

Zn-55%Al-Si合金镀层钢丝在海水中的耐蚀性能*

张 杰¹ 于振花^{1,2} 李 焰¹

1. 中国科学院海洋研究所 青岛 266071

2. 中国科学院研究生院 北京 100039

摘要 建立了“极化-弛豫-阻抗测量”的多周期电化学测试方法,并用此方法研究了热浸镀锌-55%铝-硅合金镀层不同组织的耐蚀性能.结果表明,锌-55%铝-硅镀层的腐蚀分为三个阶段,分别对应镀层结构中的富Zn相、富Al相和合金相,其腐蚀反应极化电阻的平均值分别为 $500\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、 $1000\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $12000\Omega\cdot\text{cm}^2$,表明合金相的耐蚀性能最好.

关键词 材料失效与保护,热浸镀锌-55%铝-硅合金镀层,电化学阻抗谱测量,海水腐蚀

分类号 TB304

文章编号 1005-3093(2008)04-0347-06

Corrosion behavior of hot-dipped Zn-55%Al-Si coated steel wires in seawater

ZHANG Jie¹ YU Zhenhua^{1,2} LI Yan^{1**}

1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.40306013.

Manuscript received August 24, 2007; in revised form April 8, 2008.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0532)82898832; E-mail:yanlee@ms.qdio.ac.cn

ABSTRACT A rapid cyclic electrochemical method based on polarization-relaxation-EIS measurement was established to investigate the anti-corrosion performance of Zn-55%Al-Si coating. The results shows that the corrosion process of Zn-55%Al-Si coated steel is divided into three stages, each stage corresponding to a different phase within the coating. The polarization resistance R_p for zinc-rich phase, aluminium-rich phase, and intermetallic phase was $500\Omega\cdot\text{cm}^2$, $1000\Omega\cdot\text{cm}^2$, and $12000\Omega\cdot\text{cm}^2$ respectively. The most corrosion resistant phase is found to be intermetallic layer within Zn-55%Al-Si coating.

KEY WORDS materials failure and protection, hot-dipped Zn-55%Al-Si coating, EIS measurement, seawater corrosion

锌-55%铝-硅镀层钢材兼具铝镀层的耐蚀、耐热性和锌镀层的牺牲阳极保护作用,是最佳的合金镀层组合.对该镀层的已有研究,主要是添加Al、Si等元素对镀层性能的影响^[1,2]、镀层对钢铁基底的保护作用^[3-6]、以及锌-55%铝-硅镀层与锌镀层及其他镀层耐蚀性能的比较^[6-9].热浸镀锌-55%铝-硅钢材的表面镀层主要由二相组成:一相为呈树枝状的富铝相固溶体,并形成微细的网络结构;另一相为分布其网络组织中的枝晶间富锌相;在钢材基体和表面的合金镀层之间是一层厚度很薄的Fe-Al-(Zn-)Si金属间化合物层^[10].

Lin^[11]等通过动电位极化等方法研究了热浸镀锌-55%铝-硅镀层在5%NaCl溶液中的腐蚀行为,发现镀层的腐蚀按照富锌相、富铝相、金属间化合物的顺序依次进行,但是没有对比研究不同相层之间耐蚀性能的差异.由于镀层材料的特殊性,用传统的稳态电化学方法研究其腐蚀行为有较大的困难,因为不能以阳极极化曲线为依据分析镀层中不同层面的腐蚀情况.阳极极化过程不仅是材料的快速溶解和暴露过程,还伴随着电位的不断正移.在极化条件下和在自然电位下材料的腐蚀机制可能完全不同,因此不能通过研究极化条件下热浸镀层的电化学行为来论证镀层材料在自然条件下的腐蚀特性.本文建立一种“极化-弛豫-电化学阻抗测量”的循环方法,使用恒电流阳极极化对钢丝样品进行加速腐蚀测试,研究镀层不同组织的性能变化.

* 国家自然科学基金 40306013 资助项目.

2007年8月24日收到初稿;2008年4月8日收到修改稿.

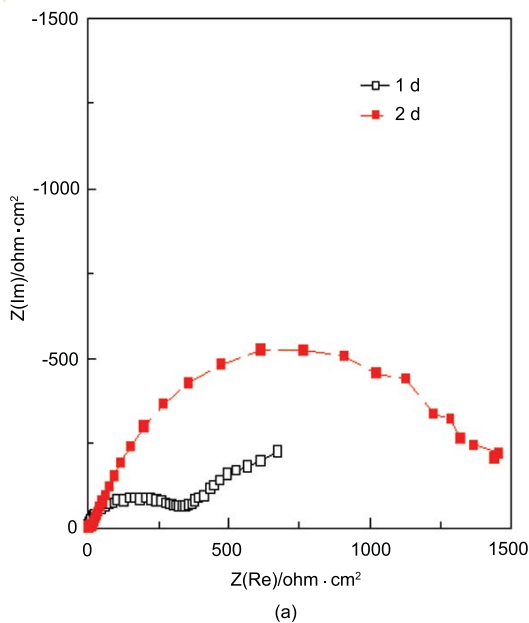
本文联系人:李焰,研究员

1 实验方法

实验用镀层钢丝的直径 2.30 mm, Al 含量 55%, Zn 含量 43.4%, Si 约 1.6%, 镀层的质量为 50 g/m². 截取适当长度的镀层钢丝样品, 按工作面积为 1.0 cm² 计算需要保留的钢丝长度, 其余非工作表面用环氧腻子涂封. 用分析纯丙酮和二次蒸馏水清洗工作表面.

用 Solartron SI 1260+1287 电化学综合测试仪进行电化学测试, 采用三电极体系, 以镀层钢丝样品为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极作辅助电极. 实验介质取自青岛汇泉湾的天然海水, 实验温度为室温; 用 Philips XL-30 环境扫描电镜观察实验前的原始样品和经过 1 次强极化处理后的样品的表面形貌.

在实验中通过阳极强极化暴露出镀层的不同层面和模拟镀层的不同腐蚀阶段, 以研究其腐蚀电位和电化学阻抗频谱的变化. 测试分成 14 个周期, 每一周期包括 3 个步骤: (1) 监测电极的腐蚀电位, 待电位稳定后进行电化学阻抗测试, 激励信号为 10 mV 正弦波, 频率范围为 0.01-100003Hz, 采用等效电路拟合方法获得镀层腐蚀过程的基本信息; (2) 以 80 mA/cm² 的电流密度对电极进行 5 min 的恒电流阳极极化, 以暴露镀层的不同层面结构和模拟镀层的不同腐蚀阶段; (3) 极化结束后静置 24 h, 再次测量电极的腐蚀电位, 待电位稳定后进行下一周期的测试. 当电极腐蚀电位与铁电极的腐蚀电位相近, 或电极表面出现明显的红锈时, 停止试验.



2 结果与讨论

2.1 开路电位随着测试周期的变化

对锌-55%铝-硅镀层钢丝样品反复进行恒电流阳极极化、静置至开路电位稳定后进行 EIS 测量, 直到样品表面出现明显红锈时停止测试. 整个实验含 14 个周期, 监测的开路电位随测试周期的变化曲线在图 1 中给出. 可以看出, 样品电位的变化分为三个阶段: 第一阶段为 1-2 d, 样品的开路电位保持在 -1.000 V 左右, 主要是镀层富锌相的腐蚀; 第二阶段为 3-8 d, 样品的电位在 -0.922 V 与 -0.830 V 之间, 主要是镀层富铝相的腐蚀; 第三阶段为 9-14 d, 样品的电位在 -0.790 V-0.660 V 之间, 主要是镀层金属间化合物的腐蚀. 根据电位的变化, 锌-55%铝-硅镀层的腐蚀顺序是按照富锌相、富铝相、金属间化合物

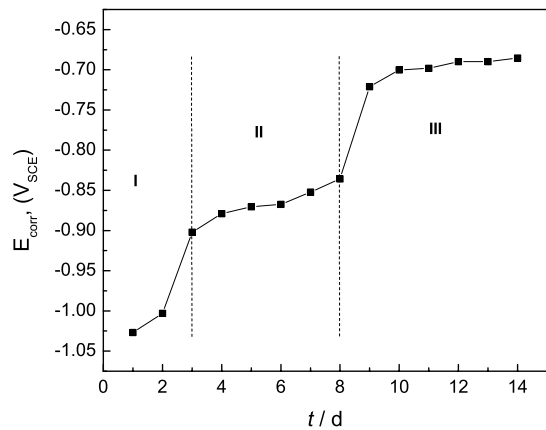


图 1 开路电位随时间的变化关系

Fig.1 Open circuit potential -t curve

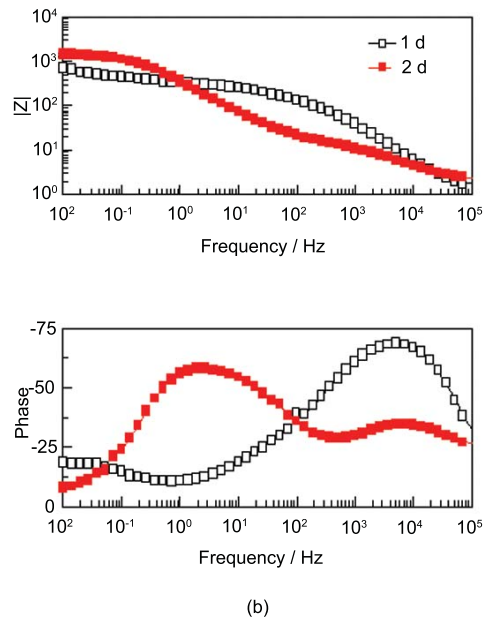


图 2 锌-55%铝-硅镀层在加速腐蚀测试第一阶段的交流阻抗图

Fig.2 EIS diagram of hot dipped Zn-55%Al-Si coating subject to accelerated corrosion test (phase I)

(a) Nyquist plot (b) Bode plot

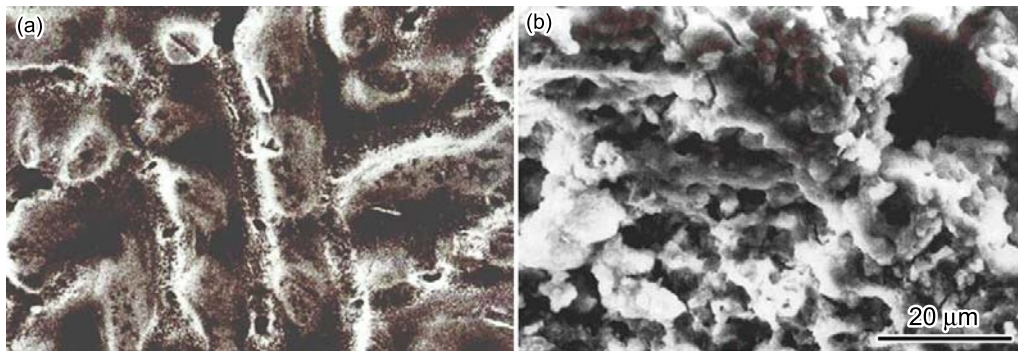


图 3 锌-55%铝-硅镀层在加速腐蚀测试第一阶段的表面腐蚀形貌

Fig.3 Surface morphology of hot dipped Zn-55%Al-Si coating subject to accelerated corrosion test
(a) 1 d (b) 2 d

的顺序依次进行的,这一反应趋势与 Lin 等^[11]报道的锌-55%铝-硅镀层在 5%NaCl 中的腐蚀趋势一致,但 Lin 等的实验周期比较长(50 d),本文采用的电化学测试方法大大缩短了实验周期(14 d),快速地反映出镀层的腐蚀规律。

2.2 镀层不同微观组织的交流阻抗谱

在每一测试周期,当开路电位稳定后测试样品的交流阻抗。腐蚀反应第一阶段(1-2 d)所对应的交流阻抗谱如图 2 所示,1 d 的交流阻抗曲线使用的热浸镀层钢丝样品尚未进行极化,阻抗谱为双容抗弧,含有 2 个时间常数,其中高频区的容抗弧对应于镀层表面的氧化膜,而低频区的容抗弧对应于锌-55%铝-硅合金镀层的腐蚀反应,拟合后得到的镀层腐蚀反应极化电阻 R_p 值为 $752.9\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。样品在阳极极化前和经过 1 次强极化处理后的表面微观形貌如图 3 所示。可以看出:锌-55%铝-硅合金镀层主要由两相组成,呈树枝状的富铝枝晶相以及分布于其中的富锌枝晶间相(图 3a)。经过 5 min 的阳极极化,表面富锌相因其腐蚀电位较负而优先溶解,其腐蚀特性类似于纯锌镀层,镀层相对于钢基体为阳极,因而具有电化学保护作用^[12]。镀层中的富锌相溶解形成的腐蚀产物被富铝相的网络结构所滞留并填充在枝晶间隙(图 3b),此时镀层转变成一种由富铝基体和锌的腐蚀产物组成的复合物,其中锌的腐蚀产物对腐蚀的进一步发生起一定的抑制作用^[12]。因此在 2 d 的交流阻抗谱中,高频区的容抗弧对应于产物膜,而低频区的容抗弧对应于表面富锌相的腐蚀反应。根据镀层的特点,本文提出这一阶段的等效电路如图 4 所示,其中 R_f 、 CPE_1 、 R_p 、 CPE_2 分别表示单位面积的氧化膜(或腐蚀产物膜)的电阻、电容、镀层富 Zn 相的腐蚀反应的极化电阻、双电层电容,根据等效电路拟合得到的参数列于表 1。

在腐蚀过程的第二阶段(图 5),随着富锌相的逐渐耗尽,镀层的腐蚀电位逐渐升高,主要发生富铝相

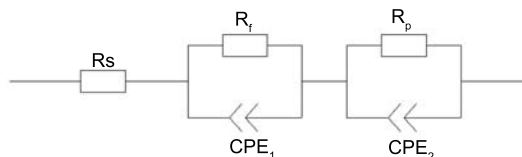


图 4 锌-55%铝-硅镀层在加速腐蚀测试第一阶段的等效电路图

Fig.4 Equivalent circuit of hot dipped Zn-55%Al-Si coating subject to accelerated corrosion test (phase I)

表 1 由图 2 拟合得到的电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters fitted from Fig.2

Time/d	1	2
$R_f/\Omega\cdot\text{cm}^2$	261.3	133.3
$R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$	752.9	2732

的腐蚀。3 d 依然有两个时间常数,高频区的容抗弧对应的是富锌相腐蚀产物与富铝相形成的混合产物膜,低频区的容抗弧对应的是镀层富铝相的腐蚀反应。在 4-8 d,由于阳极极化的进行,原先富锌相的腐蚀产物与富铝相形成的产物膜已经溶解脱落,生成 Al 的腐蚀产物膜。此时的阻抗谱依然为双容抗弧,含有 2 个时间常数,其中高频区的容抗弧对应腐蚀产物膜,低频区的容抗弧对应镀层富铝相的腐蚀反应。根据镀层的特点,提出如图 6 所示的等效电路,其中 R_f 、 CPE_1 、 R_p 、 CPE_2 分别表示单位面积的产物膜的电阻、电容、镀层富铝相的腐蚀反应的极化电阻、双电层电容。根据等效电路拟合出的的电化学参数列于表 2。从表 2 可以看出:对应铝的腐蚀产物膜的 R_f 值逐渐减小,说明随着阳极极化的进行产物膜逐渐脱落。对应镀层富铝相腐蚀反应的极化电阻 R_p 值,也随着阳极极化的进行有变小的趋势。这说明,富铝相也随着强极化的进行不断溶解,其耐腐蚀性能也逐步下降。

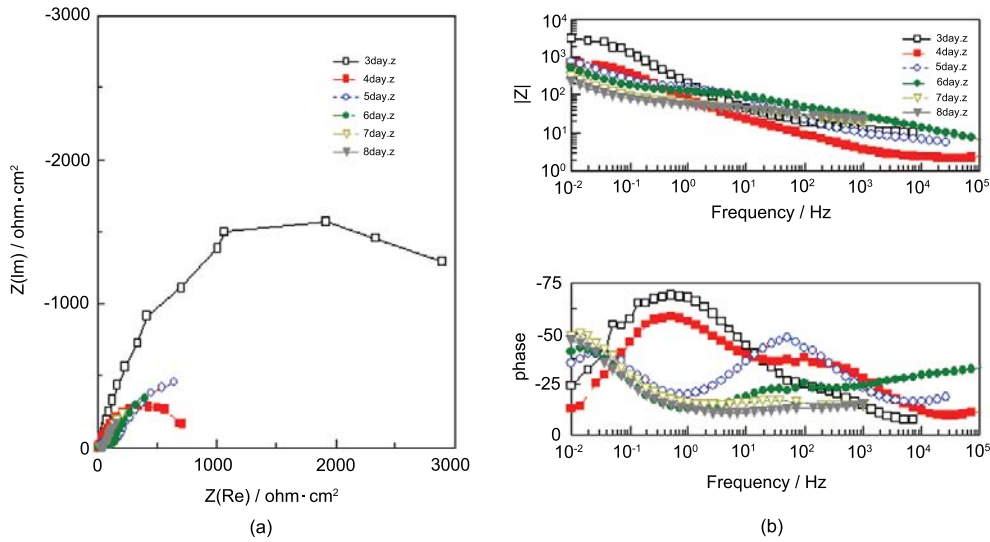


图 5 锌-55%铝-硅镀层在加速腐蚀测试第二阶段的交流阻抗图

Fig.5 EIS diagram of hot dipped Zn-55%Al-Si coating subject to accelerated corrosion test (phase II) (a) Nyquist plot (b) Bode plot

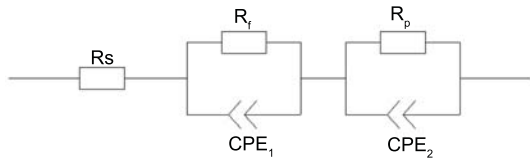


图 6 锌-55%铝-硅镀层在加速腐蚀测试第二阶段的等效电路图

Fig.6 Equivalent circuit of hot dipped Zn-55%Al-Si coating subject to accelerated corrosion test (phase II)

在腐蚀的第三阶段(9-14 d), 由于表面镀层的富锌相和富铝相已经溶解完全, 主要发生的是金属间化

表 2 由图 5 拟合得到的电化学参数
Table 2 Electrochemical parameters fitted from Fig.5

Time/d	3	4	5	6	7	8
$R_f/\Omega\cdot\text{cm}^2$	235.7	168.3	139.8	69.35	81.28	97.46
$R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$	3525	1727.9	1434	865.3	883.4	767.2

合物的腐蚀. 其交流阻抗图在图 7 中给出, 等效电路如图 8 所示, 其中 R_p 、 CPE 分别表示镀层金属间化合物的腐蚀反应的极化电阻和双电层电容. 根据等效电路拟合出的阻抗值列于表 3. 当镀层表面富锌相和富铝相(外层) 腐蚀溶解后, 腐蚀电位跃迁至

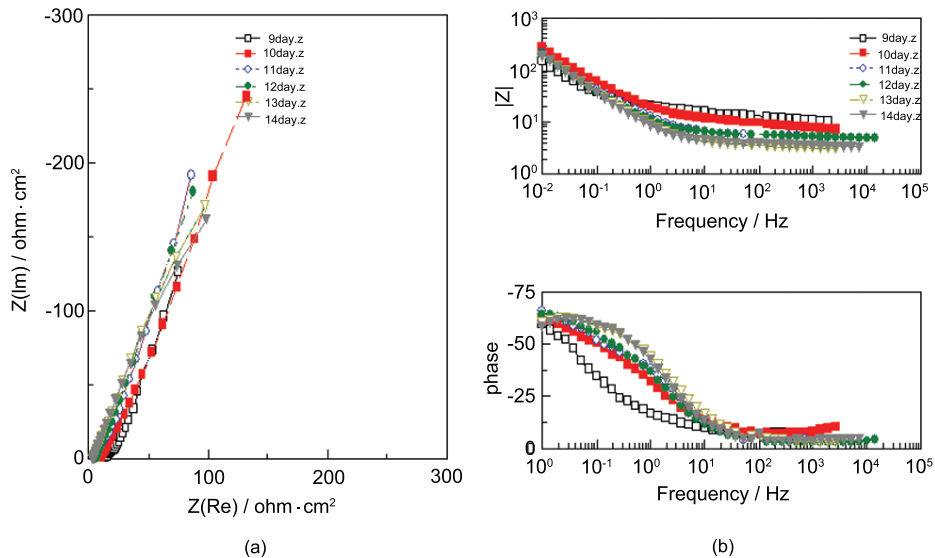


图 7 锌-55%铝-硅镀层在加速腐蚀测试第三阶段的交流阻抗图

Fig.7 EIS diagram of hot dipped Zn-55%Al-Si coating subject to accelerated corrosion test (phase III) (a) Nyquist plot, (b) Bode plot

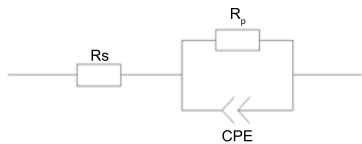


图 8 锌-55%铝-硅镀层在加速腐蚀测试第三阶段的等效电路图

Fig.8 Equivalent circuit of hot dipped Zn-55%Al-Si coating subject to accelerated corrosion test (phase III)

表 3 由图 7 拟合得到的电化学参数

Table 3 Electrochemical parameters fitted from Fig.7

Time/d	9	10	11	12	13	14
$R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$	16876	16674	15876	15004	5315	2728

-0.75 V 左右, 腐蚀过程进入一个相对稳定的区域, 发生金属间化合物(内层)的溶解. 由于镀层表面的富锌相和富铝相已经溶解完全, 这一阶段是合金相的腐蚀. Lin 等^[11]认为, 55%铝-锌镀层内的金属间化合物主要由 $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ 、 FeAl_3 和 Fe_2Al_5 构成, 但是有的金属间化合物由 Fe-Al-Zn-Si 金属间化合物和 Al、Zn 及 Si 在 Fe 中的固溶体相组成^[13], 以及由 $\alpha\text{-Fe-Al-Si}$ 化合物、 FeAl_3 化合物组成的相关报道^[14]. 周亦胄等^[15]将锌-55%铝-1.6%硅合金镀层的合金层又分为两个亚层: 靠近钢基底的亚层主要是 Al-Fe-Si-Zn 四元金属间化合物, 其外的亚层是 Al-Si-Fe 的三元金属间化合物.

由 Nyquist 图可以看出, 在第三阶段的图谱比较相似, 相互重叠. 根据拟合出的结果: 对应合金层腐蚀反应的 R_p 值, 比表层富锌相、富铝相的大得多, 平均 $12000\Omega\cdot\text{cm}^2$. 合金层比表面镀层更耐腐蚀的原因, 是镀层内层生成大量的比较稳定的 Fe、Al、Zn 和 Si 的多元的金属间化合物. 这种金属间化合物具有优良的耐蚀性能, 是镀层抗腐蚀最主要的部分. 在这一阶段, 9-12 d 的 R_p 值平均 $16000\Omega\cdot\text{cm}^2$, 明显的比后 2 天的大, 这对应先发生腐蚀的合金层外亚层-Al-Si-Fe 三元金属间化合物层的腐蚀, 而后 2 天发生合金层内亚层-Al-Fe-Si-Zn 四元金属间化合物的腐蚀, 其 R_p 值平均为 $4000\Omega\cdot\text{cm}^2$. R_p 值表明: Al-Si-Fe 三元金属间化合物比 Al-Fe-Si-Zn 四元金属间化合物更耐腐蚀. 随着阳极极化的进行, 合金层逐渐溶解, 直到接近钢基体, 其耐蚀性能有所下降. 到第 14 d, 表面已经出现明显的红锈, 表明腐蚀已发展到钢材基体.

3 结 论

1. 建立的“极化-弛豫-电化学阻抗测量”的

多周期电化学测试方法, 可测试腐蚀电位和交流阻抗以对比研究镀层不同相层组织的耐蚀性能.

2. 热浸镀锌-55%铝-硅镀层钢丝在海水中的腐蚀过程分为三个阶段, 分别对应镀层结构中的富 Zn 相、富 Al 相和合金相的腐蚀, 其不同阶段、不同镀层组织的耐蚀性能有明显差异, 合金相的耐蚀性能最好.

参 考 文 献

- J.H.Selverian, A.R.Marder, M.R.Notis, The effect of silicon on the reaction between solid iron and liquid 55 wt pct Al-Zn baths, *Metallurgical Transactions*, **20A**, 543(1989)
- A.P.Yadav, H.Katayama, K.Noda, H.Masuda, A.Nishikata, T.Tsuru, Effect of Al on the galvanic ability of Zn-Al coating under thin layer of electrolyte, *Electrochimica Acta*, **52**(7), 2411(2007)
- K.Tachibana, Y.Morinaga, M.Mayuzumi, Hot dip fine Zn and Zn-Al alloy double coating for corrosion resistance at coastal area, *Corrosion Science*, **49**(1), 149(2007)
- Z.Panossian, L.Mariaca, M.Morcillo, S.Flores, J.Rocha, J.J.Peña, F.Herrera, F.Corvo, M.Sanchez, O.T.Rincon, G.Pridybailo, J. Simancas, Steel cathodic protection afforded by zinc, aluminium and zinc/aluminium alloy coatings in the atmosphere, *Surface & Coatings Technology*, **190**(2-3), 244(2005)
- K.G.Watkins, R.D.Jones, P.G.Beahan, Electrochemical investigation of the corrosion rate of 55 aluminium-zinc alloy coated steel, *Materials Letters*, **8**(1-2), 26(1989)
- Y.Li, Corrosion behaviour of hot dip zinc and zinc-aluminium coatings on steel in seawater, *Bulletin of Materials Sciences*, **24**(4), 355(2001)
- LI Xin, LI Yan, WEI Xujun, Corrosion behavior of hot-dip 55% Al-Zn Alloy coated sheet steel exposed to different seawater zones in Qingdao, *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, **28**(10), 1425(2007)
(李 鑫, 李 焰, 魏绪钧, 热镀 55% 铝-锌钢板在青岛不同海水区带的腐蚀行为, *东北大学学报(自然科学版)*, **28**(10), 1425(2007))
- P.R.Seré, M.Zapponi, C.i.Elsner, A.r.Di Sarli, Comparative corrosion behaviour of 55Aluminium-zinc alloy and zinc hot-dip coatings deposited on low carbon steel substrates, *Corrosion Science*, **40**(10), 1711(1998)
- E.Palma, J.M.Puente, M.Morcillo, The atmospheric corrosion mechanism of 55%Al-Zn coating on steel, *Corrosion Science*, **40**(1), 61(1998)
- A.R.Marder, The metallurgy of zinc-coated steel, *Progress in Materials Science*, **45**, 191(2000)
- K.L.Lin, C.F.Yang, J.T.Lee, Correlation of microstructure with corrosion and electrochemical behavior of batch-type hot-dip Al-Zn coatings(Part II. 55%Al-Zn Coating), *Corrosion*, **47**(1), 17(1991)
- LI Huafei, ZHENG Jiashen, YU Dunyi, Corrosion behavior of hot-dip 55%Al-Zn alloy coating in $\text{H}_2\text{S-NaCl-H}_2\text{O}$ system, *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, **21**(5), 291(2001)
(李华飞, 郑家, 俞敦义, Al-Zn 热浸镀层在 $\text{H}_2\text{S-NaCl-H}_2\text{O}$ 体系中的腐蚀行为, *中国腐蚀与防护学报*, **21**(5), 291(001))

- 13 LI Huafei, ZHENG Jiashen, YU Dunyi, Tensile properties and corrosion resistance of hot-dip 55%Al-Zn alloy coating steel, *Materials for Mechanical Engineering*, **26**(3), 25(2002)
(李华飞, 郑家, 俞敦义, 热浸镀 55%Al-Zn 后钢的拉伸性能和耐蚀性能研究, *机械工程材料*, **26**(3), 25(2002))
- 14 LU Yanping, Microstructure and corrosion properties of Al55%-Zn alloy coated steel sheet, *Materials Science and Technology*, **5**(4), 61(1997)
(卢燕平, 55Al-Zn 合金镀层钢板组织与腐蚀特性, *材料科学与工艺*, **5**(4), 61(1997))
- 15 ZHOU Yizhou, ZHOU Benlian, GUO Xiaonan, HE Guanhu, ZHANG Futian, Reversing effect of electric current pulse on the damage of 45 steel, *Chinese Journal of Materials Research*, **14**(1), 29(2000)
(周亦胄, 周本廉, 郭晓楠, 何冠虎, 张弗天, 脉冲电流对 45 钢损伤的恢复作用, *材料研究学报*, **14**(1), 29(2000))