

Zn-Al 合金镀层耐蚀性研究

龙有前, 肖鑫, 钟萍, 雷慧凌, 李洪

湖南工程学院 化学化工系, 411104

摘要:在碱性锌酸盐镀锌液中加入氧化铝和自制添加剂, 获得了光亮 Zn-Al 合金镀层. 采用中性盐雾实验、5% 氯化钠溶液浸泡实验、电偶腐蚀实验、循环伏安曲线图和 R_p-t 曲线对 Zn 和 Zn-Al 合金的耐蚀性进行了探讨, 结果表明, Zn-Al 合金镀层的耐蚀性优于锌镀层的耐蚀性, 可用作钢铁件高耐蚀性镀层.

关键词:Zn-Al 合金镀层; 耐蚀性; 电化学腐蚀参数

中图分类号:TG174.44 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2006)03-0217-03

CORROSION RESISTANCE OF ZINC-ALUMINUM ALLOY COATINGS

LONG You-qian, XIAO Xin, ZHONG Ping, LEI Hui-ling, LI Hong

Dept. of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104

ABSTRACT:A bright zinc-aluminum alloy coating was obtained by electroplating from alkaline zincate solution with addition of alumina and home-made additive. By means of neutral salt spray, 5% sodium chloride immersion test, couple corrosion test, R_p-t curve and cycling volt-ampere curve, the corrosion performance of the coating was studied. The results showed that the corrosion resistance of zinc-aluminum alloy coating was better than the zinc coating. It can be used as a high corrosion resistance coating for iron and steel.

KEY WORDS: zinc-aluminum alloy coating; corrosion resistance; parameters of electrochemical corrosion

随着工业和科学技术的飞速发展, 电镀锌基合金的研究和应用已越来越广泛^[1~5], 目前这类合金应用较多的有 Zn-Ni、Zn-Co、Zn-Fe、Zn-Ti、Sn-Zn 等. Zn-Al 复合镀层以其优良的耐蚀性能^[6,7]倍受人们的关注, 并在工业上得到了广泛的应用. 为了满足恶劣条件下使用的钢铁制品的防护要求, 我们在常规碱性镀锌液中加入特殊的络合剂和自制添加剂, 对配方进行优化, 并控制一定的工艺条件, 研究开发成功了光亮碱性 Zn-Al 合金电镀工艺, 该工艺具有镀液成分简单, 易于维护调整, 镀液分散能力和复盖能力好, 电流效率高等优点, 可由碱性锌酸盐镀液转化而成, 有利于推广应用, 所形成的 Zn-Al 合金镀层结晶细致、光亮度好, 镀层的结合力良好, 镀层中含铝量约为 1.5%.

通过中性盐雾实验, 5% 氯化钠溶液浸泡实验、电偶腐蚀实验以及测量阴极极化曲线图、循环伏安曲线图和 R_p-t 曲线对 Zn 和 Zn-Al 合金的耐蚀性进行了探讨, 结果表明 Zn-Al 合金镀层的耐蚀性优于锌镀层的耐蚀性.

1 实验方法

1.1 试样的制备

镀 Zn 采用 DE 型碱性锌酸盐镀锌液, 电镀 Zn-Al 合金采用如下工艺规范^[8]: 200 g/L 氢氧化钠, 32 g/L 氧化锌, 45 g/L 氧化铝, 1 g/L EDTA, 4 ml/L 光亮剂 XXT-01A, 温度为 15 °C ~ 40 °C, 电流密度为 1 A/dm² ~ 10 A/dm².

1.2 电化学腐蚀参数的测定^[9]

采用线性极化法, 电位扫描速度为 0.2 mV/s, 电解质溶液为 5% 氯化钠溶液, 辅助电极为 Pt 电极, 参比电极为饱和甘汞电极.

测量循环伏安曲线时, 电位扫描速度为 2 mV/s.

1.3 中性盐雾(NSS)试验

按照国家标准 GB6458-86 采用间歇式喷雾, 即连续喷雾 8 h, 停机 16 h 为一个周期. 试样分为 2 组, 每组 3 个试样, 1 组为 DE 型碱性锌酸盐镀锌彩虹色钝化试样, 另一组为 Zn-Al 合金镀层彩虹色钝化试样, 镀层厚度均为 10 μm.

2 结果与讨论

2.1 5% 氯化钠浸泡实验

将纯锌镀层和 Zn-Al 合金镀层试片(镀层厚度均为 12

收稿日期: 2004-12-18 初稿; 2005-03-18 修改稿

作者简介: 龙有前(1950-), 男, 学士, 副教授, 主要从事腐蚀与防护工艺教学与科研.

Tel: 0732-8683908, 13007441951 E-mail: xiaoxin88@tom.com

Table 1 Results of neutral salt solution immersion test

镀层类型	出现白锈时间, h	出现红锈时间, h
未钝化锌层	24	240
锌层彩钝膜	68	680
未钝化 Zn-Al 合金层	96	720
Zn-Al 合金彩钝膜	720	>3000

(μm) 在 5% 氯化钠溶液中浸泡, 记录出现白锈和红锈的时间, 其结果如表 1 所示, 同时通过试样在 5% 氯化钠溶液和 35 $^{\circ}\text{C}$ 下腐蚀失重量比较各种镀层的耐蚀性, 其结果如表 2.

由表 1、表 2 可知: Zn-Al 合金镀层的耐蚀性明显优于镀锌镀层.

2.2 极化电阻与浸泡时间的关系

图 1 为用线性极化法测得的镀层在 5% 氯化钠溶液的 R_p-t 曲线. 由图 1 可知: 在初始阶段, Zn-Al 合金镀层的 R_p

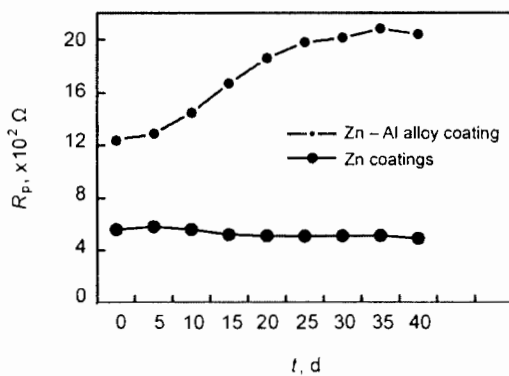


Fig.1 R_p-t curve

比 Zn 镀层的大, 随着浸泡时间的增加, Zn-Al 合金镀层的 R_p 逐渐增大, 而 Zn 镀层的 R_p 变化不大, 即 Zn-Al 合金镀层的腐蚀电流逐渐变小, 而 Zn 镀层的腐蚀电流变化很小, 由此可以推测, Zn-Al 合金镀层的腐蚀产物对腐蚀过程有较大的抑制作用, 因而这种镀层腐蚀到一定程度以后其腐蚀速度明显变小.

2.3 循环伏安曲线

图 2 为 Zn 镀层和 Zn-Al 合金镀层在 5% 氯化钠溶液中的循环伏安曲线. 由图 2 可知: 纯锌镀层的回扫曲线所围成的面积明显要大于 Zn-Al 合金所成的面积. 且回扫时 Zn-Al 合金镀层的回扫曲线在 Zn 镀层的回扫曲线的下方, 这同样说明 Zn-Al 合金镀层的腐蚀产物对腐蚀过程的抑制作用比 Zn 镀层的要强.

2.4 中性盐雾 (NSS) 试验

中性盐雾 (NSS) 试验结果如表 3. 由表 3 可以看出: Zn-Al 合金镀层的耐蚀性优于镀锌镀层.

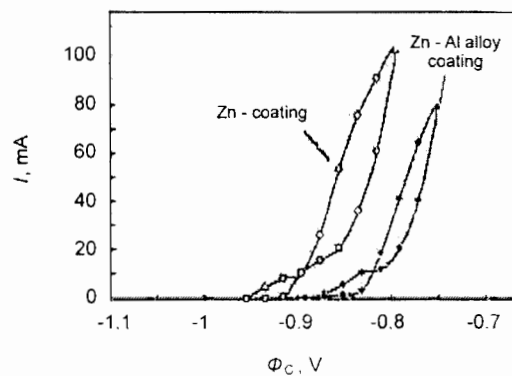


Fig.2 Cyclic volt-ampere of Zn coating and Zn-Al alloy coating

Table 2 Corrosion rate and appearance change of coatings in 5% NaCl solution

镀层成分	72 h (出现白锈)		960 h (出现红锈)	
	腐蚀速率, $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$	镀层形貌	腐蚀速率, $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$	镀层形貌
纯锌镀层	0.0225	表面形成黑色氧化膜并有白色腐蚀产物	0.0126	大量白色腐蚀产物, 出现大量红锈, 镀层起泡脱落
Zn-Al 合金镀层	0.0175	表面小部分为黑色氧化膜其余部分有金属光泽	0.0045	黑色氧化膜, 较大面积白色腐蚀产物, 出现少量红锈点
镀锌层彩钝膜	0.0182	表面无明显的腐蚀产物只有边缘部位有小白斑	0.0026	膜层为黑色氧化膜, 并有大量白色腐蚀产物, 带有红锈点
Zn-Al 合金彩钝膜	0.0075	钝化膜颜色完好, 表面无肉眼可见腐蚀产物	0.0009	钝化膜变淡, 边缘部位有细微灰白色腐蚀产物

Table 3 Results of NSS test

试样	开始出现白锈时间	480 h 后试样表面状态	开始出现红锈时间
未钝化锌层	48	表面腐蚀严重, 全面出红锈	96
未钝化 Zn-Al 层	96	表面腐蚀较严重, 出现大量红锈	240
镀锌层彩钝膜	240	膜完全褪色, 全面出白锈带红锈点	480
Zn-Al 彩钝膜	600	膜色略变浅, 未出现白锈点	960 未出现

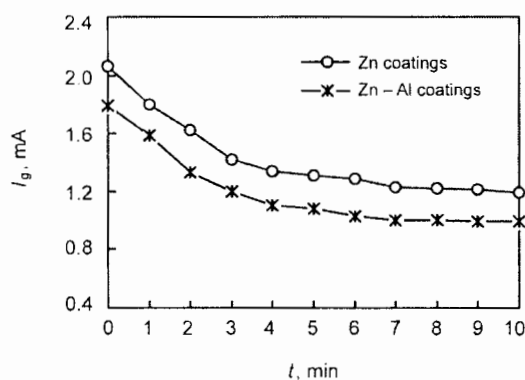


Fig.3 Couple corrosion current curve

2.5 电偶腐蚀实验

采用 ZRA-1 型电偶腐蚀计分别测量 Zn-Al 合金镀层彩钝膜和锌镀层彩钝膜与基体金属(钢铁)在 5% 氯化钠溶液中的电偶腐蚀电流(浸泡时间为 11 分钟),其 I_g-t 曲线如图 3. 由图 3 可知: Zn-Al 合金的电偶腐蚀电流明显小于锌镀层的电偶腐蚀电流,由此可证明 Zn-Al 合金镀层比镀锌层更耐电偶腐蚀. 由此得出如下结论: Zn-Al 合金镀层比镀锌层的耐蚀性好. 这与前面所得出的结论是一致的.

3 结论

通过以上中性盐雾实验, 5% 氯化钠溶液浸泡实验、电偶

腐蚀实验、循环伏安曲线图和 R_p-t 曲线等实验研究证明: Zn-Al 合金镀层的耐蚀性优于锌镀层的耐蚀性, 适用于钢铁件高耐蚀性镀层.

参考文献:

- [1]陆伟, 严彪. 防腐锌铝合金的研究与应用[J]. 上海有色金属, 2002, 23(4): 153.
- [2]刘永红, 张忠明. 锌铝合金的研究现状及应用概括[J]. 铸造技术, 2001, (1): 42.
- [3]顾春雷, 张伟强, 吴杰, 等. 锌及锌铝合金研究及应用现状[J]. 有色金属, 2003, 55(4): 44.
- [4]张伟明. 锌铝膜表面技术的新发展及应用前景[J]. 电镀与精蚀, 1996, 18(6): 19.
- [5]刘昆准. 碱性高速电镀耐蚀性锌铝合金工艺简介[J]. 材料保护, 2000, 33(8): 20.
- [6]于萍, 主沉浮, 魏云鹤, 等. 复合机械镀锌铝工艺及镀层耐蚀性能研究[J]. 电镀与环保, 1998, 18(4): 23.
- [7]何建平, 李士嘉, 李忠东. 铝元素对锌镀层耐蚀性的影响[J]. 电镀与精饰, 1994, 16(2): 4.
- [8]肖鑫, 龙有前, 钟萍, 等. 光亮碱性 Zn-Al 合金电镀工艺研究[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(11): 480.
- [9]杨哲龙, 李秀云, 李文良, 等. Zn-Co 合金镀层耐蚀性研究[J]. 材料保护, 1994, 27(5): 8.