

## 热浸镀层在青岛站的海水腐蚀行为对比(III) ——飞溅区

李 焰<sup>1</sup>, 邢少华<sup>1</sup>, 李 鑫<sup>2</sup>, 魏绪钧<sup>2</sup>

- (1. 中国科学院 海洋研究所, 青岛 266071;
2. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

**摘 要:** 测试热浸镀锌(GI)、锌-5%铝-稀土(GF)和锌-55%铝-1.6%硅(GL)镀层钢板在青岛站的飞溅区海水腐蚀行为, 并利用腐蚀质量损失测试和显微结构分析, 研究 3 种镀层钢板的海水飞溅区腐蚀行为。结果表明: 3 种镀层在飞溅区均未发生生物污损, 腐蚀速度在 3 个海水区带中最低; GI 镀层由于腐蚀电流密度最大, 氧化膜保护效果不佳, 耐海水腐蚀性能最差; GF 镀层由于腐蚀电流大幅度降低, 飞溅区充分的充气条件促进了镀层的钝化, 因此表现出较为优异的耐海水腐蚀性能; 由于保护性的锌的腐蚀产物被滞留在富铝的枝晶网络中, 充分的充气条件又促进了镀层富铝相的钝化, 所以 GL 镀层在海水飞溅区表现出最佳的腐蚀性能。对位于海水飞溅区的钢材基体提供 1 a 保护期所需的镀层最小厚度分别为: GI 镀层 14  $\mu\text{m}$ ; GF 镀层 8  $\mu\text{m}$ ; GL 镀层 4  $\mu\text{m}$ ; GF 和 GL 镀层在飞溅区的耐腐蚀性分别是厚度相当的 GI 的 2 倍和 4 倍。

**关键词:** 热浸镀; 热浸镀层; 海水腐蚀; 耐蚀性; 飞溅区

中图分类号: TG 174.41; TG 174.443

文献标识码: A

## Seawater corrosion behavior of hot dip coatings at Qingdao test station (III)——Splash zone

LI Yan<sup>1</sup>, XING Shao-hua<sup>1</sup>, LI Xin<sup>2</sup>, WEI Xu-jun<sup>2</sup>

- (1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;
2. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

**Abstract:** The corrosion behavior of hot dip Galvanized (GI), Galfan (GF) and Galvalume (GL) coated steels exposed to splash zone of Qingdao site was investigated with seawater corrosion test and microscopy morphology analyses. Splash zone is less aggressive for hot dip coatings and biofouling does not take place in this zone. The poor performance of GI coating is mainly owing to its largest corrosion current density and less protective oxidation product film under the condition of continuously wet with well-aerated seawater. The better performance of GF coatings is attributed to its lower corrosion current density and more resistant oxidation film formed on the coating surface. Since the protective zinc corrosion products retained in the Al-rich dendritic network slows down further attack, and well-aerated condition promotes passivity of the Al-rich phase, GL coating therefore shows the best corrosion performance in splash zone. The minimum coating thickness requirement for 1 a protection afforded to steel structure exposed to splash zone was then calculated as: GI, 14  $\mu\text{m}$ ; GF, 8  $\mu\text{m}$ ; GL, 4  $\mu\text{m}$ . The corrosion resistance of GL and GF are therefore four and two fold as that of GI exposed to seawater splash zone.

**Key words:** hot dip by galvanization; hot dip coating; seawater corrosion; corrosion resistance; splash zone

在海水飞溅区,材料几乎连续不断地为充分充气的水所润湿。风和海水同时作用造成严重海情时,海水的冲击会加剧材料在飞溅区的破坏<sup>[1]</sup>。对于很多材料,特别是钢材,飞溅区是所有海水区带中腐蚀性最强的区域<sup>[2-3]</sup>。进入海水中的气泡还会使海水在去除保护膜或涂层方面变得更有破坏性,涂层通常在飞溅区比在其它海水区带老化得更快<sup>[4-5]</sup>。而像不锈钢和钛这样一些金属,在飞溅区它们往往是耐蚀的,这是由于充分充气的条件促进了金属钝化的缘故。

众所周知,热浸镀层在海水飞溅区被大量的使用,以延长钢结构在海水飞溅区的使用寿命,减少腐蚀造成的经济损失。尽管有关热浸镀钢材在海水全浸区和潮差区的腐蚀行为、腐蚀产物已有较多的研究报告和比较深入的认识<sup>[6-9]</sup>,但是热浸镀钢材在海水飞溅区的腐蚀行为迄今仍不清楚。这个问题的解决对于在海洋环境中科学、合理地选用热浸镀钢材的种类和设计镀层的厚度对钢材基体进行保护,具有重要的理论意义和应用价值。因此,本文作者开展了热浸镀锌、锌-5%铝-稀土和锌-55%铝-1.6%硅镀层钢材在青岛海域的飞溅区海水腐蚀测试,并利用质量损失腐蚀测试和显微结构分析,研究了这3种热浸镀层的海水飞溅区腐蚀行为。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

实验所用材料同文献<sup>[10-11]</sup>,为商业化热浸镀锌(GI)、锌-5%铝-稀土(GF)和锌-55%铝-1.6%硅(GL)这3种镀层钢板。钢材基体为低碳钢;镀层厚度分别为:GI, 10~12  $\mu\text{m}$ ; GF, 13~15  $\mu\text{m}$ ; GL, 22~25  $\mu\text{m}$ 。

### 1.2 热浸镀钢材的海水飞溅区腐蚀测试

按照文献<sup>[12]</sup>的规定,在青岛海水腐蚀试验站进行了为期18个月的热浸镀钢材海水飞溅区实海暴露试验。200 mm长、100 mm宽的镀层钢板试样,经脱脂、清洗、干燥、称量质量后,切边用环氧树脂密封,采用分挂法竖直地固定在栅栏式飞溅区挂片架上,试样位于平均最高潮位以上0~0.6 m,迎海面主导风向,并有阳光曝晒。经历3、6、12和18个月的海水腐蚀后将试样分批取出,清理、干燥后照相。试样用大量自来水清洗,经竹刀去除绝缘镶嵌材料,无水乙醇清洗、脱水、干燥;在80  $^{\circ}\text{C}$ 下,用20%的铬酸溶液清洗<sup>[13-14]</sup>试样以去除腐蚀产物,处理后的试样用自来水冲洗、冷风吹干,无水乙醇清洗、脱水,干燥24 h后称量质量;用空白试样进行校正后获得试样的腐蚀质量损失。

### 1.3 微观腐蚀形貌分析

采用HITACHI S-4800型高分辨场发射扫描电镜,对热浸镀钢材在海水飞溅区腐蚀不同周期的试样进行微观形貌分析,扫描电镜的工作电压为20 kV。采用INCA EDAX能谱仪对试样表面的典型区域进行元素分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热浸镀GI镀层钢板在海水飞溅区的腐蚀行为

#### 2.1.1 宏观腐蚀形貌

GI镀层钢板在海水飞溅区腐蚀不同周期后的宏观形貌如图1所示。在飞溅区曝晒3个月后腐蚀程度非常轻微,只是镀层失去金属光泽并出现少量腐蚀产

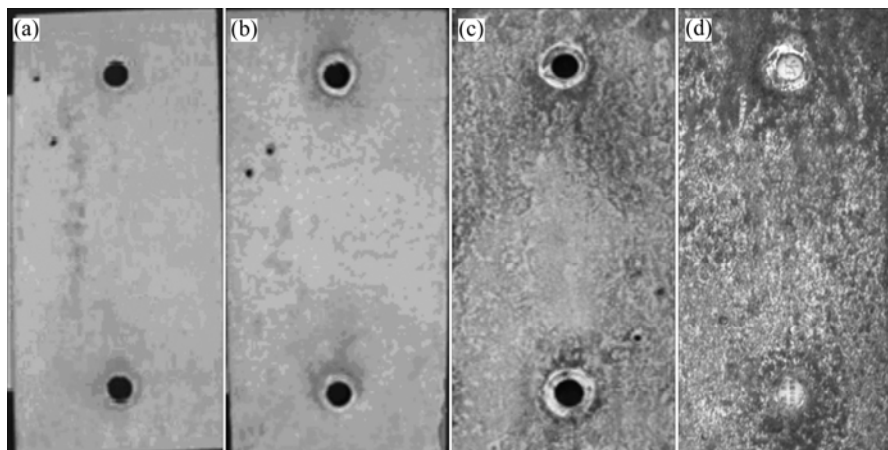


图1 热浸镀GI镀层钢板在海水飞溅区腐蚀不同周期的表面形貌

Fig.1 Surface appearances of GI coated sheet steel after exposed to seawater splash zone for various intervals: (a) 3 months; (b) 6 months; (c) 12 months; (d) 18 months

物; 腐蚀 6 个月后, 试样表面附着一层灰色腐蚀产物, 整体腐蚀程度较轻; 腐蚀 12 个月后, 试样发生了基体腐蚀, 表面出现红锈; 飞溅区曝晒 18 个月后, 试样表面出现大面积的红褐色腐蚀产物, 表明基体腐蚀严重。

2.1.2 腐蚀质量损失

由表 1 中的质量损失数据可知, GI 镀层在海水飞溅区的腐蚀速度因形成较为稳定的保护性腐蚀产物膜而降低, 耐腐蚀性能尚可。在飞溅区曝晒 3 个月后, 镀层的腐蚀失厚明显减少, 仅有 5.67  $\mu\text{m}$ , 约为同时期全浸区腐蚀失厚<sup>[10]</sup>的 51.5%, 潮差区<sup>[11]</sup>的 64.4%。产生这种现象的主要原因是, 镀层腐蚀产生的阳离子与海水飞沫中的  $\text{OH}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  等反应, 形成的腐蚀产物在镀层表面沉积, 对镀层起到一定保护作用, 降低了镀层的腐蚀速度; 在飞溅区腐蚀 6 个月时, 试样的腐蚀失厚也增加不多, 为 7.21  $\mu\text{m}$ ; 暴露 12 个月时, 由于镀层已基本溶解完全, 镀层的腐蚀失厚已超过腐蚀前的镀层厚度, 表明镀层钢板已开始进入钢材基体的腐蚀阶段; 至暴露 18 个月时, 腐蚀质量损失继续增加, 与图 1 所示的腐蚀形貌吻合。可大致确定厚度为 12  $\mu\text{m}$  左右的 GI 镀层在海水飞溅区的使用寿命接近 12 个月。

表 1 热浸镀 GI 镀层钢板在海水飞溅区的腐蚀质量损失

Table 1 Mass loss of GI coated sheet steel exposed to seawater splash zone

Exposure time/ month	Mass loss/ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )	Thickness loss/ $\mu\text{m}$
3	41.0	5.67
6	52.0	7.21
12	96.0	13.38
18	99.0	13.80

2.1.3 微观腐蚀形貌

如图 2(a)所示, 在海水飞溅区腐蚀 3 个月后, 大量的针状、颗粒状晶粒镶嵌或残留在 GI 镀层较平坦的钢材基底上, 由表 2 中 EDS 数据容易看出, 选区 A 的锌含量较高, 铁含量较低, 还有少量的铝, 为表面镀层和钢材基体之间的中间合金层; 选区 B 的锌含量很高, 铁含量较低, 可以确定这些针状物为尚未腐蚀的镀层。GI 镀层在飞溅区暴露 3 个月后, 腐蚀前沿到达  $\delta$  相。如图 2(b)所示, 在海水飞溅区暴露 6 个月后镀层表面镶嵌或残留的针状、颗粒状晶粒数量明显减少, 并出现少量马蹄状的浅蚀坑, 可能与海水的冲

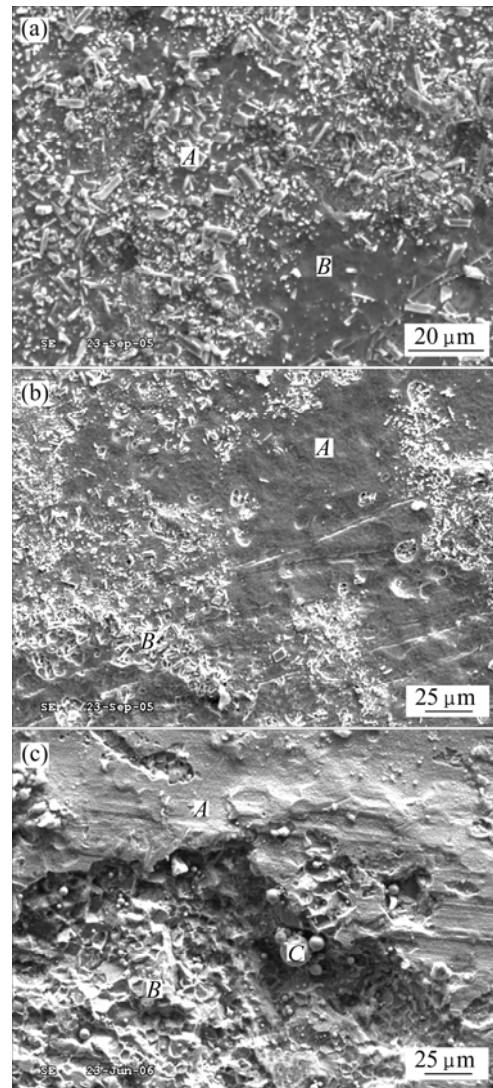


图 2 GI 镀层钢板在海水飞溅区暴露 3、6 和 12 个月后的表面微观形貌

Fig.2 Surface morphologies of GI coated sheet steel after exposed to seawater splash zone for various intervals: (a) 3 months; (b) 6 months; (c) 12 months

表 2 图 2 中选区的能谱分析结果

Table 2 EDS analysis result for selected areas in Fig.2 (mass fraction, %)

Selected area	Zn	Al	Fe	O
A in Fig.2(a)	88.42	1.10	10.48	—
B in Fig.2(a)	96.33	—	3.67	—
A in Fig.2(b)	96.52	—	3.48	—
B in Fig.2(b)	90.75	0.81	8.44	—
A in Fig.2(c)	1.11	2.63	96.26	—
B in Fig.2(c)	1.49	—	84.89	13.62
C in Fig.2(c)	—	—	97.04	2.96

击有关,可以看出选区 *A* 为表面镀层和钢材基体之间的中间合金层,选区 *B* 为尚未腐蚀的镀层,但此时 GI 镀层进一步减薄。如图 2(c)所示,暴露 12 个月后,在海水的溅射和冲击下,镀层已基本完全溶解,腐蚀已进入钢材基体,且局部腐蚀严重,EDS 数据也对上述观点予以证实,所选区域是合金层或钢材基体及其氧化物。

## 2.2 热浸镀 GF 镀层钢板在海水飞溅区的腐蚀行为

### 2.2.1 宏观腐蚀形貌

GF 镀层钢板在海水飞溅区腐蚀不同周期后的宏观形貌如图 3 所示。在飞溅区曝晒 3 个月的腐蚀程度非常轻,只是略微失去金属光泽;腐蚀 6 个月后,试样完全失去金属光泽,表面附着少量白色腐蚀产物;腐蚀 12 个月后,试样表面附着大量白色腐蚀产物但分布不均匀;飞溅区曝晒 18 个月后,试样表面白锈增多。

### 2.2.2 腐蚀质量损失

由表 3 中的质量损失数据可知,GF 镀层在海水飞溅区的耐腐蚀性能比较优异。GF 镀层在前 3 个月的腐蚀失厚很少,仅有 3.16  $\mu\text{m}$ ,为同时期 GI 镀层的 55.7%;随着时间的延长,镀层的腐蚀失厚增长缓慢;当镀层在飞溅区暴露 18 个月时,腐蚀失厚也只有 9.60  $\mu\text{m}$ ,说明镀层的全面腐蚀受到了抑制。这是由于镀层含有一定质量分数的铝,而铝元素的合金化作用将在两个方面增加镀层的耐蚀性:一方面由于铝在供氧充足的环境中成膜能力强,镀层表面氧化膜自修复能力增强<sup>[1]</sup>;另一方面,铝腐蚀生成的  $\text{Al}^{3+}$ 能与海水中的  $\text{OH}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 和  $\text{CO}_3^{2-}$ 等结合生成附着力更强的锌、铝双氢

氧化物、碱式碳酸复盐等腐蚀产物<sup>[8-9]</sup>,所以 GF 镀层在飞溅区表现出比 GI 镀层更高的耐蚀性。质量损失腐蚀测试的结果与图 3 所示腐蚀形貌的结果基本吻合。可大致估计厚度为 15  $\mu\text{m}$  左右的 GF 镀层在海水飞溅区的使用寿命约为 24 个月左右。

表 3 热浸镀 GF 镀层钢板在飞溅区的腐蚀质量损失

Table 3 Mass loss of GF coated sheet steel exposed to seawater splash zone

Exposure time/ month	Mass loss/ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )	Thickness loss/ $\mu\text{m}$
3	22.0	3.16
6	27.0	3.85
12	50.0	7.20
18	66.4	9.60

### 2.2.3 微观腐蚀形貌

如图 4(a)所示,GF 镀层在海水飞溅区暴露 3 个月后表面呈现水纹状腐蚀形貌,且存在晶界腐蚀。由表 4 中 EDS 数据容易看出,选区 *A* 是镀层富铝相网络;选区 *B* 为镀层富锌相,且已被轻微氧化。如图 4(b)所示,暴露 6 个月后镀层表面呈现水纹状浅平腐蚀坑,且有比较严重的局部腐蚀;选区 *A* 和 *C* 的锌含量很高,为未溶解的镀层晶粒;选区 *B* 则为被轻微氧化的镀层富锌相。如图 4(c)所示,暴露 12 个月后镀层表面呈现射线状腐蚀纹理,且有比较严重的选择性腐蚀,出现较大范围的浅平状蚀坑;图中选区 *A* 为高度氧化的富铝相;选区 *B* 为镀层与钢材基体之间的中间合金层;

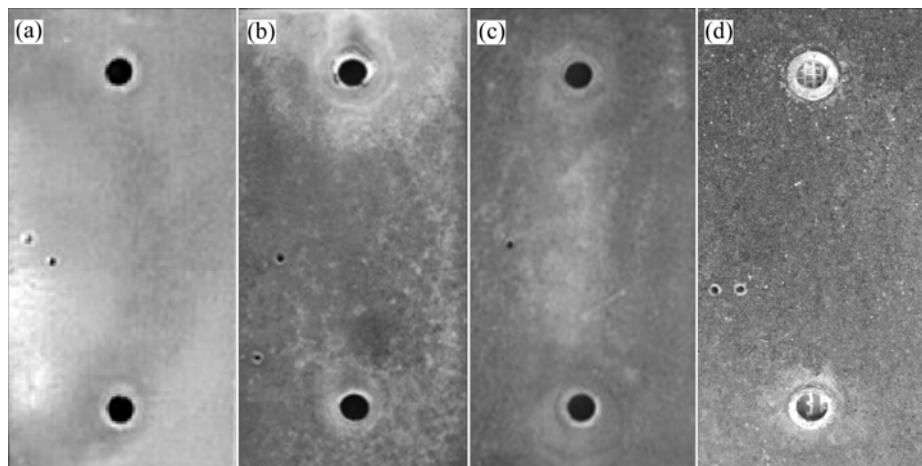


图 3 热浸镀 GF 镀层钢板在海水飞溅区腐蚀不同周期的表面形貌

Fig.3 Surface appearances of GF coated sheet steel after exposed to seawater splash zone for various intervals: (a) 3 months; (b) 6 months; (c) 12 months; (d) 18 months

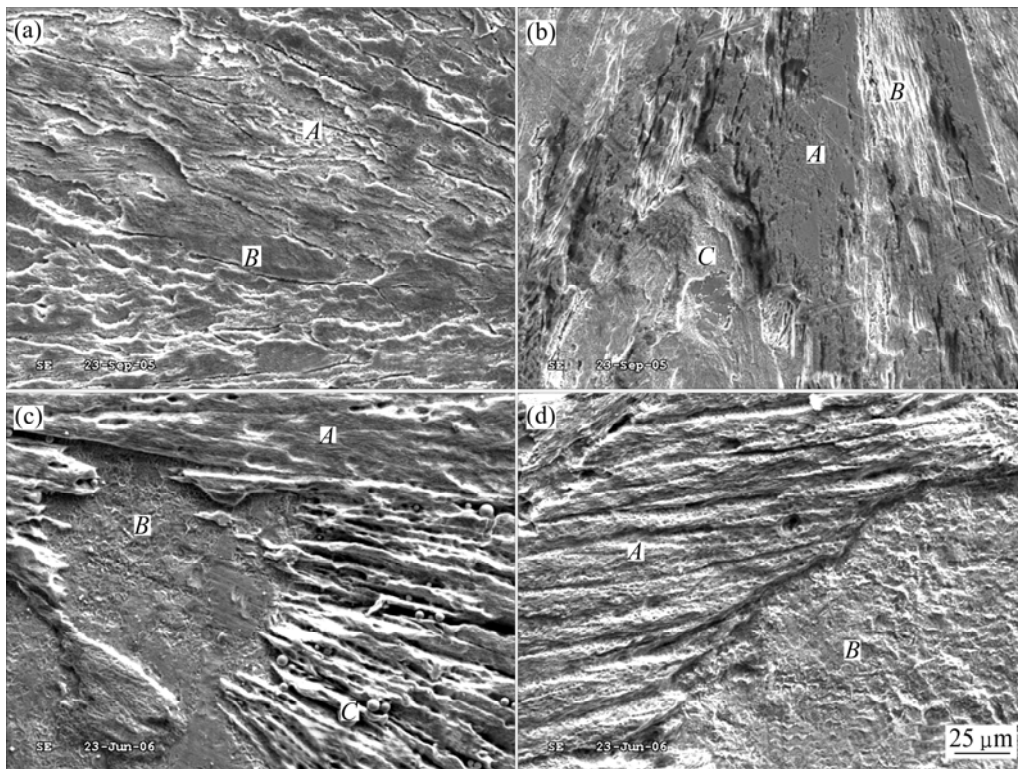


图 4 GF 镀层钢板在海水飞溅区暴露不同周期的表面微观形貌

Fig.4 Surface morphologies of GF coated sheet steel after exposed to splash zone for various intervals: (a) 3 months; (b) 6 months; (c) 12 months; (d) 18 months

选区 C 则为富集了镀层组分(锌、铝和铁)的腐蚀产物, 被滞留在镀层的网络骨架上。如图 4(d)所示, 暴露 18 个月后镀层表面呈现射线状腐蚀纹理, 且有较严重的选择性腐蚀, 出现面积较大的浅平状蚀坑; 图中选区

A 为轻度氧化的富铝相; 选区 B 为表面镀层与钢材基体之间的中间合金层。

表 4 图 4 中选区的能谱分析结果

Table 4 EDS analysis result for selected areas in Fig.4 (mass fraction, %)

Selected area	Zn	Al	Fe	O
A in Fig.4(a)	90.07	8.22	1.71	—
B in Fig.4(a)	88.53	6.15	1.28	4.03
A in Fig.4(b)	95.60	4.40	—	—
B in Fig.4(b)	86.44	8.85	1.04	3.66
C in Fig.4(b)	93.05	5.57	1.37	—
A in Fig.4(c)	73.00	18.98	1.75	6.27
B in Fig.4(c)	3.56	13.88	82.57	—
C in Fig.4(c)	14.03	3.43	80.97	1.57
A in Fig.4(d)	88.13	8.02	2.28	1.57
B in Fig.4(d)	2.20	8.49	89.31	—

### 2.3 热浸镀 GL 镀层钢板在海水飞溅区的腐蚀行为

#### 2.3.1 宏观腐蚀形貌

GL 镀层钢板在海水飞溅区腐蚀不同周期后的宏观形貌如图 5 所示。GL 镀层在飞溅区暴露 3 个月和 6 个月后, 试样的腐蚀非常轻微, 只是不同程度地失去金属光泽; 腐蚀 12 个月后的试样除了镀层表面的光泽变暗之外, 基本观察不到有任何其它明显变化; 在飞溅区暴露 18 个月后, 镀层表面有少许细小的白色腐蚀产物, 且附着在镀层表面不易脱落。

#### 2.3.2 腐蚀质量损失

由表 5 中的质量损失数据可知, GL 镀层在海水飞溅区的耐腐蚀性能在 3 种镀层试样中最好, 在每一个取样周期中的腐蚀质量损失均最少。在海水飞溅区暴露 18 个月后, 镀层的腐蚀失厚非常小, 仅有 5.83  $\mu\text{m}$ , 是同时期 GI 镀层腐蚀失厚的 42.2%, GF 镀层的 60.7%。质量损失腐蚀测试结果与图 5 所示腐蚀形貌的结果吻合。可大致估计厚度为 25  $\mu\text{m}$  左右的 GL 镀层在海水飞溅区的使用寿命约为 6 a。

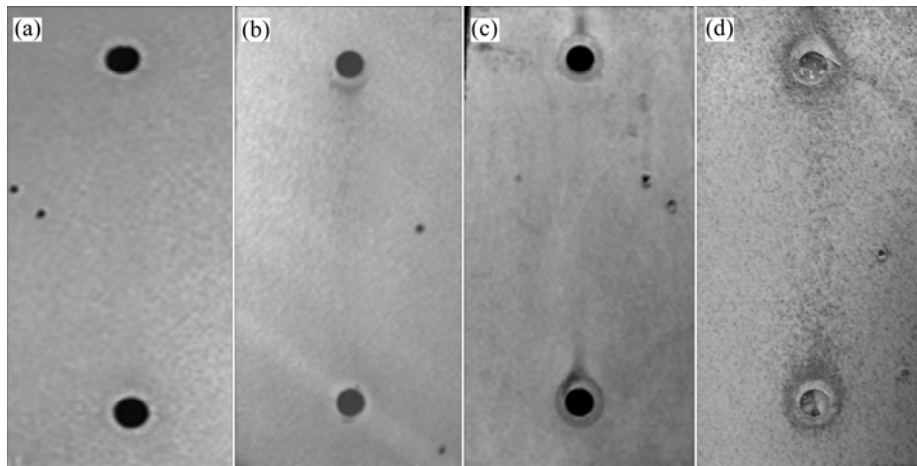


图5 热浸镀GL镀层钢板在海水飞溅区腐蚀不同周期的表面形貌

Fig.5 Surface appearances of GL coated sheet steel after exposed to seawater splash zone for various intervals: (a) 3 months; (b) 6 months; (c) 12 months; (d) 18 months

表5 热浸镀GL镀层钢板在海水飞溅区的腐蚀质量损失数据

Table 5 Mass loss data of GL coated sheet steel exposed to seawater splash zone

Exposure time/ month	Mass loss/ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )	Thickness loss/ $\mu\text{m}$
3	8.00	1.69
6	15.00	3.21
12	15.50	3.32
18	27.20	5.83

### 2.3.3 微观腐蚀形貌

如图6(a)所示, GL镀层在海水飞溅区暴露3个月 after 腐蚀轻微。由表6中EDS数据容易看出, 选区A和B的锌、铝元素的质量分数比接近45:55, 为镀层中的富铝枝晶相。如图6(b)所示, 暴露6个月后的镀层表面呈现明暗相间的腐蚀形貌, 腐蚀轻微。如图6(c)所示, 暴露12个月后的镀层表面有一定程度的腐蚀。容易看出, 选区A为镀层中的富铝枝晶相, 比较耐蚀; 选区B为富锌的枝晶间相, 通常会先于富铝枝晶相溶解; 位于枝晶间的白色颗粒状物质为富锌相腐蚀后生成的腐蚀产物, 被滞留在富铝的枝晶网络中。如图6(d)所示, 在飞溅区暴露18个月 after 镀层表面有一定程度的腐蚀, 且腐蚀产物增多。容易看出, 选区A为镀层中耐蚀的富铝枝晶相; 选区B为富锌的枝晶间相; 选区C为枝晶间隙下方暴露出的合金相, 铁含量较高, 锌、铝含量较少; 由于富锌的枝晶间相腐蚀生成的腐蚀产

表6 图6中选区的能谱分析结果

Table 6 EDS analysis result for selected areas in Fig.6 (mass fraction, %)

Selected area	Zn	Al	Fe	O
A in Fig.6(a)	40.42	59.58	—	—
B in Fig.6(a)	41.31	58.69	—	—
A in Fig.6(c)	43.89	54.79	1.32	—
B in Fig.6(c)	35.61	42.20	13.05	9.14
A in Fig.6(d)	37.21	58.97	1.57	2.24
B in Fig.6(d)	45.02	41.03	4.32	9.63
C in Fig.6(d)	3.76	1.04	95.19	—

物被滞留在富铝的枝晶网络中, 从而使镀层表现出优异的耐蚀性。

### 2.4 3种镀层钢板在海水飞溅区的腐蚀行为对比

3种镀层钢材的腐蚀动力学曲线如图7所示。3种镀层试样在海水飞溅区均未发生生物污损, 也就不存在海生物栖居在镀层金属表面所带来的部分保护和局部腐蚀的影响。但是, 和普通钢材在海水环境中的腐蚀行为明显不同<sup>[1-3]</sup>, 对于热浸镀钢材而言, 飞溅区基本上是所有海水区带中腐蚀性最弱的区域。容易看出, 与全浸区<sup>[10]</sup>和潮差区<sup>[11]</sup>的情况相比, 本文中所研究的3种热浸镀钢材在飞溅区的腐蚀速度基本上在3个海水区带中是最低的。因此, 在海水飞溅区使用热浸镀层尤其是锌铝合金镀层对钢结构进行保护是一个非常有效和令人满意的防护手段。

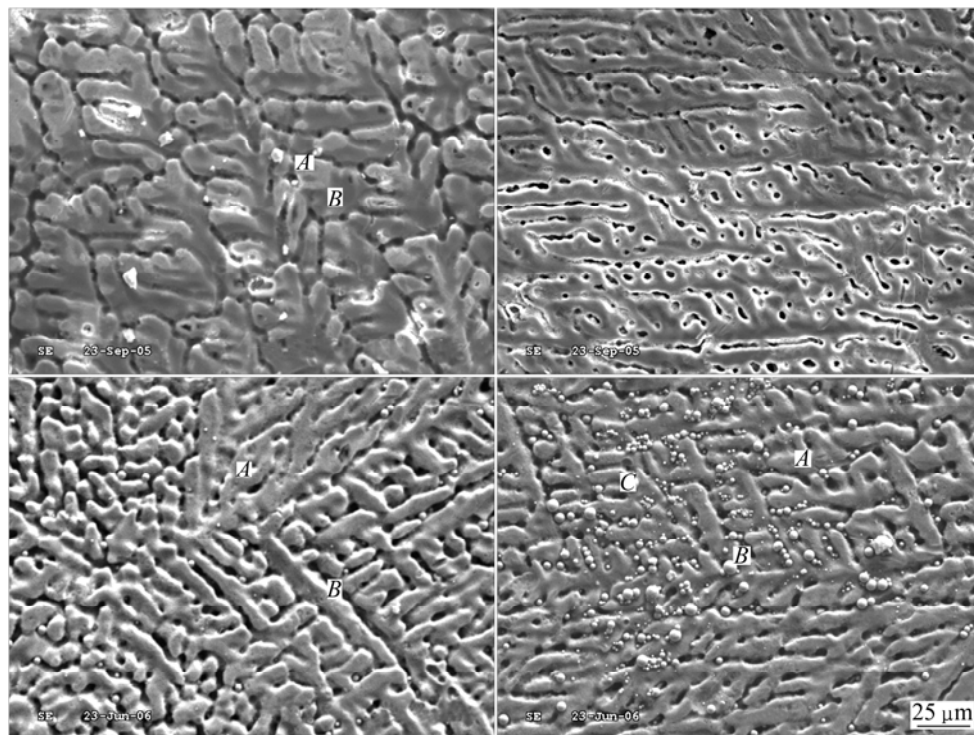


图 6 GL 镀层钢板在海水飞溅区暴露不同周期后的表面微观形貌

Fig.6 Surface morphologies of GL coated sheet steel after exposed to splash zone various intervals: (a) 3 months; (b) 6 months; (c) 12 months; (d) 18 months

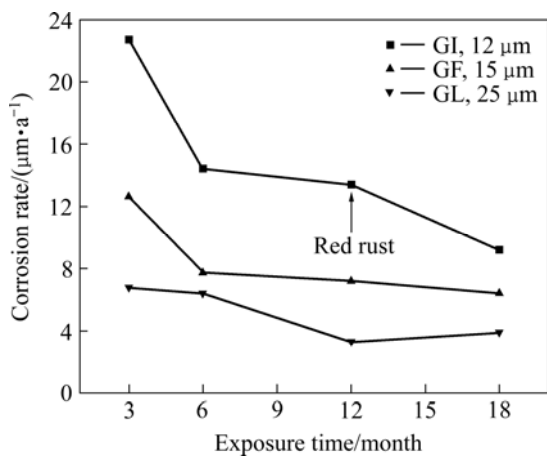


图 7 GI、GF 和 GL 镀层钢板在海水飞溅区的腐蚀速度

Fig.7 Corrosion rate curves of GI, GF and GL coated sheet steel exposed to seawater splash zone

可以发现, 与全浸区<sup>[10]</sup>和潮差区<sup>[11]</sup>的情形相同, GI 镀层在海水飞溅区暴露不同周期时的腐蚀速度在 3 种热浸镀层中最快。这与锌的溶解速度快而氧化膜保护效果不佳密切相关, 因此它的耐腐蚀性能最差。在海水飞溅区暴露 12 个月后, 镀层消耗殆尽, 基体金属发生腐蚀, 随后进入钢材基体的腐蚀阶段。

GF 镀层的耐蚀性比 GI 镀层明显提高, 在海水飞

溅区的腐蚀速度约为 GI 镀层的一半左右。这是由于铝的合金化作用使得镀层的腐蚀电流大幅度降低<sup>[10]</sup>, 极化阻力明显增大。但与 GL 镀层相比, GF 镀层的均匀腐蚀速度相对较大。GF 镀层在海水飞溅区主要表现为选择性腐蚀, 富锌的晶界被选择性优先溶解, 然后是富铝的共晶相晶粒腐蚀。因此在刚开始测试时腐蚀速度相对较快。由于充分的充气条件促进了镀层富铝相的钝化, 这些氧化产物通过阻滞镀层腐蚀的传质过程抑制了镀层的全面腐蚀, 因此在随后的测试过程中镀层钢材的腐蚀速度一直保持缓慢下降的趋势, 在海水飞溅区暴露 18 个月后仍然表现出很好的保护性能。

GL 镀层在海水飞溅区表现出最佳的腐蚀性能, 能提供更长期的保护效果。镀层在海水飞溅区的微观腐蚀形貌分析结果也证实了锌铝合金镀层的优异耐蚀性。在海水中, GL 镀层中的富锌枝晶间相将优先腐蚀, 所以镀层刚开始暴露在飞溅区的时候具有与 GI 镀层相近的腐蚀行为, 腐蚀速度较快。然而随着腐蚀过程的进行, 由于保护性的锌的腐蚀产物被滞留在富铝的枝晶网络中, 有效地延缓了腐蚀的进一步发生<sup>[15]</sup>, 镀层钢材的腐蚀速度逐渐下降。随着镀层中富锌枝晶间相的不断溶解, GL 镀层逐渐表现出更类似于铝的腐蚀行为, 充分的充气条件促进了镀层富铝相

的钝化, 这些氧化产物通过阻滞镀层腐蚀的传质过程抑制了镀层的全面腐蚀, 镀层在海水飞溅区的腐蚀速度进一步下降。在海水飞溅区暴露 18 个月后表现出最佳的保护性能。

表 7 海水飞溅区暴露 12 和 18 个月后镀层腐蚀失厚的相对比值

Table 7 Ratios of 12 and 18 months coating thickness loss for hot dip coatings exposed to seawater splash zone

Coating	Ratio of 12-month thickness loss	Ratio of 18-month thickness loss
GI	1	—
GF	1:1.86	1
GL	1:4.03	1:1.65

由图 7 可以发现, 热浸镀 GI 镀层在海水飞溅区的腐蚀速度 (以镀层失效时间计) 为  $13.38 \mu\text{m/a}$ , GF 和 GL 的腐蚀速度则分别为  $6.40 \mu\text{m/a}$  和  $3.89 \mu\text{m/a}$ 。因此, 在海水飞溅区中为重大工程项目进行热浸镀层的设计、选材和可行性论证时, 可以预计: 如若要对钢材基体提供 1 a 的保护期, 那么所需 GI 镀层的厚度将不低于  $14 \mu\text{m}$ , GF 镀层的厚度不少于  $8 \mu\text{m}$ , GL 镀层的厚度则不少于  $4 \mu\text{m}$ 。为便于直接比较 GI 与 GF 和 GL 镀层的耐蚀性, 作者还计算了海水飞溅区暴露 12 和 18 个月后 3 种镀层腐蚀失厚的相对比值, 并列于表 7 中。根据表中的比值可以预测, GF 和 GL 镀层在海水飞溅区的耐蚀性分别是厚度相当的 GI 的 2 倍和 4 倍; 而 GL 镀层在海水飞溅区的耐蚀性又是厚度相当的 GF 的 2 倍左右。因此, 3 种镀层在海水飞溅区的耐蚀性强弱顺序与在海水全浸区和潮差区的情况相同, 耐蚀性由强至弱的顺序依次为  $\text{GL} > \text{GF} > \text{GI}$ 。

### 3 结论

1) 热浸镀 GI、GF 和 GL 镀层钢板在青岛站的飞溅区海水腐蚀测试结果表明, 3 种镀层试样均未发生生物污损, 镀层在飞溅区的腐蚀速度在 3 个海水区带中基本上最低。

2) 由于腐蚀电流密度最大, GI 镀层的氧化膜保护效果不佳, 耐海水腐蚀性能最差。

3) 由于铝的合金化作用使得镀层的腐蚀电流大幅度降低, 而飞溅区充分的充气条件促进了镀层的钝

化, 抑制了镀层的全面腐蚀, 因此 GF 镀层的耐蚀性比 GI 镀层明显提高。

4) 由于保护性的锌的腐蚀产物被滞留在富铝的枝晶网络中, 充分的充气条件又促进了镀层富铝相的钝化, 镀层腐蚀的传质过程受到明显抑制, 所以 GL 镀层在飞溅区表现出最佳的腐蚀性能。

5) GF 和 GL 镀层在海水飞溅区的耐蚀性分别是厚度相当的 GI 的 2 倍和 4 倍; 对位于海水飞溅区的钢材基体提供 1 a 保护期所需的镀层最小厚度分别为: GI 镀层,  $14 \mu\text{m}$ ; GF 镀层,  $8 \mu\text{m}$ ; GL 镀层,  $4 \mu\text{m}$ 。

### REFERENCES

- [1] Schumacher M. Seawater corrosion handbook[M]. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1979.
- [2] Zen K. Corrosion and life cycle management of port structures[J]. Corrosion Science, 2005, 47(10): 2353-2360.
- [3] Hou B R, Duan J Z, Zhang J L, Sun H Y, Li Y. Tests for hanging steel specimens in seawater[J]. Materials Performance, 2002, 41(10): 45-48.
- [4] Hou B R, Zhang J, Duan J Z, Li Y, Zhang J L. Corrosion of thermally sprayed zinc and aluminium coatings in simulated splash and tidal zone conditions[J]. Corrosion Engineering (Science and Technology), 2003, 38(2): 157-160.
- [5] Harris G M, Lorenz A. New coatings for the corrosion protection of steel pipelines and pilings in severely aggressive environments[J]. Corrosion Science, 1993, 35(5/8): 1417-1423.
- [6] LI Yan. Corrosion behaviour of hot dip zinc and zinc-aluminium coatings on steel in seawater[J]. Bulletin of Materials Science, 2001, 24(4): 355-360.
- [7] 李 焰, 魏绪钧, 冯法伦. 热浸镀层海水全浸腐蚀行为研究 [J]. 材料保护, 2001, 34(5): 11-12.  
LI Yan, WEI Xu-jun, FENG Fa-lun. Immersion corrosion behavior of hot dip coated zn-al coating in seawater[J]. Cailiao Baohu/Materials Protection, 2001, 34(5): 11-12.
- [8] LI Yan. Formation of nano-crystalline corrosion products on Zn-Al alloy coating exposed to seawater[J]. Corrosion Science, 2001, 43(9): 1793-1800.
- [9] 李 焰, 魏绪钧, 冯法伦. 热浸镀锌铝多元合金镀层表面纳米级微晶腐蚀产物的共沉淀机理[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 248-252.  
LI Yan, WEI Xu-jun, FENG Fa-lun. Co-precipitation of nano-crystalline corrosion products on hot dip Zn-Al alloy coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 248-252.
- [10] 李 焰, 邢少华, 李 鑫, 魏绪钧. 热浸镀层在青岛站的海水腐蚀行为对比研究 (I)—全浸区[J]. 中国有色金属学报, 2006,



- 16(12): 2083-2091.
- LI Yan, XING Shao-hua, LI Xin, WEI Xu-jun. Seawater corrosion behavior of hot dip coatings at Qingdao test station ( I ) —Immersion zone[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(12): 2083-2091.
- [11] 李 焰, 邢少华, 李 鑫, 魏绪钧. 热浸镀层在青岛站的海水腐蚀行为对比研究( II )—潮差区[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(8): 1247-1254.
- LI Yan, XING Shao-hua, LI Xin, WEI Xu-jun. Seawater corrosion behavior of hot dip coatings at Qingdao test station ( II ) —Tidal zone[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(8): 1247-1254.
- [12] GB 6384—86. 船舶及海洋工程用金属材料在自然环境中的海水腐蚀试验方法[S].
- GB 6384—86. The testing methods for seawater corrosion in natural environment of metallic materials for ship and offshore structures[S].
- [13] King G A, O'Brien D J. The influence of marine environments on metals and fabricated coated metal products, freely exposed and partially sheltered[C]//*Atmospheric Corrosion*, ASTM STP 1239. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1995: 167-192.
- [14] Zoccola J C, Townsend H E, Borzillo A R, Horton J B. Atmospheric corrosion behavior of aluminum-zinc alloy-coated steel[C]//*Atmospheric Factors Affecting the Corrosion of Engineering Metals*, ASTM STP 646. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1978: 165-184.
- [15] Palma E, Puente J M, Morcillo M. The atmospheric corrosion mechanism of 55%Al-Zn coating on steel[J]. *Corrosion Science*, 1998, 40(1): 61-68.

(编辑 李向群)