

Zn-Mg 合金镀层的表面形貌及在 Na_2SO_4 中的腐蚀产物分析

The Surface Appearance of Zn-Mg Alloy Coatings and Analysis of Corrosion Products in Na_2SO_4

于 萍¹, 王蕾蕾², 慕春玲³, 崔 巍¹, 张长桥¹, 邢文国¹
(1 山东大学 化学与化工学院, 济南 250061; 2 青岛农业大学
植保学院, 山东 青岛 266109; 3 山东质量监督检验研究院, 济南 250014)

YU Ping¹, WANG Lei-lei², MU Chun-ling³,
CUI wei¹, ZHANG Chang-qiao¹, XING Wen-guo¹
(1 School of Chemistry and Chemical Engineering,
Shandong University, Jinan 250061, China; 2 School of Plant
Protection, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, Shandong, China;
3 Shandong Institute of Supervision & Inspection on Product Quality, Jinan 250014, China)

摘要: 采用扫描电镜和 X 射线粉末衍射, 对含镁量不同的热镀锌镁合金镀层表面形貌和腐蚀产物进行了分析。分析结果表明, 随着镁金属含量的不断增加, 镀层金属晶粒明显细化, 组织结构趋于均匀。但在含量增至 2.5% (质量分数, 下同) 时, 晶界上出现了大量镁的偏析, 在镁含量增加至 3% 时, 镁在晶界上的偏析更加严重, 镀层腐蚀产物中出现了 MgO 。从腐蚀理论角度上分析, 镁的偏析可形成其对应的阴极保护腐蚀产物, 而含有 MgO 的氧化膜疏松多孔, 其致密系数 $\alpha = 0.79$ 。这种膜的化学组成和结构不能有效阻碍腐蚀介质通过, 无法阻止腐蚀过程的进一步延伸, 从而较好地解释了 Zn-3% Mg 金属镀层抗大气腐蚀性下降的原因。

关键词: 热镀 Zn-Mg 合金镀层; 表面形貌; 腐蚀产物; 镀层组分

中图分类号: TG174 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)11-0062-04

Abstract: The surface appearance and corrosion products of Zn-Mg alloy coatings with different content of Mg were analyzed by SEM and XRD. As a result, crystal particles of coatings were being diminished and structure tends to uniformity with growing Mg content. However, when the content of Mg was 2.5%, there will be Mg segregated in crystal interface. When the content of Mg was 3.0%, there will be more Mg segregated in crystal interface. That was approved by electronic probe. The baseline of diffraction was lifted and diffraction peak was broaden with growing Mg content. That was the content of non-crystal material in corrosion products grew, however, there was MgO in coating corrosion products when the content of Mg was 3.0%. It can be analyzed from the corrosion theory that the cathodic protection corrosion products were formatted by the segregation of Mg, the oxide film containing MgO was loose and cavernous and its compacting factor was 0.79. The reason that the ability to resist corrosion decreased was the chemical composition and structure of the film could not inhibit corrosion medium and corrosion.

Key words: hot dipping Zn-Mg alloy coating; surface appearance; corrosion product; coating constituent

钢铁表面热镀耐蚀金属镀层是钢铁防止大气腐蚀的主要方法之一。由于大气环境的日益恶化, 特别是沿海地区和重工业污染地区, 传统钢铁表面热镀锌镀层已日益不能满足实际需要。20 世纪 50 年代国内外

部分金属腐蚀科技工作者, 一直从事新型耐蚀镀层材料的研究^[1,2], 以替代传统热镀纯镀层产品。研究工作可大体分为两大类, 即纯铝和铝合金体系^[3,4], 如 55% Al+43.4% Zn+1.6% Si (质量分数, 下同), 5% Al+

Zn-RE 等, 另一个大类为纯锌及锌合金体系, 如 Zn-Mg, Zn-Ni 体系。由于 Zn 合金体系具有优越的“电偶保护”作用, 因而对生产中或施工中不可避免产生的镀层破损, 其镀层破损半径小于“电偶保护半径”时, 仍保持原 Zn 合金镀层的耐蚀性能特点, 同时还具有仅在原来生产线加以改造即可实现产业化的特点, 因而构成了国内外该方面研究的热点^[5]。

本工作对不同化学组成的钢基表面热镀 Zn-Mg 合金镀层的形貌及在模拟工业及重污染大气环境的 Na₂SO₄ 中腐蚀产物进行了研究, 对探讨不同组成的 Zn-Mg 合金镀层的耐蚀机理具有较大的意义。

1 实验仪器及方法

实验仪器有 D/MAX 2200 PC 型转靶 X 射线粉末衍射仪(日本理学电机株式会社); JCSA 733 型扫描电子显微镜(日本电子公司); LRH-150B 型恒温箱

(上海化学实验仪器厂)

热镀 Zn-Mg 合金镀层样品, 经 50% HCl 微侵蚀除去表面氧化物后, 去离子水冲洗烘干, 即可用于扫描观察其表面形貌。扫描电镜加速电压为 15kV, 电流为 1×10^{-4} A。热镀 Zn-Mg 合金镀层样品, 浸入 Na₂SO₄ (50g/L \pm 2g/L) 溶液的广口瓶中, 瓶塞顶部开孔以保证空气流通, 将广口瓶置于恒温箱中 120h (pH = 6.5 ± 0.3 , $T = 35^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$)。样品呈现出白色腐蚀产物, 取出的样品经乙醇漂洗, 晾干, 将镀层上的白色腐蚀产物刮下, 以硅粉(纯度大于 99.99%) 作为内标来校正峰位, 做 CuK α 辐射 X 射线粉末衍射分析^[6]。

2 结果与讨论

图 1 给出了不同化学组分含量的镀层表面形貌 SEM 图。

由 SEM 图中可以看出纯锌镀层的晶粒比较粗

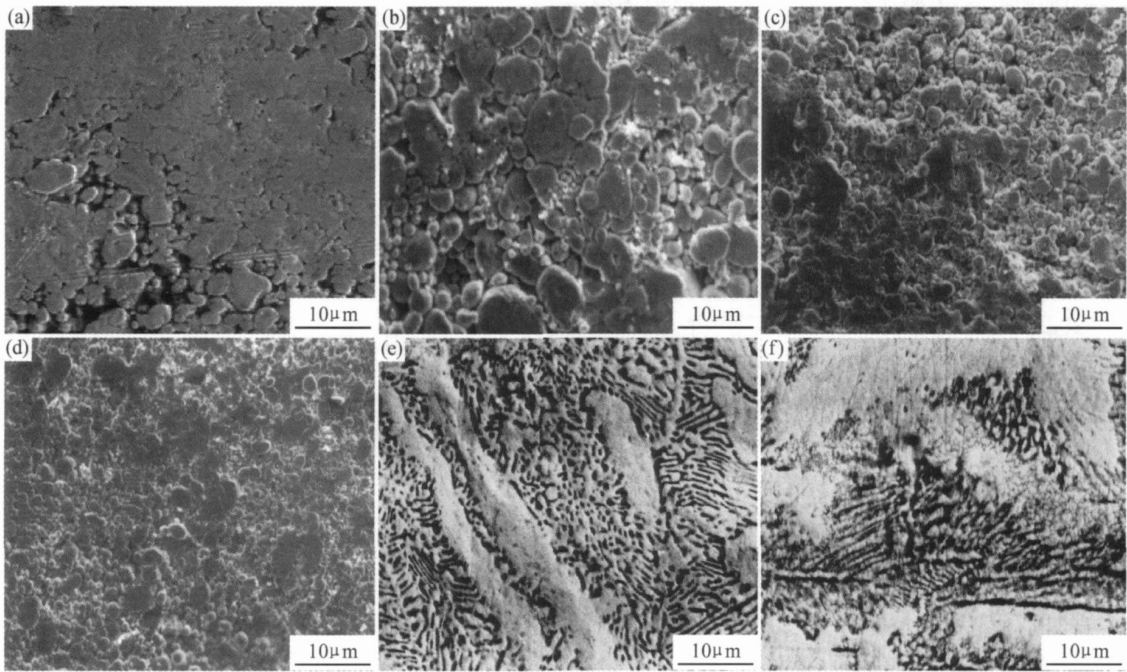


图 1 不同化学组分含量的镀层表面形貌 SEM 图

(a) Zn; (b) Zn-0.5% Mg; (c) Zn-1.5% Mg; (d) Zn-2% Mg; (e) Zn-2.5% Mg; (f) Zn-3% Mg

Fig 1 Superficial appearance SEM picture of the coatings with different composition

(a) Zn; (b) Zn-0.5% Mg; (c) Zn-1.5% Mg; (d) Zn-2% Mg; (e) Zn-2.5% Mg; (f) Zn-3% Mg

大, 加入 0.5% 镁金属后, Zn-Mg 合金镀层的合金组织发生很大变化, 金属晶粒明显细化。在含量增至 2.5% 时, 镀层的合金晶粒更加细化, 组织结构趋于均匀, 但是晶界上出现了大量镁的偏析, 在镁含量增加至 3% 时, 这样镁在晶界上的偏析更加严重, 并在形貌上

表现出显著不同的特点。为比较其偏析程度, 对 Zn-2.5% Mg 镀层和 Zn-2.5% Mg 镀层由内向外各取十个点做电子探针, 以分析其合金成分的变化, 探针加速电压 15kV, 电流 1.5×10^{-8} A, 探针直径 10 μ m, 将电子探针结果作图, 图 2 给出了电子探针分析结果示意图。

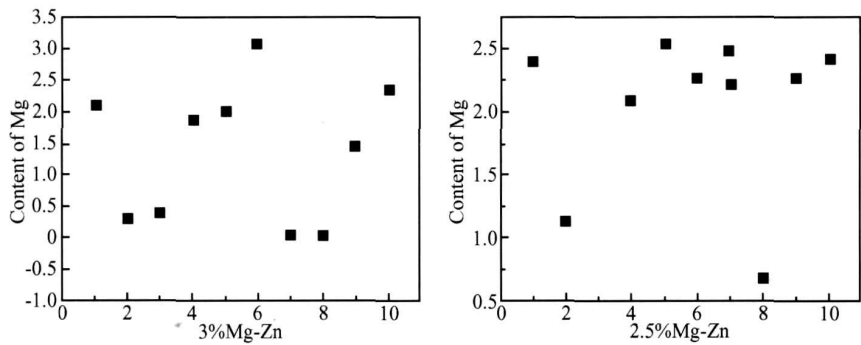


图 2 电子探针结果示意图
Fig 2 Electric probe testing result graph

从图 2 中可以明显的看出, Zn-3% Mg 合金的镁含量分布十分不均匀, 有四个探针点镁含量接近于零, 其中有一个点含量超过了 3%, 而 Zn-2.5% Mg 合金镁含量分布均匀程度相对较高, 只有三个点偏低, 其余镁含量都在 2.5% 左右。从腐蚀理论角度上分析, 这种镁的偏析可形成其对应的阴极保护, 而以镁为主要成分的氧化膜疏松多孔、无法阻碍腐蚀介质的通过, 不能形成有效膜保护, 电化学实验结果和盐雾加速腐蚀试验及全浸加速腐蚀试验结果也证明了 Zn-3% Mg 合金镀层, 其抗大气腐蚀性能较 Zn-2.5% Mg 金属镀层差。

通过成分分布和相应的电化学腐蚀实验与加速腐蚀试验结果综合分析, 这种镁金属元素的偏析是造成 Zn-3% Mg 合金镀层耐蚀性能下降的原因之一。图 3 给出了 Zn-Mg 合金镀层腐蚀产物的 X 射线衍射结果。

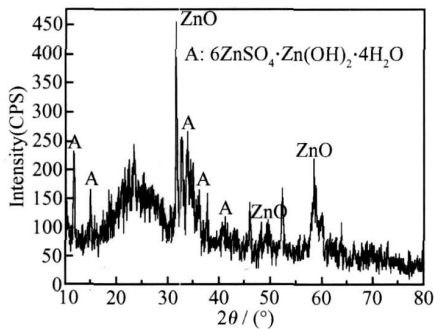


图 3 纯锌镀层腐蚀产物 X 射线衍射图
Fig 3 Zn coating corrosion products X-ray diffraction graph

由图 3-6 X 射线衍射图, 对照标准图谱可看出纯锌镀层和 Zn-Mg 合金镀层在 Na₂SO₄ 溶液中的白色腐蚀产物均有有碱式硫酸锌和 ZnO 存在。但是, Zn-Mg 合金镀层随着镁含量的增加, 整个谱线中衍射基线逐渐升高, 衍射峰逐渐变宽, 因而说明腐蚀产物中的非晶态物质含量逐渐增加。正是这种非晶态物质的增加, 由于非晶态物质具有较大电阻率, 因而其电极反应(腐蚀氧化还原反应)受到强烈抑制, 表现出优越的高抗腐

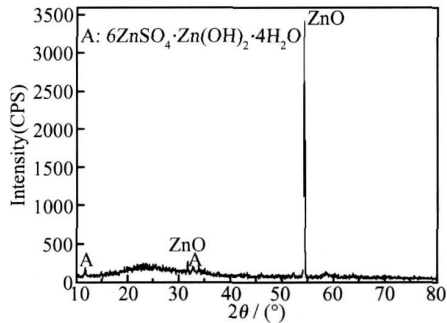


图 4 Zn-1% Mg 镀层腐蚀产物 X 射线衍射图
Fig 4 Zn-1% Mg coating corrosion products X-ray diffraction graph

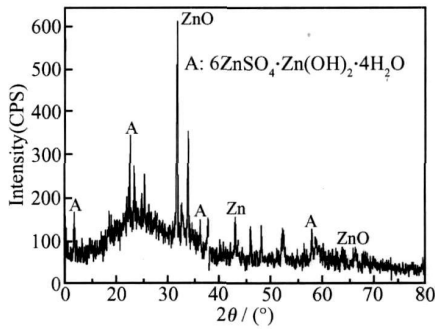


图 5 Zn-2% Mg 镀层腐蚀产物 X 射线衍射图
Fig 5 Zn-2% Mg coating corrosion products X-ray diffraction graph

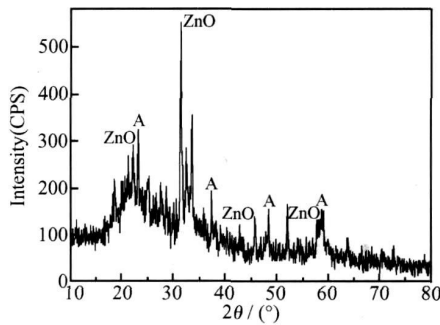


图 6 Zn-3% Mg 镀层腐蚀产物 X 衍射图
Fig 6 Zn-3% Mg coating corrosion products X-ray diffraction graph

蚀性能。当 Zn-Mg 合金镀层镁含量在 3% 时, 镀层腐蚀产物中出现了 MgO , 与低含量镁的 Zn-Mg 合金镀层腐蚀产物构成致密氧化保护膜不同, MgO 是一种疏松的氧化膜, 其致密系数 $\alpha = 0.79$, 这种表面膜不能有效阻碍腐蚀介质通过, 无法阻止腐蚀过程的进一步延伸^[7]。

3 结论

(1) 纯锌镀层的晶粒比较粗大, 加入镁金属后, Zn-Mg 合金镀层的合金组织发生很大变化, 随着镁金属含量的不断增加, 金属晶粒明显细化, 组织结构趋于均匀。但在含量增至 2.5% 时, 晶界上出现了大量镁的偏析, 在镁含量增加至 3% 时, 这样镁在晶界上的偏析更加严重, 并在形貌上表现出显著不同的特点, 电子探针分析结果也证实该现象。从腐蚀理论角度上分析, 这种镁的偏析可形成其对应的阴极保护, 而以镁为主要成分的氧化膜疏松多孔、无法阻碍腐蚀介质的通过, 不能形成有效膜保护。

(2) 纯锌镀层和 Zn-Mg 合金镀层在 Na_2SO_4 溶液中的白色腐蚀产物均有碱式硫酸锌和 ZnO 存在。Zn-Mg 合金镀层随着镁含量的增加, 整个谱线中衍射基线逐渐升高, 衍射峰逐渐变宽, 说明腐蚀产物中的非晶态物质含量逐渐增加。这种非晶态物质的增加, 电极反应(腐蚀氧化还原反应)受到强烈抑制, 表现出优越的高抗腐蚀性能。当 Zn-Mg 合金镀层镁含量在 3% 时, 镀层腐蚀产物中出现了 MgO , 与低含量镁的 Zn-Mg 合金镀层腐蚀产物构成致密氧化保护膜不同, MgO 是一种疏松的氧化膜, 其致密系数 $\alpha = 0.79$, 这

种表面膜不能有效阻碍腐蚀介质通过, 无法阻止腐蚀过程的进一步延伸。

参考文献

- [1] FORMMANN K M, PARAMONOV V A. Vertical-a new process for the hot-dip coating of steel sheet [A]. The Use and Manufacture of Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steel Products into 21ST Century [C]. Chicago: The Iron and Steel Society, 1995: 189-192.
- [2] BLUNIS T, NOTIS M R, MARDER A R. Nucleation characteristics and microstructure in off-eutectic Al-Zn alloy [J]. Acta Metall Mater, 1995, 43(5): 1775-1782.
- [3] 张长桥, 魏云鹤, 秦敬玉, 等. 热浸镀过程上浮熔渣形核期原子团簇研究 [J]. 中国科学 B 辑, 2004, 34(4): 329-333.
- [4] 张长桥, 吴佑实, 方梅仙, 等. Zn-5% Al 热浸镀层非晶合金形成机理初探 [J]. 科学通报, 1997, 42(18): 2008-2012.
- [5] SVEN BELFRAGE, PETER OSTOM. Hot dip galvanizing in a Zinc containing 0.15% nickel [A]. Proc 15th Inter Galva Conf [C]. Rome: 1988.
- [6] 主沉浮, 魏云鹤, 于萍, 等. Galvalume 在不同介质中的腐蚀产物的形貌和成分分析对比及其对耐蚀性能的影响 [J]. 材料工程, 2003, (8): 20-22.
- [7] 刘正, 张奎, 曾小勤. 镁基轻质合金理论基础及其应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.

基金项目: 国家重大科技成果推广项目计划(批准号: 96010208A)

收稿日期: 2007-06-05; 修订日期: 2007-07-20

作者简介: 于萍(1963-), 女, 副教授, 主要从事金属耐蚀理论与材料研究方向, 联系地址: 山东省济南市经十路 73 号, 山东大学南校区化学与化工学院(250061)。E-mail: zhangchiao@sdu.edu.cn

(上接第 40 页)

- [10] 罗丰华, 陈嘉砚, 刘浪飞, 等. $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{26}$ 合金冷轧带材相变和阻尼能力 [J]. 材料开发与应用, 2006, 27(2): 9-13, 23.
- [11] MORITO H, FUJITA A, FUKAMICHI K, et al. Magnetocrystalline anisotropy in single-crystal Co-Ni-Al ferromagnetic shape memory alloy [J]. Appl Phys Lett, 2002, 81(9): 1657-1659.
- [12] SOZINOV A, LIKHACHEV A A, LANSKA N, et al. Giant magnetic field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase [J]. Appl Phys Lett, 2002, 80(10): 1746-1748.
- [13] 罗丰华, OIKAWA K, ISHIDA K. $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{32}\text{Al}_{27-x}\text{Si}_x$ 合金的马氏体相变和磁性转变 [J]. 金属学报, 2005, 41(7): 680-684.
- [14] 徐国富, 尹志民, 罗丰华, 等. Ga 对 β 基 Co-Ni-Al 合金铁磁性形状记忆合金马氏体和磁性转变的影响 [J]. 中南大学学报, 2006, 37(4): 635-640.
- [15] SUTOU Y, OMORI T, WANG J J, et al. Characteristics of Cu-Al-Mn -based shape memory alloys and their applications [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 378: 278-282.
- [16] COVAREL G, PELOSIN V, RIVIERE A. Influence of annealing on CuAlNi martensite studied by internal friction [J]. Scripta Materialia, 2002, 46: 319-324.

- [17] WUTTIG M, LIU L H, TSUCHIYA K, et al. Occurrence of ferromagnetic shape memory alloys [J]. J Appl Phys, 2000, 87(9): 4707-4711.
- [18] 罗丰华, 陈康华, OIKAWA K, et al. $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{26}$ 合金的再结晶、马氏体相变和铁磁特性 [J]. 金属热处理, 2005, 30(9): 1-5.
- [19] 罗丰华, 陈嘉砚, OIKAWA K, et al. Sb 对 $\beta + \gamma$ 双相 Co-Ni-Al 合金的相变和磁性的影响 [J]. 金属学报, 2006, 42(8): 785-791.
- [20] FUJITA A, MORITO H, KUDO T, et al. Magnetocrystalline anisotropy in a single-variant Co-Ni-Al ferromagnetic shape memory alloy [J]. Mater Trans JIM, 2003, 44: 2180-2183.

收稿日期: 2006-10-20; 修订日期: 2007-05-31

作者简介: 罗丰华(1969-), 男, 教授, 工学博士, 主攻金属材料, 联系地址: 中南大学粉末冶金研究院(410083)。E-mail: fenghualuo@mail.csu.edu.cn