

ZA 合金的耐蚀性能^①

陈美玲 葛继平 丁立英 姜守本
(大连铁道学院铸造教研室, 大连 116022)
田立庸
(大连海洋渔业总公司修船厂, 大连)

摘 要 研究了 ZA 合金中的主要元素及微量元素对耐蚀性能的影响。结果表明: 在海水、30[#] 机油及蒸汽介质中, ZA 合金的耐蚀性能随着 Cu 含量的增加而提高, 随着 Al 含量的增加而略有下降; 含 0.05% Sb 的 ZA 合金耐蚀性能有所提高, 其他微量元素如 RE、Ti、Bi、Pb、Si 等对 ZA 合金的耐蚀性能无明显改善。文中还观察和分析了 ZA 合金经海水腐蚀后的表面形貌, 结果发现, 表面上残留着 Cl、S 等腐蚀产物。

关键词 ZA 合金 耐蚀性能 腐蚀产物

目前, ZA 合金的力学性能及耐磨性能已经得到普遍的承认, 并且已经开始在生产中应用^[1-3]。但是 ZA 合金的耐蚀性能较差仍然是其难以克服的缺点之一, 因而限制了 ZA 合金的广泛使用。有关 ZA 合金耐蚀性能方面的研究较少, 文献[4]研究了 Zn-Al 二元合金的耐蚀性能。本文借助于扫描电镜及能谱分析, 较系统地研究了 ZA 合金中的主要元素 Al、Cu 以及微量元素 RE、Ti、Bi、Si、Pb、Sb 等对耐蚀性能的影响, 以期寻求提高 ZA 合金耐蚀性能的途径。

1 试验方法

1.1 合金的熔制

在 SG-5-10 型井式坩埚炉中熔制含 Al 量一定含 Cu 量变化和含 Cu 量一定含 Al 量变化的 ZA 合金共 15 炉, 同时以 ZA33-3 合金^[5]为母合金, 分别加入不同种类、不同含量的微量元素, 熔制 ZA 合金共 17 炉。所加主要元素及微量元素的种类及含量见表 1。

1.2 耐蚀性能试验

表 1 添加的主要元素及微量元素的种类及添加量

元素	Al	Cu	RE	Ti
添加量	25	2.0	0.05	0.05
/%	~33	~4.5	~0.2	~0.1

元素	Bi	Sb	Pb	Si
添加量	0.005	0.05	0.05	1.0
/%	~0.01	~0.1	~0.2	~3.0

将各炉试样分为 5 组, 分别置于海水、30[#] 机油、2%NaOH 水溶液、沸水和 120℃蒸汽等 5 种腐蚀性介质中进行浸泡试验。浸泡前对所有的试样表面积进行精确测量, 并经酒精、丙酮清洗后用万分之一天平称量。在前 3 种腐蚀介质中的浸泡时间均为 72 h, 而在沸水中为 10 h, 蒸汽中为 8 h。浸泡后取出试样用清水冲洗, 并经酒精、丙酮清洗后再称重。计算出浸泡腐蚀前、后的重量差值, 并按下式计算, 即可得到腐蚀速度 v 。

$$V = \frac{w_0 - w_1}{100 s \cdot t}, \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$$

式中 w_0 — 腐蚀前重量, g; w_1 — 腐蚀后重量, g; s — 试样的表面积, m²; t — 浸泡时间, h

① 大连市科委青年基金资助项目 收稿日期: 1994-11-23; 修回日期: 1995-03-06

1.3 扫描电镜及能谱分析

在 AMRAY KYKY1000B 型扫描电镜上对腐蚀后的表面形貌进行了分析,并用 Series I 型能谱分析仪对腐蚀产物进行了成份分析。

2 试验结果与分析

2.1 主要元素对耐蚀性能的影响

ZA 合金中的主要合金元素是 Al 和 Cu, 它们对耐蚀性能的影响见图 1。图 1(a)是不同含 Cu 量的 ZA 合金在海水、30# 机油和蒸汽三种腐蚀性介质中腐蚀速度随含 Al 量变化的曲线。从中可见,在 Cu 含量一定时,随 Al 含量的增加,ZA 合金的腐蚀速度略有增加,即耐蚀性能略有下降,这与文献[4]中所做的 ZA 二元合金中在 Al=35%处出现耐蚀低谷相吻合。

图 1(b)是在 Al=33%时 ZA 合金的腐蚀速度随含 Cu 量变化的曲线。从中可知,无论在何种腐蚀性介质中,其腐蚀速度均随着 Cu 含量的增加而下降,即耐蚀性能提高,由此可见,Cu 元素是提高 ZA 合金耐蚀性能的重要元素之一。

从图 1 中还可以看出,ZA 合金在三种腐

蚀性介质中的耐蚀性能是不同的,在海水中的耐蚀性能最好,在 30# 机油中其次,在蒸汽中最差。这可能是由于 ZA 合金在海水中所发生的腐蚀主要是吸氧腐蚀^[6],即发生 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$ 和 $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$ 的反应,该反应的速度较慢,且当海水中溶解的 O_2 降到一定程度后上述反应更为缓慢,因而表现为腐蚀速度较低;而在蒸汽介质中,由于温度较高,ZA 合金既发生化学腐蚀,又发生电化学腐蚀,即高温氧化和吸氧腐蚀同时进行,因而腐蚀速度快,耐蚀性能较差。

2.2 微量元素对耐蚀性能的影响

图 2((a)~(e))分别是添加微量元素 RE、Ti、Bi、Sb 和 Pb 的 ZA 合金在海水、30# 机油、2%NaOH 水溶液、沸水和蒸汽中的腐蚀速度与其添加量的关系。从图中可见,无论是在哪种腐蚀性介质中,微量元素对其耐蚀性能均有一定的影响,下面将予以详细分析与说明。

(a) 稀土元素(RE)

RE 对 ZA 合金的铸态和热处理态的力学性能及耐磨性能均有影响^[7-8],在本试验中可见,对耐蚀性能也有影响。定性地讲,RE 的加入,使 ZA 合金在海水和 2% NaOH 水溶液中

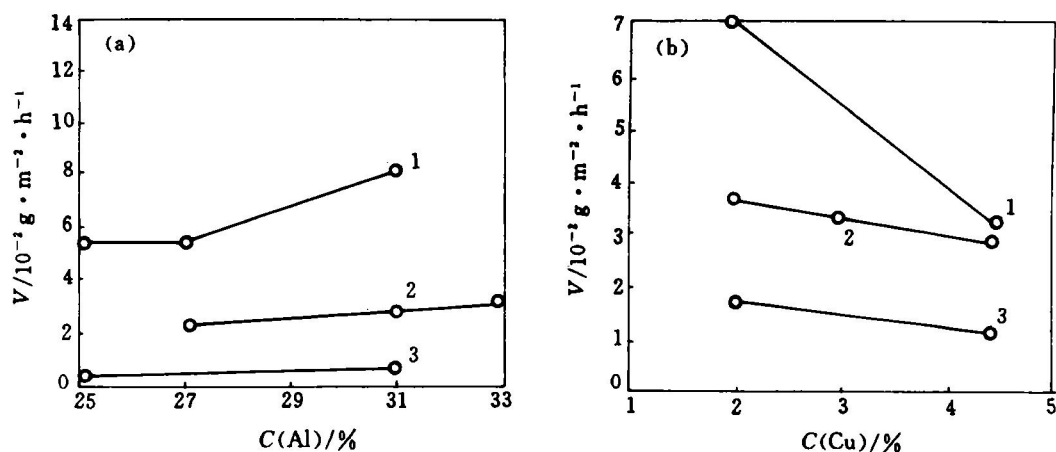


图 1 主要元素 Al、Cu 对 ZA 合金耐蚀性能的影响

(a) 1—1.5%Cu 在蒸汽中; 2—3.0%Cu 在 30# 机油中; 3—4.0%Cu 在海水中

(b) 1—33%Al 在蒸汽中; 2—33%Al 在 30# 机油中; 3—33%Al 在海水中

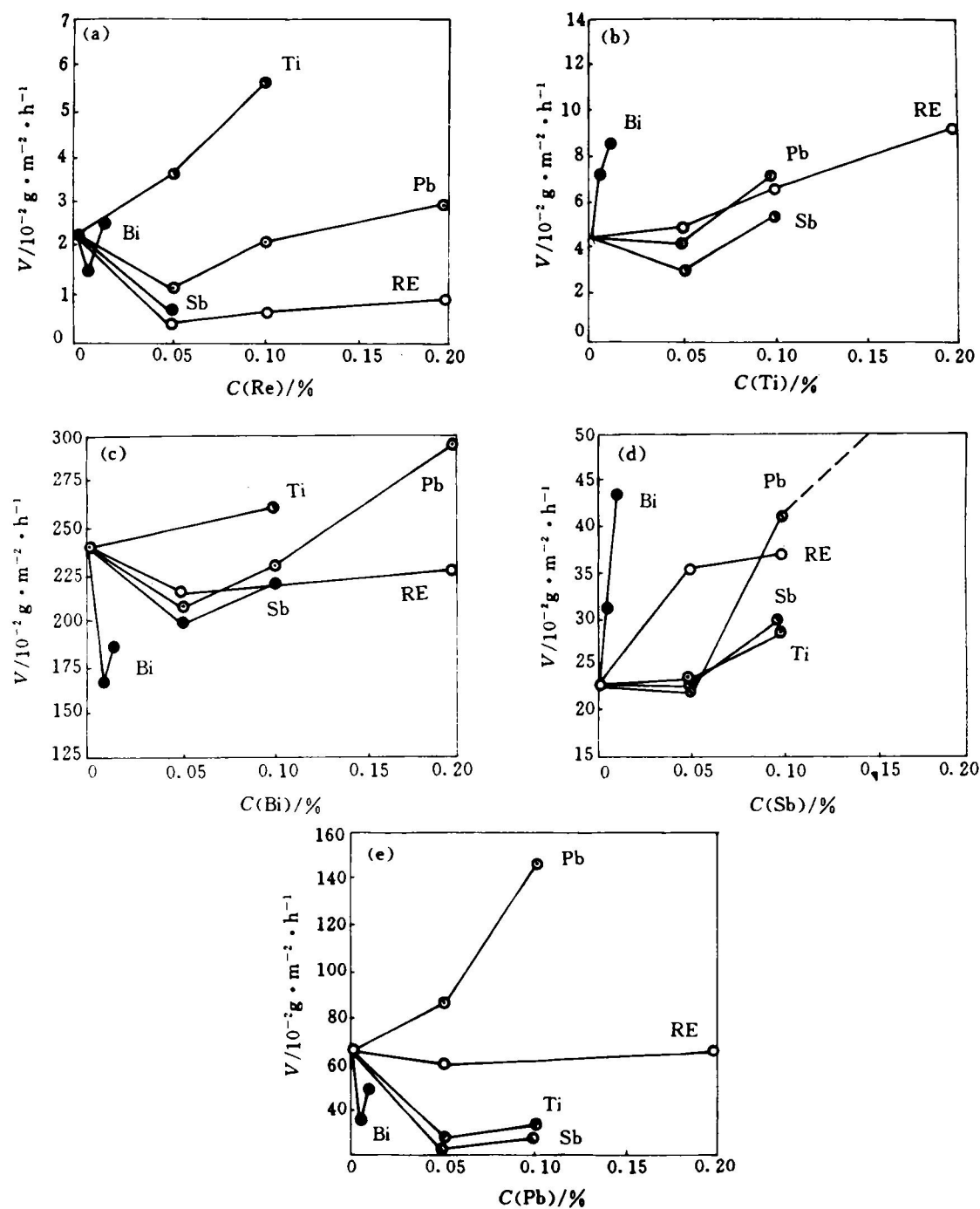


图 2 微量元素 RE、Ti、Bi、Sb、Pb 对 ZA 合金在不同介质中耐蚀性能的影响

(a) — 在海水中; (b) — 在 30# 机油中; (c) — 在 2%NaOH 溶液中; (d) — 在沸水中; (e) — 在蒸汽中

的耐蚀性能略有提高,但在 30# 机油和沸水中的耐蚀性能下降,而在蒸汽介质中,其耐蚀性能基本上保持不变。

(b) Ti

加 Ti 的 ZA 合金在海水中、30# 机油、沸水以及 2%NaOH 水溶液等介质中,耐蚀性能均

随 Ti 含量的增加而下降，尤其在 30[#] 机油中，耐蚀性能大大下降，超出了图 2(b) 所表示的范围。未加 Ti 的 ZA 合金腐蚀速度为 $4.43 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ ，当加入 0.1% Ti 后其腐蚀速度为 $48.10 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ ，耐蚀性能下降了约 11 倍。而在蒸汽介质中，加 Ti 的 ZA 合金耐蚀性能增加，当加入 0.05% Ti 后，耐蚀性能提高了约 1.5 倍(见图 2(e))。

(c) Bi

微量元素 Bi 的加入对耐蚀性能具有不同的作用效果。从图 2 中可见，在 30[#] 机油、海水和沸水中的耐蚀性能下降，而在 2%NaOH 水溶液及蒸汽中的耐蚀性能有所提高。从图中还可以发现，ZA 合金的耐蚀性能对 Bi 的添加量极为敏感，当 Bi 的加入量只有 0.005% 的变化时其耐蚀性能便发生了较大的变化。

(d) Sb

微量元素 Sb 的加入，也使 ZA 合金的耐蚀性能有了较大的变化。加入 0.05% Sb 的 ZA 合金在本试验所采用的 5 种腐蚀性介质中，其耐蚀性能均有不同程度的提高；此后，随着 Sb 含量的增加，耐蚀性能下降。

(e) Pb

从总体来看，Pb 的加入是使 ZA 合金的耐蚀性能降低。

(f) Si

Si 对 ZA 合金耐蚀性的影响见图 3。从中可见，在本试验条件下所采用的 5 种腐蚀性介质中，耐蚀性能均随 Si 含量的增加而降低。

综合上述分析和说明可知，ZA 合金在不同的腐蚀性介质中的腐蚀速度是不同的。在本试验条件下，ZA 合金的耐蚀性能从强至弱的顺序为：海水、30[#] 机油、沸水、蒸汽、2% NaOH 水溶液。

为了更直观地表示出微量元素对 ZA 合金耐蚀性能的影响，定性结论见表 2。宏观地看，添加微量元素在海水、蒸汽和 2%NaOH 水溶液中，大部分表现为耐蚀性能提高，但提高的幅度不大，而在 30[#] 机油和沸水中，其耐蚀性能大都下降，这表明，微量元素在 ZA 合金中

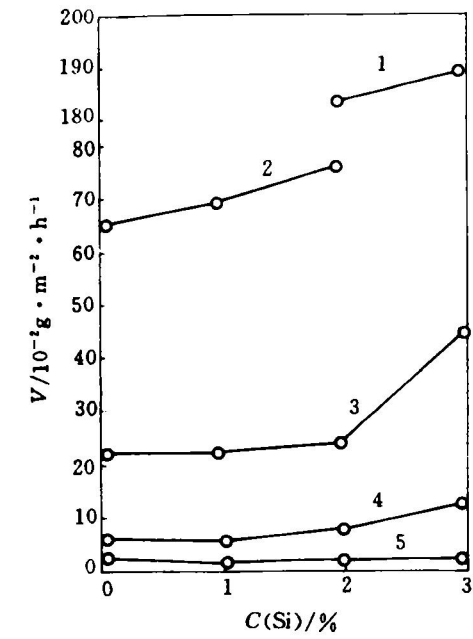


图 3 不同介质中 Si 含量对 ZA 合金耐蚀性能的影响

1—2%NaOH；2—蒸汽；3—沸水；
4—30[#] 机油；5—海水

表 2 微量元素对 ZA 合金耐蚀性的影响

微量元素	腐蚀性介质				
	海水	30 [#] 机油	沸水	蒸汽	2%NaOH
RE	↑	↓	↓	=	↑
Ti	↓	↓↓	↓	↑	↓
Bi	↑↓	↓	↓	↑↓	↑↓
Sb	↑	↑↓	↑↓	↑	↑↓
Pb	↑↓	↓	↓	↓	↑↓
Si	↓	↓	↓	↓	↑↓

注：↑—耐蚀性能提高；↓—耐蚀性能降低；↓↓—耐蚀性能大大降低；↑↓—随添加量增加先提高后降低；=—耐蚀性能不变。

所起的作用不尽相同，对其耐蚀性能的影响也表现各异，除 0.05% Sb 能使 ZA 合金在本试验的 5 种介质中的耐蚀性能提高以外，所添加的其他微量元素对提高 ZA 合金的耐蚀性能无显著效果。

2.3 扫描电镜及能谱分析

图 4 是 ZA 合金在海水中浸泡 72h 后的表面 SEM 照片。从中可见，试样表面已被腐蚀，

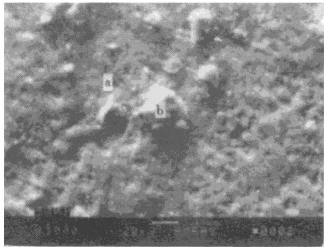


图4 ZA合金经海水腐蚀后的表面形貌

形成了许多的腐蚀坑,并残留了一些腐蚀产物。对其表面进行能谱分析(见图5)后发现:腐蚀坑处(即a点)基本保持原基体的成份(见图5(a)),而腐蚀产物(即b点)的主要成份为Zn,并含有一些Cl和S,这表明其腐蚀产物为Zn的氯化物和硫化物,当有些腐蚀产物脱落后,便形成了腐蚀凹坑。由此可以推断,在ZA合金中,富Zn相是易受腐蚀的相。

3 结论

- (1) 在Zn-Al-Cu三元ZA合金中,随着Cu含量的增加耐蚀性能提高;随着Al含量的增加耐蚀性能略有下降。
- (2) 微量元素Sb在加入量为0.05%时可以提高ZA合金的耐蚀性能,其他微量元素如Re、Ti、Bi、Pb、Si等对提高ZA合金的耐蚀性能无显著效果。
- (3) ZA合金在本试验采用的5种腐蚀性介质中的耐蚀性能从高到低的顺序为:海水、

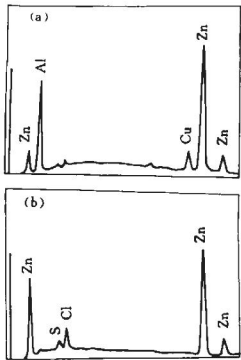


图5 海水腐蚀后的ZA合金表面及腐蚀产物能谱图
(a)—a点能谱图及化学成份组成;
(b)—b点能谱图及化学成份组成

- 30°机油、沸水、蒸汽、2%NaOH水溶液。
- (4) 经海水腐蚀后,ZA合金的表面残留有Zn的氯化物和硫化物等腐蚀产物。

参考文献

- 1 黄国保. 特种铸造及有色合金, 1990, (5): 11.
- 2 马 霆等. 热加工工艺, 1992, (1): 17.
- 3 张维源. 特种铸造及有色合金, 1992, (3): 18.
- 4 孙连超. 中南矿冶学院学报, 1988, (2): 171.
- 5 陈美玲等. 大连铁道学院学报, 1994, 15(1): 73.
- 6 徐 坚. 腐蚀金属学及耐蚀金属材料. 杭州: 浙江科学出版社.
- 7 马 霆等. 机械工程材料, 1992, (10): 22.
- 8 金 钟等. 特种铸造及有色合金, 1988, (1): 7.

(编辑 朱忠国)