

55Al-Zn 合金镀层耐蚀机理的研究

山东工业大学 虞万钟 张长桥

通过对热浸镀铝锌合金层在不同介质中的腐蚀产物的表面电阻测量、交流阻抗法测 R_p 及 C_d 、X-射线衍射等试验,从宏观到微观得出相互一致的结论,即 55Al-Zn 层在各种介质的腐蚀产物为一层致密的、不易导电的异相薄膜,它主要由含结晶水的硫酸铝锌的非晶体物质组成。它的生成有助于提高 55Al-Zn 层的耐蚀性。

Corrosion Mechanism of 55 Al-Zn Hot Dip Coating

Yu Wanzhong Zhang Changqiao
(Shandong Polytechnical University)

Based on the determination of surface resistance, alternative impedance, X-ray diffraction analysis and etc., we have proved that the corrosion product is a protective film composed of aluminum compound with densitive structure and low electrical conductivity, which may act as barrier to further attack.

Key Words Hot dip coating, Protective film, Alternative Impedence.

13 年的大气曝露试验结果令人信服地证实了 55%Al-1.6%Si-Zn (简称 55Al-Zn) 合金镀层不论在海洋、农村还是工业大气中,皆表现出比纯锌层优良得多的耐蚀性 (接近纯铝层),并对钢材切口处裸露出的基体有保护性 (纯铝层则没有)。可以认为,它集锌层与铝层的优点于一身,其具体差别对比见图 1、2 和 3。自其问世以来,发展异常迅速,国内有关人士也予以高度重视,近年来也有了规模产品。

有的作者认为,55Al-Zn 金相组织为双相合金,据其状态图及金相照片可知快速冷却所得树枝状富铝相 (含铝约为 80%),随后析出的富锌相填充其间 (含锌约为 82%)。腐蚀初期,富锌相中锌优先溶解,随着脱锌过程的深化,表面铝含量富集,导致最终腐蚀速度趋于纯铝层,由此能较好地说明上列 3 图中曲线趋向。含铝大

于 55%是否有益?为何它能在各种气氛中尤其工业污染气氛中皆表现有良好耐蚀性?表层腐蚀产物是否有助于其耐蚀性?本文拟就上述问题予以探索。

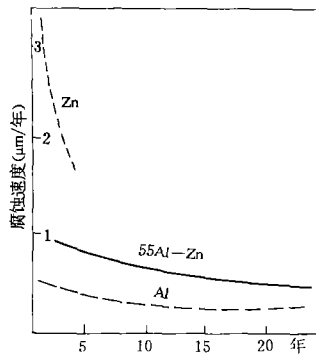


图1 海洋气氛中腐蚀速度

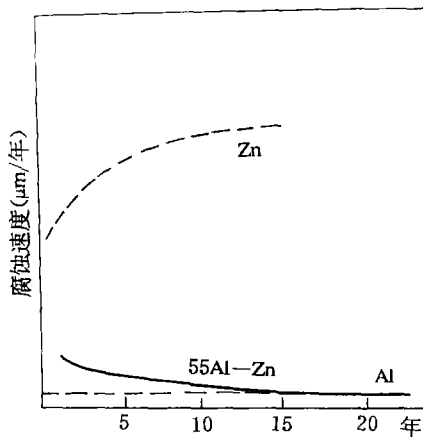


图2 工业气氛中腐蚀速度

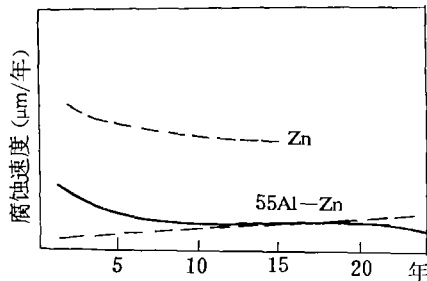


图3 农村气氛中腐蚀速度

一、不同含量合金的阳极行为

取不同成分的合金铸成试棒，封固后做成电极，可供电化学测试用阳极在不同介质中以每秒 2.5mV 扫描速度作恒电位阳极极化曲线。其具体条件为：

合金成分 (1) 100%Al (2) 75%Al-Zn
(3) 50%Al-Zn (4) 25%Al-Zn
(5) 100%Zn

溶液成分 200mg/l Na_2CO_3
2g/l Na_2SO_4
pH=8.5

真空除气后通入氮气进行阳极极化测量，其结果示于图 4。

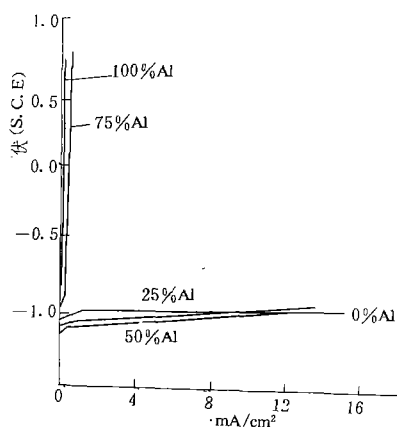


图 4 铝锌合金阳极极化曲线

图 4 中诸曲线明显表明，50%Al-Zn 的阳极行为与锌相近，而 75%Al-Zn 则雷同于纯铝。也就是说，含铝大于 70% 以上合金表现有纯铝的阳极行为，易遭点蚀并对钢铁基体不能提供阴极电化学保护作用，丧失 55Al-Zn 优异的综合性能。

二、交流阻抗法测定 R_p 与 C_d

仪器：美国 PARC 公司 Model 378；所用软件为 M378 配套的交流阻抗测试软件。

选用频率范围：0.03Hz~100kHz。10Hz 以上采用锁相放大技术，10Hz 以下采用时间域测量技术。

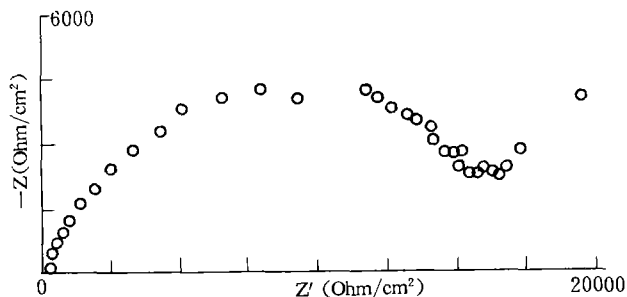
电解池按有关文献方法制做，试验用样品制做程序为取 $4.5 \times 1.6 \times 0.5\text{cm}$ 钢带经脱脂、酸洗、助镀剂、热浸镀、冷却而得。不同成分的合金镀层在不同介质中测得的 Nyquist 图大多如图 5 所示。

由半圆与横坐标交点代表 R_p 值，纵坐标极大值可算得微分电容 C_d 值。阻抗图形与 R_p 、 C_d 值直接由配套软件打印并绘制。现将不同介质中腐蚀前后的 R_p 及 C_d 值列于表 1~3。

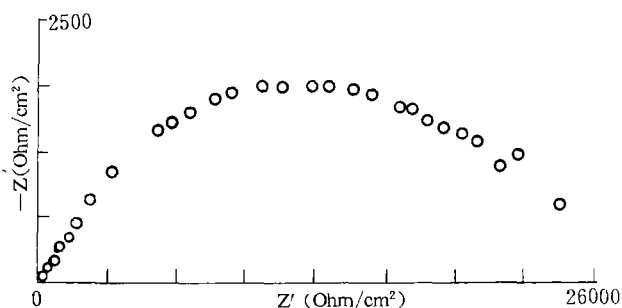
由上列数据可得下述规律：

(1) 试样在腐蚀前的 R_p 值在各种介质中皆随合金中含铝量增加而增大；55Al-Zn 是锌层的 3~15 倍，说明 55Al-Zn 层在各种介质中的耐腐蚀性能皆明显地优于锌层。

(2) 相同成分的合金腐蚀前后数值对比时，可以看出纯锌与 5%Al-Zn 层 R_p 及 C_d 变化不明显，唯 55Al-Zn 层的 R_p 腐蚀后明显加大，而 C_d 值则明显减小，前者说明腐蚀后耐蚀性增大，后者说明腐蚀产物为一层致密的异相膜。由此也可看到，55Al-Zn 层的腐蚀产物有助于提高其耐蚀性能。



(a) 55Al-Zn 在 Na_2SO_4 溶液中腐蚀前



(b) 55Al-Zn 在 Na_2SO_4 溶液腐蚀后(120h)

图 5 不同成分合金镀层在不同介质中测得的 Nyquist 图

表 1 3%NaCl 溶液中的 R_p 与 C_d 值

数值 项目 样品	未 腐 蚀			腐 蚀 后 (45℃, pH=6.7±0.3, 120h)		
	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_d ($\mu\text{F} / \text{cm}^2$)	f_M (Hz)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_d ($\mu\text{F} / \text{cm}^2$)	f_M (Hz)
Zn	1680	3.76	25.1	1420	4.07	27.5
5%Al-Zn	4420	1.43	25.1	4950	2.61	12.3
55%Al-Zn	4680	1.07	32.5	6560	0.384	63.1

表 2 3%Na₂SO₄ 溶液中的 R_p 与 C_d 值

数值 项目 样品	未 腐 蚀			腐 蚀 后 (45℃, pH=6.7±0.3, 120h)		
	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_d ($\mu\text{F} / \text{cm}^2$)	f_M (Hz)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_d ($\mu\text{F} / \text{cm}^2$)	f_M (Hz)
Zn	1120	2.24	63.1	1550	3.81	25.1
5%Al-Zn	13100	2.53	4.51	17500	1.26	7.22
55%Al-Zn	17100	0.234	39.8	23400	0.068	100

表 3 3%NaCl+1%Na₂SO₄ 溶液中的 R_p 与 C_d 值

数值 项目 样品	未 腐 蚀			腐 蚀 后 (45℃, pH=6.7±0.3, 120h)		
	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_d ($\mu\text{F} / \text{cm}^2$)	f_M (Hz)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_d ($\mu\text{F} / \text{cm}^2$)	f_M (Hz)
Zn	2810	1.42	39.8	2400	1.37	48.3
5%Al-Zn	5020	0.78	39.8	3850	0.91	45.4
55%Al-Zn	6300	0.156	158	7250	0.087	251

三、膜电阻的测量

测量金属表面电阻是研究腐蚀行为的手段之一,有文献详细报导了实验装置及常见材料的数值。由于该法需用大量汞,装置也较复杂。本文作了改进,力求减少汞的污染。现将改进后装置简述如下:

利用极谱分析中的悬汞电极或汞膜电极,按常规方法清理后、蘸取清洁汞,电极头部即沾附汞滴或汞膜,以此悬挂汞滴为电极即可保证与被测金属表面有良好的电接触。按图6线路测量。

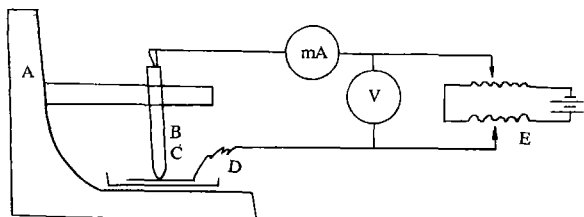


图6 汞膜电极测量表面膜电阻装置图

- A 升降架
- B 汞膜电极
- C 样品
- D 培养皿(防止汞滴流失)
- V 数字电压表
- E 恒电流源

根据测得的电流、电压值即可算得膜电阻值。现将测得结果讨论如下:

(1) 锌镀层在 $\text{pH}=6\sim7$ 的 3%NaCl 溶液中浸泡 2~3 日,取出洗涤、干燥,表面附有白色沉积物,测定表层电阻近无限大。滴加 3%NaCl 溶液后,电阻很快降至零。说明白色腐蚀沉积物不导电但不致密,多孔隙,一旦加入电解质后,导电离子即侵入间隙而使电阻急剧下降。

(2) 55Al-Zn 镀层在同样条件下 (3%NaCl, $\text{pH}=6\sim7$) 浸泡 2~3 日,经洗涤、干燥后,表面同样也覆盖有沉积物,测量表面电阻值也接近无限大。滴加 NaCl 溶液后,电阻下降至 $1\sim5\text{k}\Omega$ 。

(3) 55Al-Zn 在 $\text{pH}=4$ 的 3%NaCl 溶液中浸泡 2~3 日后,表面无白色沉积物,但有一层黑色膜。测量其电阻值在 $10\sim100\Omega$ 之间,滴加盐溶液也无明显变化。

由此说明 55Al-Zn 层腐蚀产物致密,即使在 $\text{pH}=4$ 酸性介质中也存有保护膜。这可能是它在工业气氛中具有良好耐蚀性的原因之一。

四、X 射线衍射试验

试验条件:

X-衍射仪: D/max-yB 型 日本
辐射: Cu
管压: 40kV
管流: 150mA

试样: 不同成分合金镀层样品在一定介质中浸泡后,取出冲洗、吹风机烘干,干燥器保存。仔细将表面腐蚀产物剥离后用胶水涂在玻璃片上。如白色产物太少,可直接

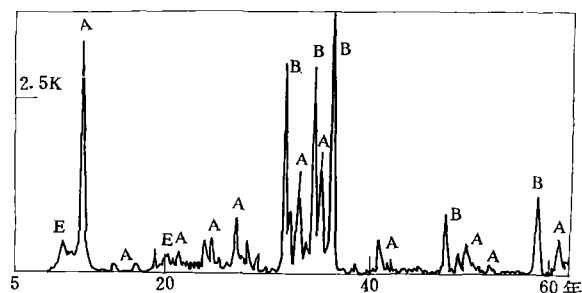
连同基体金属测定。不论哪种方法,最终皆扣除基底材料背景。

结果: 为了便于说明问题,将以不同成分合金镀层 (Zn、5Al-Zn、15Al-Zn、25Al-Zn、35Al-Zn、45Al-Zn 及 55Al-Zn) 在 Na_2SO_4 溶液中浸泡后所得腐蚀产物的 X 衍射图列于图 7a~e。

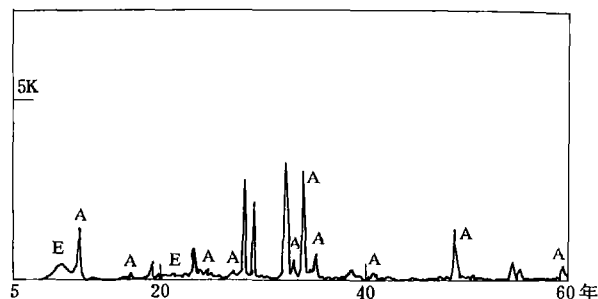
对照标准图谱,腐蚀产物的分子式列于表 4~6。

X 衍射结果表明:

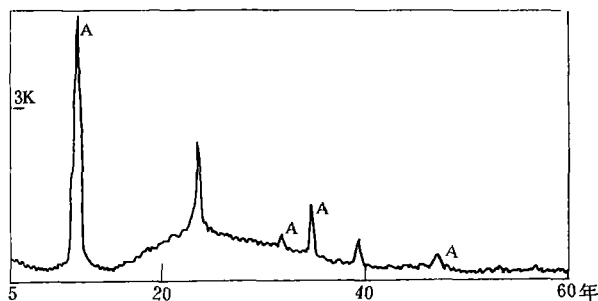
(1) 比较图 7, 在 20°C 附近, 衍射基线显著升



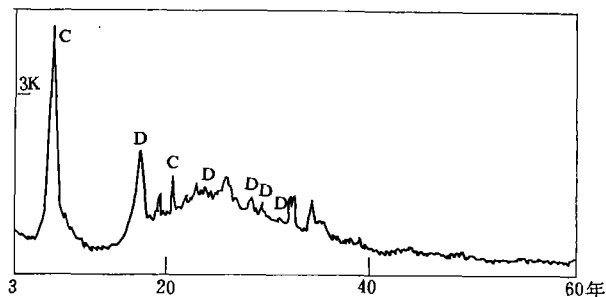
(a) 5Al-Zn 在 Na_2SO_4 溶液中腐蚀产物 XRD 分析



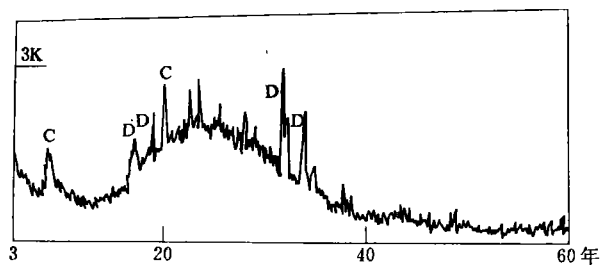
(b) 25Al-Zn 在 Na_2SO_4 溶液中腐蚀产物 XRD 分析



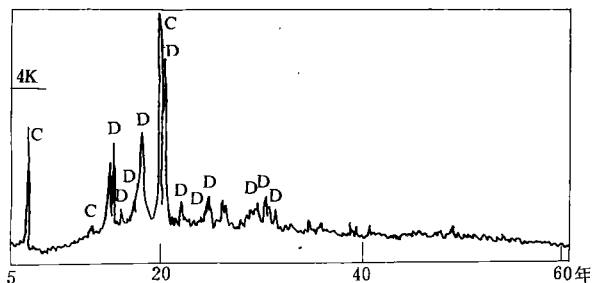
(c) 35Al-Zn 在 Na_2SO_4 溶液中腐蚀产物 XRD 分析



(d) 45Al-Zn 在 Na_2SO_4 溶液中腐蚀产物 XRD 分析



(e) 55Al-Zn 在 Na_2SO_4 溶液中腐蚀产物 XRD 分析



(f) 65Al-Zn 在 Na_2SO_4 溶液中腐蚀产物 XRD 分析

图7 金属镀层在 Na_2SO_4 溶液中浸泡后所得腐蚀产物的X衍射图

高, 形成馒头状或衍射峰线明显变宽, 这都是结晶度较差、有非晶态物质存在的衍射特征。非晶体(如胶体)成膜倾向大些。

(2) 随着铝含量的增加(如大于 35%), 腐蚀产物中铝的化合物明显增加。

结 论

1. 阳极极化曲线测定证实了合金中铝增加到大于 70%后, 便表现出明显的钝化倾向, 作为镀层对钢铁基体不能提供有效的电化学保护, 因此含铝量太高的合金镀层是不合理的。

2. 55Al-Zn 层在各种介质中生成的腐蚀产物经 X 衍射试验证实, 它们是和铝、锌化合物组成的非晶态物质, 其微分电容 C_d 数值表明它们是完整、致密的异相膜, 并且有很大的电阻及腐蚀阻抗(R_p)。这些特点足可说明它们生成有利于抑制腐蚀过程的进展。

本文交流阻抗实验承河北石家庄师范大学化学系顾登平教授大力协助, 谨表感谢。

参考文献(略)

表 4 各镀层在 Na_2SO_4 溶液中的腐蚀产物

样 品	主 要 腐 蚀 产 物
Zn (粉末)	$6\text{ZnSO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ZnO
5Al-Zn (粉末)	ZnO , $6\text{ZnSO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (极少量)
25Al-Zn (粉末)	ZnO , $6\text{ZnSO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (少量)
35Al-Zn (片)	$6\text{ZnSO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 非晶物质
45Al-Zn (片)	非晶物质, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
55Al-Zn (片)	非晶物质, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (少量), $\text{ZnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (少量)

片: 因腐蚀产物太少, 直接用试片作 X 衍射。

表 5 各镀层在 $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的腐蚀产物

样 品	主 要 腐 蚀 产 物
Zn (粉末)	ZnO , $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
5Al-Zn (粉末)	$\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$, ZnO , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
25Al-Zn (粉末)	$\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$, ZnO , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
35Al-Zn (片)	$\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$, $\text{ZnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 非晶物质
45Al-Zn (片)	$\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$, $\text{ZnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 非晶物质
55Al-Zn (片)	非晶物质, $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

表 6 各镀层在 NaCl 溶液中的腐蚀产物

样 品	主 要 腐 蚀 产 物
Zn (粉末)	ZnO
5Al-Zn (粉末)	ZnO , $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$, $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$ (少量)
25Al-Zn (粉末)	ZnO , $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$, (少量), $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$
35Al-Zn (片)	$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (少量), $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$
45Al-Zn (片)	$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (少量) $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$ (少量)
55Al-Zn (片)	$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$