

# Fe - Zn - SiO<sub>2</sub> / Fe 的腐蚀电化学研究

余强, 司云森, 曾初升

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 通过 TAFEL 法和交流阻抗法两种电化学测试方法对 Fe - Zn - SiO<sub>2</sub> / Fe 的腐蚀行为进行了测试和分析, 并与碳钢的腐蚀测试结果进行了比较. 由比较结果可知, Fe - Zn - SiO<sub>2</sub> / Fe 的耐蚀性要优于碳钢, Fe - Zn - SiO<sub>2</sub> / Fe 在遭受腐蚀后 Fe 和 Zn 分别与 SiO<sub>2</sub> 结合在一起形成腐蚀产物膜, 该膜结构致密, 晶粒排布均匀、整齐. SiO<sub>2</sub> 的加入降低了镀层的孔隙率.

**关键词:** Fe - Zn - SiO<sub>2</sub>; 电化学方法; 碳钢; 耐蚀性

**中图分类号:** TQ050.91 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007 - 855X(2006)04 - 0023 - 03

## Corrosion Electrochemical Study of Fe - Zn - SiO<sub>2</sub> / Fe

YU Qiang, SI Yun-sen, ZENG Chu-sheng

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** The corrosion behavior of Fe - Zn - SiO<sub>2</sub> / Fe coatings is measured and analyzed by Linear sweeping technique and Electrochemical impedance spectroscopy. The results are compared with those of corrosion test of carbon steel. According to results, corrosion resistance of Fe - Zn - SiO<sub>2</sub> / Fe is better than carbon steel. When Fe - Zn - SiO<sub>2</sub> / Fe coatings are eroded, SiO<sub>2</sub> will form corrosion - products with Fe and Zn, corrosion - products have fine crystal and uniform composite. SiO<sub>2</sub> particle can diminish the porosity of coating.

**Key words:** Fe - Zn - SiO<sub>2</sub>; electrochemical method; carbon steel; corrosion resistance

### 0 引言

金属材料的腐蚀已成了目前一个亟待解决的问题. 在铁基上电沉积 Fe - Zn - SiO<sub>2</sub> 是目前世界上才开始采用的一种防止金属腐蚀的材料表面处理工艺. 金属镀层的耐腐蚀性可以通过许多种电化学的方法进行测试. 在这里采用交流阻抗法和 TAFEL 法对 Fe - Zn - SiO<sub>2</sub> / Fe 电沉积材料和 A3 碳钢的腐蚀过程进行测试, 对比研究 Fe - Zn - SiO<sub>2</sub> / Fe 电镀层的耐腐蚀性并讨论其腐蚀机理.

交流阻抗方法是用小幅度交流信号扰动电解池, 并观察体系在稳态时扰动的跟随情况, 同时测量电极的交流阻抗, 进而计算电极的电化学参数. 由于电极过程可以用电阻 R 和电容 C 组成的电化学等效电路来表示, 因此交流阻抗技术实质上是研究 RC 电路在交流电作用下的特点和规律. 交流阻抗方法是一种暂态电化学技术, 属于交流信号测量的范畴, 具有测量速度快、对研究对象表面状态干扰小的特点, 因此在实际科研工作中, 交流阻抗技术的应用范围非常广泛.

### 1 实验部分

用 A3 碳钢和 Fe - Zn - SiO<sub>2</sub> / Fe 电沉积材料制作电极, 单组分室温固化硅橡胶密封, 留有工作面积 1 cm<sup>2</sup>. 实验测量采用三电极体系, Fe - Zn - SiO<sub>2</sub> / Fe 电极和碳钢电极分别作为工作电极, 铂电极和饱和甘汞电极分别为辅助电极和参比电极. 实验温度为 30℃. 实验分别测试 Fe - Zn - SiO<sub>2</sub> / Fe 电极及碳钢电极在 30℃ 下 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的 TAFEL 图以及交流阻抗图. 实验用仪器是 PARSTAT 2263 电化学工作站, Pow-

收稿日期: 2005 - 06 - 30.

第一作者简介: 余强(1980 - ), 男, 在读硕士研究生. 主要研究方向: 电化学. E - mail: yuqiang0015@163.com

erSuite 电化学测试软件;SYP 型玻璃恒温水浴.

## 2 结果和讨论

1) 从 TAFEL 图比较两种电极的耐蚀性并分析腐蚀机理.

从图 1 中可以明显看出 Fe-Zn-SiO<sub>2</sub>/Fe 电极材料的腐蚀电位较碳钢的腐蚀电位高约 0.1 V, 腐蚀电位出现了明显的正移<sup>[1]</sup>. 计算后可以从表 1 中看出碳钢的极化电阻较 Fe-Zn-SiO<sub>2</sub>/Fe 电极的极化电阻小, 其腐蚀电流密度  $i$  比 Fe-Zn-SiO<sub>2</sub>/Fe 大. 因此 Fe-Zn-SiO<sub>2</sub>/Fe 的耐蚀性能要好于碳钢. 碳钢和 Fe-Zn-SiO<sub>2</sub>/Fe 电极在极化过程中均生成了腐蚀产物覆盖层, 因此导致了极化曲线上都出现了钝化现象. 研究认为是镀层在遭受腐蚀后 Fe 和 Zn 分别与 SiO<sub>2</sub> 结合在一起形成复式盐 [Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·Zn<sub>1.7</sub>SiO<sub>4</sub>]<sup>[2]</sup>, 这些腐蚀产物覆盖在镀层表面. SiO<sub>2</sub> 加强了金属-金属键的结合力, 致使金属的阳极溶解速度减小, 即 SiO<sub>2</sub> 的存在使金属溶解反应的活化能增大, 抑制了阳极溶解过程, 起到了减缓腐蚀的作用.

2) 从 EIS 图中比较两种电极的耐蚀性并分析腐蚀原理.

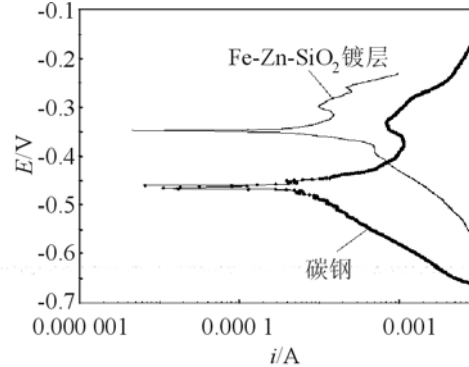


图1 碳钢和Fe-Zn-SiO<sub>2</sub>/Fe在相同条件下的TAFEL图  
Fig.1 TAFEL graph of carbon steel and Fe-Zn-SiO<sub>2</sub>/Fe in the same condition

表 1 两种电极的电化学腐蚀参数

Tab.1 Electrochemical corrosion elements of two kinds of electrode

电极	$E_{\text{corr.}}/V$	$i/A$	$R/\Omega$
碳钢	-0.446	$4.96 \times 10^{-3}$	81.9
Fe-Zn-SiO <sub>2</sub> /Fe	-0.348	$8.36 \times 10^{-4}$	416.3

2) 从 EIS 图中比较两种电极的耐蚀性并分析腐蚀机理

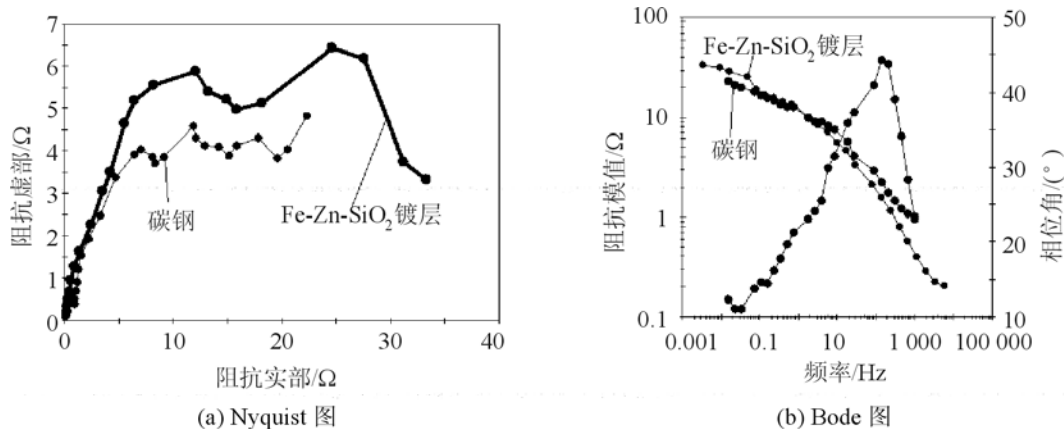


图2 碳钢和Fe-Zn-SiO<sub>2</sub>/Fe相同条件下的EIS图

Fig.2 EIS graph of carbon steel and Fe-Zn-SiO<sub>2</sub>/Fe in the same condition

图 2 是碳钢和 Fe-Zn-SiO<sub>2</sub>/Fe 电极在 30℃ 下 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中浸泡 1 h 后测得的 EIS 图的 Nyquist 图和 Bode 图. 从图中可以看到, Fe-Zn-SiO<sub>2</sub>/Fe 电极的 Nyquist 图是由两段容抗弧构成. 碳钢的 Nyquist 图仅有一段不完整的容抗弧. 碳钢的 Nyquist 图曲线比 Fe-Zn-SiO<sub>2</sub>/Fe 电极的 Nyquist 图的曲线更偏向实

轴<sup>[3]</sup>,表明 Fe-Zn-SiO<sub>2</sub>/Fe 电极的阻抗比碳钢的阻抗大,所以 Fe-Zn-SiO<sub>2</sub>/Fe 电极的耐腐蚀性能要优于碳钢. EIS 图反映了试样表面微过程(如腐蚀产物沉积、表面粗糙度增大等)的发展,通过测试及分析可知碳钢表面钝化膜为微观多孔膜(见图 3a),Fe-Zn-SiO<sub>2</sub>/Fe 腐蚀产物结构细致,晶粒排布均匀、整齐,镀层致密、较厚,镀层各点的性能一致性较好(见图 3b). SiO<sub>2</sub> 的加入降低了镀层的孔隙率,从而大大降低了介质与基底金属直接发生化学腐蚀和电化学腐蚀的可能性<sup>[4]</sup>. 综合以上讨论,可知 Fe-Zn-SiO<sub>2</sub>/Fe 的耐腐蚀性要优于碳钢.

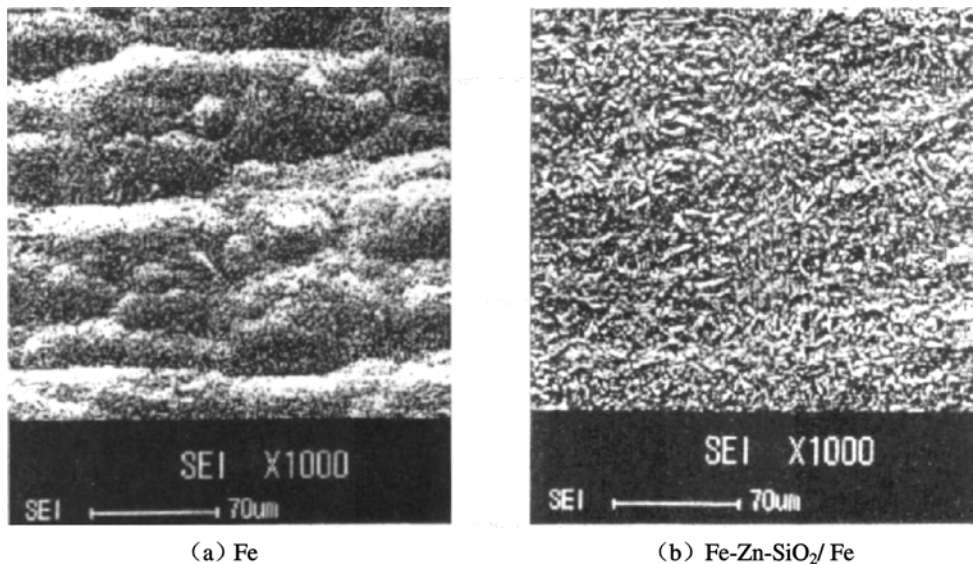


图3 碳钢和Fe-Zn-SiO<sub>2</sub>镀层的XRD图

Fig.3 XRD graph of carbon steel and Fe-Zn-SiO<sub>2</sub>/Fe

### 3 结论

1) 从 TAFEL 图和 EIS 图的分析中可以比较出 Fe-Zn-SiO<sub>2</sub>/Fe 材料的耐腐蚀性要好于 A3 碳钢.

2) 通过多种方法的测试和研究,认为 Fe-Zn-SiO<sub>2</sub>/Fe 耐蚀性较好是因为镀层在遭受腐蚀后 Fe 和 Zn 分别与 SiO<sub>2</sub> 结合在一起形成复盐, SiO<sub>2</sub> 加强了金属-金属键的结合力,改善了表面钝化膜的结构,使金属溶解反应的活化能增大,抑制了阳极溶解过程.

3) Fe-Zn-SiO<sub>2</sub>/Fe 材料和 A3 碳钢在进行电化学腐蚀时均发生钝化现象,生成钝化膜. 碳钢的表面钝化膜为微观多孔膜, Fe-Zn-SiO<sub>2</sub>/Fe 材料的表面钝化膜比较致密,厚度较理想,孔隙率低,可以有效地阻止基底金属的腐蚀.

#### 参考文献:

- [1] LUO Su-zhen, ZHENG Yu-gui, et al. Inhibition of NaNO<sub>2</sub> on Cavitation Corrosion of 20SiMn Low Alloy Steel in 3% NaCl Solution[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2004, 16(6): 347-351.
- [2] 范云鹰. Fe-Zn-SiO<sub>2</sub> 复合镀层的耐蚀性[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(4): 245-256.
- [3] 王新东, 武世民, 等. 用电化学交流阻抗法研究铝合金表面稀土转换膜[J]. 北京科技大学学报, 2001, 23(4): 320-323.
- [4] 范云鹰. Fe-Zn-SiO<sub>2</sub> 复合镀层的制备及其耐蚀性研究[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(专辑): 357-359.