

热浸镀用锌及锌铝合金的恒电流电化学性能

李鑫^{1,2}, 杜鸿雁³, 张杰^{4,5}, 张胜涛³, 魏绪钧¹, 李焰⁴

(1.东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004; 2.北京矿冶研究总院, 北京 100044; 3.重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044; 4.中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 5.中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 在海水腐蚀过程中, 热浸镀层金属(或合金)对钢铁基体的阴极保护作用是很重要的因素, 只有驱动电位大且稳定、电流效率高、表面腐蚀均匀的镀层才能保证钢材在海水中使用长久。作者按照国标 GB/T 17848-1999 的要求对几种典型的热浸镀用锌及锌铝合金测试了开路电位、工作电位, 计算了电流效率, 观察了腐蚀产物脱落情况及腐蚀均匀性, 评价了各种典型镀层金属(合金)的电化学保护性能。研究表明, Zn 的电化学性能最好, Zn-55Al-1.6Si 合金的电化学性能最差, Zn-5Al-0.2RE、Zn-5Al-0.1Mg、Zn-6Al-3Mg、Zn-11Al-3Mg-0.2Si、Zn-25Al-0.2Mg-0.2Si 和 Zn-25Al-0.2RE-0.2Si 合金介于二者之间。

关键词: 热浸镀; 阴极保护; 电流效率; 电化学性能

中图分类号: TG174.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096(2005)07-0033-05

研究表明, 热浸镀锌铝合金镀层, 如 Zn-5Al-0.2RE、Zn-5Al-0.1Mg、Zn-6Al-3Mg、Zn-11Al-3Mg-0.2Si、Zn-25Al-0.2Mg-0.2Si、Zn-25Al-0.2RE-0.2Si 和 Zn-55Al-1.6Si 合金镀层等, 在各种试验条件下的耐腐蚀性能都比目前广泛应用的热镀锌镀层好, 而且可对钢基体提供牺牲阳极保护作用; 但是, 对各种镀层的这种牺牲阳极保护作用却鲜有定量的评价和比较。由于在海水腐蚀过程中, 热浸镀层对钢铁基体的牺牲阳极保护作用是很重要的因素, 因此, 作者参照文献[1]的规定, 在 20℃ 下进行 Zn、Zn-5Al-0.2RE、Zn-5Al-0.1Mg、Zn-6Al-3Mg、Zn-11Al-3Mg-0.2Si、Zn-25Al-0.2Mg-0.2Si、Zn-25Al-0.2RE-0.2Si 和 Zn-55Al-1.6Si 合金的恒电流电化学性能测试, 考察、比较了它们的牺牲阳极保护作用。

1 试验方法

1.1 材料

试验所用的原材料为锌锭(99.99%), 铝锭(99.85%), 铝镁中间合金(Al-50.0%Mg), 铝硅中间合金(Al-12.0%Si)和铝稀土中间合金(Al-8.0%RE)。按表 1 配方进行合金熔炼, 并

在铸铁模具中进行压力铸造, 经冷却获得的毛坯尺寸为 $\phi 20\text{mm} \times 200\text{mm}$ 。

1.2 试样制备

铸造毛坯经机加工成 $\phi 16\text{mm} \times 48\text{mm}$ 的圆柱形试样, 每种试样取 3 个平行样。在试样的一个端面中心钻孔并攻丝, 尺寸为 $M3 \times 10\text{mm}$ 。试样经丙酮超声清洗、吹干后, 放入烘箱中在 105℃ 下保温 0.5h, 取出置于干燥器中。冷却至室温后称重, 装配带有螺纹的 $\phi 3\text{mm}$ 铜棒作为电极引线。在试样圆柱面的中部暴露 14cm^2 作为工作面, 其余部分用百得胶涂封。

1.3 电流效率的测定

参照文献[1]的规定进行电流效率的测定。试验介质为取自青岛海域的清洁海水; 试验温度为 20℃; 试验周期为 10d; 参比电极采用饱和甘汞电极; 辅助电极为不锈钢; 阴阳极面积比为 60:1; 电流密度: $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

收稿日期: 2005-03-21; 修回日期: 2005-05-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40306013)

作者简介: 李鑫(1973-), 男, 博士研究生, 主要从事腐蚀与防护研究, E-mail: lxbgrimm@hotmail.com; 李焰, 通讯联系人, E-mail: yanlee@ms.qdio.ac.cn

表 1 试验材料的化学成分(%)

Tab. 1 Chemical composition of alloys (%)

编号	Al	Mg	RE	Si	Zn
A: Zn	0.1	-	-	-	Bal.
B: Zn-5Al-0.2RE	5.0	-	0.2	-	Bal.
C: Zn-5Al-0.1Mg	5.0	0.1	-	-	Bal.
D: Zn-6Al-3Mg	6.0	3.0	-	-	Bal.
E: Zn-11Al-3Mg-0.2Si	11.0	3.0	-	0.2	Bal.
F: Zn-25Al-0.2Mg-0.2Si	25.0	0.2	-	0.2	Bal.
G: Zn-25Al-0.2RE-0.2Si	25.0	-	0.2	0.2	Bal.
H: Zn-55Al-1.6Si	55.0	-	-	1.6	Bal.

2 结果与讨论

2.1 试样的开路电位和平均工作电位

试样的开路电位和平均工作电位测定结果见表 2。可以看出,试样的开路电位均较负,在-1.058mV 和-1.002mV 之间,符合牺牲阳极材料的性能要求。随着合金中铝含量的增加,试样开路电位和平均工作电位均向正方向移动,正移幅度为 32~102mV。锌的开路电位和平均工作电位最负,分别为-1.058mV 和-1.015mV; Zn-55Al-1.6Si 合金的开路电位和平均工作电位最正,分别为-1.002mV 和-0.900mV; 其它合金的电位介于这两者之间。考虑到随铝元素含量的增加,锌铝合金的耐蚀性往往会得到提高,因此,试样的开路电位和平均工作电位变正,可能与合金的

阳极极化阻滞提高有关。

试样 A~D 的平均工作电位仅比自身的开路电位正移了 40mV 左右,极化率较小,符合牺牲阳极材料的性能要求; 试样 E 的平均工作电位比自身的开路电位正移了 86mV,极化率有所提高; 而试样 F、G 和 H 的正移幅度较大,达到 100mV 以上,所以其工作时的极化率更大,驱动电压更小,这除了和外电流的极化和体系的浓差极化有关外,还与腐蚀产物的富集阻碍了合金的进一步溶解有关。因此,在开路电位和平均工作电位方面,锌的电化学性能最好,而 Zn-25Al-0.2Mg-0.2Si、Zn-25Al-0.2RE-0.2Si 和 Zn-55Al-1.6Si 合金的性能最差。

表 2. 试样的电位测定和电流效率

Tab. 2 Potential measurements and current efficiency for specimens

编号	开路电位 (V)	平均工作电位 (V)	理论电容量 (A·h/kg)	实际电容量 (A·h/kg)	电流效率
A	-1.058	-1.015	822.03	778.95	0.948
B	-1.040	-1.008	927.79	782.13	0.843
C	-1.036	-1.000	929.79	808.92	0.870
D	-1.041	-0.995	991.08	820.61	0.828
E	-1.038	-0.952	1105.11	894.03	0.809
F	-1.025	-0.908	1476.85	920.08	0.623
G	-1.025	-0.902	1473.97	890.28	0.604
H	-1.002	-0.900	2056.23	847.17	0.412

2.2 试样的工作电位随时间的变化

工作电位随时间的变化如图 1 所示。可以看出,随着

时间的延续, 锌的工作电位基本不变, 稳定在-1.015mV 左右; 而试样 E、F 和 G 的工作电位变化最大, 正移幅度达 90mV 左右, 其它试样的工作电位则普遍正移 17~48mV。所以, Zn-11Al-3Mg-0.2Si、Zn-25Al-0.2Mg-0.2Si 和 Zn-25Al-0.2RE-0.2Si 合金在工作电位随时间的变化方面与其它样品相比有较大的差距。因此, 在工作电位的稳定性方面, 这三种合金的性能较差。

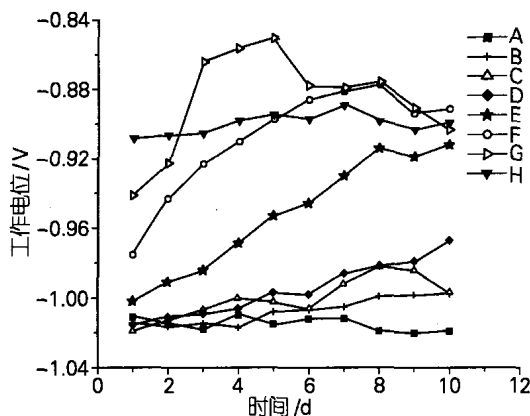


图1 工作电位随时间的变化
Fig. 1 Working potential-time curve

2.3 电流效率

电流效率是鉴定牺牲阳极电化学性能优劣的重要指标, 电流效率愈高, 输出电量愈大。由表 2 可以看出: 试样的电流效率基本上是随着合金中铝含量的增加而减小的。其中, 锌的电流效率最大, 达 94.8%; Zn-55Al-1.6Si 合金的电流效率最小, 只有 41.2%; 其它合金的电流效率则介于这两者之间, 其中 Zn-5Al-0.1Mg 合金的电流效率比 Zn-5Al-0.2RE 合金提高了 2.7%, 表明与稀土元素相比, 微量的镁元素在提高合金的电化学性能方面作用稍强; 而 Zn-6Al-3Mg 合金的电流效率低于 Zn-5Al-0.1Mg 合金的事实又表明, 由于可能引起晶粒的优先溶解、脱落^[2], 过量的镁元素反而会导致合金的电流效率降低。因此, 在电流效率方面, 锌的电化学性能最好, 而 Zn-55Al-1.6Si 合金的性能最差。

锌铝合金试样电流效率偏低的主要原因可能是由于析氢自腐蚀和未溶解颗粒的脱落造成。由于金属的阳极极化, 金属的表面状况同极化前相比发生了剧烈的改变, 而这种改变又恰好能使金属的自腐蚀速度剧烈增加, 这时就可能出现负差数效应^[3]。在本试验所熔炼的合金中添加了较多的 Al 和 Mg 元素, 从热力学上来说, 它们是很活泼的

金属, 与水作用而析出 H_2 的化学亲和势很大。作者在实验过程中发现这些合金表面有大量的气泡产生, 尤以铝含量高的合金最为明显, 疑为 H_2 析出。由于在含 Cl⁻ 的溶液中进行阳极极化, 会使这些合金表面上的氧化物膜破坏, 而使自腐蚀(析氢)速度增加, 导致实际容量降低。因此, 随 Al、Mg 元素含量的增加, 试样的电流效率减小, 这可能和析氢自腐蚀程度增加有关。

此外, 金属在一定条件下阳极溶解时, 晶界析出物相对于基体更活泼, 晶界腐蚀速度快于晶粒腐蚀速度, 会造成未完全放电的晶粒脱落, 也使得合金试样的电流效率降低; 晶粒越大, 脱落越多, 电流效率就越低^[4]。因此, Zn-55Al-1.6Si 合金的低电流效率可能与晶粒的脱落有关, 而实验过程中也确实发现该合金有晶粒脱落现象存在。

也有人认为, 某些金属元素如 Al, 在一些溶液中的阳极溶解的直接产物是低价的离子, 然后溶于溶液中的低价离子通过与水分子反应的途径被氧化为价数更高的最终产物^[4]。在这种情况下, 如果按形成的最终产物的价数来应用法拉第定律从外侧阳极电流密度计算金属的阳极溶解速度, 就会得出金属的理论电容量小于按法拉第定律计算得到的结果, 导致试样的电流效率偏低。

2.4 试样表面溶解形貌

试样在实验结束、清除表面腐蚀产物后的形貌如图 2 所示, 其表面溶解情况见表 3。可以看出, 锌表面腐蚀产物易脱落, 腐蚀均匀, 满足牺牲阳极材料对腐蚀均匀性的性能要求; 铝含量在 5%~11% 之间的试样 B~D, 腐蚀产物内层呈现致密灰色状, 腐蚀产物的外层有白色麻点, 腐蚀较均匀, 基本满足牺牲阳极材料对腐蚀均匀性的性能要求; 铝含量达 30% 和 50% 的试样 E~G, 腐蚀产物为灰色, 外层有很致密的白色絮状腐蚀产物, 腐蚀产物易清除, 清除腐蚀产物后, 其表面局部腐蚀严重, 表面呈深坑状, 因此, 试样 E~G 不能满足牺牲阳极材料的电化学性能要求。

2.5 热浸镀用锌及锌铝合金的电化学性能综合评价

在阴极保护工程中, 牺牲阳极材料必须满足以下性能要求^[4-6]: (1) 具有足够负且稳定的工作电位和闭路(工作)电位, 工作时自身的极化率小, 以保证有足够的驱动电压; (2) 理论电容量大(消耗单位质量牺牲阳极材料时, 按照法拉第定律所能产生的电量); (3) 具有高的电流效率(实际电容量与理论电容量的百分比), 以便达到长的使用寿命; (4)

表面溶解均匀, 不产生局部腐蚀。腐蚀产物松软易脱落, 且腐蚀产物应无毒, 对环境无害; (5)原材料来源充足, 价

格低廉, 易于制备。因此, 热浸镀用锌及锌铝合金的电化学性能综合评价可参照上述要求进行。

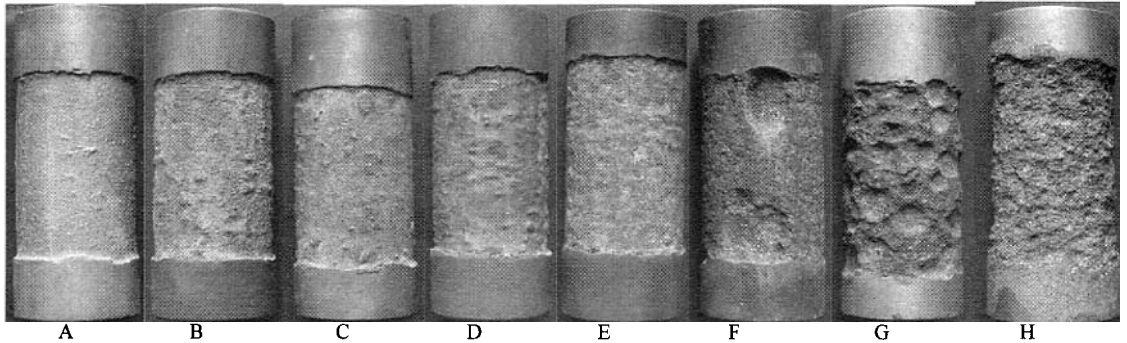


图2 试样的表面溶解形貌
Fig.2 Surface dissolution Morphologies of specimens

表 3. 试样表面溶解情况

Tab. 3 Surface dissolution patterns of specimens

编号	表面溶解情况
A	取样后表面有一层腐蚀产物, 脱落均匀, 较易除掉, 腐蚀产物较为细密, 局部自动翘起脱落, 呈灰色, 清除后腐蚀均匀, 表面呈灰色, 有金属光泽
B	表面有灰色腐蚀产物, 覆盖均匀, 有白色麻点, 且溶解均匀, 清除后腐蚀较均匀, 表面呈灰色, 有金属光泽
C	表面有灰色腐蚀产物覆盖均匀, 有白色簇状麻点, 腐蚀产物溶解均匀, 清除后试样表面腐蚀均匀
D	灰色腐蚀产物表面还有白色簇状物, 腐蚀产物脱落较均匀, 清除后腐蚀较均匀
E	灰色腐蚀产物表面有很多白色簇状物, 清除表面腐蚀产物后, 表面腐蚀较均匀
F	取样时, 内层的灰色腐蚀产物表面覆盖有一层白色絮状物, 腐蚀产物不易脱落, 清除表面产物后, 腐蚀区呈坑状, 腐蚀不均匀, 表面呈暗灰色
G	内层的灰色腐蚀产物表面覆盖有一层白色絮状物, 腐蚀产物不易脱落, 清除产物后, 腐蚀区呈坑状, 表面呈暗灰色
H	腐蚀产物不易脱落, 内层呈灰色, 外层覆盖有很多白色絮状物, 腐蚀产物易清除, 清除产物后, 局部腐蚀严重, 表面呈坑、沟槽状

虽然锌的理论电容量最低, 只有 822.03A·h/kg, 但是它的开路电位和工作电位都足够负并且稳定, 电流效率在所有试样中最高(接近 95%), 表面溶解也很均匀, 所以锌的电化学性能较好。

Zn-5Al-0.2RE、Zn-5Al-0.1Mg 和 Zn-6Al-3Mg 合金的开路电位和平均工作电位都较锌正, 但是它们的工作电位随时间的变化都较稳定, 虽然理论和实际电容量比锌稍高, 但电流效率都在 85%左右, 表面溶解也较均匀, 所以它们的电化学性能稍逊于锌。而 Zn-11Al-3Mg-0.2Si 合金的工作电位不稳定, 随着时间的延续而正移, 极化率大, 虽然理论电容量较高, 但是电流效率却只有 80.9%, 所以 Zn-11Al-3Mg-0.2Si 合金比 Zn、Zn-5Al-0.2RE、

Zn-5Al-0.1Mg 和 Zn-6Al-3Mg 合金的电化学性能又稍差。

Zn-25Al-0.2Mg-0.2Si 和 Zn-25Al-0.2RE-0.2Si 合金的理论和实际电容量较高, 但是它们的电流效率只有 61%左右, 而且工作电位很不稳定, 表面脱落也不均匀, 溶解后的表面有很深的蚀坑存在。所以 Zn-30Al-0.2Mg-0.2Si 和 Zn-30Al-0.2RE-0.2Si 合金的电化学性能比较差。

Zn-55Al-1.6Si 合金的理论电容量最高, 大约是锌的 2.5 倍, 但是它的平均工作电位相对于开路电位正移幅度较大, 大约为 100mV, 而且其电流效率很低, 只有 41.2%, 表面溶解也不均匀, 有严重的局部腐蚀产生。所以, Zn-55Al-1.6Si 合金的电化学性能最差。因此, 随着铝元素含量的增加, 合金的理论和实际电容量提高, 与此同时,

合金的开路电位和平均工作电位逐渐正移,而且电流效率不断降低。

综上所述,在本试验的几种合金试样中锌的电化学性能最好;Zn-55Al-1.6Si合金的电化学性能最差;而其它合金试样的电化学性能介于二者之间。

3 结论

在试验的几种合金试样中锌的电化学性能最好;Zn-55Al-1.6Si合金的电化学性能最差;而其它合金试样的电化学性能介于二者之间。随着铝元素含量的增加,热浸镀用合金的理论和实际电容量提高,与此同时,合金的开路电位和平均工作电位逐渐正移,而且电流效率不断降低;微量镁元素的加入可以细化晶粒,提高合金材料的牺牲阳极保护性能,但是过量的镁元素可能会导致晶粒的优

先溶解-脱落,从而降低合金材料的电流效率。

参考文献:

- [1] GB/T 17848-1999, 牺牲阳极电化学性能试验方法[S].
- [2] 丁振斌,孔小东,朱梅五.不同镁含量铝基牺牲阳极材料的组织与性能研究[J].材料保护,2004,37(5):51.
- [3] 曹楚南,腐蚀电化学原理[M].北京:化学工业出版社,2004.108.
- [4] 中国腐蚀与防护学会《金属防腐蚀手册》编写组.金属防腐蚀手册[M].上海:上海科学技术出版社,1989.365.
- [5] 化学工业部化工机械研究院.腐蚀与防护手册——耐蚀金属材料与防蚀技术[M].北京:化学工业出版社,1990.891.
- [6] 宋曰海,郭忠诚.牺牲阳极材料的现状[J].腐蚀科学与防护技术,2004,16(1):24-28.

Electrochemical protection performance of hot - dipping Zn and Zn-Al alloys

LI Xin^{1,2}, DU Hong - yan³, ZHANG Jie^{4,5}, ZHANG Sheng - tao³, WEI Xu - jun¹, LI Yan⁴

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China; 2. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 4. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 5. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Received: Mar.,21,2005

Key words: hot-dip by galvanization; cathodic protection; electrochemical performance; current efficiency.

Abstract: During corrosion process of hot-dip coatings immersed in seawater, cathodic protection by hot dipping zinc and zinc-aluminum alloy coatings to substrate steel is a very important factor. Only the coatings with high and stable driving voltage, high current efficiency and uniform surface corrosion can last long. The electrochemical protection performance of Zn and Zn-Al alloys for hot dip galvanization was examd according to GB/T 17848-1999. The results indicate that Zn showed the best electrochemical performance, Zn-55Al-1.6Si were the worst with many others in between.

(本文编辑: 张培新)