



热镀锌铝镁镀层的切边保护性能和耐腐蚀机理

袁训华¹, 林源², 张启富¹

- (1. 新冶高科技集团有限公司 先进金属材料涂镀国家工程实验室, 北京 100081;
2. 国家知识产权局专利局 专利审查协作广东中心, 广州 510530)

摘要: 采用 SEM 观察了成分不同热镀锌合金镀层的微观结构和镀层腐蚀后的表面形貌, 用电化学和循环腐蚀试验分析镀层钢板的腐蚀行为和耐蚀性能, 并用 XRD 分析镀层表面腐蚀产物的相组成。结果表明: 热镀锌铝镁镀层中 Al、Mg 及 Zn_2Mg 相的存在可以使镀层表面形成稳定的化合物, 降低电化学试验时镀层的电流密度和溶解速度; 镀层中的共晶相可以使 Mg 元素在镀层中均匀分布, 从而抑制阴极反应; 镀层腐蚀后形成的 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 和 $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 是不溶性的胶状腐蚀产物, 可以有效隔断镀层与外界物质间的电子传输。腐蚀初期, Zn_2Mg 优先溶解, 为腐蚀产物提供足够的 Mg 元素, 部分 Mg 元素进入 Zn 的腐蚀产物中, 形成 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 和 $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ 。而 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 的存在可以降低镀层中 $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ 脱水形成无保护作用 ZnO 的趋势, 增加 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 和 $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 等腐蚀产物的量, 且 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 和 $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ 填充于腐蚀缝隙中可以进一步阻止腐蚀的发生, 使得镀层表面获得更低的电位, 因而对阳极的分层扩散驱动力变小, 降低切边部位在长期腐蚀中的溶解情况, 提高镀层的耐蚀性能和切边保护性能。

关键词: 热镀锌铝镁镀层; 显微组织; 电化学; 循环腐蚀试验; 切边保护性能; 耐腐蚀机理

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

Cut-edge protection performance and corrosion resistance mechanisms of galvanized Zn-Al-Mg alloy coating

YUAN Xun-hua¹, LIN Yuan², ZHANG Qi-fu¹

- (1. National Engineering Laboratory of Advanced Coating Technology for Metals, New Metallurgy Hi-Tech Group Co., Ltd., Beijing 100081, China;
2. Patent Examination Cooperation Center, Patent Office, SIPO, Guangdong, Guangzhou 510530, China)

Abstract: The microstructure and surface morphology after corrosion of the hot-dip galvanizing alloy coating with different components were observed by scanning electron microscopy, the corrosion performance and corrosion resistance of coating were analyzed by the electrochemistry and cyclic corrosion test, and the phase composition of corrosion product on the coating surface was analyzed by X-ray diffractometry. The results show that the corrosion current density of galvanized Zn-Al-Mg alloy coating is lower than that of zinc coated steel in electrochemical test, which proves that the existing of aluminum, magnesium and Zn_2Mg phase can make the stable compounds form on the surface of coating and reduce the dissolution rate of zinc. The eutectic phase can make the Mg element uniformly distribute in the galvanized Zn-Al-Mg alloy coating, and inhibit the cathode reaction. $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ and $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ are insoluble colloidal corrosion products of galvanized Zn-Al-Mg alloy coating after corroded, which can cut off the electronic transmission between coating and external substance, effectively. Zn_2Mg is dissolved preferentially in the initial corrosion, which provides enough Mg elements for the corrosion products, part of Mg elements dissolve from the

surface of coating, get into the corrosion products of zinc, and form $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. However, the exist of Al^{3+} and Mg^{2+} can reduce the trend that $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dehydrated to from zinc oxide without protective effect, and increase the amount of $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in galvanized Zn-Al-Mg alloy coating. And the chemical compound of $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ can be full in the corrosion cracks that furthermore prevent corrosion occurring in the coating, so, the lower potential is obtained on surface of coating, thus, the hierarchical diffusion driving force of anode becomes small, which can reduce the dissolution of cut-edge part of galvanized Zn-Al-Mg alloy coating in the long-term corrosion and improve the corrosion resistance and cut-edge protection performance of galvanized Zn-Al-Mg alloy coating.

Key words: hot dip galvanized Zn-Al-Mg alloy coating; microstructure; electrochemistry; cyclic corrosion test; cut-edge protection performance; corrosion resistance mechanism

随着锌资源的不断消耗和环境污染的日益严重,热镀锌镀层在耐蚀性能和力学性能等方面已不能满足要求,耐蚀性能更高、经济性能更好的新型合金镀层成为研究和开发的重点^[1-2]。在热镀锌镀层中添加适量的镁和铝可以有效提高镀层的耐腐蚀性能和力学性能,从而既可以延长镀层的使用寿命,又能通过降低镀层质量减少锌的消耗。因热镀锌铝镁合金镀层具有良好的耐蚀性、耐损伤性和切边保护性而成为研究的重点,为此,日本和欧洲的钢铁公司相继开发了多种成分不同的热镀锌铝镁合金镀层钢板^[3]。部分热镀锌铝镁镀层钢板进行了商业化生产,主要包括 Super Zinc(Zn-4.5%Al-0.1%Mg(质量分数))、Super Dyma 线(Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si(质量分数))、Dyma Zinc (Zn-0.5%Mg(质量分数))和 ZAM(Zn-11%Al-3%Mg(质量分数))等^[4-5]。许多研究者对锌液中添加镁对提高镀层耐蚀性能的影响进行了研究,KOMASTSU 等^[6]的研究结果表明,镁的加入改变了镀层的组织结构,在腐蚀环境下,Mg 能长期抑制碳酸锌及氧化锌等非保护性腐蚀产物的形成,且含镁镀层的腐蚀产物具有优异的抑制阴极反应的效果。KIMATA 等^[7]研究热镀锌 Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si 镀层钢板的大气腐蚀性能,结果表明热镀锌铝镁镀层无论是直接使用还是涂漆后使用均具有良好的耐蚀性能。SOHN 等^[8]通过 SEM 观察了腐蚀后热镀锌铝镁镀层的断面形貌,利用 XRD、TEM 等分析了镀层中二元共晶的腐蚀行为。ISHIKAWA 等^[9]研究了热镀锌铝镁镀层的腐蚀产物,发现水溶液中可以分离出 ZnCl_2 、 AlCl_3 以及 MgCl_2 等化合物,并认为腐蚀产物是由 $\text{Zn}(\quad)$ 、 $\text{Al}(\quad)$ 和 $\text{Mg}(\quad)[\text{Zn}(\quad)_w\text{Al}(\quad)_x\text{Mg}(\quad)_y]_{(2w+3x+2y)}(\text{OH})_{(2w+3x+2y)-z} \cdot \text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 组成,它们凝聚在一起,形成致密的氧化膜,阻碍了镀层的进一步腐蚀。李锋等^[10-11]研究热镀锌 Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si(质量分数)合金镀层在 NaCl 体系中的腐蚀行为及铝、镁对锌镀层显微组织和物相

组成的影响。上述研究成果只对热镀锌铝镁镀层的耐蚀性能进行了评价,没有从腐蚀产物的形成机理、损伤后镀层的防护机理和镀层的切边防护性能等方面给出热镀锌铝镁镀层具有良好耐蚀性能的原因。为此,本文作者通过调整镀液化学成分制备了成分不同的 4 种热镀锌合金镀层钢板,通过组织结构的观察,循环腐蚀试验和 XRD 分析,对比了纯锌镀层、铝锌硅镀层和铝铝镁镀层的组织特征、腐蚀产物的形成机理和耐蚀性能,根据镀层的腐蚀产物从理论上解释热镀锌铝镁镀层切边保护性能和耐腐蚀机理。

1 实验

1.1 试验材料

试验用基板材料为普通冷轧低碳钢(0.08%C、0.4%Mn、0.006%Si、0.021%P、0.02%Cu(质量分数)),4 种热镀锌合金的镀液成分如表 1 所示。热镀锌实验在连续热镀锌模拟机上进行,钢板经过酸洗、清洗、烘干处理后放入热镀锌模拟机,钢板退火温度为 800℃,采用体积分数为 5%(H_2+N_2)的气体还原钢板表面的氧化物,退火时间 60 s,GI、ZAM 和 SD 镀层钢板入锌锅温度 490℃,锌液温度 480℃,GL 镀层钢板入锌锅温度 610℃,锌液温度 590℃,浸镀时间 3 s,镀层厚度控制在 15 μm 左右。

1.2 镀层显微组织与物相

用 QUANTA-650 型环境扫描电镜观察镀层的表面和断面形貌,加速电压为 20 kV。用 Philips Analytical X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)分析了热镀锌铝镁镀层的相组成,XRD 的靶材为 $\text{Cu K}\alpha$,加速电压 35 kV,电流 40 mA, $\lambda=0.154 \text{ nm}$,衍射角度 2θ 的范围 $20^\circ \sim 90^\circ$,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ 。

表 1 热镀锌合金镀层的镀液成分

Table 1 Composition of Zn-Al-Mg liquid

Sample	Mass fraction/%				Coating thickness/ μm
	Zn	Al	Mg	Si	
GI (Zn-0.2%Al)	99.78	0.22	—	—	15.67
GL (55%Al-43.3%Zn-1.6%Si)	42.83	55.61	—	1.56	14.82
ZAM (Zn-6%Al-3%Mg)	90.65	6.39	2.96	—	15.79
SD (Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si)	85.83	11.12	2.86	0.19	14.85

1.3 腐蚀试验

阻抗谱和动电位极化在 3.5%NaCl(质量分数)溶液中进行,实验温度(25±1) ,暴露在大气的静态电解液中。试验前,先将工作电极固定在 3.5%NaCl(质量分数)电解液中浸泡 40 min,以获得稳定的开路电势。电化学试验在 Gamry Reference 600 恒电位仪上进行,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,测试试样面积为 1 cm²,非工作面用环氧树脂封装,极化测试的扫描电位范围为-0.20~0.50 V,扫描速率为 0.5 mV/s;EIS 测量在开路电位下进行,测量频率范围为 0.1~1×10⁵ Hz,施加幅度为 10 mV 的正弦扰动。

切边腐蚀试验在循环盐雾试验箱中进行,将尺寸为 200 mm×300 mm 的试样在不封边的情况下直接放入 Ascott CC 1000XP 循环腐蚀试验箱,按照 GB/T 24195-2009 中的方法 B 进行加速腐蚀实验。试验条件如下:酸性盐雾 1 h(35 , pH 值为 2.5,盐浓度为 6 g/L),干燥 4 h ((60±1) , 20%~30%RH),湿热试验 3 h ((80±1) , 95%RH),耐蚀性用循环腐蚀试验试样表面出现红锈面积达 5%的时间评价,切边腐蚀性能用产生红锈距切边的距离衡量。

2 实验结果

2.1 镀层表面及断面形貌

图 1 所示为 ZAM 镀层、SD 镀层和 GL 镀层表面 SEM 像。从图 1 中可以看出,ZAM 镀层表面由不同相构成的复杂组织(见图 1(a)) ,主要物相为富锌相以及锌和硬的金属间化合物 Zn₂Mg 组成的二元共晶相 ,同时包含前两项以及富铝相的三元共晶相和富铝相的枝晶结构。SD 镀层由典型的共晶相、块状相和针状相成(见图 1(b)),共晶相是树枝状 Zn-Al-Zn₂Mg 三元共晶体为主的结晶组织,由两相间隔组成,占据了镀层表面的大部分面积。镁在镀层表面呈均匀而微细的分布,镀层表面除此三元共晶体外还有大量 Zn-Al 二元共晶体存在。GL 镀层组织主要由灰黑色和灰白色的两相组成(见图 1(c)),灰黑色相为铝优先结晶形成的富铝

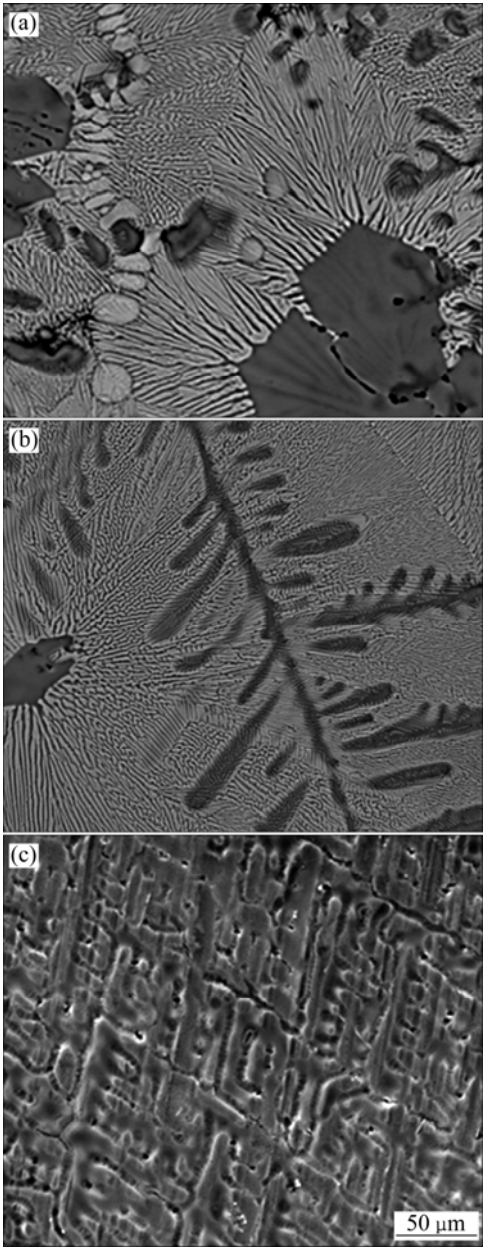


图 1 镀液成分不同的镀层表面 SEM 像
Fig. 1 SEM images of surfaces of different coatings: (a) ZAM; (b) SD; (c) GL

相,其形貌为细小的树枝状组织,构成整个镀层的网络骨架;灰白色的相为分布在树枝状晶空隙内的伪共

晶富锌相。

图2所示为ZAM镀层、SD镀层和GL镀层断面SEM像。从图2中可以看出,ZAM镀层的断面存在两种明显的不同组织(见图2(a)),一种是粗大的灰色状组织,一种为细小密布的组织。其中粗大的块状相是Zn-HCP初生相,而细小的块状相是Al-FCC初生相,网状共晶相是Zn-Zn₂Mg二元共晶体和Zn-Al-Zn₂Mg三元共晶体。而SD镀层断面的细密组织分布更为广泛(见图2(b)),镀层断面主要由几种比较典型的相组成,粒状组织、针状组织和共晶组织。粒状组织和针状组织中Mg和Si的含量较高,镀层主要由细小的初

晶Mg相和Zn₂Mg相,Zn-Al-Zn₂Mg三元共晶体及针状Zn-Al二元共晶体组成。共晶相主要分布在块状相的周围,由两相间隔组成,间距约1 μm,呈放射状向外扩散;块状相点缀于共晶相中,直径约为几个微米;针状相呈典型针状结构,割裂了正常树枝晶的生长,不均匀地分布于共晶相中,宽度约为1 μm,长度一般小于10 μm。Si元素的存在使合金镀层明显细化,镀层结构更加致密,而镀层断面则是由枝晶状组织和合金层组成,枝晶分布于镀层的整个截面上,合金层比较薄,约1 μm。GL镀层中的富铝树枝晶构成了镀层的主体(见图2(c)),其次为填充于树枝晶间隙的Al-Zn共析相,其形状大致为球团状。

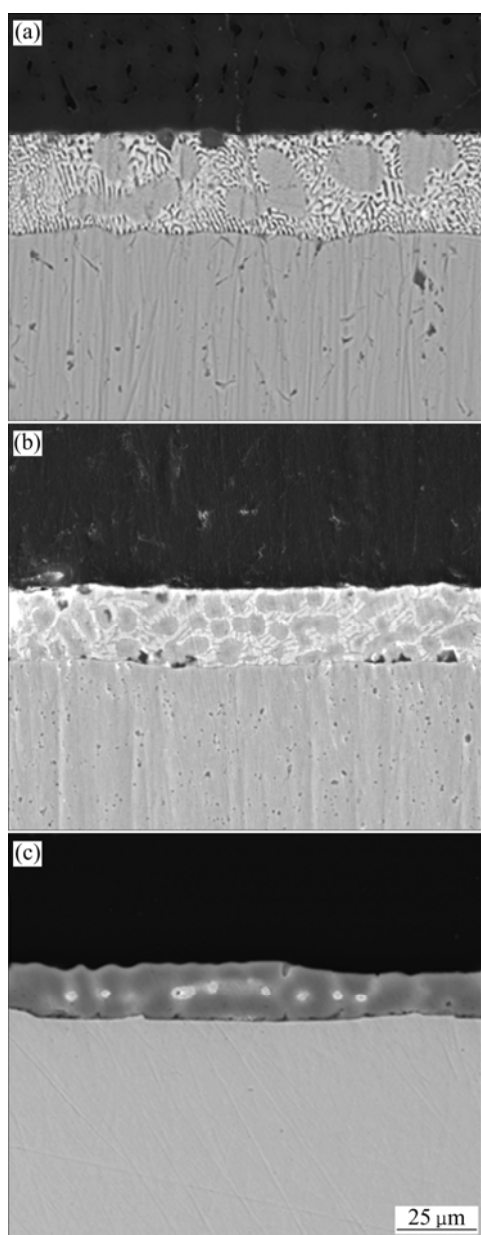


图2 镀液成分不同的镀层截面SEM像

Fig. 2 SEM images of cross-section of different coatings: (a) ZAM; (b) SD; (c) GL

2.2 镀层的电化学阻抗分析

ZAM镀层、SD镀层和GL镀层阻抗谱的Nyquist图如图3所示,从图3中可以看出,ZAM镀层和SD镀层的阻抗弧半径相近,比GL镀层的容抗弧半径大。由于阻抗图的容抗弧半径越大,其电化学反应阻力越大,腐蚀过程中电荷转移阻力大,耐蚀性就越好^[12],说明镀层添加镁元素后可以有效提高镀层的耐蚀性能。GL镀层的Nyquist图有明显的一个高频容抗弧和中频容抗弧,从Bode图中可以明显看出两个的时间常数(见图3),而ZAM镀层和SD镀层的阻抗图谱只是有高频容抗弧组成,是单一的容抗弧,没有感抗弧的存在,说明添加Mg元素后,镀层在腐蚀发生反应的初期主要由电荷迁移控制反应,镀层在电解液中没有出现点蚀行为,也就没有蚀孔存在^[13]。

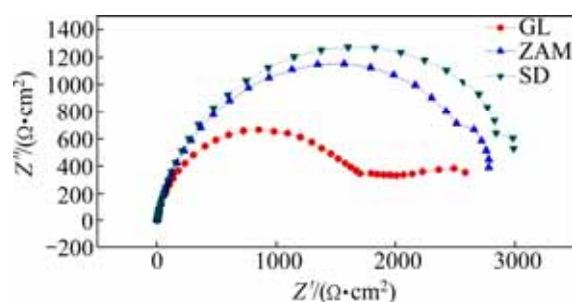


图3 镀液成分不同的镀层阻抗谱的Nyquist图

Fig. 3 Nyquist plots of electrochemical impedance spectroscopy of different coatings

根据阻抗谱图的特点可以得出不同镀层钢板的腐蚀等效电路图如图4所示。从而可以利用数据分析软件ZSimpWin计算出不同镀层的阻抗。GL镀层采用的等效电路为 $R_s(Q_1R_1)(Q_2R_2)$ 。其中, R_s 表示NaCl溶液的溶液电阻; Q_1 表示镀层电容; Q_2 表示双电层电容; R_1 表示镀层电阻; R_2 表示基体腐蚀反应的极化电阻。

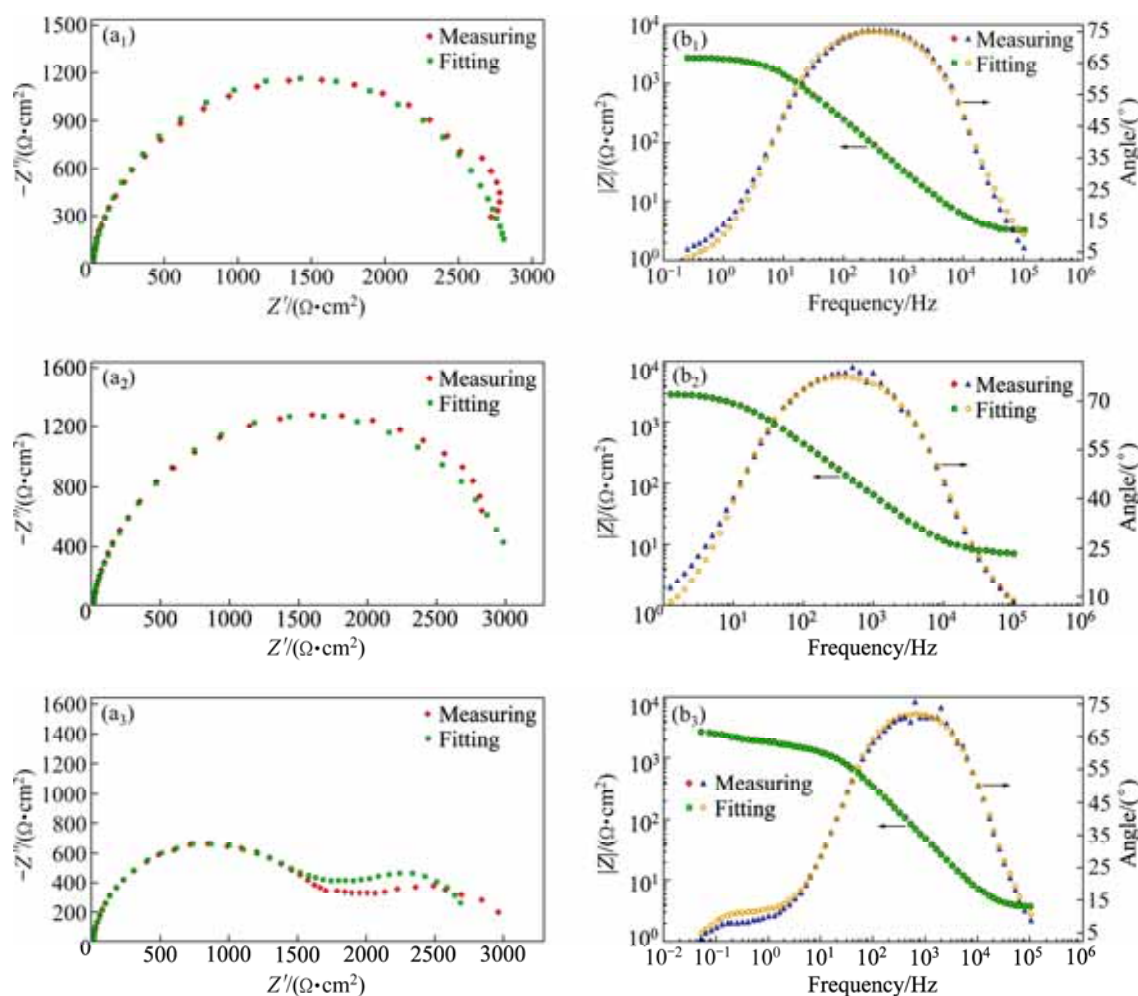


图 4 拟合所得 ZAM、SD 和 GL 镀层的交流阻抗谱

Fig. 4 Fitting results of GL coatings through using ZSimpWin soft: (a₁), (a₂), (a₃) Nyquist plots; (b₁), (b₂), (b₃) Bode plots

ZAM 和 SD 镀层采用等效电路为 $R_s(Q_1R_1)$, Q_1 表示金属合金镀层/溶液双电层电容; R_1 表示镀层电阻, 拟合结果如图 5 所示。从等效电路模拟结果可知, GL 镀层、ZAM 镀层和 SD 镀层在 3.5%NaCl(质量分数)溶液中的极化电阻分别为 1274、2845 和 3144 Ω , ZAM 和 SD 镀层的极化阻力均高于 GL 镀层的, 说明镀层中添加镁、铝后, 腐蚀过程中更容易在镀层表面形成稳定的腐蚀产物从而避免腐蚀的进一步发生, 降低腐蚀电极的有效面积, 提高镀层的耐腐蚀性能。

2.3 镀层的电化学极化曲线

图 6 所示为成分不同的镀层在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线。由图 6 可以看出, GL 镀层、ZAM 镀层和 SD 镀层的腐蚀电位 φ_{corr} 分别为 -1.07、-1.03、-0.95 V, 其腐蚀电流密度与腐蚀电位成反比。ZAM 镀层和 SD 镀层的腐蚀电位与 Zn 的腐蚀电位比较接近, 说明镀层中的铝、镁离子更倾向于形成化合物, 难以在双

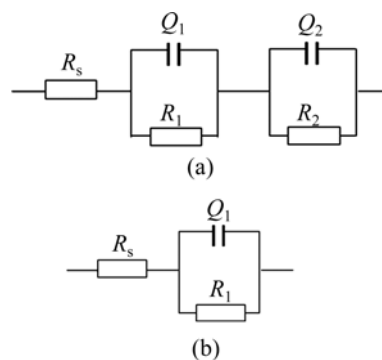


图 5 镀层钢板在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀的等效电路图

Fig. 5 Equivalent circuit of different coatings in 3.5%NaCl solution: (a) GL coating; (b) ZAM and SD coating

电层中稳定存在。阳极极化曲线均存在钝化区, 电流的增加受到阻碍, 阳极过程受到阻滞。这是由于浓差极化和试样表面腐蚀产物的阻抗极化而造成的。随着极化的进行, 阳极极化在 -0.63 V 左右时电流减小。因

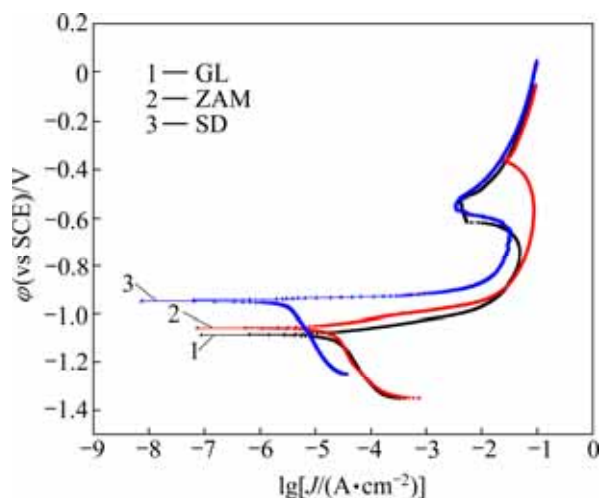


图6 镀液中成分不同的镀层在3.5%NaCl溶液中的极化曲线
Fig. 6 Potentiodynamic polarization plots of different coatings in 3.5% NaCl solution

此,阳极极化在 -0.63 V 处,镀层已经基本完全溶解,电流减小,达到一种暂时的钝化状态。说明热镀锌铝镁镀层阳极极化曲线的活化钝化区不明显,整个阳极过程基本处于活化状态,电极反应受阴极氧化反应控制^[14]。

2.4 镀层表面腐蚀产物的相组成分析

为了确定ZAM镀层和SD镀层腐蚀前后镀层中相组成,分别对循环腐蚀前、循环腐蚀90次和循环腐蚀150次的镀层进行XRD实验,其结果如图7所示。

ZAM镀层和SD镀层未腐蚀时,镀层中的相组成为Al、Zn和 Zn_2Mg ,其中SD镀层中 Zn_2Mg 的峰值较高。结合Zn-Al-Mg三元合金相图可以确定,共晶相为Zn- Zn_2Mg 的二元共晶和Zn-Al- Zn_2Mg 的三元共晶,富铝相主要是以粒状、针状组织组成的树枝晶。腐蚀后ZAM镀层和SD镀层的XRD分析结果显示其腐蚀产物主要由氧化锌(ZnO)、碱性氧化锌($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$)和碱性碳酸锌铝($\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)等构成。 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是不溶性的胶状腐蚀产物,它的存在可以有效隔断镀层与外界物质间电子的传输,提高热镀锌铝镁镀层的耐蚀性能^[15]。

2.5 镀层的切边腐蚀性能

热镀锌合金钢板实际应用前一般须剪裁成形,这样就会使钢基体在切边部位出现裸露,从而在此处优先发生腐蚀。据已知研究结论^[16-17],热镀锌铝镁镀层钢板表现出良好的切边耐腐蚀性能,然而切边腐蚀机

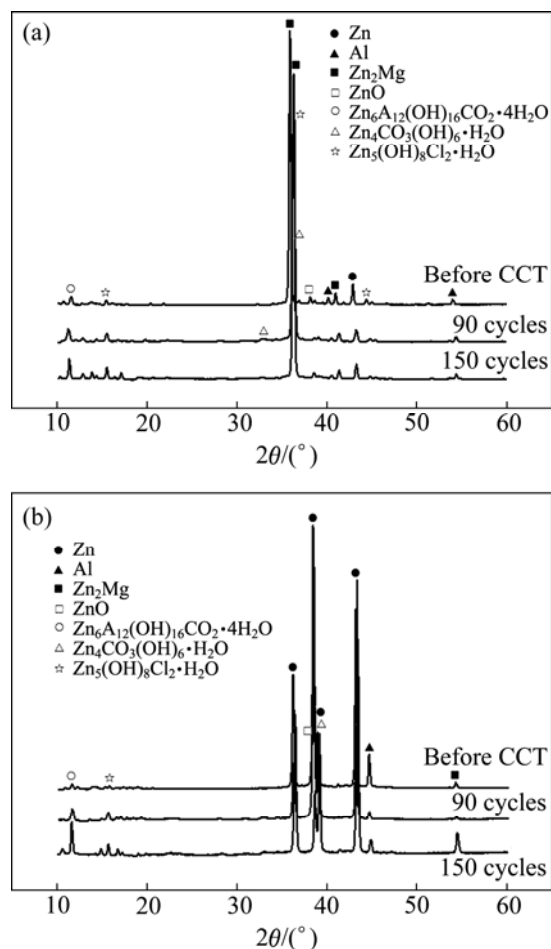


图7 ZAM镀层和SD镀层腐蚀产物的XRD谱
Fig. 7 XRD patterns of ZAM (a) and SD (b) coating

理尚不明确。图8所示为GI镀层、GL镀层、ZAM镀层和SD镀层钢板循环腐蚀试验次数与红锈距切边距离之间的关系,这里用镀层表面产生红锈距切边的宽度来衡量镀层的切边保护性能。从图8中可以看出,随着循环腐蚀试验次数的增加,GI和GL镀层切边部位产生的红锈宽度逐渐增加,而ZAM和SD镀层随着循环腐蚀次数的增加,切边部位只出现白锈而未出现红锈。GI在循环次数为30次时,红锈产生的宽度已达到9 mm,随时间的延长,红锈的宽度越来越大,从边缘至整块镀层钢板逐渐腐蚀失效。为了深入研究SD镀层钢板切边的腐蚀行为,对循环腐蚀试验后GI镀层和SD镀层的切边腐蚀产物类型、形貌和稳定性进行分析比较。

图9所示为循环腐蚀后GI镀层与SD镀层钢板切边部位的形貌。从图9中可以看出,当循环次数为4次时,GI镀层的切边部位腐蚀初期覆盖着白锈,并在切边部位出现了大量的点状红锈;而SD镀层的切边部位在腐蚀初期只出现少量白锈。随着循环腐蚀周期

的延长, GI 镀层切边部位出现大面积红锈, 且向内部扩展; 而 SD 镀层切边部位仅被白锈覆盖, 完全没有红锈产生。

图 10 所示为循环腐蚀试验后 GI 镀层和 SD 镀层切边部位腐蚀产物的形貌。从图 10 中可以看出, GI 镀层腐蚀产物呈粗大疏松的结构(见图 10(a)), 而 SD 镀层切边部位腐蚀产物外观呈细小致密的结构(见图 10(b)), 致密的腐蚀产物能够减缓腐蚀的进一步发生, 这也是 SD 镀层具有良好切边耐蚀性能的原因。

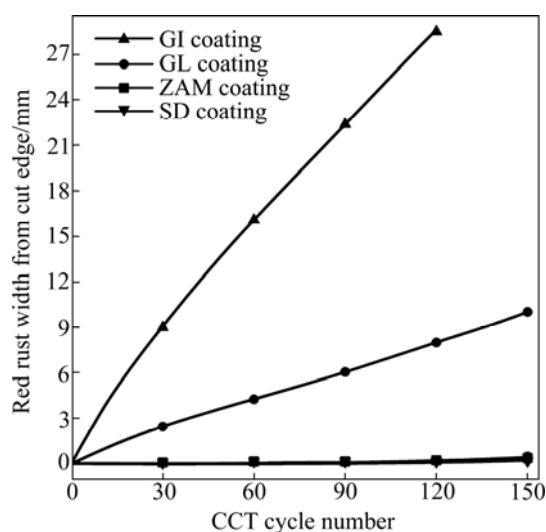


图 8 镀层循环腐蚀试验次数与切边红锈宽度的关系

Fig. 8 Relationship between red rust from cut-edge of exposed sheet type specimens and CCT cycle number

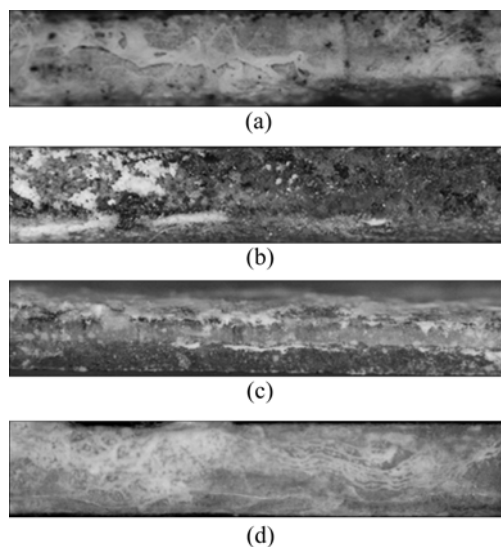


图 9 GI 镀层与 SD 镀层循环腐蚀试验后切边部位的腐蚀形貌

Fig. 9 Corrosion morphologies of cut-edge areas after CCT test: (a) After CCT 4, GI coating; (b) After CCT 30, GI coating; (c) After CCT 30, SD coating; (d) After CCT 150, SD coating

图 11 所示为 GI 镀层与 SD 镀层切边部位腐蚀产物的 XRD 谱。从图 11 中可以看出, SD 镀层的切边腐蚀产物由氧化锌(ZnO)、碱式碳酸锌($\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、碱性氯化锌($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和碱性碳酸铝锌

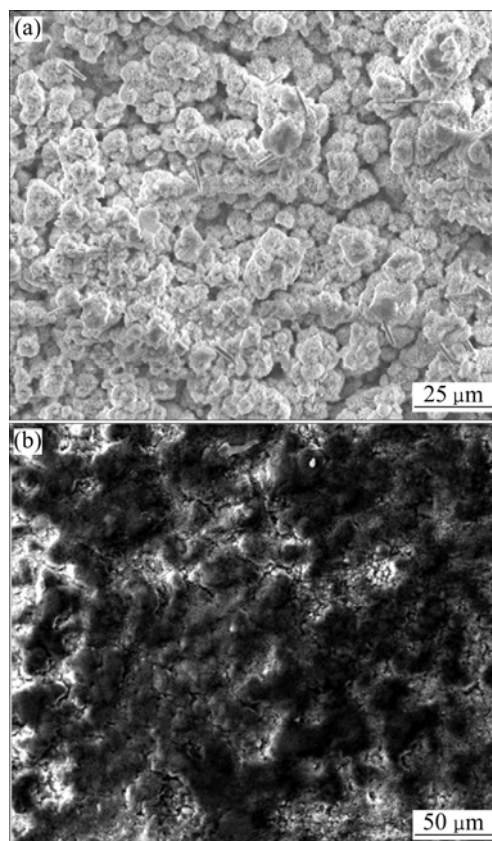


图 10 循环腐蚀试验后 GI 镀层和 SD 镀层切边部位腐蚀产物形貌

Fig. 10 Corrosion product morphologies of cut-edge areas after CCT test: (a) GI coating; (b) SD coating

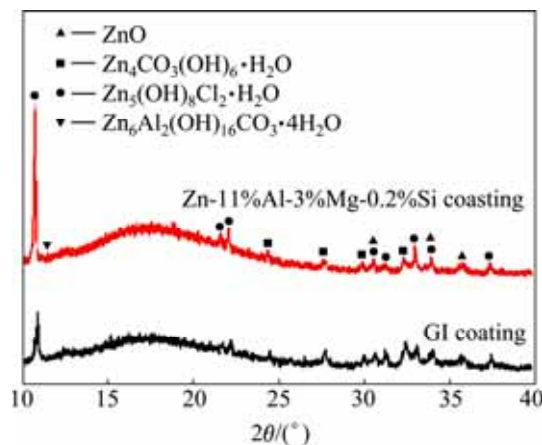


图 11 GI 镀层和 SD 镀层钢板切边腐蚀产物 XRD 谱

Fig. 11 XRD patterns of corrosion products on steel sheet part of cut-edge area after CCT test

($\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)构成;而GI镀层的切边腐蚀产物由主要由氧化锌(ZnO)、碱式碳酸锌($\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)及少量的碱性氯化锌($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)构成,腐蚀产物中没有碱性碳酸锌铝($\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)。SD镀层钢板中的碱性氯化锌($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的峰值要比GI镀层中碱性氯化锌的峰值要高出许多,氧化锌(ZnO)的峰值则相对较低,说明SD镀层的切边腐蚀产物中存在较多的碱性氯化锌($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。碱性氯化锌($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和碱性碳酸锌铝($\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)是不溶性的胶状腐蚀产物,可以有效隔断镀层与外界物质间电子的传输。因此,SD镀层中Mg、Al、Si等合金元素的存在有效地抑制了阴极反应,切边部位在长期腐蚀中发生较少的溶解,其原因是完整的端面在空间上抑制了产生阴极和阳极之间反应的条件,使得表面获得更低的电位从而对阳极的分层扩散驱动力变小,使得SD镀层表现出了良好的切边耐腐蚀性能。

为了比较GI镀层和SD镀层腐蚀产物的稳定性,在0.5%NaCl(质量分数)中性溶液中进行恒电势测试,试验在室温下进行。图12所示为两种镀层切边腐蚀后恒电势的测试结果。切边腐蚀后试验恒电势的测试数据显示,阳极电流密度在SD镀层钢板切边的一端低于GI镀层钢板。由此可知,SD镀层钢板的腐蚀产物比GI镀层钢板更稳定。

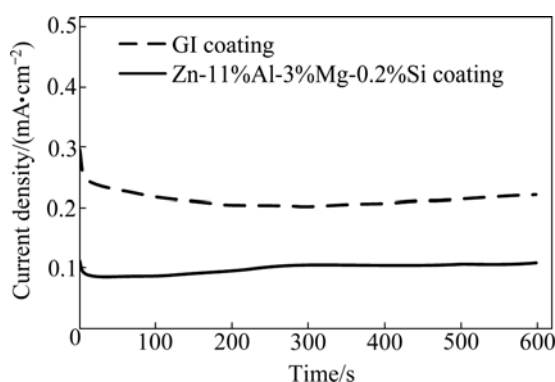


图12 GI镀层和SD镀层钢板切边腐蚀后的恒电势测试结果

Fig. 12 Potentiostatic test results of GI and SD coatings after CCT test

3 分析与讨论

3.1 SD镀层的切边保护性能

SD镀层在循环腐蚀过程中切边部位镀层与钢基

体发生腐蚀反应的过程如图13所示。从图13(a)可以看出,在循环腐蚀试验初期,镀层中的Mg和Zn元素首先发生阳极反应变成离子状态,由于循环腐蚀溶液中水分子的加入,与 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 反应生成氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$)和氢氧化锌($\text{Zn}(\text{OH})_2$)的沉淀,反应的动力为镀层与钢基体之间的电位差。图13(b)所示为循环腐蚀试验后期SD镀层发生的反应。随着腐蚀溶液中 Cl^- 的加入,由于镀层中金属化合物间存在电位差,在阴极生成了碱性氯化锌($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)腐蚀产物。 Mg^{2+} 首先溶解并沉积在切边部位,作为反应的阴极; Mg^{2+} 同时也溶解在距切边一定距离的地方作为反应的阳极,从而加强了切边腐蚀过程中阴极的保护作用。从SD镀层钢板切边腐蚀产物的成分分析来看(见图11),在切边处形成了一层致密保护的膜,其主要成分为碱式碳酸锌($\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、碱性氯化锌($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、碱性碳酸锌铝($\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)及少量氢氧化锌($\text{Zn}(\text{OH})_2$)和氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$)等,这些化合物在一定时间内就会覆盖满切边部位(见图13(b))。循环腐蚀后形成于断面的保护膜由于具有较差的导电性能,可以对切边部位的腐蚀起到良好的抑制作用,此外,SD镀层内所含有的少量Si也能够促进切边部位保护膜的形成。

当镀层中加入镁元素后可以抑制镀层表面无保护作用的氧化锌(ZnO)形成,并且碱性氯化锌($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和碱式碳酸锌($\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)填充于腐蚀裂缝中可以进一步阻止腐蚀的发生,从而提高SD镀层的耐蚀性能。另外,镀层中析出的镁与水反应形成氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$)或羟基碳酸盐类物质,抑制阴极氧的还原反应。随后,Mg的反应物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在阴极吸收空气中的二氧化碳(CO_2)发生碳酸化反应后中性化,降低镀层表面的pH值,促进稳定的碱式碳酸锌($\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)腐蚀产物的形成,从而减缓了腐蚀的进程。且腐蚀产物中电导率较低的碱性氯化锌($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)覆盖在镀层表面,形成致密且有效的保护层,可以有效阻止 Cl^- 的传递,从而提高SD镀层的耐蚀性能。

3.2 SD镀层的耐腐蚀机理

在循环盐雾试验中,由于Mg在NaCl溶液中呈离子状态,镀层中的Mg或Mg的化合物一部分形成成为微小的阳极而有利于溶解反应。此外, Zn_2Mg 开路电位(大约-1.5V(vs Ce))比GI镀层的(约1V(vs Ce))更负,因此,腐蚀初期, Zn_2Mg 在共晶结构中优先溶解,最初溶解的 Zn_2Mg 是SD镀层含镁元素腐蚀产物的来

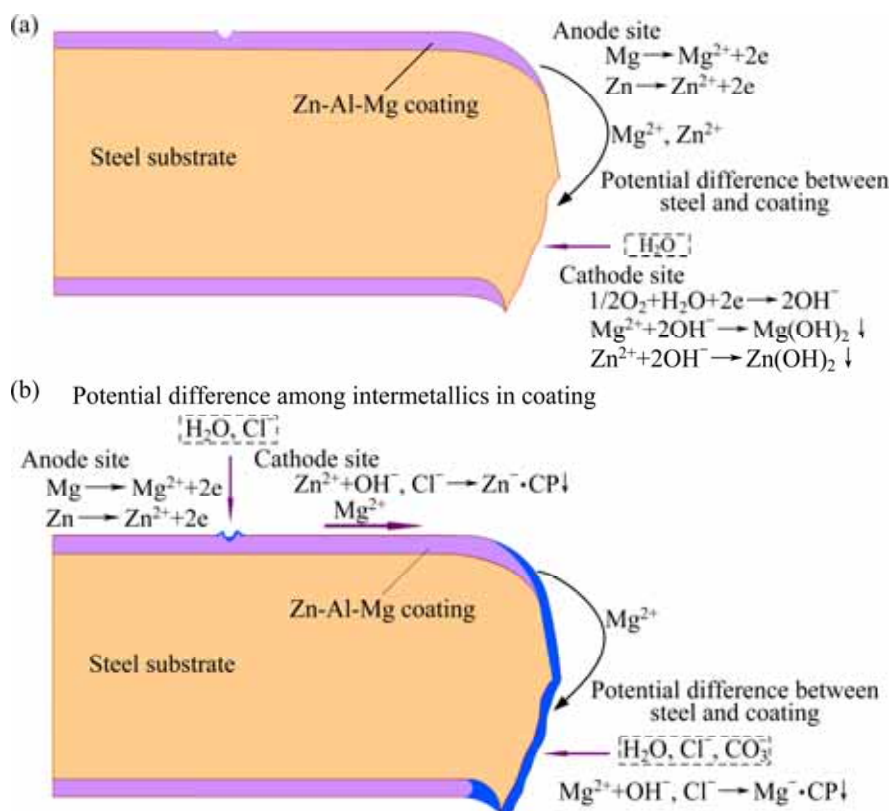


图 13 SD 镀层切边腐蚀过程中电子转移示意图

Fig. 13 Schematic illustration of electron transfer in SD coating during cut-edge corrosion process: (a) Initial corrosion of CCT; (b) After CCT 150

源。因此, 腐蚀初期, 一部分 Mg 从镀层表面溶解下来并进入 Zn 的腐蚀产物(碱性氯化锌)中。

从图 13 中 GI 镀层和 SD 镀层钢板切边部位腐蚀产物的 XRD 结果可以看出, 循环腐蚀环境下镀层的腐蚀产物中均存在碱式碳酸锌($Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$)。其中, GI 镀层中氧化锌(ZnO)的峰值较高, 说明碱式碳酸锌($Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$)在没有 Mg^{2+} 参与的情况下很容易脱水而形成氧化锌(ZnO), 从而失去保护作用, 导致 GI 镀层的耐蚀性能大大降低。而 SD 镀层中由于 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 的存在能使碱式碳酸锌($Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$)变得较稳定, 不易形成疏松的氧化锌(ZnO), 并形成碱性氯化锌 ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$) 和碱性碳酸锌铝 ($Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$), 说明 SD 镀层表面形成的腐蚀产物较稳定。

结合图 11 和 12 可以得出, 腐蚀电流与腐蚀产物的形成和生长有密切联系。当腐蚀产物主要由碱性氯化锌($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$)组成时, 腐蚀电流密度较小; 当腐蚀产物有氧化锌 (ZnO) 和碱式碳酸锌 ($Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$)形成时, 腐蚀电流密度就显著增

大。据此可以推测, 在此种腐蚀环境下, 碱性氯化锌 ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$)具有较好的保护作用, 说明它对溶解氧的还原反应具有较好的抑制作用。

另外, 由 GI 镀层循环腐蚀后镀层断面的 SEM 像可以看出(见图 10), 循环腐蚀后镀层表面生成的氧化锌(ZnO)和碱式碳酸锌($Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$)呈疏松的碎片状或粉末状, 并易于脱落。因此, 可认为此种腐蚀产物的保护作用很小, 几乎不能抑制溶解氧向腐蚀反应界面扩散。

因此, 循环腐蚀试验过程中 SD 镀层钢板的腐蚀与保护的模型可以用图 14 所示示意图表示。从图 14 中可以看出, 循环腐蚀试验的开始阶段, 整个镀层表面均匀地形成了含 Mg 的碱性氯化锌 ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$)。由于 SD 镀层表面几乎全是 Zn-Al-Zn₂Mg 三元共晶组织, 因此, 含 Mg 的碱性氯化锌($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$)对镀层具有良好的保护性, 且很稳定, 从而抑制了非保护性的氧化锌(ZnO)和碱式碳酸锌($Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$)的形成。另外, 镀层中残余的 Al 可形成十分稳定的含 Mg 和 ZnAl 的腐蚀产物—碱

性碳酸锌铝($\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)，它能长期保护残余镀层和钢基体免于腐蚀。这说明 SD 镀层中的 Mg 能使 Zn 的腐蚀产物长期稳定存在，并可抑制阴极反应，因而，SD 镀层具有良好的耐蚀性能。

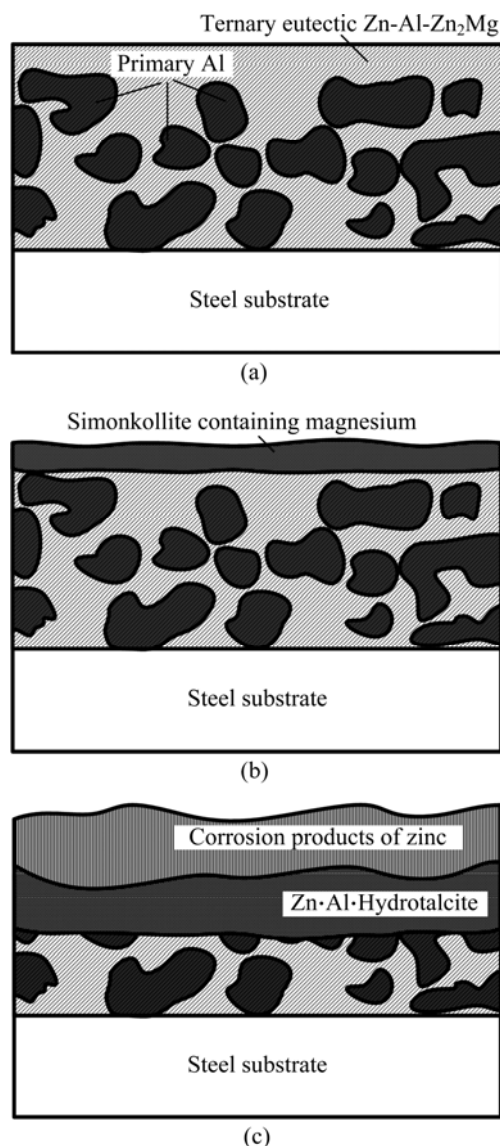


图 14 SD 镀层钢板的腐蚀过程示意图

Fig. 14 Schematic illustration of corrosion process of SD coating steel sheet: (a) SD coating steel; (b) Initial corrosion of CCT; (c) After CCT 150

4 结论

1) 热镀锌铝镁镀层中含有纯 Zn 相、Zn-Zn₂Mg 的二元共晶相和 Zn-Al-Zn₂Mg 三元共晶相，主要由枝晶状组织和合金层组成，枝晶状分布于镀层的整个截面上，合金层较薄，镀层的耐腐蚀性与镀层的显微组

织结构具有重要的关系。

2) 热镀锌铝镁镀层中由于 Al、Mg 元素及 Zn₂Mg 的存在，镀层表面纯锌相面积减小，腐蚀时镀层中的 Al、Mg 及 Zn₂Mg 相更容易形成稳定的化合物，只有纯锌相发生腐蚀，镀层腐蚀的有效面积减小、从而使得电化学试验时镀层的腐蚀电流密度降低。

3) 循环腐蚀试验发现：ZAM 镀层中共晶相的存在使得 Mg 在镀层中分布较均匀，腐蚀初期，镀层表面形成了大量的碱式碳酸锌($\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)等腐蚀产物，抑制腐蚀的发生，提高其镀层的耐蚀性。而在 SD 镀层中，Mg 和 Si 的同时作用使碱式碳酸锌($\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)等腐蚀产物保持稳定，延长了镀层的耐蚀性能。

4) ZAM 镀层和 SD 镀层的腐蚀产物主要由氧化锌(ZnO)、碱性氯化锌($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和碱性碳酸锌铝($\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)等构成。其中碱性氯化锌($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和碱性碳酸锌铝($\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)是不溶性的胶状腐蚀产物，它的存在可以有效隔断镀层与外界物质间电子的传输，提高镀层的耐蚀性能。

5) SD 镀层中的 Mg、Al、Si 等合金元素可以有效地抑制阴极反应。腐蚀初期，Zn₂Mg 在共晶结构中优先溶解，最初溶解的 Zn₂Mg 为腐蚀产物提供了足够的镁元素，部分 Mg 从镀层表面溶解下来并进入 Zn 的腐蚀产物中，形成碱性氯化锌($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和碱式碳酸锌($\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。而 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 的存在可以降低镀层中碱式碳酸锌($\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)脱水形成无保护作用氧化锌(ZnO)的趋势，增加镀层中碱性氯化锌($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和碱性碳酸锌铝($\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)等腐蚀产物的量。且碱性氯化锌($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和碱式碳酸锌($\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)填充于腐蚀裂缝中可以进一步阻止腐蚀的发生，使得镀层表面获得更低的电位从而对阳极的分层扩散驱动力变小，降低切边部位在长期腐蚀中的溶解情况，提高镀层的耐蚀性能和切边保护性能。

REFERENCES

- [1] 林 源, 袁训华, 岳崇锋, 江社明, 黎振华, 张启富. 热镀锌铝镁镀层的组织和耐蚀性能[J]. 金属热处理, 2014, 39(4): 31-36.
LIN Yuan, YUAN Xun-hua, YUE Chong-feng, JIANG She-ming, LI Zhen-hua, ZHANG Qi-fu. Microstructure and corrosion resistance of hot dip Zn-Al-Mg coating[J]. Heat Treatment of Metals, 2014, 39(4): 31-36.
- [2] KAZUHIKO H, KHSUKU U, WATARU Y. Influence of Si

- addition to the coating bath on the growth of the Al-Fe alloy layer in hot-dip Zn-Al-Mg alloy-coated steel sheets[J]. ISIJ International, 2011, 51(11): 1895–1902.
- [3] 孔 纲, 王丽平, 车淳山. 热浸镀 Zn-Al-Mg 合金镀层的研究与应用[J]. 材料保护, 2014, 47(4): 45–47.
KONG Gang, WANG Li-ping, CHE Chun-shan. Current research status and application prospect of hot-dipped Zn-Al-Mg alloy coating[J]. Journal of Materials Protection, 2014, 47(4): 45–47.
- [4] ELVINS J, SPITTLE J A, SULLIVAN J, WORSLEY D A. The effect of magnesium additions on the microstructure and cut edge corrosion resistance of zinc aluminum alloy galvanized steel[J]. Corrosion Science, 2008, 50(6): 1650–1658.
- [5] HISESHI F, RIE K, HIROSHI I. Hot-dip Zn-5%Al alloy-coated steel sheets[J]. JFE Technical Report, 2009, 14(12): 41–45.
- [6] TSUJIMURA T, KOMASTUA A, ANDOH A. Influence of Mg content in coating layer and coating structure on corrosion resistance of hot-dip Zn-Al-Mg alloy coated steel sheet[C]// Galvatech'01, 5th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet. Brussels, Belgium: Stahl und Eisen, 2001: 145–152.
- [7] KIMATA Y, TAKAHASHI A, ASAI K. Corrosion resistance of Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si coated steel sheet after sheltered outdoor exposure test in Miyakojima[C]// Galvatech'07, 7th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet. Osaka, Japan: The Iron and Steel Institute of Japan, 2007: 586–591.
- [8] SOHN H K, LEE J W, YOO Y, MIN J, OH M S, KIM S H, JIN Y S, KIM K Y. Corrosion behaviors of Zn-MgZn₂ eutectic structure in Zn-Al-Mg coatings[C]// Galvatech'11, 8th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet. Genoa, Italy: Associazione Italiana di Metallurgia, 2011: 144–148.
- [9] ISHIKAWA T, UED M, KANDORI K, NAKAYAMA T. Air permeability of the artificially synthesized Zn-Al-Mg-alloy rusts[J]. Corrosion Science, 2007, 49(6): 2547–2556.
- [10] 李 锋, 吕家舜, 杨洪刚, 康永林. 热浸镀 Zn11Al3Mg0.2Si 合金镀层微观组织实验研究[J]. 表面技术, 2011, 40(3): 32–35.
LI Feng, LÜ Jia-shun, YANG Hong-gang, KANG Yong-lin. The experiment research of microstructure of hot-dip galvanized Zn11Al3Mg0.2Si alloy coating[J]. Surface Technology, 2011, 40(3): 32–35.
- [11] 李 锋, 吕家舜, 杨洪刚, 徐小连, 钟 彬, 艾芳芳. 锌铝镁镀层在 NaCl 体系中的腐蚀行为[J]. 中国表面工程, 2011, 24(4): 25–29.
LI Feng, LÜ Jia-shun, YANG Hong-gang, XU Xiao-lian, ZHONG Bin, AI Fang-fang. The corrosion behavior for Zn-Al-Mg coating in NaCl system[J]. China Surface Engineering, 2011, 24(4): 25–29.
- [12] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 268–282.
CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. An introduction to electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002: 268–282.
- [13] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2008: 278–287.
CAO Chu-nan. Theory of corrosion electrochemistry[M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 278–287.
- [14] DUTTA M, HALDER A K, SINGH S B. Morphology and properties of hot dip Zn-Mg and Zn-Al-Mg alloy coatings on steel sheet[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 10(25): 2578–2584.
- [15] VOLOVITCH P, ALLELY C, OGLE K. Understanding corrosion via corrosion product characterization: I. Case study of the role of Mg alloying in Zn-Mg coating on steel[J]. Corrosion Science, 2009, 51(6): 1251–1262.
- [16] UEDA K. Corrosion resistance of Zn-11%Al-3%Mg-0.2Si Alloy coated steel sheet in the marine atmospheric after long term outdoor exposure[C]// Galvatech'13, 9th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013: 659–662.
- [17] 张启富, 刘邦津, 黄建中. 现代钢带连续热镀锌[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 627–636.
ZHANG Qi-fu, LIU Bang-jin, HUANG Jian-zhong. Modern continuous hot dip galvanizing of steel strip[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 627–636.

(编辑 李艳红)