} \leqslant 1\%$)、“低铝”($1\% \leqslant \omega_{Al} \leqslant 5\%$)、“中铝”($6\% \leqslant \omega_{Al} \leqslant 13\%$)、“高铝”($47\% \leqslant \omega_{Al} \leqslant 53\%$)。镀层主要由 Zn 相、Al 相、$MgZn_2$相(或 Mg_2Zn_{11}相)及多元共晶组织构成。

“微铝”系镀层主要由初生 Zn 相和 $Zn/MgZn_2$二元共晶组织组成(如图 1)[23]。凝固时首先析出固溶了微量 Mg、Al 的初生块状 Zn 相;随着剩余液相中 Mg 的富集并达到共晶温度,形成层状的 $Zn/MgZn_2$二元共晶组织[24, 25]。由于 Al 含量极低,镀层中通常难以观察到独立的 Al 相。李保平[26]、Dong 等[27]研究 Zn-0.2Al-(1~3)Mg 体系发现,随着 Mg 含量增加,Zn 的形貌从块状向网状演变,$MgZn_2$由棒状变为网状;当 Mg 含量达 3%(质量分数)时,镀层完全由平行的 $Zn/MgZn_2$共晶组织构成。“低铝”系 Zn-Al-Mg 镀层中(如图 2)[28],主要由块状初生 Zn 相和共晶组织组成,包括层片状 $Zn/MgZn_2$共晶组织和晶粒细小的 $Zn/Al/MgZn_2$共晶组织[29,30]。Commenda 等[31]和 Yao 等[32]研究表明,在 Zn-Al 共晶点加 Mg 后,随着 Mg 含量的增加,Zn/Al二元共晶逐渐减少并分散,富 Zn 相和 $Zn/Al/MgZn_2$三元共晶开始主导。当 Mg 含量达到 3%左右时,镀层组织趋于均匀,主要表现为大颗粒富 Zn 相、网状 $Zn/MgZn_2$二元共晶和致密的 Zn/Al/

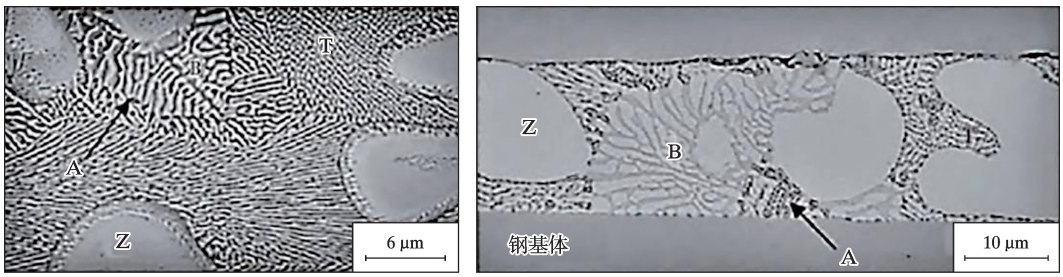
$MgZn_2$三元共晶。“中铝”系镀层,其液相成分靠近富 Al 端,凝固时颗粒状的富 Al 相作为初生相优先析出。随后,富 Zn 相在富 Al 枝晶间析出。其最终组织包含初生 Al 相、富 Zn 相、Zn/$MgZn_2$共晶、Zn/Al/$MgZn_2$三元共晶以及粗大的 $MgZn_2$ 单相(如图 3)[33]。周树政[33]针对 Zn-9Al 和 Zn-11Al 系的研究证实,随着 Mg 含量的进一步增加,富 Zn 相被显著抑制,白色的 $MgZn_2$相变得更加粗大。“高铝”系镀层中由于 Zn 含量相对较低,无法达到共晶成分,因此不存在共晶组织。其组织结构以富 Al 枝晶为主(如图 4),枝晶间分布有富 Zn 相、$MgZn_2$相及少量 Mg_2Si 相[34]。



(a)表面　　(b)截面

图 1　“微铝”(Zn-0.5Al-1.5Mg)合金镀层显微组织[23]

Fig. 1　Microstructure of the “micro-Al” (Zn-0.5Al-1.5Mg) alloy coating[23]

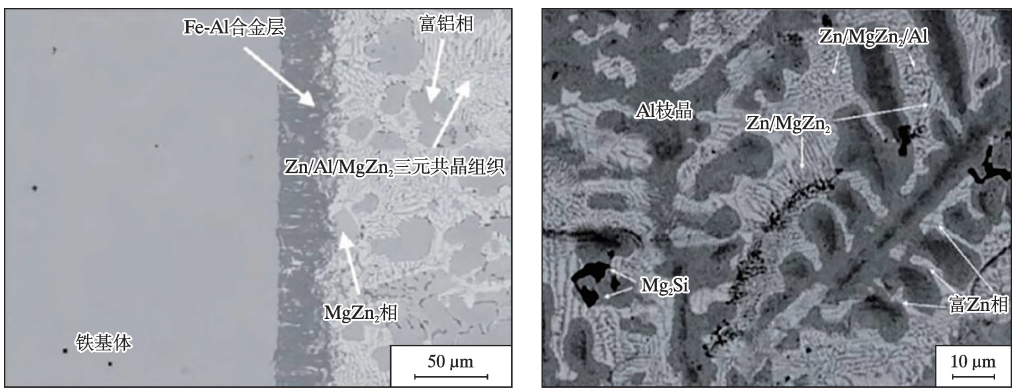


(a)表面　　(b)截面

图 2　“低铝”(Zn-2Al-2Mg)镀层显微组织[28]

Fig. 2　Microstructure of the “low-Al” (Zn-2Al-2Mg) coating[28]

(Z 为初生 Zn 相; A 为富 Al 相; B 为 Zn/$MgZn_2$ 共晶组织; T 为 Zn/$MgZn_2$/Al 共晶组织)

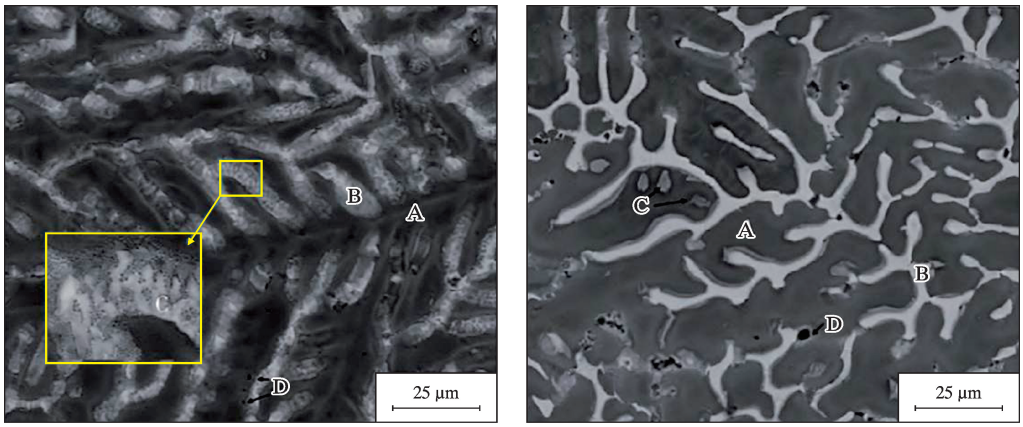


(a)截面[33]　　(b)表面[34]

图 3　“中铝”(11Al-3Mg-Zn)镀层显微组织

Fig. 3　Microstructure of the “medium-Al” (11Al-3Mg-Zn) coating

结合现有研究成果可知,从“微铝”到“高铝”,随着 Al 含量的变化,镀层组织发生明显改变:(1)初生相发生转变,从“微/低铝”的初生富 Zn 相转为“中/高铝”的初生富 Al 相;(2)共晶类型发生改变,“微



(a) x=1.5　　(b) x=2.5

图 4　“高铝”(55Al-xMg-1.6Si-Zn)镀层表面组织[35]

Fig. 4　Surface microstructure of the “high-Al” (55Al-xMg-1.6Si-Zn) coating[35]

(A 为富 Al 相; B 为枝晶间富 Zn 相; C 为 $MgZn_2$; D 为 Mg_2Si)

铝”为 Zn/$MgZn_2$二元共晶,“低铝”为 Zn/$MgZn_2$二元共晶和 Zn/Al/$MgZn_2$三元共晶,“中铝”为 Zn/Al/Mg-Zn_2三元共晶和初生 Al 相,“高铝”无共晶组织,以富 Al 枝晶为主;(3) $MgZn_2$相形态改变,随着 Al 含量升高,从棒状演化为网状、粗大块状。针对镀层中的二元共晶及析出相,不同学者的观测结果存在分歧。Sullivan 等[36]认为是 Zn/$MgZn_2$共晶;Schürz 等[37]认为是 Zn/$MgZn_2$或粗大的 Zn/Al 共晶;而吕家舜等[38]则认为是 Al/$MgZn_2$共晶。上述分歧主要源于 3 个方面的实验条件差异:(1) Al/Mg 含量配比不同直接影响共晶反应路径——当 Al 含量较低(< 5%)时,体系优先发生 Zn/$MgZn_2$二元共晶反应;而当 Al 含量接近共晶成分(~ 5%)时,Zn/Al/$MgZn_2$三元共晶成为主导相[39, 40];(2)冷却速度对非平衡相的析出具有决定性影响,微铝、低铝体系常规空冷下,镀层共晶以 Zn/$MgZn_2$为主;中铝体系快速水冷会抑制 Zn/Al 二元共晶,优先析出 Al/$MgZn_2$共晶;高铝体系长时间炉冷条件下易生成粗大 Zn/Al 共晶。此外,关于热力学计算中应存在的 Mg_2Zn_{11}相,在常规冷却中极少出现,仅在特定的炉冷或水冷条件下才能被观测到[22]。因此,不同研究者的观测结果差异并不矛盾,而是反映了不同成分与工艺窗口下的真实组织演化规律。

2　Zn-Al-Mg 合金镀层耐蚀机理研究

Zn-Al-Mg 镀层耐蚀性能提升的本质来源于 Al、Mg 元素的时序协同防护效应,防腐能力与腐蚀产物膜致密性、长期稳定性直接相关[41]。从镀层微观物相分布来看,Mg 主要存在于 Mg-Zn 金属间相,Al 则富集于三元共晶组织形成富 Al 相[22]。Malla 等[40]依托原位腐蚀观测与扫描振动电极技术(SVET)原位微区电化学观测证实,Mg、Al 分别通过阳极活化调控、阴极长效钝化两条路径协同提升 Zn-Al-Mg 镀层防腐性能,高铝配比镀层可实现最优综合防护效果。两种元素通过改变腐蚀初期金属溶解动力学行为,诱导生成高屏蔽性能腐蚀产物膜,实现对钢铁基体的长效保护。

2.1　早期选择性溶解与微电偶腐蚀行为

镀层内部各物相电化学电位差异显著,腐蚀介质接触初期会发生分级选择性溶解,微电偶演化规律可结合多位学者表征与模拟结果统一阐释:$MgZn_2$相最活泼,率先作为阳极发生电离溶解,其次是二元与三元共晶组织,而富 Zn 相和富 Al 相则相对钝化。国内学者 Wang 等[42]利用扫描开尔文探针力显微镜(SKPFM)微电位表征、电化学测试并结合密度泛函理论(DFT)第一性原理计算开展定量分析,以 Zn-6Al-3Mg镀层为研究对象,证实镀层表层 ZnO 优先发生溶解,导致镀层表面裸露并原位形成 $MgZn_2$-Zn、Al-$MgZn_2$、Al-Zn 等多对微电偶,从而诱发了初期的局部电化学腐蚀;从功函数、表面能、Cl^-吸附行为定量解释 $MgZn_2$腐蚀倾向性最强,是初期腐蚀萌生核心位点。Shang 等[43]和 Guo 等[44]同步采用 SKPFM 和 SVET 原位动态监测证明,Zn-Al-Mg 镀层因二元、三元共晶组织细化微电偶电位差,阴阳极电流密度差值较 GI 镀层低 3 个数量级,$MgZn_2$相为腐蚀优先萌生位点,整体腐蚀顺序为三元共晶>富 Al 相>纯 Zn 相。Volovitch 等[45, 46]开展多组循环腐蚀试验,并采用原

位原子发射电化学实时监测腐蚀产物演变和金属离子溶出速度，结果证实 GI 镀层、Zn - 16Mg 镀层和 Zn - 3Al - 3Mg镀层在腐蚀初期仅 Zn 和 Mg 优先选择性溶解，Al 依靠表面原生氧化膜维持惰性；溶出的 Mg^{2+} 优先与环境中的 CO_3^{2-} 或 SO_4^{2-} 等阴离子结合，从动力学层面有效抑制初始腐蚀产物碱式氯化锌[$Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$]和碱式硫酸锌[$Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot nH_2O$]向可溶性硫酸盐或粗大氧化锌(ZnO)、碳酸锌($ZnCO_3$)等无保护作用的腐蚀产物转变；Chaouki 等[47]耦合 Thermo - Calc 热力学计算与 LAMMPS 非平衡分子动力学多尺度仿真，进一步完善该阶段协同机理：Mg 是镀层初期腐蚀活性中心，同时也是初期钝化膜主要形成元素；Al 通过界面阻挡层+后期氢氧化物双层机制长效抑制腐蚀，二者构成“Mg 优先溶解、Al 长效屏障”协同腐蚀防护机理。Gu 等[48]针对含 Cl^- 环境下 Zn - Al - Mg 镀层钢筋开展全周期腐蚀追踪，将完整腐蚀进程划分为氧化膜溶解、初始腐蚀产物形成与生长、致密防护膜形成以及防护膜失效 4 阶段；在此过程中，Cl^- 在前期主攻表层氧化膜破坏，后期垂直向内渗透诱发局部点蚀，全程主导腐蚀发展进程。

2.2 腐蚀产物动态演变与协同屏蔽机制

随着腐蚀持续进行，阳极区金属离子富集，引发了阴极区域局部 pH 值的急剧升高，这直接促进了共晶组织中富 Al 相及自由 Al 原子的溶解。在此阶段，Mg、Al 协同机制由前期调控溶解转向构筑致密屏蔽膜层，各学者研究成果可整合为“pH 值缓冲、层状双金属氢氧化物(LDH)原位成膜、残留 Al 骨架维稳”三层递进防护逻辑。Prosek 等[49, 50]指出，Mg 是提升含镁镀层耐蚀性能的核心元素：一方面可在界面形核构建 Mg 基氧化膜阻碍腐蚀介质渗透；另一方面依靠 Mg^{2+} 优先阳极溶解缓冲阴极区的 pH 值，避免了高 pH 值环境下粗大 ZnO 析出，削弱阴极氧还原反应速率。Salgueiro 等[51, 52]从电化学动力学角度完善 pH 值缓冲机制：局部 pH 值升高至碱性范围时，Mg^{2+} 优先与阴极产生的 OH^- 结合生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀，快速下调微区 pH 值，阻断 OH^- 与碱式锌盐持续反应生成疏松氧化锌，延缓防护产物劣化失效。

在 Mg 调控 pH 值的基础上溶出 Al^{3+} 与体系 Zn^{2+}、Mg^{2+} 以及环境阴离子耦合，原位生成高度稳定的 LDH 致密膜层[41]，阻碍氧气扩散，阻滞腐蚀介质与钢基体直接接触，LDH 化学通式[21]为 $M(II)_xM(III)_y(A^-)_m(OH^-)_n \cdot zH_2O$，其中 M(II)包括 Zn^{2+}、Mg^{2+}，M(III)为 Al^{3+}，A^- 包括 CO_3^{2-}、Cl^-、SO_4^{2-}；目前常检测到有 $Zn_2AlCl(OH)_6 \cdot xH_2O$(Zn/Al - Cl LDH)、$Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$(Mg/Al - CO_3 LDH)、$Zn_4Al_2(OH)_{12}(CO_3) \cdot xH_2O$(Zn/Al - CO_3 LDH)或 $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot H_2O$(Zn/Al-$CO_3$ LDH)。Schürz 等[21, 37]通过中性盐雾试验发现，Zn - 2Al - 2Mg 镀层表面可形成致密且附着力极强的 Zn/Al - CO_3 LDH 保护层，前期含 Mg 相的优先选择性溶解为该 LDH 保护层形核、全覆盖提供了热力学与动力学条件。Salgueiro 等[51, 52]补充提出，腐蚀后残留的富 Al 骨架能大幅提升产物层的整体致密性，与 Mg 基沉淀协同稳定界面，避免阴极极化造成防护失效。LDH 膜兼具物理阻隔与离子捕获双重作用：致密层阻断氧气、电解液扩散，层间阴离子交换位点可持续吸附环境 Cl^-，彻底终止镀层内部微电偶持续腐蚀。Chen 等[53]通过两年原位土壤埋地试验，对比 GI 镀层与 Zn - 6Al - 3Mg 镀层在酸性高湿红壤与碱性低湿荒漠中的长期演化行为，验证该协同机制的工程价值：腐蚀前期依靠 $MgZn_2$ 相溶解生成锌盐类腐蚀产物筑起初级屏障，腐蚀中后期则由于 Al 溶出转化为 $Al(OH)_4^-$ 并原位生成长 LDH 稳定膜层，长期阻滞腐蚀性离子的侵入，保障地下钢结构长效防腐。

Zn - Al - Mg 镀层多阶段协同防腐演化过程如图 5 所示。阶段Ⅰ为腐蚀初期微电偶选择性溶解过程：在腐蚀介质侵蚀下，镀层表面氧化膜率先发生破坏，电化学活性最高的 $MgZn_2$ 相优先作为阳极发生溶解，释放 Zn^{2+}、Mg^{2+}；阴极区域发生氧气还原反应生成 OH^-，同时表层 Al_2O_3 与碱性介质结合转化为 $Al(OH)_4^-$，Mg^{2+} 可通过生成 $Mg(OH)_2$ 实现局部 pH 缓冲，有效抑制高碱环境下疏松无防护型氧化锌大量生成，为后续致密腐蚀产物的形核生长提供热力学与动力学条件。阶段Ⅱ为致密腐蚀产物与 LDH 防护膜生长阶段，溶出的 Zn^{2+}、Mg^{2+}、$Al(OH)_4^-$ 结合环境中的 Cl^-、CO_3^{2-} 逐步生成 $Zn_5(OH)_8Cl_2$、$Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ 以及 Zn/Al、Mg/Al 型 LDH，连续致密的产物膜覆盖镀层表面，形成物理屏障阻隔腐蚀介质持续向内渗透。阶段Ⅲ揭示了无 Mg 元素 pH 缓冲调控下的失效机制，若局部 pH 值持续过高，初期生成的保护性碱式锌盐会发生碱解转化为疏松的 ZnO，丧失长效屏蔽防护能力，这也印证了 Mg 元素通过 pH 值缓冲稳定腐蚀产物、Al 元素依靠 LDH 构筑长效屏障的协同防腐核心机理。

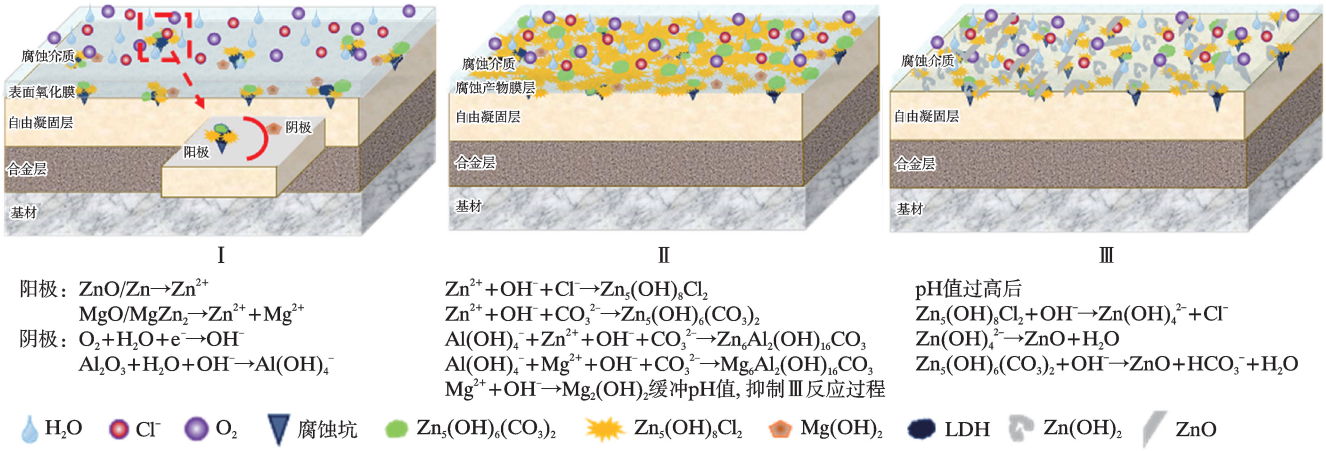


图 5　Zn - Al - Mg 镀层多阶段协同防腐演化示意图

Fig. 5　Schematic illustration of the multi - stage synergistic corrosion protection evolution of the Zn - Al - Mg coating

除了优异的面耐蚀性，Zn - Al - Mg 镀层在钢材切边、划伤及断口等重度裸露区域表现出了独特的切边自修复能力。多位学者的研究成果可统一归纳为“碱化钝化 + 产物封堵”双重防护机制。Lee 等[30]开展多周期循环腐蚀试验，证明 Zn - Al - Mg 镀层的切边耐腐蚀性远远高于 GI 镀层，且优势随腐蚀周期延长持续扩大，该现象与切口持续富集并长期稳定存在的保护性 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 密切相关。Kim 等[54]、Tokuda等[55]聚焦切口微区电化学行为：Mg^{2+} 快速溶出持续提升局部 pH 值至 9.9~11.4 铁钝化区间，在裸露钢材表面原位生产钝化膜，从源头上抑制钢基材阳极溶解、红锈生成；局部碱性微环境与高浓度金属离子的富集，同步加速保护性 LDH 和 $Mg(OH)_2$ 等致密产物膜在切口区域的沉积与覆盖，物理封堵腐蚀渗透通道。Wang 等[56]借助原位 OCP/EIS 电化学监测完整切边自愈过程，将其划分为初期 $ZnCO_3$、$Al(OH)_3$ 等疏松基础产物生成、中期析出片状 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 等致密中间产物、后期原位生成 Zn - Al/Mg - Al LDH 形成内层长效屏障三阶段，LDH 的阴离子捕获能力是抑制切口红锈生成的核心。Zhang 等[57]对 Zn - 1.5Al - 0.5Mg 镀层初期切口表征发现，切边处的二元/三元共晶组织与 Zn 相呈现同时腐蚀状态，全部转化为高度致密的复合防护膜层，阻滞腐蚀介质向切口深处渗透，减缓镀层内部金属离子的无效溶出。综合切边腐蚀规律可总结双重防护体系：第一重依托镀层低电位提供的牺牲阳极阴极保护，第二重依靠流动腐蚀产物原位沉积形成长期物理屏蔽，Mg、Al 元素协同实现镀层整体防腐与切口自修复一体化防护效果。

3　工程应用性能与表面质量

3.1　外观质量与黑斑缺陷

表面黑斑缺陷是 Zn - Al - Mg 镀层工业化生产中严重影响产品外观质量和抗腐蚀性能的共性问题。Li 等[58]系统揭示了黑斑缺陷的形成机理：黑斑主要由镀液中 Al/Si 富集浮渣（如 Mg_2Si 立方体）在基体缺陷处的异质形核与沉积所致。进一步分析表明，黑点下方基体表面存在分层和孔隙结构——这些结构是热轧氧化铁皮压入后未被完全还原形成的，该区域表面能较高，易于捕获浮渣形成局部凸起；在后续精轧过程中，浮渣颗粒被压碎氧化，最终形成黑色氧化物。EDS 分析证实，黑斑区域 Al 和 Si 含量显著增加而 Fe 含量降低，说明该缺陷并非均匀凝固产物，而是浮渣与基体缺陷耦合作用的结果。针对 Zn - 5Al - 2Mg 镀层表面黑点缺陷的研究进一步发现，黑点缺陷位置组织由富 Al 枝晶相 + η - Zn 相 + Zn/(α - Al + η - Zn)/Mg_2Zn_{11} 三元共晶构成，而正常位置组织由富 Al 枝晶相 + η - Zn 相 + Zn/(α - Al + η - Zn)/$MgZn_2$ 三元共晶构成[59]。李润昌等[60]的研究结果表明黑斑缺陷分为油品类有机物污染导致的 C—O 化物类黑斑和镀层冷却过快未形成良好层片状共晶相的物相异常类黑斑。综合已有结果可知，黑斑缺陷的控制应从基板洁净度、镀液成分均匀性和精轧工艺优化 3 个方面协同着手。

3.2　服役环境中的耐蚀性能

Zn - Al - Mg 镀层在不同服役环境中的腐蚀行为存

在显著差异,系统评估其在真实工况下的长周期防护性能对工程选材具有重要意义。Chen 等[53]在红壤和荒漠土两种典型中国土壤环境中开展了长达两年的原位埋地试验,系统对比了 GI 镀层与 ZM 镀层的腐蚀行为。结果表明:GI 镀层在酸性土壤中最易受腐蚀,而 ZM 镀层在不同土壤类型中均表现出显著降低的环境敏感性和优异的环境适应性;ZM 镀层在所有环境中均保持显著低于 GI 镀层的腐蚀速率,其表面发育出致密、附着的腐蚀产物层,基体暴露极少,与 GI 镀层上广泛的红锈和深点蚀形成鲜明对比。这种增强的耐蚀性归因于 ZM 的多相微观结构、富 Mg 相的优先溶解以及 Zn/Al LDH 和 Mg/Al LDH 的原位形成。此外,在模拟土壤环境中的加速腐蚀试验[61]表明,Zn-11Al-3Mg 镀层在华南、西北、欧洲和北美 4 种模拟土壤环境中均形成保护性腐蚀产物,埋藏 12 个月后仍持续为钢基体提供有效保护;其腐蚀速率排序为华南>西北>欧洲≈北美,腐蚀行为受土壤 pH 值、盐度和 Cl^-含量的共同影响。在海洋大气环境方面,研究表明 Zn-Al-Mg 镀层在模拟湿热海洋大气中表现出较好的耐蚀性,腐蚀产物演变与腐蚀过程中 Mg 的参与密切相关。上述发现为地下和海洋基础设施中 ZM 镀层的工程应用提供了重要数据支撑。

3.3 成型性与后处理

成型性能是 Zn-Al-Mg 镀层能否在汽车、家电等冲压成型领域规模化应用的关键。周纪名等[62]对镀层厚度均为 0.7 mm 的 DC56D + ZM 钢板和 DC56D + Z 钢板的成型性展开系统试验。结果表明:锌铝镁镀层表面摩擦系数较纯锌镀层低 25%,锌铝镁镀层钢板成形极限性能优于纯锌镀层钢板;由于锌铝镁镀层具有更细的晶粒尺寸和更高的硬度,其表面摩擦系数更低且更稳定,可显著改善钢板的成形性能。王亚男等[63]系统综述了锌铝镁镀层钢板冲压性能的研究现状,指出其研究已从早期的初步探索逐步深入至成分、微观组织、镀层厚度及钢板力学性能等多因素的协同影响,实验测试与数值模拟已成为主要研究方法。后处理方面,研究表明 ZM 镀层板的硅烷涂装性能优于纯 Zn 镀层板,变形对二者的涂装性能无明显影响[64]。不同表面处理体系的对比研究证实,在中性盐雾环境中三价铬钝化膜具有更好的平面耐蚀性,而无铬钝化膜具有更优异的划痕耐蚀性,两种钝化处理锌铝镁板的腐蚀倾向均小于涂油处理锌铝镁板[65]。此外,热处理对 Zn-Al-Mg 合金镀层中 $MgZn_2$ 向 Mg_2Zn_{11} 的相转变及其对腐蚀性能的影响也受到关注[66]。

4 Zn-Al-Mg 合金镀层在批量热浸镀锌中的挑战

尽管 Zn-Al-Mg 镀层在连续热浸镀锌(如带钢、钢丝)中已取得巨大成功,但在针对重型钢结构(如输电铁塔、高速护栏)的“批量热浸镀锌”工艺中,高 Al、高 Mg 配比仍面临严峻的工程挑战。

一是助镀剂失效与漏镀。批量热浸镀锌普遍采用干法助镀。当锌浴中 Al > 0.01%(质量分数,下同)、Mg > 0.05%时,常规助镀剂($ZnCl_2$-NH_4Cl 水溶液)失效[67],导致钢表面无法被锌液润湿,产生大面积漏镀。针对上述问题,研究者主要从助镀剂体系更新和工艺路径创新两个方向寻求突破。在助镀剂体系革新方面,王志斌等[68]、章平[69]采用自主研发的无铵助镀剂成功制备了共晶相特征明显的 Zn-Al-Mg 镀层,证实了无铵助镀剂在批量工艺中的可行性。尽管近年新型助镀工艺已将工业生产可兼容的 Al 含量上限拓宽至 0.2% ~ 1.0%(质量分数)[70, 71],但依然无法适应更高 Al/Mg 配比体系的润湿需求。此外,新型助镀剂的使用还伴随着除铁困难、锌灰锌烟增多以及镀层表面析出粗大锌花等一系列衍生环境与质量问题。在工艺路径创新方面,采用两步浸镀法即通过先浸常规锌浴或低 Al 合金浴形成润湿性良好的底层,再浸入高 Al/Mg 合金浴获取 Zn-Al-Mg 镀层,可规避高 Al/Mg 下的直接润湿难题;其局限在于工艺流程复杂化导致生产效率降低[72, 73]。此外,还原法热浸镀锌通过还原气氛预处理替代助镀剂[74],可从根源上避免助镀剂失效问题,但设备改造成本较高,目前仍处于实验室研究阶段。

二是锌渣增多且厚度受限。在高 Al 含量下,锌熔体中将会产生大量的 Fe-Zn-Al 浮渣[75]黏附于待镀钢件表面,恶化外观质量。同时,当 Al 含量超过 0.15%(质量分数)时,界面会迅速形成 Fe_2Al_5 抑制层[6],该抑制层阻断了 Fe 与 Zn 原子的互扩散通道,导致镀层厚度急剧减薄,根本无法满足重型钢结构件对数十微米以上厚涂层的长效防腐寿命要求。天津友发集团和华南理工大学联合开展 Al、Mg 微合金化研究,获得厚度可控且耐蚀性提高的批量热浸镀 Zn-Al-Mg 镀层,但仍处于中试阶段。

三是氧化加重且流动型降低。Mg 极高的氧亲和

力使得开放式的锌合金浴液面发生剧烈氧化,迅速生成多孔疏松的 MgO 及高温尖晶石相氧化物[76],直接导致锌耗成本飙升。研究者通过惰性气氛保护在锌浴表面持续通入氮气或氩气形成保护气氛,可有效抑制 Mg 的氧化挥发,但开放式的工业锌锅使气氛维持成本极高,目前仅在实验室规模验证可行;也有学者通过在熔体表面覆盖覆盖剂,隔绝空气与镁液直接接触,成本和操作相对简单,但覆盖剂可能夹带进入锌浴,影响镀层界面质量。另外,锌浴中 Mg 含量较高,会降低锌熔体的流动性[77],镀层发黑发灰进而影响镀层外观,同时镀层力学性能降低。这在一定程度上限制了高 Mg 含量镀层的工程化推广。

5 总结与展望

热浸 Zn-Al-Mg 合金镀层通过形成以富 Zn 相、富 Al 相和 $MgZn_2$ 为核心的多元共晶组织,实现了防腐性能的倍数提升。其卓越的长效耐蚀性与切边自修复能力,本质上得益于 Mg、Al 元素的电化学协同作用:早期 $MgZn_2$ 的优先溶解发挥了关键的 pH 值缓冲效应,延缓了保护性锌盐的恶性转化;中后期 Al 元素的参与则原位构筑了致密的 LDH 物理屏障。同时,在切边区域,二者的协同实现了微环境的碱化钝化与产物物理封堵的双重防护。

Zn-Al-Mg 镀层在工程应用方面,其黑斑缺陷源于镀液中 Al/Si 富集浮渣在基体缺陷处的异质形核,控制需从基板洁净度、镀液均匀性和精轧工艺 3 方面协同入手。服役环境中,ZM 镀层在土壤和海洋大气下的耐蚀性均优于 GI 镀层,腐蚀行为受土壤 pH 值、盐度和 Cl^- 含量共同影响。成型性方面,ZM 镀层摩擦系数较纯锌镀层降低约 25%,成形极限更优;后处理方面,硅烷涂装与钝化处理研究已取得系统性进展。

尽管该镀层在连续热浸镀锌领域已取得巨大成功,但将其推广至针对重型钢结构(如输电铁塔、高速护栏等)的批量热浸镀锌工艺时,仍面临严峻的工程瓶颈。主要表现为:助镀剂失效引发漏镀;镀层较薄无法满足防腐需求;氧化加重且锌渣增多。

针对上述工程挑战与基础建设的大规模防腐需求,未来 Zn-Al-Mg 合金镀层的研究可重点聚焦于以下几个方向:

(1)微合金化批量热浸镀锌工艺的开发与突破:重点探明微量 Al 与微量 Mg 在批量干法热浸镀锌体系中的界面反应与相界演化规律。开发能够适配含 Mg/Al 高温锌浴的新型高效助镀剂体系,在解决漏镀、锌灰缺陷并保障镀层厚度的前提下,充分激发合金元素的耐蚀协同效应;

(2)多相原位电化学与腐蚀动力学建模:现阶段对于 Mg、Al 协同机理的研究多基于产物表征。未来应进一步借助微区原位电化学测试手段,建立更为精准的多相微电偶腐蚀反应控制动力学模型,明确其在复杂服役工况(如酸性高湿红壤、高氯海洋大气等)下的长效演化机制;

(3)固态界面冶金结合与力学本构行为评估:深入探究 Zn-Al-Mg 镀层与复杂钢基体界面的扩散生长动力学,系统评估金属间化合物层及硬脆夹杂物对镀层宏观形变、开裂行为以及附着力的影响机制,全面提升构件在复杂机械载荷下的服役可靠性。

[参 考 文 献]

[1] 卢锦堂, 许乔瑜, 孔 纲. 热浸镀技术与应用[M]. 第 2 版. 北京: 机械工业出版社, 2017.
LU J T, XU Q Y, KONG G. Hot-dip Plating Technology and Application[M]. 2nd ed. Beijing: China Machine Press, 2017.

[2] HOU B, LI X, MA X, et al. The cost of corrosion in China[J]. NPJ Materials Degradation, 2017, 1(1): 4.

[3] 侯保荣, 路东柱. 我国腐蚀成本及其防控策略[J]. 中国科学院院刊, 2018, 33(6): 601-609.
HOU B R, LU D Z. Corrosion Cost and Prevention Strategy in China[J]. Bulletin of the Chinese Academy of Sciences, 2018, 33(6): 601-609.

[4] KIRCHGEORG T, WEINBERG I, HÖRNIG M, et al. Emissions from corrosion protection systems of offshore wind farms: Evaluation of the potential impact on the marine environment[J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 136: 257-268.

[5] 李九岭. 带钢连续热镀锌[M]. 第 4 版. 北京: 冶金工业出版社, 2019.
LI J L. Continuous Hot-Dip Galvanizing of Strip Steel[M]. 4th ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019.

[6] MARDER A R. The metallurgy of zinc-coated steel[J]. Progress in Materials Science, 2000, 45(3): 191-271.

[7] MATAIGNE J M. Key mechanisms in galvanization of steel sheets[J]. Revue de Métallurgie, 2009, 106(1): 27-33.

[8] SYAHBUDDIN, MUNROE P R, LAKSMI C S, et al. Effects of 0.1 and 0.2 wt.% aluminium addition to zinc on the interdiffusion between zinc and iron at 400 ℃[J]. Materials Science and Engineering A-Structural Materials

Properties Microstructure and Processing, 1998, 251(1/2): 87-93.

[9] JORDAN C E, MARDER A R. Fe-Zn phase formation in interstitial-free steels hot-dip galvanized at 450 ℃. Part II 0.20 wt.% Al-Zn baths[J]. Journal of Materials Science, 1997, 32(21): 5 603-5 610.

[10] LI Y, KONG G, CHE C, et al. Growth process and mechanism of hot-dip galvanised Zn-5Al coating on steel[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2023, 101(5): 238-244.

[11] WANG K K, HSU C W, CHANG L, et al. Characterization of the FeAl intermetallic layer formed at Fe Zn interface of a hot-dip galvanized coating containing 5 wt.% Al [J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 396: 125969.

[12] XIE Y, DU A, ZHAO X, 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] CHANG J, LIN C, WANG W, et al. High temperature deformation behaviors of hot dip 55 wt% Al-Zn coated steel[J]. Applied Surface Science, 2020, 511: 145550.

[14] MATHEW R, STODDART P R, NOLAN D, et al. Microstructural refinement of aluminium-zinc-silicon coated steels[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 306: 490-496.

[15] NIEDERBERGER C, MICHLER J, JACOT A. Origin of intragranular crystallographic misorientations in hot-dip Al-Zn-Si coatings[J]. Acta Materialia, 2008, 56(15): 4 002-4 011.

[16] 张子月. Mg/Al 比对低铝系锌铝镁镀层微观组织与耐蚀性和抗裂性的影响及机理分析[D]. 北京: 北京科技大学, 2025.
ZHANG Z Y. Study on the Influence and Mechanism of Mg/Al Ratio on Microstructure, Corrosion Resistance and Crack Resistance of Low-Aluminum Zinc-Aluminum-Magnesium Coating[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2025.

[17] 李积鹏. 基于合金定向凝固及 Ti 元素添加对热浸镀 Zn-11Al-3Mg-0.2Si合金微观组织与性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2025.
LI J P. Research on Microstructure and Properties of Hot-dip Coated Zn-11Al-3Mg-0.2Si Alloy Based on the Law of Directional Solidification and Ti Addition[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2025.

[18] WANG Y, KONG G, CHE C. Corrosion Behavior of Zn-Al, Zn-Mg, and Zn-Mg-Al Coatings in Simulated Concrete Pore Solution[J]. Corrosion, 2018, 75(2): 203-209.

[19] HU D, SONG S, ZHANG Z, et al. Experimental study on corrosion resistance of Zn-Al-Mg alloy coating of high-strength steel wires for bridge cables[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2023, 70(6): 459-468.

[20] CAI C, SONG R, WEN E, et al. Characterization and control of a new kind of black spot defects on surface of hot-dip galvanized low-aluminum Zn-1.5Al-1.1Mg coatings[J]. Materials Letters, 2022, 321: 132439.

[21] Schürz S, FLEISCHANDERL M, LUCKENEDER G H, et al. Corrosion behaviour of Zn-Al-Mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment[J]. Corrosion Science, 2009, 51(10): 2 355-2 363.

[22] 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 X, ZHANGM C, DUAN S C, et al. Research Status of High Corrosion-Resistant Zn-Al-Mg Coatings[J]. Chinese Journal of Engineering, 2019, 41(7): 847-856.

[23] 刘继拓. 热浸 Zn-Al-Mg 和 Zn-Al-Mg-Si 合金镀层制备及组织性能研究[D]. 汉中: 陕西理工学院, 2015.
LIU J T. Study on Fabrication, Microstructure and Properties of Zn-Al-Mg and Zn-Al-Mg-Si Hot-Dip Galvanized Alloy Coatings[D]. Hanzhong: Shaanxi University of Technology, 2015.

[24] BAKHSHESHI-RAD H R, HAMZAH E, LOW H T, et al. Fabrication of biodegradable Zn-Al-Mg alloy: Mechanical properties, corrosion behavior, cytotoxicity and antibacterial activities[J]. Materials Science and Engineering: C, 2017, 73: 215-219.

[25] BAKHSHESHI-RAD H R, HAMZAH E, LOW H T, et al. Thermal Characteristics, Mechanical Properties, In Vitro Degradation and Cytotoxicity of Novel Biodegradable Zn-Al-Mg and Zn-Al-Mg-*x*Bi Alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2017, 30(3): 201-211.

[26] 李保平. 新型含 Mg 镀锌层微观组织及耐蚀性机理研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
LI B P. Investigation of Microstructure and Anticorrosion Mechanism of New Types of Zn Based Coatings Containing Mg[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2012.

[27] DONG A, LI B, LU Y, et al. Effect of Mg on the Microstructure and Corrosion Resistance of the Continuously Hot-Dip Galvanizing Zn-Mg Coating[J]. Materials, 2017, 10(8): 980.

[28] 李 锋, 吕家舜, 杨洪刚, 等. 锌铝镁镀层钢板的研究进展[J]. 轧钢, 2013, 30(2): 45-51.
LI F, LÜ J H, YANG H G, et al. Researchon ZnAlMg

Coated Steel Sheet[J]. Steel Rolling, 2013, 30(2): 45-51.

[29] AHMADI M, SALGIN B, KOOI B J, et al. Genesis and mechanism of microstructural scale deformation and cracking in ZnAlMg coatings[J]. Materials & Design, 2020, 186: 108364.

[30] LEE J, PARK B R, OH S, et al. Mechanistic study on the cut-edge corrosion behaviors of Zn-Al-Mg alloy coated steel sheets in chloride containing environments[J]. Corrosion Science, 2019, 160: 108170.

[31] COMMENDA C, PÜHRINGER J. Microstructural characterization and quantification of Zn-Al-Mg surface coatings [J]. Materials Characterization, 2010, 61 (10): 943-951.

[32] YAO C, LV H, ZHU T, et al. Effect of Mg content on microstructure and corrosion behavior of hot dipped Zn-Al-Mg coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 670: 239-248.

[33] 周树政. Zn-*x*Al-*y*Mg 合金组织及其腐蚀性研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
ZHOU S Z. Study on Microstructure and CorrosionProperties of Zn-*x*Al-*y*Mg Alloys[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019.

[34] HASHIMOTO S N M. Zn-Al-Mg Coated Steel Sheet and Method of Producing Zn-Al-Mg Coated Steel Sheet// US10472710B2[P]. 2015-04-08.

[35] 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: 124-131.

[36] SULLIVAN J, MEHRABAN S, ELVINS J. In situ monitoring of the microstructural corrosion mechanisms of zinc-magnesium-aluminium alloys using time lapse microscopy [J]. Corrosion Science, 2011, 53(6): 2 208-2 215.

[37] Schürz S, LUCKENEDER G H, FLEISCHANDERL M, et al. Chemistry of corrosion products on Zn-Al-Mg alloy coated steel [J]. Corrosion Science, 2010, 52 (10): 3 271-3 279.

[38] 吕家舜, 李 锋, 杨洪刚, 等. 热浸镀锌铝镁钢板镀层组织及腐蚀性能研究[J]. 材料工程, 2012,40 (10): 89-93.
LV J S, LI F, YANG H G,et al. Research on Coating Microstructure and Corrosion Behavior of Galvanized Zn-Al-Mg Coated Steel Sheets[J]. Journal of Materials Engineering, 2012, 40(10): 89-93.

[39] YADAV V K, OH M. A comprehensive review on microstructural evolution and corrosion behaviour of hot-dip Zn-Al-Mg coatings on Fe-based alloys[J]. Surfaces and Interfaces, 2026, 94: 109577.

[40] MALLA A D, WILLIAMS G, BRITTON D A, et al. Influence of Mg and Al alloying additions on the corrosion mechanisms of hot-dipped Zn-Mg-Al coatings: role of microstructure and phase distribution[J]. Npj Materials Degradation, 2025, 9(1): 96.

[41] HE X, ZHOU X, SHANG T, et al. Influence mechanism of different elements and alloy phases on the corrosion resistance of Zn-Al-Mg coated steel in the atmospheric environment: A review[J]. Corrosion Communications, 2024, 13: 49-59.

[42] WANG S, ZHOU W, CHEN S, et al. Study on corrosion behavior Ⅱ of hot-dipped Zn-6Al-3Mg alloy coating: Surface oxide layer and ternary eutectic corrosion [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 1008: 176534.

[43] SHANG T, TENG H, JIANG G, et al. Study on Influence of Microstructure and Localized Electrochemical Properties of Zn-6.8%Al-2.3%Mg Coating on Corrosion Resistance [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2025, 34(21): 25 697-25 713.

[44] GUO T, WANG Y, YU L, et al. Roles of Al and Mg on the Microstructure and Corrosion Resistance of Zn-Al-Mg Hot-Dipped Coated Steel[J]. Materials, 2024, 17(7): 1512.

[45] VOLOVITCH P, ALLELY C, OGLE K. Understanding corrosion via corrosion product characterization: I. Case study of the role of Mg alloying in Zn-Mg coating on steel [J]. Corrosion Science, 2009, 51(6): 1 251-1 262.

[46] 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): 2 437-2 445.

[47] CHAOUKI A, BEN Ali M, CIFUENTES S C, et al. Predicting and Validating the Performance of Zn-Al-Mg Coatings through an Integrated Thermodynamic, Molecular Dynamics, and Electrochemical Approach[J]. ACS Omega, 2026, 11(8): 13 302-13 319.

[48] GU Z, ZHANG Y, ZHANG P, et al. Corrosion behavior of high-strength steel wire with hot-dipped Zn-Al-Mg coating in chlorine-containing environment[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2026, 1 001: 119710.

[49] PROSEK T, NAZAROV A, BEXELL U, et al. Corrosion mechanism of model zinc-magnesium alloys in atmospheric conditions [J]. Corrosion Science, 2008, 50 (8): 2 216-2 231.

[50] PROSEK T, LARCHÉ N, VLOT M, et al. Corrosion performance of Zn - Al - Mg coatings in open and confined zones in conditions simulating automotive applications[J]. Materials and Corrosion, 2010, 61(5): 412-420.

[51] SALGUEIRO A M, 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: 472-481.

[52] SALGUEIRO A M, ALLÉLY C, OGLE K, et al. Corrosion mechanisms of Zn(Mg, Al) coated steel: 2. The effect of Mg and Al alloying on the formation and properties of corrosion products in different electrolytes[J]. Corrosion Science, 2015, 90: 482-490.

[53] CHEN T, SHANG T, ZHOU X, et al. Long-term corrosion behavior and mechanism of hot-dip Zn-Al-Mg coating in typical Chinese soil environments[J]. Materials Chemistry and Physics, 2026, 353: 132136.

[54] KIM S, JIN S, YANG J, et al. Self-Healing Phenomenon at the Cut Edge of Zn-Al-Mg Alloy Coated Steel in Chloride Environments[J]. Coatings, 2024, 14(4): 485.

[55] TOKUDA S, NISHIDA Y, NISHIMOTO M, et al. Effect of precipitated Mg-containing corrosion products on the anodic behavior of steel in aqueous corrosion for Zn-Al-Mg coated steel [J]. Corrosion Science, 2024, 239: 112372.

[56] WANG S, XIE N, MA X, et al. Study on the self-healing behavior and corrosion mechanism of hot-dipping Zn-6Al-3Mg alloy coatings in corrosive environments[J]. Surfaces and Interfaces, 2025, 74: 107714.

[57] ZHANG S, HE X, SHANG T, et al. The initial corrosion mechanism of hot-dipping Zn-Al-Mg alloy coating in chloride-containing solution[J]. Journal of Materials Science, 2024, 59(44): 20 780-20 795.

[58] LI Y, FENG D, FU Y, et al. Study on the formation mechanism of black spot defects on hot-dip Zn-Al-Mg coated steel[J]. Journal of Physics. Conference Series, 2025, 3112(1): 12089.

[59] 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.
LI C, WANG T, LI W G, et al. Generation Mechanism of Black Spot Defects on Hot-Dip Zn-5Al-2Mg Coatings[J]. Surface Technology, 2025, 54(22): 90-98.

[60] 李润昌, 周纪名, 刘 璇, 等. 热镀锌铝镁带钢表面黑点缺陷的形成与控制[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(5): 101-106.
LI R C, ZHOU J M, LIU X, et al. Formation and Control of Black Spot Defects on Hot-Dip Zn-Al-Mg Strip Steel [J]. Plating and Finishing, 2025, 47(5): 101-106.

[61] 杨德松, 姚 莹, 王 瑾, 等. 热浸镀 Zn-11Al-3Mg 镀层在模拟土壤环境中的腐蚀行为研究[J]. 材料保护, 2025, 58(9): 91-102.
YANG D S, YAO Y, WANG J, et al.Study on Corrosion Behavior of Hot-Dip Zn-11Al-3Mg Coatings in Simulated Soil Environments [J]. Materials Protection, 2025, 58(9): 91-102.

[62] 周纪名, 李润昌, 韩龙帅, 等. 锌铝镁镀层钢板抗冲压开裂性能分析[J]. 汽车工艺与材料, 2024(12): 56-61.
ZHOU J M, LI R C, HAN L S, et al. Analysis of Anti Stamping Cracking Performance of Zn-Al-Mg Coated Steel Plate[J]. Automobile Technology & Material, 2024(12): 56-61.

[63] 王亚男, 刘 妍, 谷 鑫, 等. 锌铝镁镀层钢板冲压性能研究现状[J]. 包钢科技, 2025, 51(5): 55-59.
WANG Y N, LIU Y, GU X, et al. Research Status on Stamping Performance of Zn-Al-Mg Coated Steel Sheet [J]. Science and Technology of Baotou Steel, 2025, 51(5): 55-59.

[64] 张 静, 孟凡月, 王浩宇, 等. 热浸镀锌铝镁镀层钢板硅烷涂装性能评价[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(10): 42-47.
ZHANG J, MENG F Y, WANG H Y, et al. Evaluation of Silanization and E-coating Performance of Hot-Dip Zn-Al-Mg Alloy Coated Steel Sheet[J]. Electroplating & Finishing, 2023, 42(10): 42-47.

[65] 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.
SHAO R, LI M, LIU Y Z, et al. Composition Analysis and Corrosion Resistance of Different Surface Treatment Systems for Zn-Al-Mg Coatings[J]. Surface Technology, 2023, 52(9): 253-264.

[66] KIM S, CHOI J, KIM S, et al. Effect of heat treatment on the intermetallic phase transformation and corrosion performance of Zn-Al-Mg alloy coated steel sheets in chloride-containing environments [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1 036: 181837.

[67] 姚雄婷. 热浸镀锌助镀剂的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2022.
YAO X T. Study on the Flux for Hot-Dip Galvanizing[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2022.

[68] 王志斌, 刘 柯, 王胜民, 等. 锌浴中 Al、Mg 元素含量对镀层组织与耐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2025, 54(20): 146-154.
WANG Z B, LIU K, WANG S M, et al. Effect of Al and Mg Contenton Microstructure and Corrosion Resistance of the Coating by Hot-dipping Galvanizing[J]. Surface Technology, 2025, 54(20): 146-154.

[69] 章 平. 无铵助镀条件下锌铝镁镀层的组织与性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2024.
ZHANG P. Microstructure and Properties of Zn-Al-Mg Coatings under Ammonium-Free Fluxing Conditions[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2024.

[70] 孔 纲, 梁国威, 袁 冲, 等. 批量热浸锌铝镁合金镀层及其制备方法和应用//ZL202110758439.0[P]. 2022-11-15.
KONG G, LIANG G W, YUAN C, et al. Batch Hot-Dip Zn-Al-Mg Alloy Coating, Preparation Method and Application Thereof//ZL202110758439.0[P].2022-11-15.

[71] 刘 洋, 唐岭武, 林文军, 等. 一种批量热镀锌锌铝镁助镀剂及镀锌工艺//CN202510417041.9[P]. 2025-07-04.
LIU Y, TANG L W, LIN W J. A Batch Hot-Dip Galvanizing Flux for Zn-Al-Mg and Corresponding Galvanizing Process// CN202510417041.9[P]. 2025-07-04.

[72] 吴长军, 姚利丽, 周志嵩, 等. 钢件双镀 ZAM 合金镀层的组织及耐蚀性[J]. 材料导报, 2021, 35(增刊 1): 434-437.
WU C J, YAO L L, ZHOU Z S. Microstructure and Corrosion Resistance ofTwo-step Hot-dipped ZAM Alloy Coatings on Structural Steel[J]. Materials Reports, 2021, 35(S1): 434-437.

[73] WENG T, KONG G, CHE C, et al. Corrosion Behaviour of a Zn/Zn-Al Double Coating in 5% NaCl Solution[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2018, 13(12):11 882-11 894.

[74] 刘冬旭. 还原法热浸镀 Zn-Al-Mg 合金工艺及机理[D]. 天津: 河北工业大学, 2019.
LIU D X. Process and Mechanism of Hot-Dipping Zn-Al-Mg Alloy by Reduction Method[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2019.

[75] ZHAO J, WU G, ZHANG J. Thermodynamics-CFD-DPM modeling of dross formation and diffusion in a Zn-0.3Al galvanizing bath[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 23: 3 651-3 664.

[76] XIA Z, KONG G, LAI D, et al. Effect of Al on the fluidity of Zn-3Mg alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 936: 167677.

[77] XIA Z, KONG G, ZHANG S, et al. Effect of Mg on the fluidity of zinc alloys[J]. Materials Letters, 2022, 320: 132264.

[编校:魏兆军]