

# 钢板热镀 55% Al - Zn 层的耐盐水腐蚀性能

李华飞 郑家桀 俞敦义

(华中科技大学化学系 武汉 430074)

**摘要** 采用全浸、半浸和盐雾等试验方法研究了钢板热镀 55% Al - Zn 合金镀层在 3% NaCl 的盐水溶液中的腐蚀行为。观察分析了镀层的组织结构和在盐水中腐蚀后的表面形貌及腐蚀产物,阐述了镀层在盐水中的腐蚀过程和机理。结果表明 55% Al - Zn 合金镀层比 Zn 镀层更耐蚀,并同样具有 Zn 镀层对钢基体的保护能力。

**关键词** 55% Al - Zn 合金镀层 盐水 腐蚀机理

**中图分类号** TG172 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)03-0139-04

## CORROSION BEHAVIOR OF HOT - DIP 55% Al - Zn ALLOY COATING IN SALT WATER

LI Huafei, ZHENG Jiashen, YU Dunyi

(Chemistry Department of Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

**ABSTRACT** The corrosion behaviors of hot - dip 55% Al - Zn alloy coating on steel in 3% NaCl solution were studied by fully immersion and partial immersion in the solution and salt spray respectively. The coating microstructure and morphology after corrosion were observed. The corrosion process and mechanism of 55% Al - Zn alloy coating in salt water were illuminated. Results showed that 55% Al - Zn alloy coating was more corrosion resistant than galvanized coating, and had the same ability as galvanized coating to protect the steel.

**KEY WORDS** hot dip 55% Al - Zn coating, salt water, corrosion mechanism

钢铁产品的服役环境变得越来越复杂甚至严酷,腐蚀问题日益突出而尖锐,是必须解决的重大课题。大型海洋工程结构的设计寿命少则 20~30 年,多则 40~50 年。考虑到工程造价和材料综合性能,大多采用低碳钢或低合金钢。这类材料在海洋环境中长期服役必须采取有效的防护措施。改善钢铁材料表面性能是最为有效的防蚀方法之一,而金属和非金属涂层首当其中。在我国目前的经济、技术条件下,通过热浸镀的方法在钢铁表面涂覆适当的金属或合金防护层,是最为经济而又有效的措施,值得重视与大力推广<sup>[1]</sup>。

55% Al - Zn 合金镀层是由美国伯利恒钢铁公司开发的。该镀层在各种大气环境中的耐蚀性能明显优于 Zn 镀层,同时对钢基体有良好的阴极保护作用;并有一定的耐热性,与漆膜的结合力也较

佳<sup>[2,3]</sup>。一些文献报道此镀层在盐水中的耐蚀性能是 Zn 镀层的 2~3 倍<sup>[4,5]</sup>,但对影响试验的因素如介质的浓度、温度、流速、试验时间、试样暴露程度等考虑较少,另外用国产的 55% Al - Zn 合金镀层做试验的也较少。因此,本文用自制的 55% Al - Zn 合金镀层,研究了介质温度、流速、试样暴露程度和试验时间对该镀层在盐水中腐蚀的影响,探讨了其腐蚀的机理。

### 1 实验方法

热浸镀钢材为 Q235 钢,其化学成分(mass%)为:0.18 C, 0.30 Si, 0.45 Mn, 0.038 P, 0.041 S。试样尺寸为 76 mm × 13 mm × 1.5 mm。合金镀液成分(mass%)为 55 Al, 43.4 Zn, 1.6 Si。热浸镀 55% Al - Zn 合金镀层工艺流程如下:

预镀件 → 除油 → 水洗 → 酸洗 → 水洗 → 钝化助镀处理 → 吹干 → 预热 → 热浸 → 冷却

用钝化助镀法热浸镀获得的 55% Al - Zn 合金镀层,连续完整,无漏镀和假镀。有关钝化助镀法热

浸镀 55% Al-Zn 合金镀层的工艺见文献<sup>[6]</sup>. 对比试验用镀 Zn 钢为武汉钢铁公司产的热镀 Zn 板.

用电热恒温水浴锅控制试验温度. 金相组织的观察采用 XJZ-6 型正置式金相显微镜和 AMRAY-1830I 型电子扫描显微镜. 微区化学成分的分析使用 JCXA-733 型电子探针仪. 腐蚀产物的组成分析用 D/MAX-III B 型 X 衍射仪. 用浓硝酸清除腐蚀产物. 盐水浸泡试验采用全浸和半浸法. 半浸试验装置见文献<sup>[7]</sup>. 盐雾试验按 GB6458-86《金属覆盖层中性盐雾试验》进行操作. 试验总时间为 240 h, 循环周期为 24 h, 每周期连续喷雾 12 h 后, 停喷 12 h. 盐雾温度为  $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ . 试验溶液为 5% NaCl 的盐水溶液, pH 在 6.5~7.2 之间. 每组试验取 3 个平行试样. 计算腐蚀速率时, 55% Al-Zn 合金镀层、镀 Zn 层和碳钢的比重分别为 3.65、7.2 和 7.8.

## 2 结果与分析

### 2.1 55% Al-Zn 合金热浸镀层的组织结构

55% Al-Zn 合金镀层的组织结构如图 1 和 2 所示. 由图 1 可见, 镀层为两层结构, 外层为 Al-Zn 合金层, 化学成分与热浸镀液基本相同; 内层则为 Al-Zn-Fe 合金的过渡层, 主要是 Al、Zn、Fe 的固溶体及中间相, 镀层中加入少量 Si 的目的在于适当限制这一脆性层的生长. 由图 2 可见, 镀层的表面组织(即外层)由二相组成, 一是树枝状的富 Al 固溶体(富 Al 相), 形成微细的网络, 另一是分布于网络组织中的枝晶间富 Zn 伪共晶体(富 Zn 相). 经微区成分电子探针分析, 富 Al 相含 64.76% Al, 35.24% Zn, 0.21% Si; 富 Zn 相含 20.65% Al, 79.35% Zn, 0.74% Si. 镀层的这种微观结构影响着镀层在盐水中的腐蚀行为.

### 2.2 盐水全浸试验

在  $22^\circ\text{C}$  和  $35^\circ\text{C}$  的 3% 盐水中进行了 30 天的全浸腐蚀试验, 结果列于表 1. 数据表明, 55% Al-Zn



Fig. 2 Surface of 55% Al-Zn coated steel, 100×

合金镀层的耐蚀性比碳钢 Q235 提高 2~3 倍, 比 Zn 镀层提高 1 倍. 盐水温度对镀层的腐蚀影响是很大的,  $35^\circ\text{C}$  下各材料的腐蚀速率是  $22^\circ\text{C}$  下的 2 倍多.

为了弄清 55% Al-Zn 合金镀层在盐水中的腐蚀规律, 试样在 3% 盐水中进行了长期的挂片. 试验温度为我国南部海水腐蚀试验站(榆林)的年平均海水温度, 即  $26^\circ\text{C}$ . 到目前为止, 测得 55% Al-Zn 合金镀层在温度为  $26^\circ\text{C}$  的 3% 盐水中不同时间下的腐蚀速率见表 2. 55% Al-Zn 合金镀层在盐水中的腐蚀速率开始随时间的增加而增加, 约在 60 天达到最大值, 此后随时间的增加缓慢下降, 最后趋于某一稳定腐蚀速率. 在分析整理数据时, 发现开始测得的腐蚀数据比较集中, 约 180 天后测得的数据则比较分散, 这是由于镀层中的不同两相组织在盐水中的腐蚀行为不同造成的. 镀 Zn 钢板在浸入 3% NaCl 盐水后约 60 天就出现红色锈斑, 而 55% Al-Zn 合金镀层浸入约 240 天后仍没出现红色锈斑.

Table 1 Corrosion results of fully immersion test (30 d)

Temperature / $^\circ\text{C}$	Corrosion rate/ $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$		
	55% Al-Zn coating	Galvanized coating	Carbon steel
22	0.052	0.104	0.182
35	0.107	0.226	0.403

Table 2 Corrosion rate of 55% Al-Zn coating at various time in salt water ( $26^\circ\text{C}$ )

Time/d	15	30	45	60	90
Corrosion rate / $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$	0.043	0.048	0.056	0.058	0.051
Time(days)	120	150	180	210	240
Corrosion rate / $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$	0.047	0.041	0.036	0.032	0.029

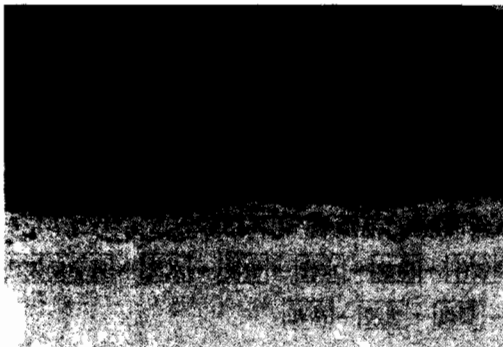


Fig. 1 Cross-section of 55% Al-Zn coated steel, 100×

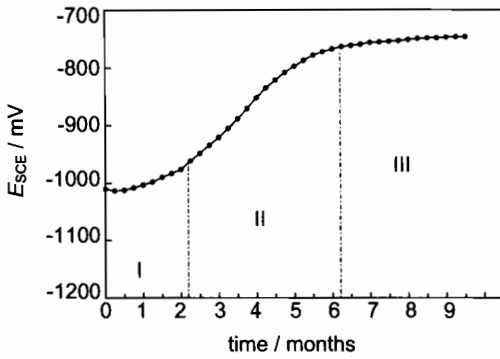


Fig.3 Corrosion potential of 55% Al-Zn coating versus time in salt water at 26°C.

在 26°C 的 3% 盐水全浸腐蚀试验中同时监测了 55% Al-Zn 合金镀层在盐水中自然腐蚀电位随时间的变化,结果见图 3.根据测到的腐蚀电位随时间的变化关系和镀层表面组织中两相的腐蚀特性,可将 55% Al-Zn 合金镀层在盐水中的腐蚀过程分为 3 个阶段.

当 55% Al-Zn 合金镀层被腐蚀时,其中的枝晶间富 Zn 相由于腐蚀电位较负,首先被腐蚀,其腐蚀特性类似于纯 Zn 镀层,镀层相对于钢基体为阳极,因而具有电化学保护作用.这期间(I)的腐蚀电位随时间的增加缓慢升高,其值接近于纯 Zn 在盐水中的腐蚀电位(-1032 mV).随着富 Zn 相的消耗,镀层腐蚀电位逐渐升高,电位升高的速率比初期快,镀层的腐蚀行为转为富 Zn 相和富 Al 相的共同腐蚀(II).当富 Zn 相基本被腐蚀掉之后,腐蚀电位升高很缓慢,其值略低于纯 Al 在盐水中的腐蚀电位(-733 mV).这时镀层的腐蚀行为转向接近于 Al 镀层(III).

55% Al-Zn 合金镀层在温度为 26°C 的 3% 盐水中腐蚀 60 天后的表面形貌如图 4.图 4 与图 2 比较,图 4 中的富 Zn 相区腐蚀很明显,而富 Al 相区仍较清晰.这也说明富 Zn 相优先发生了腐蚀,而富 Al 相则腐蚀轻微.

通常,腐蚀电位升高金属的腐蚀速率降低,但 55% Al-Zn 合金镀层在盐水中腐蚀的初期阶段(I),其腐蚀速率并没有随腐蚀电位升高而降低.这是因为钢板经高温热浸后在空气中冷却时,得到的 55% Al-Zn 合金镀层中的富 Al 相和富 Zn 相表面会形成  $Al_2O_3$  和 ZnO 的钝化保护膜.由于  $Cl^-$  对钝化膜有很强的破坏作用,55% Al-Zn 合金镀层在 pH=6~9 盐水中的钝化膜破裂电位接近纯 Zn 的破裂电位<sup>[8]</sup>,故富 Zn 相在盐水中不能建立钝态.随着 ZnO 膜的破裂腐蚀,暴露出的富 Zn 相增多,腐蚀速率升高.当富 Zn 相被腐蚀到一定程度时,伴之产生的絮状腐蚀产物被富 Al 相的网络结构所滞留,填充在枝晶间的网隙处,并逐步形成一层具有阻挡作用的产物膜.产物膜具有很高的电阻,同时阻隔了氧向阴极表面的扩散,减少了有效阴极面积,对镀层起保护作用.富 Zn 相腐蚀愈快,产物膜愈厚,故腐蚀速率升高到一定值后便开始下降.

通过带有机械加工孔的试样在温度为 26°C 的 3% 盐水中 60 天的腐蚀,发现 55% Al-Zn 合金镀层对钢基体具有热镀 Zn 层一样的电化学保护作用(图 5).

### 2.3 盐水半浸试验

试验温度为 22°C,盐水浓度为 3% NaCl.镀 Zn 钢板在浸入后约 20 天就出现红色锈斑,而 55% Al-Zn 合金镀层浸入约 210 天后仍没出现红色锈斑.试样在水线处发生浓差电池腐蚀,水线以下全浸的

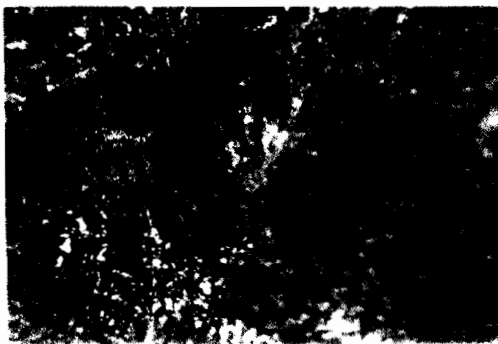


Fig.4 Surface of 55% Al-Zn coated steel after 60 days corrosion in salt water at 26°C, 100× (Corrosion products were cleaned)



Fig.5 Drilled hole appearance of coated steels after 60 days corrosion in salt water at 26°C (Left - 55% Al-Zn coated steel, right - galvanized steel).

表面由于氧浓度低作为阳极而腐蚀加速,水线附近及以下的表面由于氧浓度高作为阴极而得到一定程度的保护.半浸试验的腐蚀结果见表 3.与表 1 中的 22℃ 的数据比较,55% Al-Zn 合金镀层、Zn 镀层和碳钢 Q235 半浸的腐蚀速率比全浸的相应高 77%、99% 和 60%.

#### 2.4 流动盐水浸泡试验

试样在 22℃ 动态 3% 盐水中进行挂片,时间为 7 天,腐蚀结果列于表 4.结果显示,流动速度由 0.25 m/s 提高到 0.6 m/s,腐蚀速率提高了 17%.在流动盐水中,碳钢 Q235 的腐蚀速率约是 55% Al-Zn 合金镀层的 3.3 倍,Zn 镀层的腐蚀速率约是 55% Al-Zn 合金镀层的 2 倍.比较表 2 和表 4 发现,流动的盐水对腐蚀的影响很大,不管是何种材料,在流动盐水中的腐蚀速率比在静态中大得多.

#### 2.5 盐雾试验

盐雾腐蚀试验发现,Q235 钢放入盐雾箱后不到 4h 就出现锈斑,Zn 镀层在放入盐雾箱 1 天后表面就变暗,而 55% Al-Zn 合金镀层 3 天后表面才变暗.经 240h 盐雾试验后,55% Al-Zn 合金镀层表面有少量白色腐蚀产物覆盖,而 Zn 镀层表面布满白色腐蚀产物,产物膜厚约 1 mm;Q235 钢表面布满褐红色锈斑,锈层厚约 1.5 mm.3 种材料在盐雾中的腐蚀速率见表 5.可见,55% Al-Zn 合金镀层的耐蚀性比碳钢 Q235 高 13 倍多,比 Zn 镀层高约 5 倍.

Table 3 Corrosion result of partial immersion test (30days)

Corrosion rate/mm·a <sup>-1</sup>		
55% Al-Zn coating	Galvanized coating	Carbon steel
0.092	0.207	0.291

Table 4 Corrosion results in flowing salt water

Flowing speed /m·s <sup>-1</sup>	Corrosion rate/mm·a <sup>-1</sup>		
	55% Al-Zn coating	Galvanized coating	Carbon steel
0.25	0.209	0.401	0.698
0.60	0.245	0.475	0.817

Table 5 Corrosion results of salt spray test

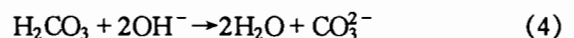
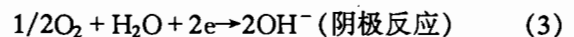
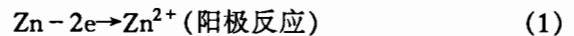
Corrosion rate/mm·a <sup>-1</sup>		
55% Al-Zn coating	Galvanized coating	Carbon steel
0.084	0.493	1.203

#### 2.6 腐蚀机理的分析

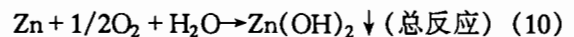
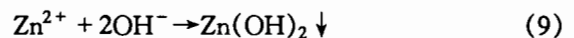
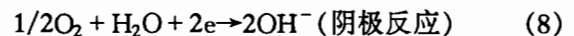
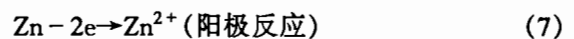
金属材料在海水中的腐蚀行为按腐蚀速率受控制情况分为两大类.第一类金属材料的腐蚀速率受阴极过程控制,这类材料在海水中不发生钝化,阳极极化率很小,腐蚀速率受氧的扩散控制,55% Al-Zn 合金镀层中的富 Zn 相即属这一类.第二类金属材料的腐蚀速率受表面钝化膜的控制,这类材料在海水中能自钝化,其腐蚀速率主要决定于钝化膜的稳定性,55% Al-Zn 合金镀层中的富 Al 相即属此类.富 Al 相的钝化膜在海水中不稳定,当供氧不足时,钝化膜很容易破裂而发生局部腐蚀,而当供氧充足时,破裂了的钝化膜又能得到修复.一旦发生局部腐蚀,局部腐蚀的速率比均匀腐蚀速率要大得多,这就是约 180 天后,由于 55% Al-Zn 合金镀层的腐蚀行为开始逐步转向于富 Al 相的腐蚀,测得 55% Al-Zn 合金镀层的腐蚀速率数据比较分散的原因.

55% Al-Zn 合金镀层在盐水中的腐蚀产物为白色絮状沉淀物,经 X 衍射分析(XRD),主要为 Zn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O(峰值为 7.6945, 3.8015, 1.9419).碳酸盐是由于空气中 CO<sub>2</sub> 溶于盐水并与 Zn 反应而生成的.除电极电位很负的 Mg 及其合金外,所有的工程材料在海水中都属氧去极化腐蚀<sup>[9]</sup>,故可推断 55% Al-Zn 合金镀层在 3% 盐水(人造海水)中的腐蚀反应为:

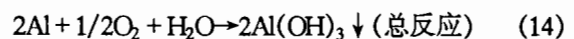
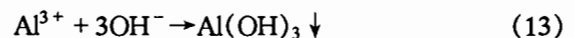
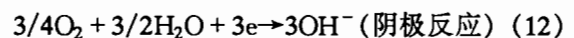
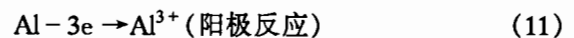
生成 ZnCO<sub>3</sub> 的反应:



生成 Zn(OH)<sub>2</sub> 的反应:



生成 Al(OH)<sub>3</sub> 的反应:



#### 3 结论

(1)无论是在静态还是在动态 3% 盐水中,热浸

(下转第 146 页)

(上接第 142 页)

55% Al-Zn 合金镀层的耐蚀性比热镀 Zn 层提高 1 倍,是 Q235 的 3~4 倍.在潮湿盐雾中,热浸 55% Al-Zn 合金镀层的耐蚀性比在海水中更好.热浸 55% Al-Zn 合金镀层钢是海洋及海岸工程中替代热镀 Zn 钢和碳钢的理想材料.

(2)热浸 55% Al-Zn 合金镀层的组织结构特征决定着其在盐水中的腐蚀行为.腐蚀初期表现为富 Zn 相的腐蚀,其腐蚀电位较负,腐蚀速率较大;中期为富 Zn 相和富 Al 相的共同腐蚀,其腐蚀电位逐步升高,腐蚀速率逐步降低;后期为富 Al 相的腐蚀,腐蚀电位接近于纯 Al 的腐蚀电位,腐蚀速率最小.

## 参考文献:

- [1] 邱柏林.表面技术,1994,23(1):1
- [2] Townsend HE, Borillo AR. Materials Performance, 1993, 32(4): 68
- [3] Harvey GJ. Revue de metallurgie, 1990, 87(2): 183
- [4] 张洪斌,黄永昌,潘健武等.新技术新工艺,1996,6:34
- [5] 孙瑛.山东工业大学学报,1985,2:89
- [6] 李华飞,郑家荣,俞敦义.新技术新工艺,2001,1:39
- [7] 吴荫顺,方智,曹备等.腐蚀试验方法与防腐蚀检测技术.北京:化学工业出版社,1996.
- [8] 杨熙珍,杨武.金属腐蚀电化学热力学(电位-pH图及其应用).北京:化学工业出版社,1991.185
- [9] 王光雍,王海江,李兴濂等.自然环境的腐蚀与防护(大气·海水·土壤).北京:化学工业出版社,1997.89