doi：10.3969/j.issn.1007-9289.2011.04.005

锌铝镁镀层在 NaCl 体系中的腐蚀行为 *

李 锋，吕家舜，杨洪刚，徐小连，钟 彬，艾芳芳
（鞍钢股份有限公司 技术中心，辽宁鞍山 114009）

摘 要： 为探讨铝、镁合金元素含量对于锌合金镀层组织及其在 NaCl 体系中腐蚀行为的影响，采用 SEM、XRD 等试验方法，研究了铝、镁成分对锌合金镀层显微组织和物相组成的影响，采用极化曲线、交流阻抗测试技术，研究了 Z6A3M、Z1.6A1.6M 锌铝镁镀层在 NaCl 体系中的腐蚀行为。结果表明，锌铝镁镀层的腐蚀电位与纯锌镀层(GI)相当；Z6A3M、Z1.6A1.6M、GI 的极化阻力分别为 1 305、1 163、520.7 Ω·cm²，锌铝镁镀层极化阻力较 GI 高出约 1 倍；Z6A3M、Z1.6A1.6M、GI 的 Warburg 参数分别为 0.001879、0.001496、0.01416 S/s$^{0.5}$，锌铝镁镀层 Warburg 阻抗较 GI 高出约 1 个数量级；盐雾试验条件下，GI 相对耐蚀性为 1 时，Z6A3M、Z1.6A1.6M 相对耐蚀性分别为 5.6、5.9，锌铝镁镀层相对耐蚀性约为 GI 的 6 倍；铝、镁提高锌合金镀层耐蚀性的原因在于降低了锌的溶解速度和降低了扩散速度。

关键词： 热浸镀；锌铝镁镀层；耐腐蚀性；交流阻抗
中图分类号： TG174.44 **文献标识码：** A **文章编号：** 1007-9289(2011)04-0025-05

The Corrosion Behavior for Zn-Al-Mg Coating in NaCl System

LI Feng, LV Jia-shun, YANG Hong-gang, XU Xiao-lian, ZHONG Bin, AI Fang-fang
(Technology Centre, Angang Steel Company Limited, Anshan Liaoning 114009)

Abstract: The effect of Al and Mg on the microstructure for Zn alloy coating and on the corrosion behavior in NaCl system was studied. The effect of Al and Mg on the microstructure and phases for Zn alloy coating was studied by SEM and XRD. The corrosion behavior for Z6A3M and Z1.6A1.6M coating in NaCl system was investigated by Potentiodynamic Polarization and AC impedance technique. The results show that the corrosion potential of ZAM coating is almost same as pure Zn coating (GI). The polarization resistance of Z6A3M, Z1.6A1.6M and GI is 1 305, 1 163 and 520.7 Ω·cm², respectively. The polarization resistance of ZAM coating is nearly 1 times higher than pure Zn coating. The Warburg resistance index of Z6A3M, Z1.6A1.6M and GI is 0.001879, 0.001496 and 0.01416 S/s$^{0.5}$, respectively. The Warburg resistance of ZAM coating is about 10 times as GI. In SST, while the relative anti-corrosion ability of GI is 1, the relative anti-corrosion ability of Z6A3M and Z1.6A1.6M is 5.6 and 5.9. The relative anti-corrosion ability of ZAM coating is about 6 times as GI. The reason of the improvement of anti-corrosion ability for Zn alloyed coating by addition of Al and Mg is that the Zn dissolved rate and diffusing rate can be lowered by Al and Mg.

Key words: hot dip galvanizing; Zn-Al-Mg coating; corrosion resistance; AC impedance

0 引 言

热浸镀锌是防止钢材腐蚀的重要方法。为了提高镀锌层的防护效果开发新型锌合金镀层，进行了大量的含镁的锌合金镀层研究工作。R. Bleeker 等[1]采用盐雾试验(SST)研究了 ZnAlMg 和 Zn1.6All.6Mg 镀层钢板的耐蚀性，Christian Schwerdt 等[2]采用 SST 和 VDA 研究了锌镁镀层钢板的耐蚀性；T. Koll 等[3]采用湿热试验、SST、VDA 等试验方法研究了锌镁镀层钢板的耐蚀性和耐膜下腐蚀性能；Komastsu A[4]的研究结果表明，镀层中镁的加入改变了镀层的组织结构，在腐蚀环境下镁能长期抑制碳酸锌及氧化锌等非保护性腐蚀产物的形成，含镁的锌系镀层腐蚀产物具有优异的抑制阴极反应的效果；Fukio Yoshizaki 等人[5]研究了 Zn6Al3Mg 镀层钢板在 5 年海洋和乡村气候的腐蚀行为；Satoshi Yamamoto 等人[6]通过 SST 研究了 Zn-6%Al-3%Mg 预涂层钢板的耐蚀性能；Hiromasa Nomura 等人[7]采用 SST、循环腐蚀试验(CCT)、大气曝晒等试验方法，对比了 Zn-11%Al-3%Mg-

收稿日期： 2011-03-24；**修回日期：** 2011-05-23
基金项目： *质检公益性行业科研专项(200810595)
作者简介： 李 锋(1970—)，男(汉)，辽宁鞍山人，教授级高工，硕士。

0.2%Si 和 Zn-5%Al-0.1%Mg 预涂层钢板的耐蚀性，Yoshio Kimata[8] 报道了 Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si 镀层钢板的大气腐蚀数据。这些研究均表明，锌铝镁镀层无论是直接使用还是涂漆后使用，均可提高耐蚀性。

文中采用极化曲线、交流阻抗测试和 SST 技术，研究了锌铝镁镀层的腐蚀行为，并对其提高耐蚀性的机理进行了探讨。

1 材料与试验方法

1.1 材料

选用质量分数 0.06% C 和 0.2% Mn 的普通冷轧低碳钢板，采用传统连续热浸镀工艺，利用 EU AV 热镀锌模机器制备镀层。钢板在体积分数 5% H_2 + 95% N_2 气氛中退火后浸入锌合金镀液，浸镀时间为 3 s，试样浸镀后用气刀擦拭以获得均匀的镀层。用于热浸镀的锌合金镀液的成分见表 1。用于对比的 GI 试样取自工业生产的镀锌钢板，镀层化学成分为质量分数0.2%的 Al，余量为锌和不可避免的杂质，镀层质量为 103 g/m^2。

表 1 锌合金镀液成分质量分数及镀层质量

Table 1 The composition for zinc alloy and coating weight

镀层	Al/%	Mg/%	Zn/%	镀层质量/(g·m^{-2})
Z6A3M	6	3	余量	140
Z1.6A1.6M	1.6	1.6	余量	184

1.2 微观组织分析方法

锌铝镁镀层试样剪切成 20 mm×20 mm，表面微观组织用 QUANTA-400 扫描电镜观察，加速电压为 20 kV，表面元素分布用 MS-46 电子探针分析，镀层物相用 X'PERT PRO 型 X-射线衍射仪分析。

1.3 腐蚀试验方法

在 M398 电化学测试系统，以锌合金镀层钢板为工作电极，纯铂为辅助电极，饱和甘汞电极为参比电极，先测量锌合金镀层的腐蚀电位，后进行极化曲线和交流阻抗测试。电解液为 3.5%的 NaCl 水溶液，极化曲线测量时扫描速度 0.166 mV/s，交流阻抗测量时频率范围 100 mHz～100 kHz，电位 AC 10 mV。盐雾试验采用 ASTM B117 规定的试验方法，以 GI 做为对比试样，试样剪切成 80 mm×120 mm，封边后放入 Q-FOG 盐雾箱中进行试验。记录镀层钢板表面 5%红锈出现时间，按照公式 1 计算相对耐蚀性。腐蚀产物风干后用 XRD 分析其物相。

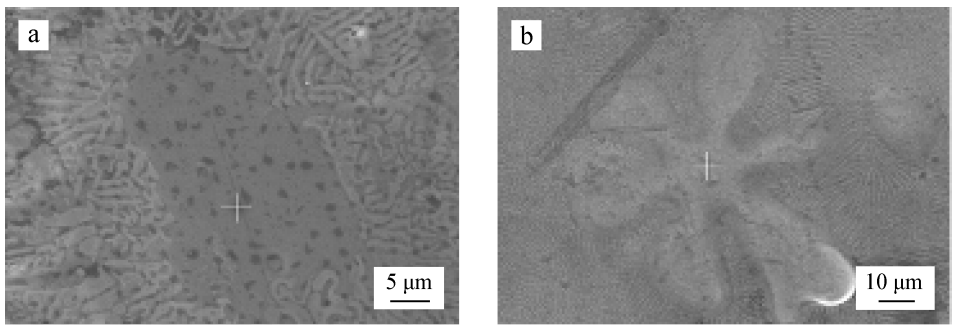
$$RCA=(T_{ZAM}/W_{ZAM})/(T_Z/W_Z) \quad (1)$$

T_{ZAM} 为锌铝镁镀层出现 5%红锈的时间，h；W_{ZAM} 为锌铝镁镀层质量，g/m^2；T_Z 为纯锌镀层出现 5%红锈的时间，h；W_Z 为纯锌镀层质量，g/m^2。

2 试验结果

2.1 镀层组织与元素分布

锌铝镁镀层表面微观组织见图 1，Z6A3M 表面由共晶组织和 $MnZn_2$ 组成，其主要物相为富锌相、富铝相和 $MnZn_2$。Z1.6A1.6M 表面除共晶组织外，还有花瓣状富锌相，与 Z6A3M 比较，由于镀层中镁含量较少，Z1.6A1.6M 表面已经没有块状的 $MnZn_2$，富铝相含量较少，XRD 已经无法检出。



(a) Z6A3M (b) Z1.6A1.6M

图 1 锌铝镁镀层表面形貌

Fig. 1 The surface morphology of Zn-Al-Mg coating

图 2 为 EPMA 分析结果,分别为 Z6A3M 镀层表面背散射电子图和铝、锌、镁元素的分布图、Z1.6A1.6M 镀层表面背散射电子图和铝、锌、镁元素的分布图。由图 2 可知,铝、镁在锌镀层中的分布并不均匀,Z6A3M 表面点状区域的铝含量较高,在共晶组织中也分布一定含量的铝,镁则主要分布于共晶组织中;Z1.6A1.6M 表面由颗粒状锌晶粒和共晶组织组成,铝、镁主要分布于共晶组织中。

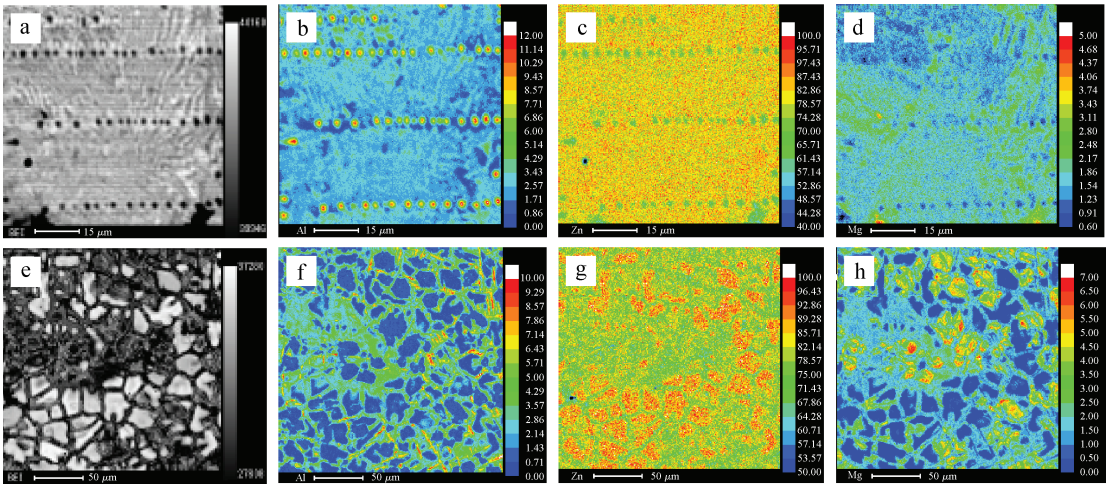


图 2 Z6A3M 镀层表面背散射电子像(a)与元素铝(b)、锌(c)、镁(d)的分布及 Z1.6A1.6M 镀层表面背散射电子像(e)与元素铝(f)、锌(g)、镁(h)的分布

Fig. 2 The BSE morphology (a) and aluminum (b) zinc (c) magnesium (d) element distribution for Z6A3M coating and BSE morphology (e) and Al (f) Zn (g) Mg (h) distribution for Z1.6A1.6M coating

2.2　镀层腐蚀试验结果

锌铝镁镀层和 GI 的极化曲线见图 3,锌铝镁镀层极化曲线阴极区均存在钝化区。

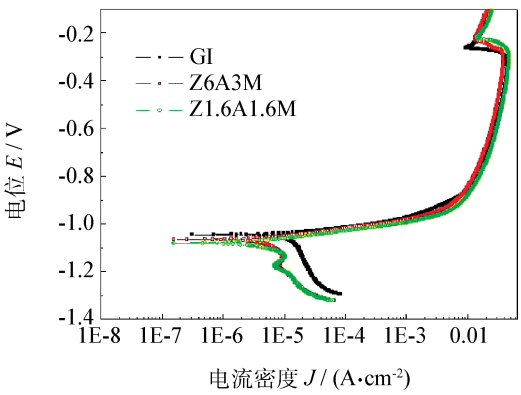


图 3 锌合金镀层钢板极化曲线

Fig. 3 The polarization curve of zinc alloy coating

锌铝镁镀层和纯锌镀层的交流阻抗见图 4。3 种锌合金镀层的交流阻抗谱形状较为接近,在高频段是 1 个半圆,在低频段是 1 条倾斜的直线,呈现出典型浓度极化的特征,高频段的半圆呈一定角度倾斜,表明镀层表面粗糙。用 ZRxModel 对交流阻抗谱进行解析,3 种锌合金镀层的等效电路为 R(Q(RW)),其主要电化学参数列于表 2。

从表 2 可以看出,Z6A3M、Z1.6A1.6M、GI 的腐蚀电位分别为−1.07、−1.08、−1.04 V,锌铝镁镀层的腐蚀电位与纯锌镀层(GI)相当;Z6A3M、Z1.6A1.6M、GI 的极化阻力分别为 1 305、1 163、520.7 Ω·cm^2,锌铝镁镀层极化阻力较 GI 高出约 1 倍;Z6A3M、Z1.6A1.6M、GI 的 Warburg 参数分别为 0.001879、0.001496、0.01416 S/s$^{0.5}$,锌铝镁镀层 Warburg 阻抗较 GI 高出约 1 个数量级。

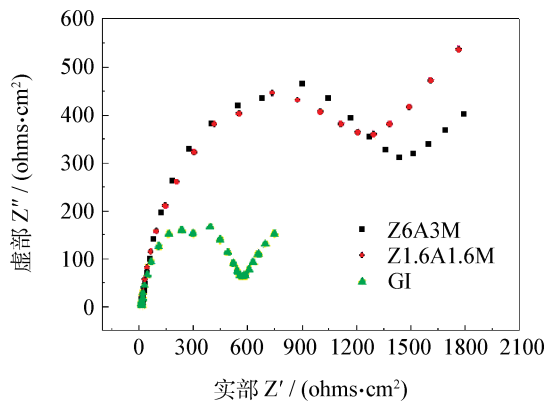


图 4 锌合金镀层钢板交流阻抗 Nyquist 图

Fig. 4 The impedance Nyquist spectra of zinc alloy coating

表 2 锌合金镀层电化学参数

Table 2 The electrochemical parameters of zinc alloy coating

镀层	E_{corr}/V	R_s/(Ω·cm²)	Q/(S/sⁿ)	n	R_p/(Ω·cm²)	W/(S/s^0.5)
GI	−1.04	14.38	4.20E-5	0.7989	520.7	0.014160
Z6A3M	−1.07	19.55	2.21E-5	0.7906	1305	0.001879
Z1.6A1.6M	−1.08	13.30	2.95E-5	0.7817	1163	0.001496

表 3 为锌铝镁镀层钢板盐雾试验结果，锌铝镁镀层钢板的相对耐蚀性约为 GI 的 6 倍。

表 3 锌合金镀层盐雾试验结果

Table 3 The result of zinc alloy coating in SST

镀层	镀层重量/(g·m⁻²)	5%红锈出现时间/ h	相对耐蚀性*
GI	103	144	1.0
Z6A3M	140	1104	5.6
Z1.6A1.6M	184	1512	5.9

* 注：相对耐蚀性，用公式 1 计算。

图 5 为锌合金镀层钢板腐蚀产物的 XRD 分析结果，其中 Z6A3M 的主要腐蚀产物为 $Zn_5(OH)_8Cl_2\cdot H_2O$ 和 $Zn_4CO_3(OH)_6\cdot H_2O$，Z1.6A1.6M 的主要腐蚀产物为 $Zn_5(OH)_8Cl_2\cdot H_2O$ 和 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$，GI 的主要腐蚀产物为 $Zn_5(OH)_8Cl_2\cdot H_2O$、$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ 和 ZnO，NaCl 为试验过程中引入的杂质。

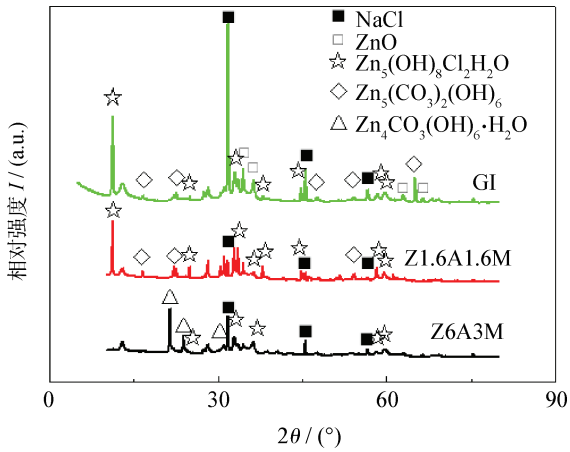


图 5 锌合金镀层腐蚀产物物相

Fig. 5 The phases of corrosion products for zinc alloy coating

3 讨论与分析

3.1 腐蚀电位

纯锌镀层铝的质量分数较低，仅为 0.2%，其腐蚀电位与单金属锌的腐蚀电位极为接近。锌铝镁镀层的腐蚀电位则是混合电位，根据锌铝镁的镀层表面组织及元素分布这一点很容易理解，但锌铝镁镀层的腐蚀电位与纯锌镀层几乎没有差别，这也许是由于铝、镁离子更倾向于形成化合物难以在双电层中稳定存在有关。

3.2 极化阻力和 Warburg 阻抗

3 种锌合金镀层的极化阻力和 Warburg 阻抗对阻抗的贡献基本相当，表明其腐蚀是由溶解和扩散共同控制，然而，锌铝镁镀层的极化阻力和 Warburg 阻抗均比 GI 要高。

从表 2 可以看出，锌铝镁镀层的极化阻力约为纯锌镀层的 2 倍，这主要是由于锌铝镁镀层表面组织与成分变化所致。Komastsu A[4] 的研究结果表明，镀层中镁的加入改变了镀层的组织结构，Evy De Bruycker[9] 的研究结果表明，锌铝镁镀层中有 $Zn/Al/MgZn_2$ 三元共晶组织的存在，由于共晶组织和 $MnZn_2$ 组成，综合图 1、图 3 的结果，锌铝镁镀层表面由于铝、镁元素以及 $MgZn_2$ 的存在，使得纯锌相的面积缩小，由于锌铝镁镀层中铝、镁更易形成化合物从而避免腐蚀，发生腐蚀的只有锌，因此锌铝镁镀层腐蚀电极有效面积缩小、锌的溶解速度降低从而降低了腐蚀电流密度。Z6A3M 和 Z1.6A1.6M 的极化阻力和 Warburg 阻抗没有显著差别，其主要原因是镀层表面结构使得其表面的元素含量较为接近。

3 种锌合金镀层均存在 Warburg 阻抗，这是由于镀层表面形成腐蚀产物，影响了传质过程所致。锌铝镁镀层的 Warburg 阻抗较纯锌镀层高出约 1 个数量级，一方面锌铝镁镀层的腐蚀产物更为复杂，如式 2、式 3 所示，另一方面，Mg 的存在会改变的 $Zn_5(OH)_8Cl_2$ 形态[10]，这使得锌铝镁镀层腐蚀产物较纯锌镀层更为致密，从而降低了扩散速度。

$$5Zn^{2+}+8OH^-+2Cl^-=Zn_5(OH)_8Cl_2 \quad (2)$$

$$4Mg^{2+}+2Al^{3+}+14OH^{-}+3H_2O=Mg_4Al_2(OH)_{14}\cdot 3H_2O \quad (3)$$

3.3 相对耐蚀性

从表 3 可以看出,锌铝镁镀层钢板的相对耐蚀性约为 GI 的 6 倍,其原因是锌合金镀层腐蚀后生成 $Zn_5(OH)_8Cl_2$,铝、镁的存在可以抑制 $Zn_5(OH)_8Cl_2$ 分解成 ZnO 和 $ZnCO_3$,而 ZnO 和 $ZnCO_3$ 是非保护性腐蚀产物[4,10]。锌铝镁镀层钢板在盐雾试验中表现出来的相对耐蚀性正好介于其相对极化阻力和相对 Warburg 阻抗之间,表明其在盐雾试验中的腐蚀也是由溶解和扩散联合控制的结果,由于腐蚀产物更加致密,从而抑制了阴极反应。此外,根据参考文献[5]和[8],锌铝镁镀层在大气中的相对耐蚀性约为 GI 的 4～5 倍,盐雾试验结果与大气曝晒试验结果的相关性较好,盐雾试验方法可以作为快速评价锌铝镁镀层钢板耐蚀性的试验方法。

4 结　论

(1) 锌铝镁镀层的腐蚀电位与纯锌镀层相当。

(2) Z6A3M、Z1.6A1.6M、GI 的极化阻力分别为 1305、1163、520.7 Ω·cm^2,锌铝镁镀层极化阻力较 GI 高出约 1 倍。

(3) Z6A3M、Z1.6A1.6M、GI 的 Warburg 参数分别为 0.001879、0.001496、0.01416 S/s$^{0.5}$,锌铝镁镀层Warburg 阻抗较 GI 高出约 1 个数量级。

(4) 盐雾试验条件下,GI 相对耐蚀性为 1 时,Z6A3M、Z1.6A1.6M 相对耐蚀性分别为5.6、5.9,锌铝镁镀层相对耐蚀性约为 GI 的 6 倍。

(5) 铝、镁提高锌合金镀层耐蚀性的原因在于降低了锌的溶解速度和降低了扩散速度。

参考文献

[1] Bleeker R, Hannour F. Corus' New Hot Dip ZnAlMg Coated Steel for Automobile Application [C]. Galvatech'07, 7th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet. Osaka, Japan, 2007, 11(18/22): 510.

[2] Christian Schwerdt, Monika Riemer. A study of the application related properties of novel Zn-Mg coated steel sheet produced in a continuous pilot line [C]. Galvatech'04, 6th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steels. Chicago, USA, 2004, 4(4/8): 783.

[3] Koll T, Ullrich K. Properties and Potential Applications of ZnMg-Alloy-Coatings on Steel Sheet by PVD [C]. Galvatech'04, 6th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steels. Chicago, USA, 2004, 4(4/8): 803.

[4] Komastsu A, Izutani H, et al. Tetsu-to-Hagane. 溶融 Zn-Al-Mg 系合金めつき鋼板の促進腐食環境における耐食性と防食機構 [J]. 鐵と鋼, 2000, 86(8): 534.

[5] Fukio Yoshizaki, Takeshi Shimizu, Atmospheric Corrosion Resistance of Hot-dip Zn-6%Al-3%Mg Alloy Coated Steel Sheets. Galvatech'04, 6th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steels. Chicago, USA, 2004, 4(4/8): 1025.

[6] Satoshi Yamamoto, Fumiki Kumon. Corrosion Resistance of Pre-painted Zn-6% Al-3% Mg ALLOY COATED STEEL SHEET [C]. Galvatech'07, 7th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet. Osaka, Japan, 2007,11(18/22): 659.

[7] Hiromasa Nomura, Yoshio Kimata, Corrosion resistance of prepainted Zn-ll%Al-3%Mg-0.2%Si coated steel sheet [C]. Galvatech'04, 6th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steels. Chicago, USA, 2004.4(4/8): 763.

[8] Yoshio Kimata, Akira Takahashi, Corrosion resistance of Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si Coated Steel Sheet After Sheltered Outdoor Exposure Test in Miyakojima [C]. Galvatech'07, 7th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet. Osaka, Japan, 2007, 11(18/22): 586.

[9] Evy De Bruycker, Bruno C. De Cooman. Experimental Study and Microstructure Simulation of Zn-Al-Mg Coatings [C]. Galvatech'04, 6th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steels. Chicago, USA, 2004, 4(4/8): 723.

[10] Volovitch P, Allely C, Ogle K. Understanding corrosion via corrosion product characterization: I. Case study of the role of Mg alloying in Zn-Mg coating on steel [J]. Corrosion Science, 2009(51): 1251-1262.

作者地址: 辽宁省鞍山市五一路 63 号　　114009

Tel: 0412 (6721 081)

E-mail: li_feng911@sina.com.cn