

几种热浸镀层钢丝在青岛海水中腐蚀行为的对比研究

张 杰^{1,2}, 王秀通^{1,2}, 侯保荣¹, 李 焰¹

(1. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 以热浸镀 Zn、0.2% Al-Zn-RE、5% Al-Zn-RE 和 55% Al-Zn-Si 合金镀层钢丝为研究对象, 进行了为期 6 个月的室内海水浸泡试验。结果表明, 热浸镀 Zn 钢丝和 0.2% Al-Zn-RE 合金镀层钢丝的腐蚀速度是 5% Al-Zn-RE 和 55% Al-Zn-Si 合金镀层钢丝样品的 2~3 倍; 同时建立了一种“极化-弛豫-电化学阻抗测量”的循环测试方法, 对这几种热浸镀层在青岛海域海水中的腐蚀行为进行了初步探讨。

关键词: 热浸镀层; 海水腐蚀; 电化学阻抗谱

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096(2005)07-0012-05

近年来, 热浸镀钢材在世界各国的许多领域得到了广泛的应用, 有关热镀制品在各种大气环境下的腐蚀机理研究^[1~3]相应地也越来越深入, 但目前国内外的相关研究^[4~8]主要集中于热浸镀锌镀层、Galvan (Zn-5%Al-0.2%RE) 和 Galvalume (Zn-55%Al-1.6%Si) 镀层的组织结构和大气腐蚀性能方面, 而有关镀层在其它自然环境中尤其是海水中腐蚀的报导相对较少^[9~10]。由于青岛海域代表了一类典型的海洋环境, 而热浸镀钢材在青岛地区的应用也日益广泛, 因此研究热浸镀层在该海域的腐蚀行为和机理很有必要。作者对比研究了四种典型热浸镀层钢丝在青岛海域海水中的腐蚀行为, 为镀层材料在青岛海域的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用镀层钢丝样品均为工业化产品, 具体指标详见表 1。

表 1 4 种实验材料的相关指标

Tab.1 Specification of hot dipped coated steel wires

样品	直径 (mm)	镀层质量 (g/cm ²)
热浸镀 Zn 钢丝	3.20	245
热浸镀 0.2% Al-Zn-RE 钢丝	2.22	215
热浸镀 5% Al-Zn-RE 钢丝	3.07	180
热浸镀 55% Al-Zn-Si 钢丝	2.30	50

1.2 样品处理

海水浸泡实验样品准备: 截取 20cm 长的镀层钢丝样品, 经脱脂除油后, 用丙酮超声清洗, 干燥、称质量, 两端切边用环氧树脂密封。

电化学实验样品准备: 截取 15cm 长的镀层钢丝样品, 保留工作面积约 1.0 cm², 其余非工作表面用环氧腻子涂封。工作表面经丙酮、二次水清洗, 吹干备用。

1.3 实验方法

室内海水全浸实验: 参照 GB10124-88 标准进行。海水取自青岛汇泉湾, 样品每组 5 个平行样。

电化学实验: 热浸镀层的不同剖面对钢丝腐蚀的保护作用是不同的, 其电化学阻抗的频谱特征和腐蚀电化学参数也是变化的, 因此可通过强极化来暴露出镀层的不同剖面 and 模拟镀层的不同腐蚀阶段, 建立起一种循环“电化学阻抗测量-极化-弛豫”方法, 以研究和解析镀层在不同腐蚀阶段的电化学阻抗频谱特征和腐蚀电化学参数的变化, 进而推断镀层海水腐蚀的动力学机制和腐蚀行为。试验可进行多个周期, 每

收稿日期: 2005-03-21; 修回日期: 2005-04-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40306013)

作者简介: 张杰 (1976-), 男, 博士研究生, 主要从事海洋腐蚀与防护研究, 电话: 0532-2898832, E-mail: zhangjie@ms.qdio.ac.cn

一周期分为以下 3 个步骤：(1) 监测电极稳定的腐蚀电位后，测量其电化学阻抗，采用等效电路拟合法获得镀层及其下钢丝基体腐蚀过程的基本信息；(2) 利用恒电流 ($80\text{mA}/\text{cm}^2$) 方法对电极进行 5min 的阳极极化，以暴露镀层的不同剖面 and 模拟镀层不同腐蚀阶段；(3) 极化结束后静置 24h，再次测量电极的腐蚀电位，待稳定后进行下一周期的测试。当电极稳定的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点时停止试验。

电化学实验在 Solartron SI 1260 + 1287 电化学综合测试仪上进行。实验采用三电极体系，以饱和甘汞电极为参比电极，铂电极作辅助电极。实验所用海水同上。

2 结果与讨论

2.1 室内海水浸泡实验

室内海水浸泡实验结果如图 1 所示。可以看出：实验初期，腐蚀失重(失厚)速度按照热浸镀 Zn 钢丝、0.2%Al-Zn-RE、5%Al-Zn-RE 和 55%Al-Zn-Si 合金镀层钢丝的顺序依次降低，并且 5%Al-Zn-RE 和 55%Al-Zn-Si 合金镀层钢丝的腐蚀失重和失厚明显低于热浸镀 Zn 和 0.2%Al-Zn-RE 合金镀层钢丝。这是因为镀 Zn 层的溶解速度很大，耐蚀性比其他

镀层差，因此镀层厚度迅速减薄。合金镀层中的微量稀土能脱除加速晶界腐蚀的 O 和 S，且易富集于镀层表面形成致密而均匀的氧化层，在一定程度上阻止了外界腐蚀介质对镀层的腐蚀。所以，0.2%Al-Zn-RE 和 5%Al-Zn-RE 合金镀层钢丝相对镀 Zn 钢丝，其耐腐蚀性能有一定提高。Al 元素能阻滞 Fe-Zn 合金层的反应、防止界面产生裂纹，并在镀层表面形成 Al_2O_3 保护膜，以屏蔽、保护镀层和基体，防止其腐蚀^[11]。由于 0.2%Al-Zn-RE 合金镀层钢丝中的 Al 含量较低 (0.2%)，因此其保护作用明显不如 5%Al-Zn-RE 和 55%Al-Zn-Si 合金镀层钢丝。随着时间延长，镀层钢丝的腐蚀速度逐渐降低，这是由于随着腐蚀的进行，生成的氢氧化物、碱式碳酸复盐、碱式氯化物等腐蚀产物与钙质沉积层 (主要是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3) 覆盖在镀层上方，构成了镀层表面成分复杂的腐蚀产物层，使得穿过腐蚀产物层到达基体的 O_2 浓度及穿过产物层到达溶液的金属离子浓度降低，抑制了镀层的全面腐蚀，使腐蚀速度降低^[12]。6 个月的腐蚀数据表明，镀 Zn 钢丝和 0.2%Al-Zn-RE 合金镀层钢丝的腐蚀速度是 5%Al-Zn-RE 和 55%Al-Zn-Si 合金镀层钢丝样品的 2~3 倍。

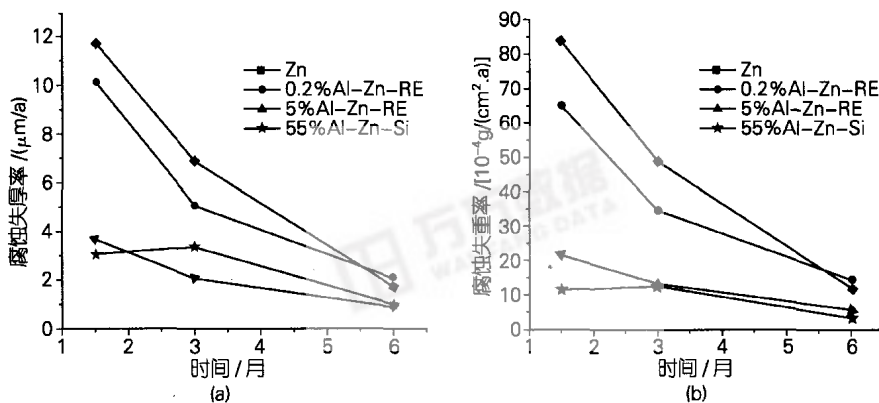


图 1 室内浸泡腐蚀速度

Fig. 1 Corrosion rate of specimens immersed in seawater
(a) 样品的腐蚀失厚速度; (b) 样品的腐蚀失重速度
(a) corrosion loss rate in depth; (b) corrosion loss rate in weight

2.2 电化学实验

热浸镀 Zn、0.2%Al-Zn-RE、5%Al-Zn-RE 和 55%Al-Zn-Si 合金镀层钢丝的总实验周期分别为 12、8、12 和 8d。极化不同周期的稳定腐蚀电位见表

2。可以看出，随着强极化的进行，镀层的电位逐渐正移，直到最后接近于铁电极在海水中的腐蚀电位。根据电位的分布，认为 5%Al-Zn-RE 镀层钢丝在第 1 天主要发生第一个阶段即富锌相的腐蚀；在第 2 天，

表 2 样品随时间变化的腐蚀电位 (V)

Tab.2 Corrosion potential of specimens variations with time (V)

时间(d)	镀 Zn 钢丝	0.2% Al-Zn-RE 钢丝	5% Al-Zn-RE 钢丝	55% Al-Zn-Si 钢丝
1	-1.055	-1.066	-1.056	-1.036
2	-1.072	-1.053	-1.045	-0.925
3	-1.054	-1.025	-1.031	-0.877
4	-0.986	-0.862	-0.907	-0.836
5	-0.918	-0.823	-0.839	-0.815
6	-0.868	-0.757	-0.830	-0.806
7	-0.838	-0.746	-0.836	-0.782
8	-0.802	-0.679	-0.792	-0.672
9	-0.793		-0.726	
10	-0.733		-0.724	
11	-0.725		-0.727	
12	-0.721		-0.730	

主要发生共晶相的腐蚀,第3天,主要发生合金层的腐蚀,也有部分共晶相的腐蚀,此后基本发生的是合金层的腐蚀。到第9天,已经接近Fe的腐蚀电位,说明镀层基本已经破坏。55%Al-Zn-Si镀层钢丝在第1天主要发生富锌相的腐蚀;在2~7d,同时发生富铝相和合金层的腐蚀,而且随着时间延长,逐渐以合金层的腐蚀为主,这是因为当表面的富锌相和富铝相优先腐蚀后,会有越来越多的合金层暴露出来;在4~7d,电位变化的相对平缓,可能是合金层的性质相对稳定所致;8d后电极的稳定电位已接近铁电极的腐蚀电位,这说明基体已经完全暴露出来。以上这两种钢丝的腐蚀分阶段进行与Lin等的文献的结果一致^[4,13]。0.2%Al-Zn-RE镀层钢丝,其第1、2天主要发生富锌相的腐蚀,第3天开始,同时发生富锌相和合金层的腐蚀,而且逐渐以合金层的腐蚀为主,由于镀层较薄,实验周期非常短,到第6天,就已经比较接近Fe的腐蚀电位了。镀Zn钢丝,第1~4天,主要发生表面层富锌的 η 相的腐蚀,随时间增加,逐渐开始发生中间合金层 δ 相和 ζ 相的腐蚀,第5天开始,主要以合金层的腐蚀为主。到第10天,电位已接近Fe电位,说明镀层已基本破坏。

电化学阻抗测量结果如图2所示。可以看出,实验初期,样品主要表现为镀层的阻挡作用,随时间的增加,镀层逐渐破坏,阻抗逐渐降低,但下降的幅度比较小,基本维持在一个数量级之内。从Bode可以看出,随时间推移,从第1天到第4天, $\lg|Z| - \lg f$ 曲线的峰值比较明显地向低频方向移动,电极的容抗明

显增大,相位角下降。从第4天到试验结束,曲线向低频方向移动不明显,而是比较密集的重合。电极的容抗和阻抗都变化的很小,这是因为镀层已经显露出合金层,这个层面性能比较稳定,不容易极化,这同上面电位测量结果相吻合。实验初期,镀Zn钢丝、0.2%Al-Zn-RE、5%Al-Zn-RE和55%Al-Zn-Si合金镀层钢丝的阻抗分别为295.7、553.4、1263和1148 Ω ,可以看出5%Al-Zn-RE镀层钢丝和55%Al-Zn-Si合金钢丝的阻抗明显的比镀Zn钢丝、0.2%Al-Zn-RE合金镀层钢丝大,说明前两种镀层能明显的抵御腐蚀的侵蚀,从而对基体产生保护作用。此后的周期,解析比较复杂,且需配合SEM和EDS等手段进行分析,有待于进一步分析研究。

3 结论

室内海水全浸实验的结果表明镀Zn钢丝和0.2%Al-Zn-RE合金镀层钢丝的腐蚀速度是5%Al-Zn-RE和55%Al-Zn-Si合金镀层钢丝样品的2~3倍;镀层中的稀土和铝元素能明显地提高镀层的耐腐蚀性能。

提出了一种室内加速实验评估方法“极化-弛豫-阻抗测量”法,可以对镀层的耐腐蚀性能进行简单、快速的定性评估和筛选。初步结果表明:5%Al-Zn-RE和55%Al-Zn-Si合金镀层钢丝的阻抗明显的比其他两种镀层钢丝大,镀层对基体有很好的保护作用。随着极化的进行,镀层逐渐受到破坏,最终丧失对基体的保护作用。

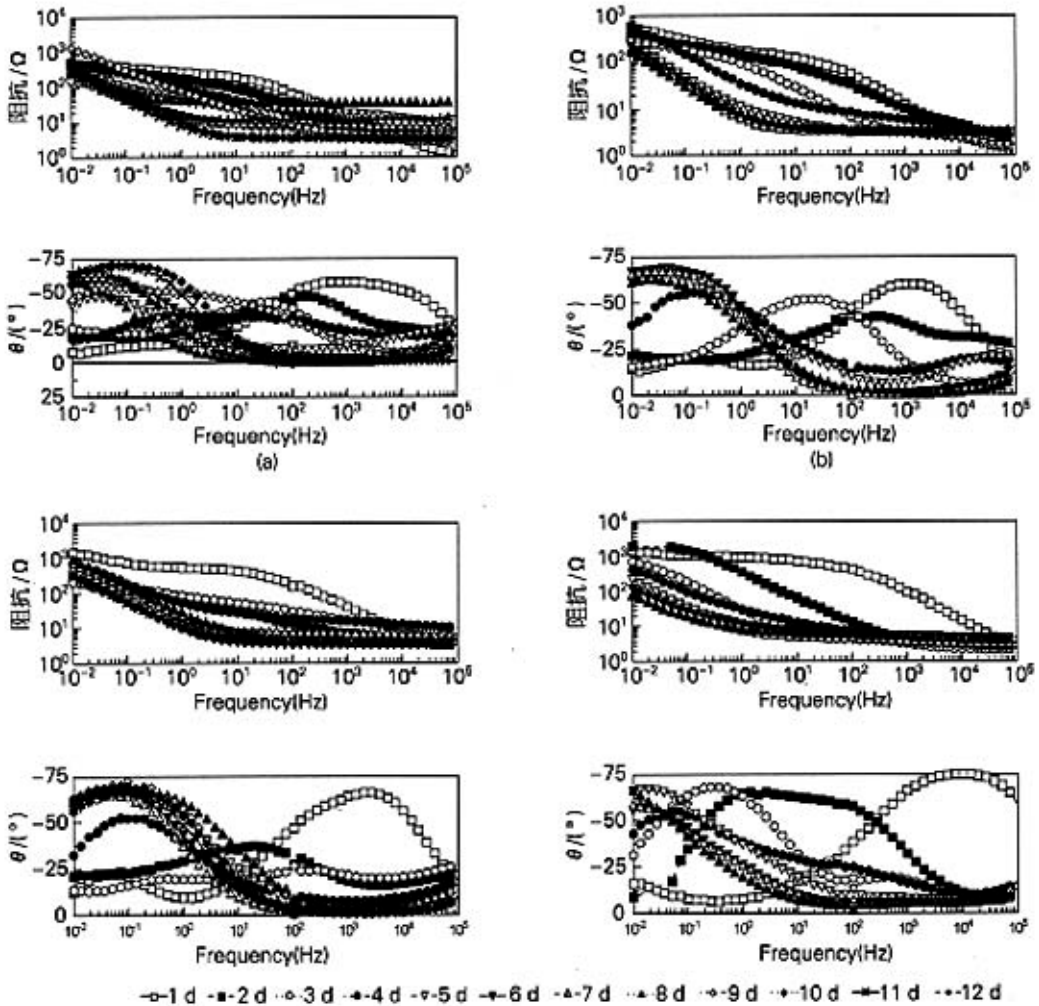


图 2 样品多周期极化的交流阻抗谱

Fig. 2 EIS of specimens after multiply circles' polarization

(a) 热浸镀 Zn 层; (b) 0.2% Al-Zn-RE 合金镀层; (c) 5% Al-Zn-RE 合金镀层; (d) 55% Al-Zn 合金镀层

(a) galvanized steel wires; (b) hot dip 0.2% Al-Zn alloy coated steel wires; (c) hot dip 5% Al-Zn-RE alloy coated steel wires; (d) hot dip 55% Al-Zn-Si alloy coated steel wires

参考文献:

[1] Townsend H E. On the effects of magnesium on the atmosphere corrosion resistance of galvanized sheet steel [J]. *Corrosion*, 1988, 44 (4): 229-230.
 [2] Spence J W, Haynie F H, Lipfert F W, et al. Atmosphere corrosion model for galvanized steel structures [J]. *Corrosion*, 1992, 48(12): 1 009-1 019.
 [3] Palma E, Puente J M, Morcillo M. The atmospheric

corrosion mechanism of 55% Al-Zn coating on steel [J]. *Corrosion Science*, 1998, 40(1): 61-68.
 [4] Lin K L, Yang C F, 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): 9-16.
 [5] Simpson TC. Accelerated Corrosion Test for Aluminium-Zinc Alloys Coatings [J]. *Corrosion*, 1993, 49 (7): 550-560.
 [6] Rocha L A, Barbosa M A. Microstructure, growth kinetics,

- and corrosion resistance of Hot - dip galvanized Zn - 5% Al coatings[J]. *Corrosion*, 1991, 47 (7): 536 - 541
- [7] Cheng T P, Lee J T, Lin K L, *et al.* Electrochemical behavior of galvanized Al - Zn coatings in saturated Ca(OH)₂ solution[J]. *Corrosion*, 1991, 47(6): 436 - 442
- [8] 孟荣祥, 杨熙珍. 热浸镀 55% Al - Zn 合金过程中化合物层生长动力学分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1987, 7 (1): 8 - 18
- [9] Li Y. Corrosion behaviour of hot dip zinc and zinc - aluminium coatings on steel in seawater[J]. *Bull Mater Sci*, 2001, 24 (4) 355 - 360
- [10] Li Y. Formation of nano - crystalline corrosion products on Zn - Al alloy coating exposed to seawater[J]. *Corrosion Science*, 2001, 43: 1 793 - 1 800.
- [11] 宋人英, 殷素云, 王兴杰, 等. 稀土对锌基合金镀层耐腐蚀性能的影响[J]. 中国稀土学报, 1991, 4: 315 - 318.
- [12] 李焰, 魏绪钧, 冯法伦, 热浸镀层的海水全浸腐蚀行为研究[J]. 材料保护, 2001, 34(5) 11 - 12.
- [13] Selverian J H, Notis MR, Marder A R. The microstructure of 55w/o Al - Zn - Si (Galvalume) hot dip coatings [J]. *J Materials Engineering*, 1987, 9 (2): 133 - 140

Corrosion behavior of hot - dipped coatings immersed in Qingdao seawater

ZHANG Jie^{1,2}, WANG Xiu - tong^{1,2}, HOU Bao - rong¹, LI Yan¹

(1. Institute of Oceanology, the Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Received: 21, Mar. 2005

Key words: hot dip coating; seawater corrosion; EIS

Abstract: Seawater corrosion behavior of hot dip galvanized steel wires, along with 0.2% Al - Zn - RE, 5% Al - Zn - RE and 55% Al - Zn - Si alloy coated steel wires, are investigated in comparison. Result of 6 months' immersion test showed, corrosion rate of galvanized and 0.2% Al - Zn - RE coated steel wires was about 2~3 times as much as that of 5% Al - Zn - RE and 55% Al - Zn - Si alloy coated steel wires. A cyclic polarization - relax - impedance measurement procedure is brought forward for studying preliminarily the corrosion behavior of these hot dip coatings in Qingdao seawater.

本文编辑:张培新)