



锌铝镁镀层中合金相与耐蚀性关系的研究进展

邹建国^{1,2}, 卢琳^{1,2}

(1. 北京科技大学 国家材料腐蚀与防护科学数据中心, 北京 100083;
2. 北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083)

摘要: 随着材料服役环境的恶化, Zn-Al-Mg (ZAM) 镀层因其具有优良的耐蚀性而受到广泛关注。本文从合金元素入手, 探讨了其对ZAM中合金相的形成乃至镀层耐蚀性能的影响及作用机制; 同时通过对ZAM在大气环境中的腐蚀行为特征的归纳, 从腐蚀产物的角度阐述了镀层的腐蚀机理。一般认为, MgZn_2 作为阳极优先被腐蚀, 从而产生 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 。 Mg^{2+} 可以抑制腐蚀环境pH值的升高, 从而防止在高pH值条件下保护性腐蚀产物 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 向非保护性腐蚀产物 ZnO 转变。 Zn^{2+} 的产生更有利于形成保护性腐蚀产物LDH(双层氢氧化物)。但目前的研究仍存在不足, 特别是对高铝含量的ZAM镀层中复杂的相结构所带来的腐蚀机理仍不明晰。这些都是未来ZAM镀层的研究重点。

关键词: 锌铝镁合金镀层; 合金相; 耐蚀性; 大气腐蚀; 腐蚀产物

文章编号: 1004-0609(2022)-07-1934-11

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

引文格式: 邹建国, 卢琳. 锌铝镁镀层中合金相与耐蚀性关系的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(7): 1934-1944. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37943

ZOU Jian-guo, LU Lin. Research progress on relationship between alloy phase and corrosion resistance in Zn-Al-Mg coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(7): 1934 - 1944. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37943

一个多世纪以来, 热镀锌产品因其具有良好的耐蚀性能^[1-4], 广泛应用于汽车和家电等行业^[5-6]。但是, 随着服役环境的恶化, 人们对热镀锌产品耐蚀性能的要求也越来越高。为了获得更好的耐蚀性能, 目前主要采取的方法包括增加镀锌层厚度和添加其他合金元素(如铝和镁等)。但镀锌层的增厚会带来成本的增加以及焊接和加工性能的下降, 所以目前普遍采用的是添加合金元素的方法以提高热镀锌产品的耐蚀性能。其中, ZAM镀层是近十年来研究的热点, 并在世界范围内逐步被钢铁企业商业化^[7]。但是这种镀层的合金相组成与耐蚀性能的

关系往往受限于单一的成分和试验条件, 从而使其在耐蚀性能方面的研究结果不尽相同。本文将近年来国内外相关的研究工作整理、分析, 旨在全面总结ZAM的相结构与电化学特性, 进而获得其对耐蚀性能的作用机制, 为其性能的进一步优化提升及工业产品的推广奠定理论基础。

1 锌铝镁合金镀层概述

与传统的镀锌层相比, ZAM因添加了镁和铝元素具有更优良的耐蚀性能^[8-9]。研究表明, 铝的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52071019)

收稿日期: 2021-03-18; 修订日期: 2021-10-11

通信作者: 卢琳, 研究员, 博士; 电话: 010-62333975-516; E-mail: lulin315@126.com

添加量范围较大, 1%~55%(质量分数)均可有效提高镀层的耐蚀性能。其主要参与形成 LDH($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{1/2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 这种保护型腐蚀产物, 从而改善镀层材料的腐蚀问题。相对而言, ZAM 中镁的添加量受到严格限制。实验研究表明, 随着镁含量的提高, 镀层耐蚀性能不断提高, 当镁含量达到 3% 左右时, 镀层耐蚀性最好; 当镁含量超过 3% 时, 镀层耐蚀性则会下降^[10]。除了对耐蚀性能的提升以外, 镁的添加还能提高镀层的硬度。这是因为镁能细化锌晶粒且形成精细的共晶组织, 晶粒越细则晶界越多, 对位错的钉扎作用越大, 表现出更高的强度和硬度^[11-12]。

鉴于以上诸多的优越性, 目前 ZAM 已在世界范围内受到普遍关注, 从 1988 年日新制钢研制出第一款 ZAM 产品, 到今天, 新日铁住金、浦项、塔塔钢铁、博思格、蒂森克虏伯和安赛乐米塔尔等公司前后成功研发出不同成分的 ZAM 的产品, 已广泛应用于汽车、建筑等行业^[13]。相对而言, 国内的 ZAM 起步较晚, 但在近几年国家大力的支持下, 宝钢、酒钢和唐钢的 ZAM 的产品也纷纷成功研发并投入使用。各国部分具体产品研发情况如表 1 所示。

表 1 各钢铁公司锌铝镁合金镀层的成分^[13]

Table 1 Composition of zinc-aluminum-magnesium alloy coatings of various steel companies^[13]

Country	Company	w(Mg)/%	w(Al)/%
Japan	Nisshin Steel	3.0	6.0
Japan	Nippon Steel & Sumitomo Metal	3.0	11.0
Korea	Pohang	1.0~3.0	1.5~4.0
India	Tata Steel	1.0~2.0	1.0~2.0
Australia	BlueScope	1.0~2.0	47~57
Germany	ThyssenKrupp	1.0	0
Luxembourg	ArcelorMittal	3.0	3.5
China	BaoSteel	2.0	55

2 锌铝镁合金镀层的相结构与耐蚀性特性

镁和铝元素的添加促进了镀层中新的合金相的生成。镁与锌可以形成金属间化合物 MgZn_2 , 或者以 MgZn_2/Zn 二元共晶相和 $\text{MgZn}_2/\text{Zn}/\text{Al}$ 三元共晶

相的形式存在。而共晶相的存在往往与铝含量有关, 当铝含量为 1%~11%(质量分数), 共晶相更易形成。因此, ZAM 镀层一般是由富锌相、富铝相、 MgZn_2 相、 MgZn_2/Zn 二元共晶相、及 $\text{MgZn}_2/\text{Zn}/\text{Al}$ 三元共晶相中的某几种组成^[14-15]。新相的产生不仅带来了镀层微观结构上的变化, 而且还使得不同相之间的电化学稳定性发生改变。有报道称镁的添加形成了 MgZn_2 并且均匀了富锌相的锌含量, 从而降低了锌的溶解速率^[14], 进一步影响了镀层的整体耐蚀性能。本节将从镀层相的电化学稳定性入手, 总结元素、相结构与耐蚀性三者之间的关系。

2.1 镁对相结构和耐蚀性的影响

MgZn_2 相是镁元素添加后形成的主要合金相, 其电化学活性比富锌相更高, 因此, 易被优先腐蚀^[16-17]。同样地, 与富锌相相比, 含有 MgZn_2 的 Zn/MgZn_2 二元共晶相和 $\text{Zn}/\text{Al}/\text{MgZn}_2$ 三元共晶相也更易发生腐蚀。相比而言, 三元共晶相比二元共晶相腐蚀得更快, 而且三元共晶相能更迅速产生保护性腐蚀产物^[18]。研究表明, 在腐蚀初始阶段, MgZn_2 相优先发生腐蚀, 使其与共晶组织分离; 之后, 共晶相中残留的相继续发生溶解。由于三元共晶相中残留的 Zn 片层和 Al 球晶比二元共晶相中 Zn 片层要更细小, 如图 1 所示, 所以三元共晶相中残留的 Zn 片层和 Al 球晶溶解得更快。由此可见, 如果镀层中三元共晶相越多, 则腐蚀产物形成的速度就更快。需要注意的是, 腐蚀过程中生成的镁离子不仅使碱性锌盐 ($\text{Zn}_3(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 这类保护性腐蚀产物稳定存在, 而且还同时参与了 $\text{MgAl-LDH}(\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 或 $\text{ZnAl-LDH}(\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{1/2} \cdot x\text{H}_2\text{O})$ 的形成, 这对于镀层耐蚀性能具有重要意义^[19]。这些保护性腐蚀产物对腐蚀后镀层结构中产生的缝隙起到很好的填充作用, 使腐蚀介质在缝隙中难以扩散, 从而抑制了阴极的氧还原过程, 最终使腐蚀速率下降。特别是到腐蚀后期, 镀层的腐蚀缝隙基本被腐蚀产物完全填充, 使镀层内部电化学反应非常缓慢, 达到保护镀层的效果^[20]。镁离子参与产物形成的过程及保护机理还将

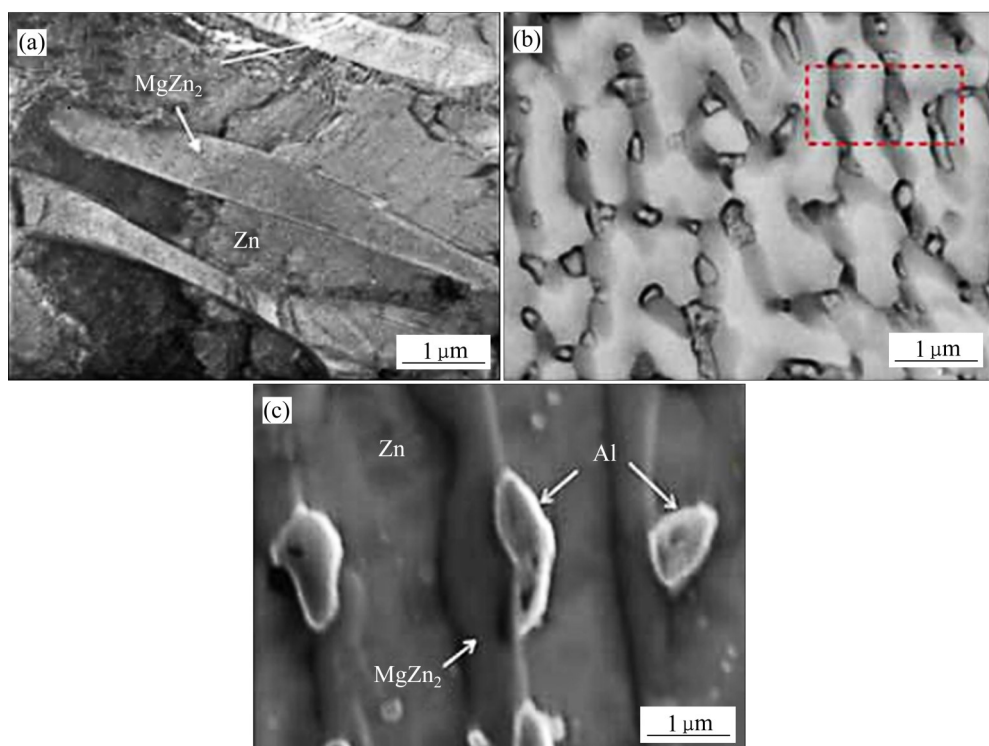


图1 ZAM镀层中共晶相结构的FE-SEM像^[15]

Fig. 1 FE-SEM images of eutectic phase structure of ZAM coating^[15]: (a) Zn/MgZn₂; (b) Zn/Al/MgZn₂; (c) Enlarged Zn/Al/MgZn₂ ternary structure in Fig. 1(b)

在后面章节进行详细分析。

另外, 镁含量的变化也会引起镀层形貌和相组成的变化, 从而影响其耐蚀性能。YAO等^[21]研究了镁含量分别为0.5%、1%、1.5%和2%, 铝含量为5%(质量分数)时ZAM镀层的表面及截面形貌。结果表明, 镁主要集中在镀层的外层部位, 随着镁含量的增加, 锌晶粒细化、共晶组织区增大, 如图2所示。此外, 镀层中的镁元素还会使不同的富锌相的锌含量大致相同^[22]。有研究证明, 这种细化和均匀化以及共晶组织区的增大可以使镀层的阳极区域和阴极区域分布更均匀, 使其在腐蚀过程LDH形成得更快。这种分布状态和LDH的快速形成对镀层耐蚀性的提高具有积极意义^[23]。

2.2 铝对相结构和耐蚀性的影响

铝对ZAM镀层相结构的影响主要表现在不同的添加量造成的相组成差异, 如表2所示。YAO等^[21]对低铝、中铝含量(1%~11%, 质量分数)的ZAM镀层进行了研究, 观察到这两类镀层主要是

由富锌相、MgZn₂/Zn二元共晶相和MgZn₂/Zn/Al三元共晶相组成; 同时, 研究中还发现在此类镀层的外层铝含量很低。这是由于该类镀层中铝元素主要与基体中的铁反应, 并在基体/镀层界面形成Fe-Al抑制层(Fe₂Al₅Zn_{0.4}相和Fe₄Al₁₃相)^[24]。相比之下, 较高铝含量(50%~55%, 质量分数)的ZAM镀层主要是由富铝相、富锌相和MgZn₂相组成^[25-26]。其中富铝相为镀层的主要组成结构, 铝元素主要分布在富铝相上。由此可知, 铝含量的增加改变了相组成和结构, 使得共晶相消失、新的富铝相生成, 同时MgZn₂相也不再以共晶相的形式存在, 具体合金相的分布如图3所示。这种变化使得含有共晶结构的镀层的电化学稳定性发生改变, 从而带来了腐蚀过程乃至机理的变化。根据本文作者所在团队的研究结果可知, 55%Al-43%Zn-2%Mg(质量分数)合金镀层中MgZn₂相优先被腐蚀完全, 其次是富锌相。这是由于通过扫描开尔文探针力学显微镜(SKPFM)测量原始镀层的合金相的Volta电位发现, MgZn₂相的电位最低, 所以在腐蚀过程中作为阳极优先被腐

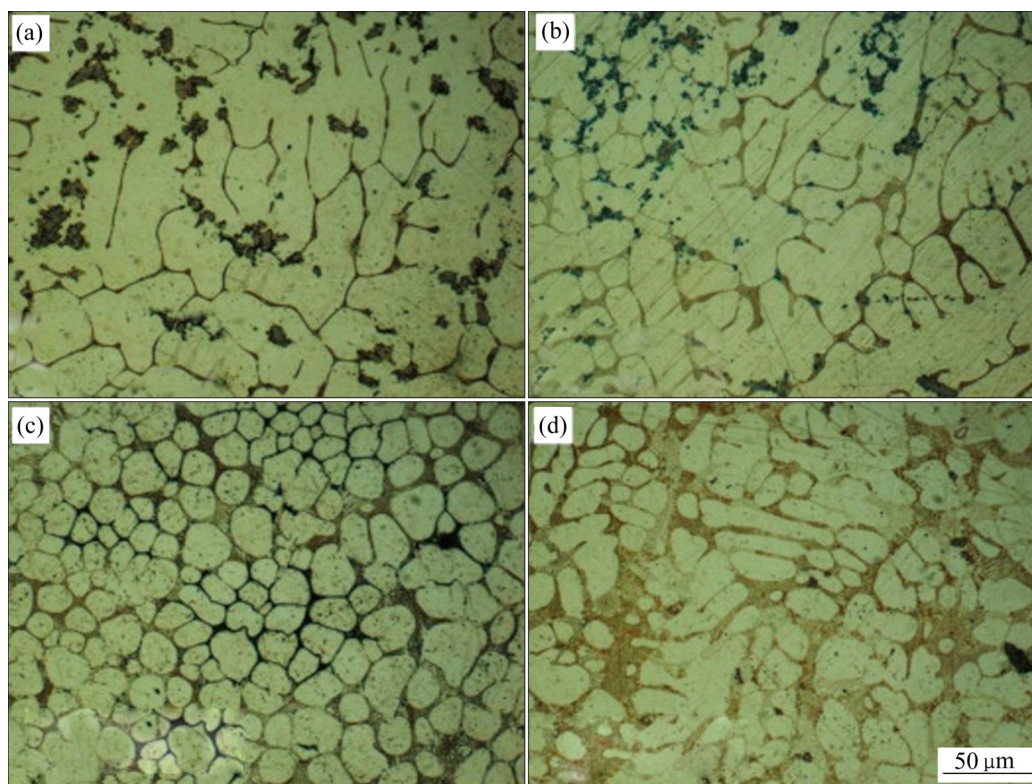


图2 镁细化锌晶粒显微组织^[21]

Fig. 2 Microstructures of magnesium refining zinc grain^[21]: (a) ZA5M0.5, 0.5%Mg; (b) ZA5M1, 1%Mg; (c) ZA5M1.5, 1.5%Mg; (d) ZA5M2, 2%Mg

表2 “低中铝”和“高铝”含量的镀层主要相组成

Table 2 Main phase composition of coatings with “low medium aluminum” and “high aluminum” content

Type of coating	w(Al)/%	Main phase composition of coating
“Low and medium aluminum” zinc-aluminum-magnesium coating	1–11	Zn-rich phase, MgZn ₂ /Zn binary eutectic phase, MgZn ₂ /Zn/Al ternary eutectic phase
“High aluminum” zinc-aluminum-magnesium alloy coating	50–55	Al-rich phase; Zn-rich phase; MgZn ₂ phase

蚀。通过加速腐蚀试验并结合原位的SKPFM对同一部位进行测量发现富锌相是仅次于MgZn₂相被腐蚀完全。在腐蚀后期, 富铝相从其中心开始腐蚀, 并形成一个铝环。这是由于富铝相由于不同部位的铝含量不同, 导致在同一个富铝相上不同部位之间形成电位梯度, 诱发富铝相的腐蚀从中心开始, 具体如图4所示(图4(b)中颜色越亮代表其电位越正, 颜色越暗代表其电位越负)。

另外, 铝元素对腐蚀产物的形成也有显著的影响。铝在大气腐蚀早期以不溶性腐蚀产物的形式出现, 在后期以LDH的形式存在。三元共晶相中产生的铝离子可以通过抑制pH值升高来稳定

Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O和Zn₄SO₄(OH)₆·nH₂O, 并使其不转变成ZnO。同时, 其也参与到MgAl-LDH-(Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O)或ZnAl-LDH(Zn₂Al(OH)₆-(CO₃)_{1/2}·xH₂O)的形成过程中, 从而起到防腐作用^[19]。

2.3 锌和共晶相对耐蚀性的影响

锌元素作为低铝含量镀层的最基本组成元素, 不仅在富锌相中占有较大比例, 而且还参与了其他所有相的形成。需要注意的是, 富锌相相对于其他合金相的电化学稳定性不能仅凭主要元素的电动势序来判断。比如, 锌在电动势序中比铝要稳定, 但

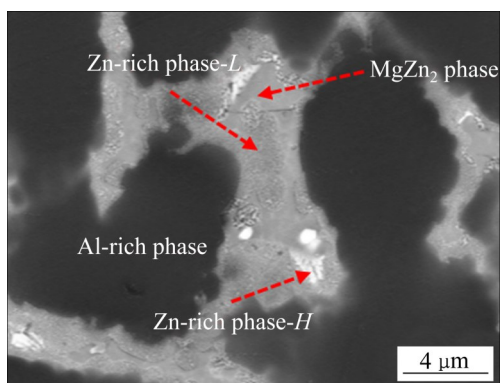


图3 高铝含量的ZAM的背散射电子像

Fig. 3 Backscattered electron image of ZAM with high aluminum content

是其在不同电解质溶液中浸泡后活性可能发生改变^[22, 27-29]。本文作者运用SKPFM对不同合金相的电化学稳定性进行研究后发现, 尽管在原始55%Al-43%Zn-2%Mg(质量分数)合金镀层中富锌相的Volta 电位值比富铝相更正, 但是经过NaCl溶液浸泡后, 富锌相会优先发生腐蚀, 此时其腐蚀电位变得比富铝相更负。另外, LEBOZEC等^[23]研究了不同显微组织的Zn-2.7%Al-1.5%Mg(质量分数)合金镀层在海洋大气环境中暴露2年后的腐蚀行为。结果表明, 随着冷却速度的加快, 富锌相的尺寸不断减小, 但是在耐蚀性能方面却无法得到对应的变化关系。相对而言, 富锌相的尺寸在20 μm的镀层

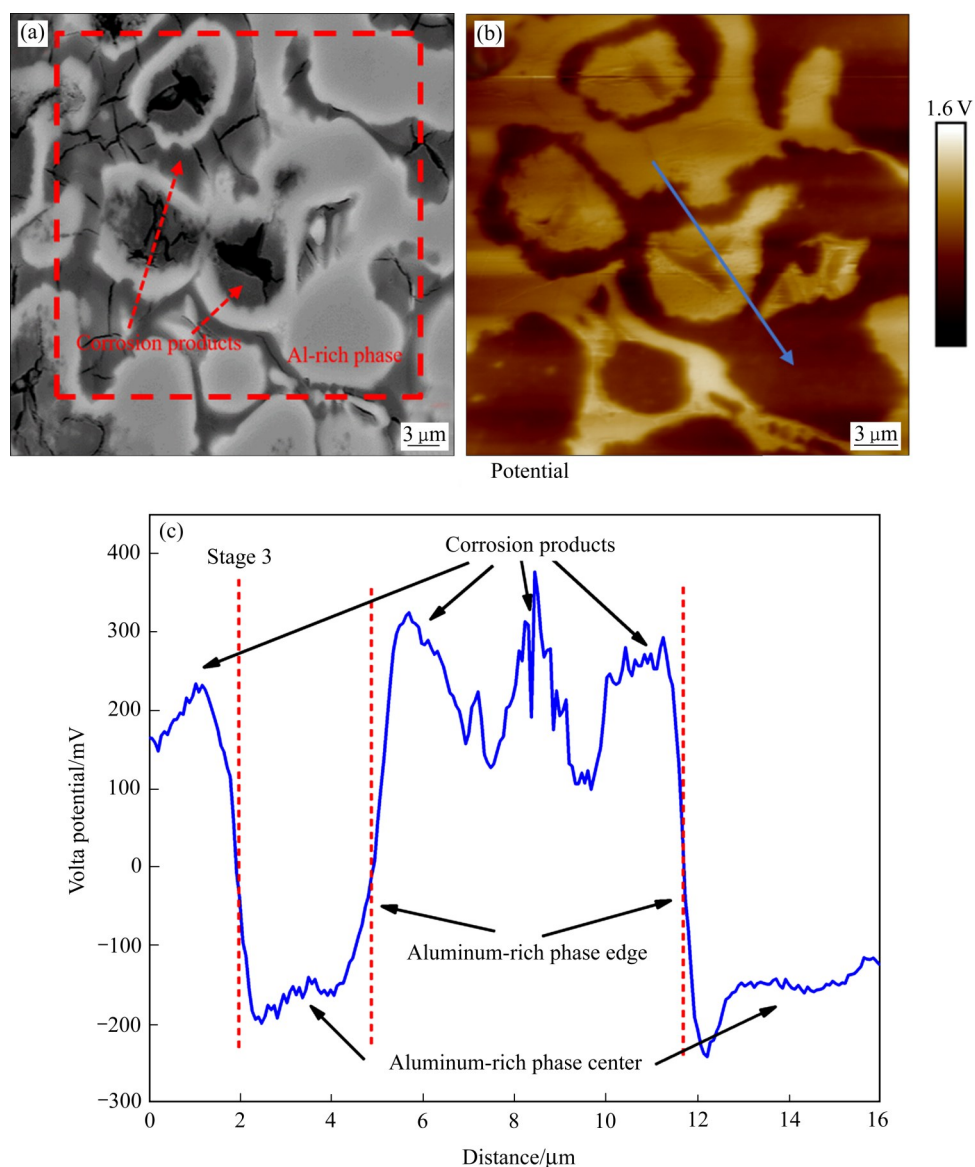


图4 腐蚀后期合金相背散射电子、图(a)中红色放大区域的 Volta 电位图和图(b)中蓝色线的 Volta 电位分布

Fig. 6 Backscatter electron (a), volta potential map in red framed area shown in Fig. (a) (b) and volta potential profile of blue line in Fig. (b) (c) at later stage of corrosion process

耐蚀性最好。这可能是由于富锌相过于细小会造成相界比例较高,从而提高了镀层的电化学活性。WINT等^[30]用同样的材料和方法进一步研究了微观相结构的腐蚀行为,解释了细小的合金相比粗大的合金相更加耐蚀的原因。结果表明,阳极溶解从共晶相中的 MgZn_2 上开始,腐蚀从共晶区横向扩展到表面远处的共晶区的 MgZn_2 并诱发其腐蚀,当遇到粗大的富锌相时,腐蚀横向扩展会受到抑制,相反,细小的初生富锌相抑制作用明显减弱。粗大的富锌相阻碍了腐蚀的横向扩展,这反过来会导致腐蚀向镀层纵深发展穿透镀层,以诱发纵向的 MgZn_2 的腐蚀。由此可知,拥有细小的合金相的镀层其阳极和阴极分布的更均匀,优先发生横向腐蚀扩展从而抑制腐蚀向纵深方向发展破坏镀层。PROSEK等^[31]也进行了类似的研究,他们发现对于 Zn-3\%Al-2\%Mg (质量分数)镀层来说,锌晶粒尺寸为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的合金耐蚀性最好。另外,从不同镀层的三元共晶成分可以看出,镀层中三元共晶含量最高,耐蚀性能越好。这可能是由于当腐蚀开始时,镁和铝从共晶组织中溶解,使镁和铝组成的LDH在表面快速形成,从而限制了氢氧化锌的形成。根据以上文献可推知,镀层中高含量的共晶相与数十微米大小的富锌相的结合,有利于提高ZAM在大气环境下的耐蚀性能,当然这还有待进一步研究和验证。

3 锌铝镁合金镀层的腐蚀行为特征

3.1 大气环境对锌铝镁合金镀层的影响

大气环境是ZAM镀层主要的使用环境,镀层在不同地区表现出的腐蚀行为差异关系到其服役寿命,因此备受学术界关注。环境对ZAM耐蚀性的影响,主要与环境中成分在溶液中所显示的pH值的大小和产生的离子相关,因为这会影响到合金相的溶解速率和腐蚀产物的生成过程^[19,32]。

THIERRY等^[33]研究了 Zn-2\%Al-2\%Mg (质量分数)合金镀层在欧洲、东亚和美国的大气环境中暴晒后的腐蚀行为。研究表明,无论在何种大气环境下, Zn-2\%Al-2\%Mg (质量分数)合金镀层要比镀锌层更耐蚀。其腐蚀主要发生在镀层的共晶相中,富锌相基本不被腐蚀。这是因为在镀层组织的电动势

序中共晶相中 MgZn_2 的电化学活性比富锌相更高。在海洋、工业或城市环境中,腐蚀坑中易形成含硫酸盐和氯化物的腐蚀产物,而镀层外部易形成含碳酸盐的腐蚀产物,如 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和LDH等,这与镀层表面局部腐蚀电池的形成和局部化学成分的差异有关。另外,与海洋环境相比,在工业环境中镀层腐蚀产物含 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 较少,而含硫酸盐相对较多。

AZEVEDO等^[32]比较了 $93.3\%\text{Zn-3.7\%Al-3.0\%Mg}$ (质量分数)镀层在海洋环境(Cl^- 含量 $700\text{ mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$)、城市环境(Cl^- 含量 $0.09\text{ mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$)、乡村环境(Cl^- 含量 $0.01\text{ mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$)中的耐蚀性能。发现该镀层在乡村环境中最耐蚀,城市环境中次之,海洋环境中最差。这是由于氯离子的侵蚀性很强,随着氯离子浓度升高,镀层的腐蚀就越严重。DILER等^[34]进一步深入研究了 $97\%\text{Zn-1.5\%Al-1.5\%Mg}$ (质量分数)镀层在海洋大气环境暴晒6个月后的腐蚀产物特性。结果表明腐蚀过程中镁离子的产生可以抑制阴极的氧还原,且其形成的 MgCO_3 或 MgSO_4 可以有效减少碳酸根离子或硫酸根离子与保护性腐蚀产物 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 发生反应,从而稳定了保护性腐蚀产物。铝离子的产生有助于稳定 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 使其不转变成 ZnO 。通过暴晒6个月发现, $97\%\text{Zn-1.5\%Al-1.5\%Mg}$ (质量分数)镀层比镀锌层更耐蚀,这是由于 $97\%\text{Zn-1.5\%Al-1.5\%Mg}$ (质量分数)镀层的保护性腐蚀产物 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 作用所致。

3.2 保护性腐蚀产物的特点

由以上分析可知,在不同的环境中镀层表面形成的腐蚀产物类型不同,其对耐蚀性的影响也不尽相同。AZEVEDO等^[19,32]对大气环境中 $93.3\%\text{Zn-3.7\%Al-3.0\%Mg}$ (质量分数)镀层的腐蚀产物进行了总结,结果如表3所示。其中, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、LDH、 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 是公认的具有保护性能的腐蚀产物。YAO等^[21]认为 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的致密结构延长了 O_2 和 H_2O 移动的微观路径,阻碍了 O_2 和 H_2O 的快速扩散,因此最终延缓了ZAM的整体腐蚀过程。DAN等^[16]发现 Zn-2\%Al-2\%Mg (质量分数)合金镀层在潮湿空气中形成的初期腐蚀产物是由 MgAl-LDH 和 ZnAl-LDH 组成。LDH具有双层

的纳米结构，致密度很高，因此能够有效隔绝 O₂ 和 H₂O 防止腐蚀反应的进一步发生。

另外，SCHÜRZ 等^[35]也通过盐雾试验验证了 ZAM 镀层腐蚀产物的保护性，发现在众多腐蚀产物（如 Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O，Zn₅(OH)₆(CO₃)₂·H₂O，ZnCO₃，Zn(OH)₂，ZnAl-LDH 等）中，ZnAl-LDH 可以保护钢基材免受腐蚀侵袭，这是 ZAM 的耐腐蚀性能增强的主要原因。LIU 等^[26]和 YE 等^[36]的研究也证实了这个结果。

基于以上的研究结果不难发现，腐蚀产物中大多含有锌和铝元素，镁的腐蚀产物种类较少，且缺乏针对性研究^[36-39]。在最近的研究中，LEE 等^[40]发现 94%Zn-3%Al-3%Mg(质量分数)镀层镀层腐蚀时所产生的 Mg(OH)₂ 沉淀会导致溶液 pH 减小，从而稳定了 Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O。同时，镁离子对锌的保护性腐蚀产物(如 Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O 和 Zn₄(OH)₆SO₄·nH₂O)具有稳定作用，阻止它们转变为可溶的氢氧化物、碳酸盐或硫酸盐络合物。但是，AZEVEDO 等^[19,32]在研究中发现镁离子抑制 pH 升高延缓碱性锌盐转化为 ZnO，这种机制与平衡计算相矛盾，在 Mg(OH)₂ 析出的 pH 值下，ZnO 比碱性锌盐更稳定。有学者对此做了进一步解释，表明腐蚀后期镁离子含量下降，抑制 pH 值升高的能力下降，碱性锌盐就会向 ZnO 转化，证明这种抑制作用是暂时的^[41]。

值得注意的是，VOLOVITCH 等^[38]认为在腐蚀的初始阶段镁的作用并不局限于缓冲 pH 值，在腐蚀前中期镁离子的存在还会促进 MgAl-LDH 结构的形成。MgAl-LDH 的溶解度常数比 ZnAl-LDH 的溶解度常数低 5 个数量级，这意味着在镁离子存在的

情况下，MgAl-LDH 结构会在前期就形成。考虑到镁离子在 LDH 结构中具有较高的离子交换能，因此推测其在腐蚀后期会被锌离子取代，这也说明 ZnAl-LDH 是通过离子交换形成的。由于 ZnAl-LDH 稳定性更高，所以产物最终存在的 LDH 是 ZnAl-LDH，并且在耐蚀性方面发挥主要作用^[19,38]。

3.3 锌铝镁合金镀层的腐蚀机理

根据已有的研究结果，可以将大气环境中低铝含量的 ZAM 镀层的腐蚀过程分为以下几个阶段，如图 5 所示。

1) 阶段一：镀层表面存在氧化锌和氧化镁的薄膜，随着腐蚀的发生，表面的氧化物被水解。且共晶组织中 MgZn₂ 作为阳极优先被腐蚀，从而产生镁离子和锌离子，如图 5 中方程 I 所示。

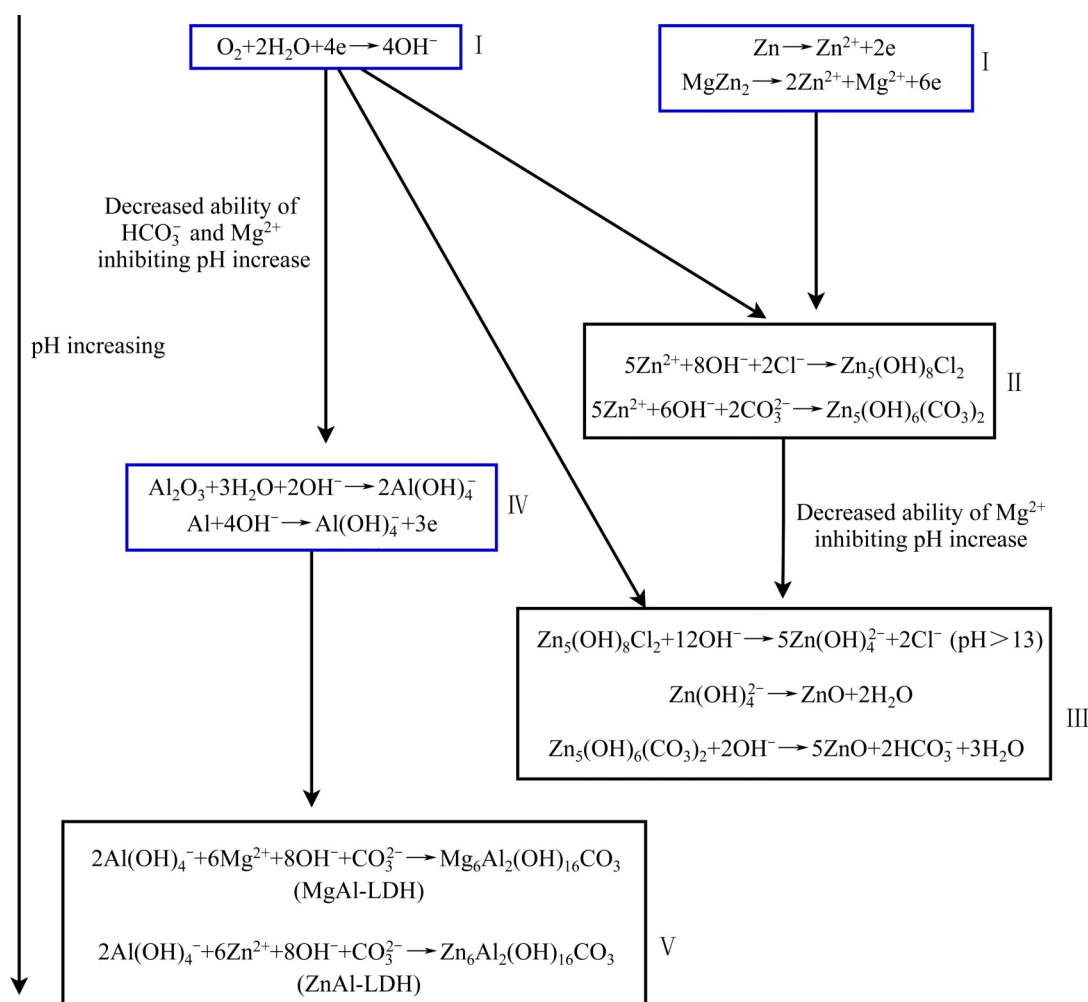
2) 阶段二：随着锌离子的产生，以及阴极吸氧反应的发生，大量碱式锌盐产生，如图 5 中方程 II 所示。同时，镁离子扩散并迁移到 Zn/Al/MgZn₂ 三元共晶相中的铝和富锌相的阴极位置，沉淀形成氢氧化镁和碳酸镁，碳酸根离子主要由空气中的二氧化碳提供。镁离子沉淀过程抑制了阴极处的 pH 值的升高，从而阻滞了高 pH 值下碱式锌盐脱水变成氧化锌，起到了稳定保护性产物的作用。

3) 阶段三：如果镁离子消耗殆尽，导致其缓冲作用减弱，此时溶液 pH 值将迅速升高，已经形成的腐蚀产物(如 Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O 和 Zn₅(OH)₆(CO₃)₂·H₂O)进一步发生分解和脱水，甚至有高碱性腐蚀产

表3 ZAM 的腐蚀产物^[19,32]

Table 3 Corrosion products of ZAM^[19,32]

Serial No.	Name	Abbreviation	Chemical formula
			M(II) _x M(III) _y (A ⁻) _m (OH ⁻) _n ·zH ₂ O
1	Layered double hydroxide	LDH (Protective)	M(II)=Zn ²⁺ , Mg ²⁺ ; M(III)=Al ³⁺ A ⁻ =CO ₃ ²⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻
2	Simonkolleite	ZHC (Protective)	Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ ·H ₂ O
3	Zinc hydroxysulfate	ZHS (Protective)	Zn ₄ (OH) ₆ SO ₄ ·nH ₂ O, n=3-5
4	Hydrozincite	HZ (Protective)	Zn ₅ (OH) ₆ (CO ₃) ₂ ·H ₂ O
5	Zincite	ZnO	ZnO
6	Zinc hydroxide	Zn(OH) ₂	Zn(OH) ₂
7	magnesium hydroxide	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂
8	Aluminum hydroxide	Al(OH) ₃	Al(OH) ₃

图5 反应过程示意图^[19, 32]Fig. 5 Schematic diagram of reaction process^[19, 32]

物(如 Na_2CO_3)出现^[41], 如图5中方程III。

与此同时, 镀层中表层氧化铝或 $Zn/Al/MgZn_2$ 三元共晶相中的铝在高pH下会溶解形成 $Al(OH)_4^-$ 来进一步抑制pH升高, 如图5中方程IV。

4) 阶段四: 当pH继续升高, $Al(OH)_4^-$ 和 Zn^{2+} 和 CO_3^{2-} 反应会形成 $ZnAl-LDH$, 此时形成的块状腐蚀产物含有较为稳定的LDH, 且具有很好的保护作用。反应具体过程如图5中方程V所示。

4 结语和展望

ZAM镀层主要由富锌相、富铝相、 $MgZn_2$ 相, 以及 $Zn/MgZn_2$ 二元共晶相和 $Zn/Al/MgZn_2$ 三元共晶相中的某几种组成, 共晶相一般出现在铝含量较低的镀层中。在ZAM镀层中主要起保护性的腐蚀产

物为 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 、 $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2 \cdot H_2O$ 和LDH, 这些产物的形成与镀层成分和环境pH值密切相关。目前已有的研究更多的聚焦在低铝含量ZAM镀层的产物的保护性及其形成过程, 对高铝含量(50%~55%, 质量分数)的ZAM镀层研究较少, 研究思路也大多沿袭了低铝镀层, 重点局限在合金元素对最终耐蚀性能的影响方面。因此, 对于ZAM镀层, 未来研究的视角应该更宽广, 研究的思路应该更系统有序, 具体有以下几个方面的建议。

1) 对于已有的研究方向, 应该从腐蚀科学发展的角度出发, 充分考虑各合金相电化学稳定性的差异, 从微观角度进一步对镀层中各相的腐蚀萌生、发展进行系统的研究, 寻找其与最终腐蚀产物乃至耐蚀性能之间的联系, 形成系统的理论体系。

2) 对于环境因素的影响, 应该放宽范围, 不仅

仅局限于氯离子,对于自然环境中可能影响腐蚀介质pH的因素进行更加系统的设计和研究。比如环境中微生物的影响,微生物的代谢产物往往是有机酸,这将对环境pH的变化、保护性产物的形成产生重要影响,从而改变镀层的耐蚀性能;同时,腐蚀产物作为微生物生存的重要来源,可能会诱发新的腐蚀过程与机理。

3) 对于ZAM镀层体系的研究,不应该仅仅考虑其单独使用时发生的腐蚀问题,应该更多地将目光放到复合材料,比如彩涂板使用的ZAM基板等。当ZAM复合使用时,新的腐蚀环境应运而生,膜下腐蚀环境中ZAM镀层的腐蚀过程与单一使用时的异同应该引起足够的重视。

致谢

这项工作得到了国家自然科学基金项目(52071019);国家材料腐蚀与防护科学数据中心和国家环境腐蚀平台(NECP)和北京科技大学新材料技术研究院的支持。

REFERENCES

- [1] LEE M H, KIM Y W, LIM K M, et al. Electrochemical evaluation of zinc and magnesium alloy coatings deposited on electrogalvanized steel by PVD[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(3): 876–880.
- [2] LIU H, LI F, SHI W, et al. Characterization of hot-dip galvanized coating on dual phase steels[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(11): 3535–3539.
- [3] PISTOFIDIS N, VOURLIAS G, KONIDARIS S, et al. Microstructure of zinc hot-dip galvanized coatings used for corrosion protection[J]. Materials Letters, 2006, 60(6): 786–789.
- [4] 齐春雨, 蒋光锐, 张启富, 等. 恒电流剥离法定量分析合金化镀层的相结构[J]. 金属热处理, 2017, 42(3): 175–178.
- [5] GOODWIN F E. Developments in the production of galvanized steel for automotive[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2013, 66(5/6): 671–676.
- [6] NUNOMURA Y, TAKASUGI T. Plastic deformation and fracture behavior of galvanized coating[J]. ISIJ International, 2003, 43(3): 454–460.
- [7] SCHUERZ S, FLEISCHANDERL M, LUCKENEDER G H, et al. Corrosion behaviour of Zn-Al-Mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment[J]. Corrosion Science, 2009, 51(10): 2355–2363.
- [8] 袁训华, 林源, 张启富. 热镀锌铝镁镀层的切边保护性能和耐腐蚀机理[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(9): 2453–2463.
- [9] YUAN Xun-hua, LIN Yuan, ZHANG Qi-fu. Cut-edge protection performance and corrosion resistance mechanism of galvanized Zn-Al-Mg coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(9): 2453–2463.
- [10] PROSEK T, NAZAROV A, LE GAC A, et al. Coil-coated Zn-Mg and Zn-Al-Mg: Effect of climatic parameters on the corrosion at cut edges[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 83: 26–35.
- [11] 童晨, 苏旭平, 王建华, 等. Mg对Zn-6%Al镀层凝固组织的影响及耐腐蚀性的研究[J]. 热加工工艺, 2012, 41(12): 99–103.
- [12] TONG Chen, SU Xu-ping, WANG Jian-hua, et al. Effect of Mg addition on the solidification structure and corrosion resistance of Zn-6%Al alloy coating[J]. Hot Working Technology, 2012, 41(12): 99–103.
- [13] 么玉林, 宋志岗, 梅淑文, 等. Zn-2.0%Al-1.5%Mg合金镀层组织结构及性能研究[J]. 轧钢, 2019, 36(3): 33–36.
- [14] Mo Yu-lin, SONG Zhi-gang, MEI Shu-wen, et al. Experimental study on microstructure and performance of Zn-2.0%Al-1.5%Mg alloy coating[J]. Steel Rolling, 2019, 36(3): 33–36.
- [15] 杨洪刚, 李锋, 吕家舜. Z1.6A1.6M合金镀层组织结构及性能研究[J]. 鞍钢技术, 2014(1): 38–41, 62.
- [16] YANG Hong-gang, LI Feng, LÜ Jia-shun. Study on microstructure and property of Z1.6A1.6M alloy coating[J]. Angang Technology, 2014(1): 38–41, 62.
- [17] 丁伟, 陈付红, 黄维, 等. 高耐蚀性Zn-Al-Mg镀层钢板的发展现状[J]. 腐蚀与防护, 2016, 37(8): 671–675.
- [18] DING Wei, CHEN Fu-hong, HUANG Wei, et al. Development status of Zn-Al-Mg coated steel with high corrosion resistance[J]. Corrosion and Protection, 2016, 37(8): 671–675.
- [19] 李锋, 吕家舜, 杨洪刚, 等. 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, 87.
- [20] LI Feng, LÜ Jia-shun, YANG Hong-gang, et al. The corrosion behavior for Zn-Al-Mg coatings in NaCl system[J]. China Surface Engineering, 2011, 24(4): 25–29, 87.
- [21] OH M S, KIM S H, KIM J S, et al. Surface and cut-edge corrosion behavior of Zn-Mg-Al alloy-coated steel sheets as

- a function of the alloy coating microstructure[J]. *Metals and Materials International*, 2016, 22(1): 26–33.
- [16] PERSSON D, THIERRY D, LEBOZEC N, et al. In situ infrared reflection spectroscopy studies of the initial atmospheric corrosion of Zn-Al-Mg coated steel[J]. *Corrosion Science*, 2013, 72: 54–63.
- [17] NICARD C, ALLÉLY C, VOLOVITCH P. Effect of Zn and Mg alloying on microstructure and anticorrosion mechanisms of Al-Si based coatings for high strength steel [J]. *Corrosion Science*, 2019, 146: 192–201.
- [18] SULLIVAN J, MEHRABAN S, ELVINS J. In situ monitoring of the microstructural corrosion mechanisms of zinc-magnesium-aluminium alloys using time lapse microscopy[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(6): 2208–2215.
- [19] SALGUEIRO AZEVEDO M, ALLÉLY C, OGLE K, et al. Corrosion mechanisms of Zn(Mg, Al) coated steel: 2. The effect of Mg and Al alloying on the formation and properties of corrosion products in different electrolytes[J]. *Corrosion Science*, 2015, 90: 482–490.
- [20] 宋嘉良, 白子恒, 李墨亮, 等. Mg和RE对电弧喷涂Zn-Al合金涂层耐腐蚀性能的影响[J]. *材料保护*, 2020, 53(2): 1–7, 20.
- SONG Jia-liang, BAI Zi-heng, LI Zhao-liang, et al. Effect of Mg and RE on the corrosion resistance of arc spraying Zn-Al alloy coating[J]. *Materials Protection*, 2020, 53(2): 1–7, 20.
- [21] YAO C, LV H, ZHU T, et al. Effect of Mg content on microstructure and corrosion behavior of hot dipped Zn-Al-Mg coatings[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 670: 239–248.
- [22] TOKUDA S, MUTO I, SUGAWARA Y, et al. Micro-electrochemical investigation on the role of Mg in sacrificial corrosion protection of 55mass% Al-Zn-Mg coated steel[J]. *Corrosion Science*, 2017, 129: 126–135.
- [23] LEBOZEC N, THIERRY D, PERSSON D, et al. Influence of microstructure of zinc-aluminium-magnesium alloy coated steel on the corrosion behavior in outdoor marine atmosphere [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 374: 897–909.
- [24] XIE Y, DU A, ZHAO X, et al. Effect of Mg on Fe-Al interface structure of hot - dip galvanized Zn-Al-Mg alloy coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 337: 313–320.
- [25] LI S, GAO B, TU G, et al. Effects of magnesium on the microstructure and corrosion resistance of Zn-55Al-1.6Si coating[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 71: 124–131.
- [26] LIU W, LI M C, LUO Q, et al. Influence of alloyed magnesium on the microstructure and long-term corrosion behavior of hot-dip Al-Zn-Si coating in NaCl solution[J]. *Corrosion Science*, 2016, 104: 217–226.
- [27] LI Z, LI C, GAO Z, et al. Corrosion behavior of Al-Mg₂Si alloys with/without addition of Al-P master alloy[J]. *Materials Characterization*, 2015, 110: 170–174.
- [28] ZHU Y, SUN K, GARVES J, et al. Micro- and nano-scale intermetallic phases in AA2070-T8 and their corrosion behavior[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 319: 634–648.
- [29] LACROIX L, RESSIER L, BLANC C, et al. Statistical study of the corrosion behavior of Al₂CuMg intermetallics in AA2024-T351 by SKPFM[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 148 (1): C8–C15.
- [30] WINT N, COOZE N, SEARLE J R, et al. The effect of microstructural refinement on the localized corrosion of model Zn-Al-Mg alloy coatings on steel[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166 (11): C3147–C3158.
- [31] PROSEK T, HAGSTRÖM J, PERSSON D, et al. Effect of the microstructure of Zn-Al and Zn-Al-Mg model alloys on corrosion stability[J]. *Corrosion Science*, 2016, 110: 71–81.
- [32] SALGUEIRO AZEVEDO M, ALLÉLY C, OGLE K, et al. Corrosion mechanisms of Zn(Mg, Al) coated steel in accelerated tests and natural exposure: 1. The role of electrolyte composition in the nature of corrosion products and relative corrosion rate[J]. *Corrosion Science*, 2015, 90: 472–481.
- [33] THIERRY D, PERSSON D, LUCKENEDER G, et al. Atmospheric corrosion of ZnAlMg coated steel during long term atmospheric weathering at different worldwide exposure sites[J]. *Corrosion Science*, 2019, 148: 338–354.
- [34] DILER E, ROUVELLOU B, RIOUAL S, et al. Characterization of corrosion products of Zn and Zn-Mg-Al coated steel in a marine atmosphere[J]. *Corrosion Science*, 2014, 87: 111–117.
- [35] SCHÜRZ S, LUCKENEDER G H, FLEISCHANDERL M, et al. Chemistry of corrosion products on Zn-Al-Mg alloy coated steel[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(10): 3271–3279.
- [36] YE C, JIA L, XU G, et al. Microstructure and initial corrosion behavior of double-layer Zn-Al-Mg coatings produced by PVD[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 366: 214–226.
- [37] KEPPERT T A, LUCKENEDER G, STELLNBERGER K H, et al. The effect of sulphate, phosphate, nitrate and acetate on the corrosion behaviour of Zn-Al-Mg hot-dip galvanised steel [J]. *Materials and Corrosion*, 2014, 65(6): 560–568.
- [38] VOLOVITCH P, VU T N, ALLÉLY C, et al. Understanding corrosion via corrosion product characterization: II. Role of alloying elements in improving the corrosion resistance of

- Zn-Al-Mg coatings on steel[J]. Corrosion Science, 2011, 53(8): 2437–2445.
- [39] 郝玉林, 生海, 赵一. 锌铝镁镀层于 3.5%NaCl 溶液中腐蚀行为的研究[J]. 涂料工业, 2018, 48(12): 7–15.
- HAO Yu-lin, SHENG Hai, ZHAO Yi. Study on Corrosion Behavior of Zinc Aluminum Magnesium Coating in 3.5% NaCl Solution[J]. Paint Industry, 2018, 48(12): 7–15.
- [40] LEE J W, PARK B R, OH S Y, et al. Mechanistic study on the cut-edge corrosion behaviors of Zn-Al-Mg alloy coated steel sheets in chloride containing environments[J]. Corrosion Science, 2019, 160: 108170.
- [41] DUCHOSLAV J, STEINBERGER R, ARNDT M, et al. Evolution of the surface chemistry of hot dip galvanized Zn-Mg-Al and Zn coatings on steel during short term exposure to sodium chloride containing environments[J]. Corrosion Science, 2015, 91: 311–320.

Research progress on relationship between alloy phase and corrosion resistance in Zn-Al-Mg coating

ZOU Jian-guo^{1,2}, LU Lin^{1,2}

(1. National Material Corrosion and Protection Data Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: With the deterioration of the service environment of materials, Zn-Al-Mg (ZAM) coatings have been received widespread attention due to their excellent corrosion resistance. From the perspective of alloying elements, this article discussed its influence on the formation of alloy phases in ZAM and even the corrosion resistance of the coating and its mechanism of action. At the same time, through the summary of the corrosion behavior of ZAM in the atmosphere, the corrosion mechanism of the coating was explained from the perspective of corrosion products. It was generally believed that MgZn_2 was preferentially corroded as an anode, thereby generating Mg^{2+} and Zn^{2+} . Mg^{2+} can inhibit the pH increase of the corrosive environment, thereby preventing the protective corrosion product ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) from transforming to the non-protective corrosion product (ZnO) at high pH scale. The production of Zn^{2+} is more conducive to the formation of protective corrosion products (LDH; double-layer hydroxide). However, the current research still has certain shortcomings. Especially, the corrosion mechanism caused by the complex phase structure in the ZAM coating with high aluminum content is still unclear. These are the focus of future research on ZAM coatings.

Key words: Al-Zn-Mg alloy coating; alloy phase; corrosion resistance; atmospheric corrosion; corrosion products

Foundation item: Project(52071019) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-03-18; **Accepted date:** 2021-10-11

Corresponding author: LU Lin; Tel: +86-10-62333975-516; E-mail: lulin315@126.com

(编辑 李艳红)