

[文章编号] 1004-0609(2001)02-0248-05

热浸锌铝合金镀层表面纳米晶腐蚀产物共沉积机理^①

李 焰¹, 魏绪钧², 冯法伦²

(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 110006)

[摘 要] 采用 XRD 和 TEM 对热浸锌铝合金镀层在动态充气海水全浸试验时所形成的白色腐蚀产物进行了研究。结果表明: 腐蚀产物主要由典型的纳米级 $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ 和 $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 微晶组成, 而这种纳米晶的形成与由吸附引起的 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 离子的共沉积有关; 镀层表面腐蚀后首先生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶, 当凝胶吸附的锌离子超过异相形核的临界过饱和度时, 发生锌、铝氢氧化物的共沉淀, 生成双氢氧化物。由于晶体长大速度较慢不能与沉淀形核同步进行, 导致镀层表面形成了微晶状态的腐蚀产物。

[关键词] 锌铝合金镀层; 纳米晶; 腐蚀产物; 共沉积

[中图分类号] TG 172.5

[文献标识码] A

近年来, 由于工业, 尤其是汽车工业生产的热浸镀产品具有令人满意的耐蚀性能, 从而极大地增加了市场的需求, 使人们相应地对于热镀制品的组织结构以及耐蚀机理^[1~3]的研究也越来越深入。但是, 目前的文献报道^[4~6]以热浸镀锌层、Galfan 镀层和 Galvalume 镀层的组织结构和耐腐蚀性能研究居多, 并且有关镀层耐蚀性及其机理的研究主要集中在大气腐蚀方面, 而镀层在其它自然环境中的腐蚀研究开展得非常少。

由于海洋对于各种金属材料来说是一个十分严酷的腐蚀环境, 海洋用材料的防腐问题已成为急需解决的技术难题。“八五”期间, 我国自行研制成功用热浸锌铝合金镀层钢丝铠装的浅海电缆, 其镀层耐海水腐蚀性能远远优于热浸镀锌镀层和 Galvalume 镀层, 所制成电缆的使用寿命长达 30 年以上。本文作者采用 XRD 和 TEM, 对热浸锌铝合金镀层的海水腐蚀产物进行了分析, 提出了纳米晶海水腐蚀产物的共沉积机理。

1 实验

热浸锌铝合金镀层钢丝取自工业生产线, 直径为 4 mm, 加工成 150 mm 长的试样, 两端用环氧树脂密封, 表面脱脂、清洗、干燥后, 固定在聚氯乙烯板制作的试管架上, 彼此绝缘, 全浸于人造海水液面下 300 mm 处, 海水用量与试样表面积之比为 30 mL: 1 cm²。实验在室温下进行, 为了模拟实际介

质和环境条件, 人造海水由海盐配制, 浓度为 3.5%, pH=7.5, 利用一个微型空气泵将空气经一块圆柱体形多孔砖引入实验容器底部, 这样既可避免对试样的直接冲击, 又可使海水有一定程度的搅动。

经历不同周期的全浸腐蚀实验后将样品取出, 随即用去离子水洗去样品表面残留的人造海水, 在空气中放置至大部分水分已除去时(约 30 min), 放入干燥器内干燥 24 h。然后对得到的腐蚀产物分别进行 XRD 和 TEM 分析。

采用日本理学(Rigaku) D/max-rA 型 X 射线衍射仪, 检测锌铝合金镀层动态充气全浸不同时间海水腐蚀产物的相结构变化。

在 Philips EM-420 型透射电镜上观察腐蚀产物(取自腐蚀 9 个月的样品)的微观形貌并进行电子衍射结构分析, 其工作电压为 80 kV。样品制备过程为: 先将粉末在酒精中超声分散成均匀的悬浮液, 再把覆有碳膜的铜网放在过滤纸上, 用镊子蘸几滴液体到铜网上, 待自然干燥, 进行电镜观察。

2 结果

热浸锌铝合金镀层全浸实验在镀层表面得到的是均匀致密的白色腐蚀产物, 其中内层腐蚀产物对基体的附着非常牢固。图 1 所示为锌铝合金钢丝在海水中腐蚀 1 至 18 个月时, 表面腐蚀产物的 XRD 谱图。镀层在人造海水中的腐蚀产物主要为

① [收稿日期] 2000-07-12; [修订日期] 2000-10-08

[作者简介] 李 焰(1972-), 男, 博士。

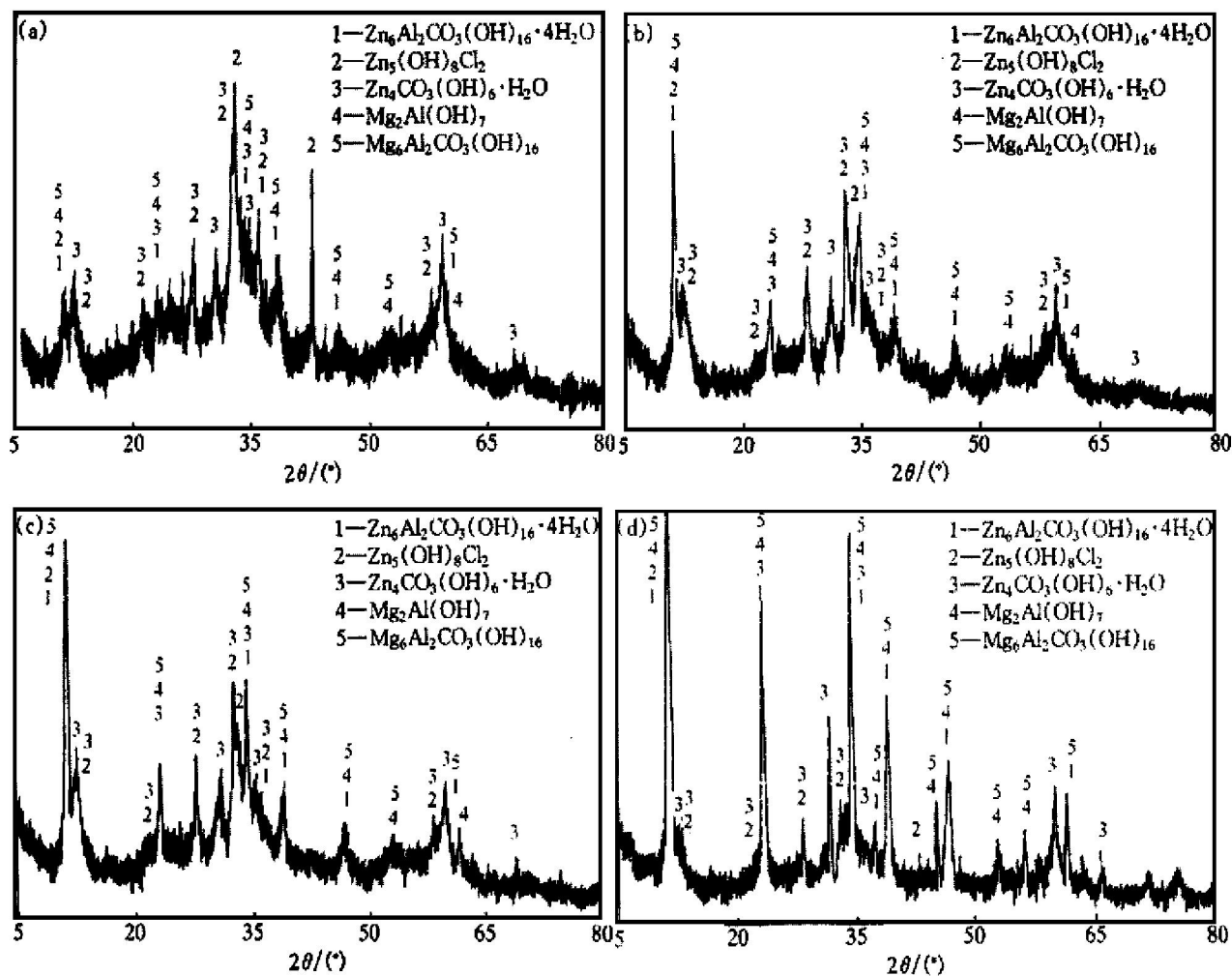


图 1 锌铝合金镀层动态充气海水全浸腐蚀产物的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of corrosion products on Zn-Al alloy coating exposed to seawater in dynamic aerated immersion test
(a) -1 month; (b) -7 months; (c) -12 months; (d) -18 months

$\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$, $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_7$ 和 $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}$ 等碱式碳酸复盐和碱式氯化物, 从图 1 中可以看出腐蚀产物的 XRD 谱线比较漫散, 背底较高, 与长程序的晶态结构不同, 也与典型的短程序的非晶态有差别。这说明所获得的腐蚀产物中微晶成分较多; 并且随着腐蚀时间的延长, 腐蚀产物的衍射峰逐渐变窄, 衍射强度增大, 背底降低; 随着腐蚀的进行, 腐蚀产物结晶程度和晶粒粒度有所增加。

通过上述分析发现, 在人造海水中得到的镀层腐蚀产物, 与从含有二价金属阳离子 (Ca^{2+} 或 Mg^{2+}) 和三价金属阳离子 (Al^{3+} 或 Fe^{3+}) 的混合物溶液中经共沉淀作用得到的双氢氧化物具有相同的特征: 其结构由两层构成, 一个含有二价阳离子的三正八面体层夹在无序的含有三价阳离子的二正八面体层之间^[7]。例如腐蚀产物中的 $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_7$ 和 $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}$ 相, 在其类似氢氧化镁层的结构

中 Al^{3+} 取代 Mg^{2+} 离子, 形成的正电荷被含有阴离子 (CO_3^{2-} 和 OH^-) 的夹层所平衡^[8]。这种双氢氧化物是由二价 Mg^{2+} 离子和三价 Al^{3+} 离子的氢氧化物通过共沉淀作用而形成的, 而腐蚀产物中的 $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 也具有类似的结构。这种相似性表明尽管存在着一定差别, 但是镀层的海水腐蚀产物很可能也是经过由吸附机理所促成的共沉淀作用^[9]而形成的。

图 2 所示为锌铝合金镀层全浸 18 个月腐蚀产物的暗场像和选区衍射像。由图 2(a) 可知, 产物的颗粒呈球形, 尺寸约为 10 nm, 有一定的团聚性, 是比较典型的纳米微晶。根据公式 $\varphi_i = 3\delta/d$ 可以计算出微晶中界面组元的体积分数约为 30%。公式中的 δ 为界面的平均厚度, 通常包括 3~4 个原子层, d 为晶粒的平均直径。由此可见, 锌铝合金镀层的海水腐蚀产物中粒子的表面层占很大比例, 可以认为粒子表面层实际状态更接近气态, 而在粒子的核

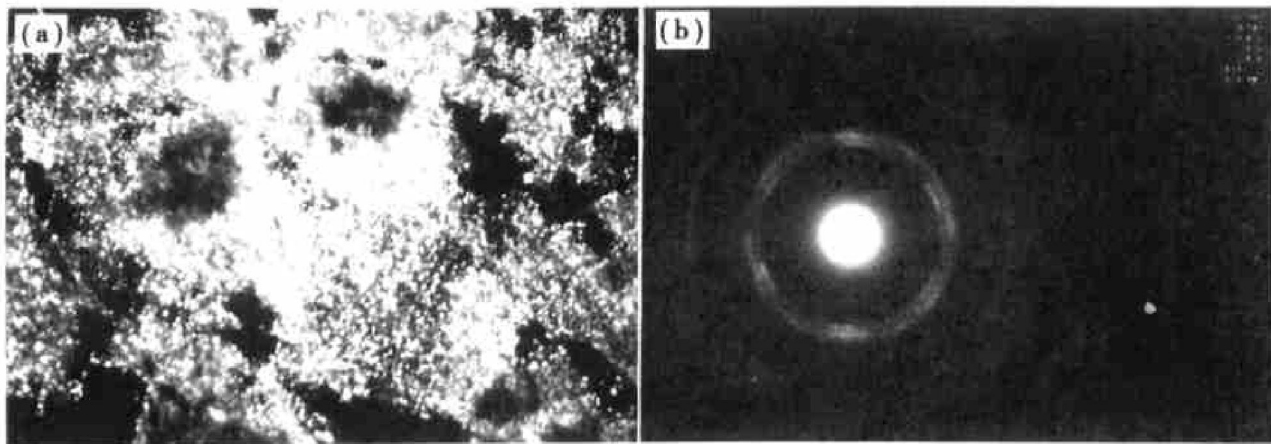


图 2 锌铝合金镀层海水全浸 18 个月后腐蚀产物的 TEM 像

Fig. 2 TEM photos of corrosion product powder on Zn-Al alloy coating exposed to seawater in dynamic aerated immersion test

(a) —Dark field image; (b) —Selected diffraction

心部位,存在着周期性排布的原子。这种情况导致纳米粒子既具有长程有序的晶态结构,又具有短程有序的非晶态结构,因此在图 1 所示的 X 射线谱图中同时表现出晶态和非晶态的特征。图 2(b) 所示的腐蚀产物选区衍射像中有一系列较为漫散的同心衍射环,这也说明粉末是由纳米尺度的晶粒组成。

3 讨论

根据热力学原理,当海水中腐蚀产物的浓度积超过其溶度积时,金属离子就会和 OH^- 发生沉积。沉积时,首先在海水中形成具有一定临界大小的固体晶核,然后这些晶核通过凝聚海水中的金属离子和 OH^- 离子而不断长大。整个沉积过程表现为晶核不断地形成和晶核不断地长大,直至海水中金属离子与 OH^- 的浓度积等于溶度积。在理想水溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的溶度积数据如表 1 所示。

表 1 水溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的溶度积

Table 1 Solubility product of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in aqueous solution

Reactions	K_{SP}	$\text{p}K_{\text{SP}}$
$\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	1.3×10^{-33}	32.9
$\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ + 2\text{OH}^-$	1.0×10^{-23}	23.0
$\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	1.6×10^{-13}	12.8
$\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	1.2×10^{-17}	16.9

由上述溶度积数据可以看出, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 比较难溶,稳定性较大。对于海水腐蚀介质, pH 值一般在 7.5 至 8.6 之间,即 $[\text{OH}^-] = 3.16 \times 10^{-7} \sim 3.98 \times$

$10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可算出只要 $[\text{Al}^{3+}] \geq 2.06 \times 10^{-17} \sim 4.12 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Zn}^{2+}] \geq 7.58 \times 10^{-7} \sim 1.20 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,就可能有腐蚀产物生成。

在腐蚀初期,由于镀层与溶液界面处的 pH 值等于海水水体的 pH 值,因此,只有 Al 具备形成氢氧化物的热力学条件,在镀层表面首先形核。由于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的溶解度非常低,所以其结晶的粒度也非常小。当海水中 Al^{3+} 浓度增加到能维持 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体较为迅速的生长水平时,那将超过 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 形核作用的临界过饱和度,则反应物的大部分将用于形成新的小结晶,而不是用于增大先前的晶体。结果,在海水的扰动下,很容易生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶状沉淀物。由于新生成的凝胶比表面积大,表面能很高,处于力场不平衡的状态,因此它可以强烈地吸附海水中的阳离子 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} , 以降低其表面能^[10, 11]。

一种离子被选择性地吸附在某一基质的表面上,说明这种离子倾向于同基质里带相反电荷的离子形成一个不溶性化合物或稳定的络合物。Grimme^[11]指出,阳离子在氧化物表面吸附的选择性与相应的金属氢氧化物的溶解度有相当好的相关性。随着越来越多的被吸附离子的加入,新固相的结晶过程将在某些点上发生,而且这样被吸附离子的溶解度将受到新固相的溶解度的控制,而不是被吸附反应所控制^[7]。并且,基质能对被吸附离子的氢氧化物的形核反应起催化作用^[7],降低形核过程所需要的活化能,从而降低了过饱和度。因此,在形成均匀分散系的情况下,随着腐蚀的进行,锌离子不断进入海水以致超过异相形核的临界过饱和度时,大量的晶核立即产生,结果发生了锌、铝氢

氧化物的共沉淀, 大大地降低了海水中沉淀组分的浓度。已有研究表明^[11]: 当铝凝胶在 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 存在下陈化时, Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 发生了结构嵌入, 同铝生成双氢氧化物。

由于共沉淀作用产生的金属氢氧化物表面带有一定数量的正电荷, 邻近晶粒因互相排斥而不能继续成长, 但镀层中的 Zn^{2+} , Al^{3+} 元素不断进入海水又提供了新核形成的可能性, 因而在镀层表面就形成了一层超细颗粒的腐蚀产物。当它们与溶液中的阴离子 (CO_3^{2-} , OH^- 和 Cl^-) 通过形成难溶的碱式复盐来中和表面的正电荷后, 最终在锌铝合金镀层表面形成了如图 2(a) 所示的纳米级微晶状的腐蚀产物。

值得注意的是, 在舟山海水腐蚀实验站进行的全浸腐蚀测试结果表明^[12]: 锌铝合金镀层的腐蚀产物如 $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ 等, 其大多数衍射峰比较漫散, 具有较高的背底, 与本文的研究结果类似; 而热浸镀锌镀层的海水腐蚀产物则具有明锐的衍射峰, 背底较低。这说明镀层自身的成分、结构特征对镀层海水腐蚀产物沉积机制的影响要比海水环境因素的影响大。由于非晶态腐蚀产物能够与基体紧密结合, 降低镀层的电化学活性, 起到有效的抑制腐蚀作用^[13], 因此, 这种纳米晶腐蚀产物的形成是否与锌铝合金镀层的成分、结构特征以及优异的耐海水腐蚀性能有关, 还值得作进一步深入的研究。

4 结论

1) 在动态充气全浸实验中, 热浸锌铝合金镀层的表面形成了均匀致密的白色腐蚀产物。

2) 形貌观察和选区衍射结果表明, 腐蚀产物主要表现为 $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$, $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等碱式碳酸复盐和碱式氯化物, 是比较典型的纳米微晶, 具有与经共沉淀作用得到的双氢氧化物相同的特征。

3) 从分析腐蚀产物的显微结构出发, 提出了锌铝合金镀层纳米晶海水腐蚀产物的共沉积机理。

[REFERENCES]

- [1] Palma E, Puente J M and Morcillo M. The atmospheric corrosion mechanism of 55% Al-Zn coating on steel [J]. *Corrosion Science*, 1998, 40(1): 61– 68.
- [2] Seré P R, Zopponi M, Elsner C I, et al. Comparative corrosion behaviour of 55Aluminium-zinc alloy and zinc hot-dip coatings deposited on low carbon steel substrates [J]. *Corrosion Science*, 1998, 40(10): 1711– 1723.
- [3] Wallinder I O, He W, Augustsson P E, et al. Characterization of black rust staining of unpassivated 55% Al-Zn alloy coating—Effect of temperature, pH and wet storage [J]. *Corrosion Science*, 1999, 41: 2229– 2249.
- [4] Lin K L, Yang C F and Lee J T. Correlation of microstructure with corrosion and electrochemical behavior of batch-type hot-dip Al-Zn coatings(Part I) [J]. *Corrosion*, 1991, 47(1): 9– 17.
- [5] Lin K L, Yang C F and Lee J T. Correlation of microstructure with corrosion and electrochemical behavior of batch-type hot-dip Al-Zn coatings(Part II) [J]. *Corrosion*, 1991, 47(1): 17– 23.
- [6] Townsend H E and Borzillo A R. Thirty-year atmospheric corrosion performance of 55% aluminum-zinc alloy-coated sheet steel [J]. *Materials Performance*, 1996, 35(4): 30– 35.
- [7] Anderson M A and Rubin A J. Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces [M]. New York: Ann Arbor Science Publishers, Inc, 1981.
- [8] Brown G and Gastuche M C. Mixed magnesium-aluminum hydroxides (II)—Structure and structural chemistry of synthetic hydroxy-carbonates and related mineral compounds [J]. *Clay Minerals*, 1967(7): 198– 201.
- [9] Simon J, Schulze W and Reinke R. Sorptionseffekte an Metall (III)-hydroxid-Fällungen. III—Sorption and Mitfällung von Cd^{2+} -Ionen an frischgefälltem Chrom (III)-hydroxid [J]. *Z Anal Chem*, 1973(264): 4– 7.
- [10] Kinniburgh D G, Jackson M L and Syers J K. Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1976(40): 796– 799.
- [11] Grimme H. Die adsorption von Mn, Co, Cu, and Zn durch goethite aus verdünnten lösungen [J]. *Z Pflanzen-ernähr Dung Bodenkunde*, 1969(121): 58– 65.
- [12] LI Yan(李 焰). 钢丝热浸镀层海水腐蚀机理及强化保护途径 [D]. Shenyang: Northeastern University, 1999.
- [13] Friel J J. Atmosphere corrosion products on Al, Zn, and Al-Zn metallic coatings [J]. *Corrosion*, 1986, 42(7): 422– 426.
- [1] Palma E, Puente J M and Morcillo M. The atmospheric corrosion mechanism of 55% Al-Zn coating on steel [J].

Co-precipitation of nano-crystalline corrosion products on hot dip Zn-Al alloy coating

LI Yan¹, WEI Xu-jun², FENG Fa-lun²

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences,
Qingdao 266071, P. R. China;

2. School of Material and Metallurgy, Northeastern University,
Shenyang 110006, P. R. China)

[Abstract] The white corrosion products on hot dip Zn-Al alloy coating exposed to seawater in dynamic aerated immersion were investigated by means of XRD and TEM. The results show that the corrosion products are typical nanometer microcrystals, containing mainly $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ and $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and that the formation of the nano-crystalline corrosion products probably is related with the co-precipitation of Zn^{2+} and Al^{3+} caused by adsorption. Zn-Al alloy coating seawater attack, $\text{Al}(\text{OH})_3$ gel is first produced on the coating surface. Zn and Al hydroxides co-precipitate and form double-hydroxide when the concentration of adsorbed Zn^{2+} ions by the newly produced gel exceeded the critical supersaturation of the interphase nucleation. However, because the growth of the crystals is too low to keep in step with the nucleation, a layer of nano-crystalline corrosion products are produced on the surface of the coating finally.

[Key words] Zn-Al alloy coating; nano-crystalline; corrosion product; co-precipitation

(编辑 何学锋)