

锌镀层与镉镀层抗大气腐蚀性能的比较

Comparison of Atmospheric Corrosion Resistance between Zinc Coatings and Cadmium Coatings

李家柱 马颐军 (北京航空材料研究院)

Li Jiazhu Ma Yijun (Institute of Aeronautical Materials, Beijing)

[摘要] 根据在青岛、重庆江津、武汉和海南万宁大气试验站进行的 5.8 年的大气暴露试验,对采用常规氰化和无氰化电镀工艺的 20# 钢试样锌镀层或镉镀层,进行了抗大气腐蚀性能对比研究。试验结果表明镉镀层在海洋大气环境下有比锌更好的抗大气腐蚀性能,在有工业污染的大气环境下锌镀层比镉镀层有更好的抗大气腐蚀性能。

关键词 锌镀层 镉镀层 大气腐蚀

[Abstract] This paper introduce the results of atmospheric corrosion test for zinc and cadmium coatings on mild steel. This atmospheric exposure test lasted about 5.8years at four types of climate areas. The results show that atmospheric corrosion resistance of cadmium coating is better than that of zinc coating in marine environment and atmospheric corrosion resistance of zinc coating is better than that of cadmium coating in urban environment with pollution atmosphere.

Keywords zinc coating cadmium coating atmospheric corrosion

1 前言

在金属基底上施加防护层是防止材料大气腐蚀的重要措施之一,目前已广泛应用于国民经济各部门,它对于节材节能增加经济效益都具有十分重要的意义。但防护层的防腐蚀效果受自然环境的影响很大,不同地区的防护层的使用寿命有很大的差别。电镀锌、镉镀层是我国航空工业碳钢和低合金钢的主要防护层。为了研究锌、镉镀层在我国典型环境中的腐蚀数据及其变化规律,为国民经济各部门的合理选材和设计提供科学依据,先后在青岛、江津、武汉、海南万宁四个典型地区对锌、镉防护层试样进行了 5.8 年的大气暴露试验,取得了一批有价值的试验数据。本文对锌和镉镀层在四个地区的防护性能进行对比研究。

2 试验方法和试验步骤

在 100mm×50mm×2.5mm 或 5mm 的 20# 钢板上,采用 HB/Z 5068-78 标准的工艺方法分别进行氰化电镀锌或镉防护层,并进行彩色钝化,镀层厚度为 8~12μm。

在青岛、江津、武汉、海南万宁大气试验站,按照

HB/Z 5068-78 “航空材料及非有机覆盖层大气腐蚀试验方法”标准,进行了 5.8 年的大气暴露试验,每隔一年取样一次,并按照 HB 5257-83 “腐蚀试验结果的重量损失测定和腐蚀产物的清除”标准处理试样,进行腐蚀失重计算。

采用 GRAFTOOL3.0-3.3 版软件对腐蚀数据按照幂函数数学模型进行回归分析和曲线拟合。

3 结果和分析

3.1 各大气试验站的环境特点

选择的四个典型大气环境具有下述不同特点,即温带湿润型海岸城市大气(青岛);亚热带湿润型酸雨区酸性大气(江津);亚热带湿润型城市大气(武汉);热带湿润型海岸乡村大气(万宁)。它们的气象数据和大气污染成分数据见表 1。

3.2 腐蚀失重数据处理

对比各种经验公式,选取

$$W = \alpha t^b \tag{1}$$

式中:W 为单位面积腐蚀失重(g/m²),t 为腐蚀试验时间(a,年)。

将(1)式取对数并进行回归分析,采用双对数座标

作图。

表 1 主要气象和腐蚀性污染成分数据 (1990 ~ 1994)
Table 1 Major meteorological data & polluted
content data of atmosphere

站名	青岛	江津	武汉	万宁
温度 ()				
平均	12. 8	18. 52	16. 98	24. 62
极端最高	32. 1	40. 7	40. 5	36. 8
极端最低	- 8. 2	- 0. 3	- 9. 5	7. 8
湿度 (%)				
平均	70. 8	80. 8	77. 8	86. 6
80% h/ a	—	5304	4871	6736
降水				
(mm/ a)	6729	842. 16	1279. 22	1670. 82
(h/ a)	—	503. 07	878. 6	—
露天 (d/ a)	76	213	154	143
雾天 (d/ a)	175	334	148	35
日照 (h/ a)	—	1208	1541	2051
海盐粒子				
Cl 累计法 (mg/ cm ² · d)	24. 98	0. 67	1. 05	40. 53
SO ₃ 累积法 (mg/ cm ² · d)	67. 63	69. 73	27. 56	7. 56
NO ₂ 瞬时法 (mg/ m ³)	0. 0379	0. 0660	0. 0887	0. 0009
H ₂ S				
累积法 (mg/ cm ² · d)	1. 30	—	—	—
瞬时法 (mg/ m ³)	—	0. 0048	0. 0038	0. 00
雨水				
pH 值	6. 1	4. 3	6. 6	5. 0
Cl ⁻ (mg/ m ³)	5029	2094	957	11280
SO ₃ ²⁻ (mg/ m ³)	13759	31937	10714	3552
水溶物 (g/ m ² · mo)	2. 2246	4. 2687	4. 2229	1. 3753
非水溶物 (g/ m ² · mo)	4. 2949	3. 4338	11. 7784	1. 1509

设 $Y = \log (W)$, $A = \log (c)$, $X = \log (t)$, 则 $Y = A + bX$ 。腐蚀失重对时间的一次导数称为瞬时腐蚀速率:

$$\frac{dW}{dt} = cb t^{(b-1)} \tag{2}$$

$$\frac{dW^2}{dt^2} = cb (b-1) t^{(b-2)} \tag{3}$$

式中 c 值是腐蚀试验第一个单位时间内的腐蚀失重, 它反映了腐蚀初期的腐蚀量。当 $b < 1$ 时, 二次导数是负值, 这表明瞬时腐蚀率是减函数, 随着时间的延长腐蚀率下降, 腐蚀过程是一个阻化过程, b 值愈小则阻化的效果愈大, 瞬时腐蚀速率将趋向为零, 腐蚀失重将趋向一个常数。当 $b > 1$ 时, 二次导数是正值, 随着时间的延

长腐蚀速率上升, 腐蚀过程是一个加速腐蚀的过程, b 值愈大则加速的效果愈大。因此, 从 b 值的大小, 可以分析腐蚀动力学的特征。可见, 它是一个重要的动力学参数。

3. 3 锌和镉电镀防护层腐蚀性能的对比研究

锌和镉电镀防护层在青岛和万宁地区的腐蚀失重-腐蚀时间回归方程参数见表 2, 双对数回归曲线见图 1、2, 在武汉和江津地区的腐蚀回归曲线见图 3、4。

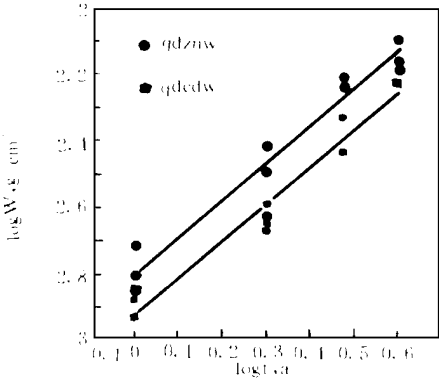


图 1 锌、镉电镀防护层在青岛的腐蚀失重-腐蚀时间双对数回归曲线

Fig. 1 Corrosion weight loss-time regress curve for zinc and cadmium coatings in Qingdao

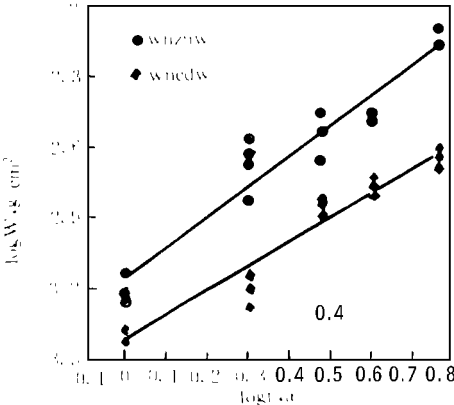


图 2 锌、镉电镀防护层在万宁的腐蚀失重-腐蚀时间双对数回归曲线

Fig. 2 Corrosion weight loss-time regress curve for zinc and cadmium coatings in Wanning

从表 1 可知, 青岛和万宁都是典型的海洋大气环境, 它的海盐粒子含量较高, 是江津的 37 倍, 是武汉的 24 倍。万宁的海盐粒子含量约是青岛 1.6 倍。海盐粒子浓度高, 氯离子含量高, 易于破坏试样表面钝化膜, 从

而产生电化学腐蚀。但是，从图 1 和图 2 可知，在海洋大气环境下，镉电镀防护层防护性能比锌电镀防护层好，在青岛锌的平均腐蚀速率是镉的 1.6 倍以上，在万宁锌电镀层的平均腐蚀速率是镉的 2 倍以上。

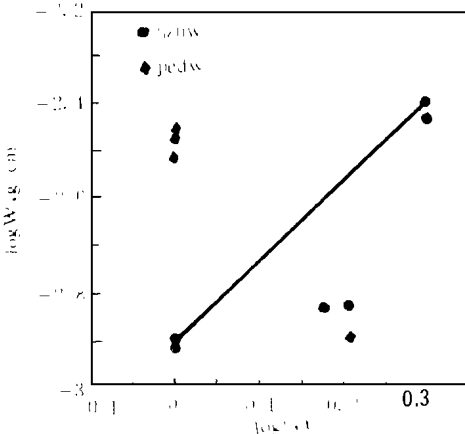


图 3 锌、镉电镀防护层在武汉的腐蚀失重-
腐蚀时间双对数回归曲线
Fig.3 Corrosion weight loss-time regress curve for
zinc and cadmium coatings in Wuhan

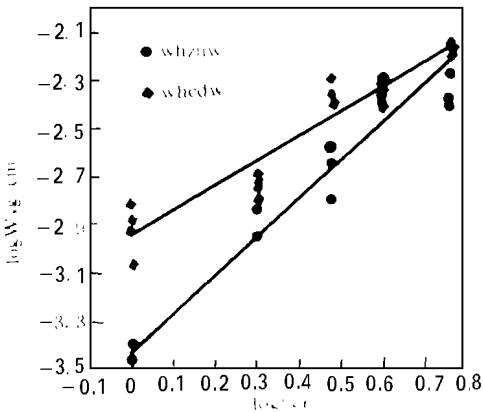


图 4 锌、镉电镀防护层在江津的腐蚀失重-
腐蚀时间双对数回归曲线
Fig.4 Corrosion weight loss-time regress curve for
zinc and cadmium coatings in Jiangjin

从表 1 可知，虽然江津的降水量不如武汉、万宁多，降水时间也不如武汉长，但是江津的降露和降雾时间比武汉和万宁长。而且，江津的 SO_3 含量是万宁的 9 倍，是武汉的 2.5 倍，特别是雨水的 pH 值江津最低，只

有 4.3，是明显的酸雨气候环境，它的雨水中的 SO_4^{2-} 含量是武汉的 3 倍，万宁的近 9 倍。因此，可以认为江津的腐蚀速率最高主要是由于酸雨造成的，江津的润湿时间比较长可能也是腐蚀速率高的原因之一。从图 3 可知，在江津的酸雨大气环境下，镉的腐蚀速率是锌的 2 倍以上。从图 4 可知，在武汉这种亚热带城市大气环境下，镉的腐蚀速率在大气暴露的初期是锌电镀层的 2 倍以上。但是随着时间的推移，锌的腐蚀速率逐渐增大，在第五年左右，两种防护层的腐蚀速率接近。因此，可以认为镉镀层不适用于有工业污染的大气环境，特别是地酸雨大气环境条件下腐蚀相当严重，有的镉电镀层超过一年就已失效。在有污染的大气环境条件下，锌电镀防护层比镉有更好的抗大气腐蚀能力。

表 2 锌、镉电镀防护层腐蚀失重-
腐蚀时间回归方程参数

Table 2 Regress equation parameters of corrosion weight
loss-time for zinc or cadmium coatings

回归方程名称	相关系数	A	b
QDZNW (青岛锌的腐蚀失重-腐蚀时间方程)	0.966248	- 2.80434	1.12142
JJZNW (江津锌的腐蚀失重-腐蚀时间方程)	0.998417	- 2.90273	1.62858
WNZNW (万宁锌的腐蚀失重-腐蚀时间方程)	0.960048	- 3.15878	1.30642
WHZNW (武汉锌的腐蚀失重-腐蚀时间方程)	0.969123	- 3.42098	1.54898
QDCDW (青岛镉的腐蚀失重-腐蚀时间方程)	0.97895	- 2.92748	1.1112
WHCDW (武汉镉的腐蚀失重-腐蚀时间方程)	0.951752	- 2.9475	1.000799
WNCDW (万宁镉腐蚀失重-腐蚀时间方程)	0.952202	- 3.41307	1.03137

从表 2 可知电镀镀锌防护层回归曲线的 b 值均大于 1，因此，可以认为镀锌防护层在大气环境中是加速腐蚀过程。而电镀镉防护层的 b 值接近于 1，镉镀层在大气暴露试验中的腐蚀速率似乎是一个常数或接近常数，既不是阻化过程也不是加速过程。在四个典型地区的回归方程的相关系数均大于 0.95，可以用于预测电镀锌和镉防护层的实际使用寿命，供工程设计参考。

度方均根值 $R_q = 1.28 \text{ nm}$ ，而 5# 样品的 $R_q = 1.64 \text{ nm}$ 。表面粗糙度较低的 6# 样品，相对氧化面积较小，从而氧化物也较薄。以上结果表明，低功率溅射成膜由于表面粗

糙低、氧化物层薄，因而矫顽力低，磁滞回线有很好的矩形。



图 5 5#，6# Fe 膜试样 AFM 地貌

Fig. 5 AFM topography of the Fe film on the sample 5# and 6#

4 结论

(1) 较低功率的 RF 磁控溅射可使铁磁性薄膜表面较为平坦，因而氧化层较薄，矫顽力较小。

(2) 铁磁性薄膜表面存在 FeO 和 Fe_2O_3 ，会给磁性性能带来一定的影响。

参考文献

- 1 M. N. baibich et al. Phys. Rev. Lett. 1990, 64: 2304
- 2 蔡建旺等. 物理学进展. 1997, 17 (2)
- 3 E. Fullerton et al. Appl. Phys. Lett. 1993, 63: 1699
- 4 T. Miyazeki et al. J. M. M. M. 1995, 139: 231
- 5 X. Lin et al. J. Appl. Phys. 1994, 76: 6543

稿件收到日期：1997 年 9 月

夏洋，男，1963 年 8 月生。1983 年毕业于北京大学，科技大学工学博士，从事金属物理、磁记录材料研究，曾获得航空工业部科技进步三等奖，在国内外发表论文十余篇。联系地址：北京科技大学材料物理系（邮编 100083）。

* * * * *
(上接第 30 页)

4 结论

(1) 镉电镀防护层对海洋大气环境有较强的防护能力，其抗腐蚀能力比锌镀层好。

(2) 在有工业污染大气特别是酸雨大气环境下，锌电镀防护层的抗腐蚀性能比镉好。

(3) 根据五个周期，历时近六年的大气暴露试验数据，采用幂函数数学模型进行回归分析数据处理，获得四个地区锌和镉的大气腐蚀动力学方程和回归曲线，可供电镀锌和镉防护层寿命预测使用。

收稿日期：1998 年 2 月 9 日

李家柱，1949 年 10 月出生，北京航空材料研究院高级工程师，工学硕士，现从事腐蚀与防护工作，在国内外发表近四十篇论文，曾获得美国电镀与精饰学会银牌奖和部级科技进步奖，因在国防工业科研作出贡献立二次三等功。联系地址：北京 81 信箱 5 分箱，100095。