Zn-3%Al-RE 合金机械镀层的电化学腐蚀行为研究

常发，彭增华，何明奕，王胜民，赵晓军
（昆明理工大学 材料保护研究所，昆明 650093）

[摘 要] 采用机械镀工艺，在 Zn-3%Al 镀层形层过程中添加 0～5%的稀土盐，获得几种稀土含量不同的 Zn-3%Al-RE 合金镀层。利用电化学方法，以 pH＝5 和 pH＝7 的 1 mol/L NaCl 溶液，0.5 mol/L NaCl＋0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液，0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液为 6 种腐蚀介质，测定几种镀层在每种腐蚀介质中的电化学参数。结果表明：几种镀层的耐电化学腐蚀性能随着腐蚀介质中 Cl^- 浓度的增大均有所降低；稀土加入量对镀层耐电化学腐蚀性能的影响不遵循线性关系，加入量为 2%和 5%时所得镀层的耐电化学腐蚀性能较好。

[关键词] 机械镀；稀土；Zn-3%Al-RE 合金；耐腐蚀性；电化学参数
[中图分类号]TQ153.2 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2010)05-0022-04

Electrochemical Corrosion Behavior of Zn-3%Al-RE Alloy by Mechanical Plating

CHANG Fa, PENG Zeng-hua, HE Ming-yi, WANG Sheng-min, ZHAO Xiao-jun
(Material Protection Research Institute, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

[**Abstract**] Zn-3%Al-RE deposited coating was prepared with addition of 0～5% of one RE salt during the Zn-3%Al coating forming process by the process of mechanical zinc plating. And its electrochemical parameters were measured under six media corrosion mediums, 1mol/L NaCl, 0.5 mol/L NaCl＋0.5 mol/L Na_2SO_4 and 0.5 mol/L Na_2SO_4 solutions which is pH＝5 and pH＝7. The result shows that all the alloy coating's corrosion resistance reduces as Cl^- concentration increases; and the relationship between the impact of addition rare earth and the electrochemical corrosion resistant of coating does not follow the linear, the coatings addition 2% and 5% rare earth have better corrosion resistance.

[**Key words**] mechanical plating; rare-earth; Zn-3%Al-RE alloy; corrosion resistance; electrochemical parameter

机械镀是采用界面吸附的方法使金属微粉在待镀基体表面形成吸附层，再利用机械碰撞进行致密化处理，使固相的金属颗粒密集堆砌，经变形镶嵌成层，最终形成整体镀层[1-2]。镀锌层在腐蚀环境中能形成一层氧化锌、氢氧化锌或碳酸锌的致密薄膜，可保护镀锌层不受腐蚀；若镀锌层受到破坏而使基体金属接触腐蚀介质时，锌与钢铁基体能够形成微电池，使基体成为阴极而受到保护[3-4]。

近年来，锌基合金化镀层是各种镀覆工艺的发展趋势，在机械镀锌基合金的研究及应用中，铝具有自钝化性而能够提高镀层的防腐性能[5]，因而成为首选的合金元素；此外，将稀土元素运用于 Zn-Al 镀层中，对镀层的形成及其耐腐蚀性等方面都具有积极的作用[6-13]。因此，笔者研究了机械镀 Zn-3%Al-RE 合金过程中的稀土添加量与镀层电化学腐蚀性能的关系，以及镀层在不同腐蚀介质中的电化学腐蚀行为，这对于研究机械镀层的耐腐蚀性能具有一定的意义。

1 实验

1.1 实验基材及预处理

将 1 kg 的 Q235 钢平垫片（ϕ37 mm×ϕ13 mm×3 mm）放入电阻炉，在高温（200 ℃）条件下除去基材表面的油污，再用 10%（此处及文中其它地方的百分数均为质量分数）的盐酸溶液酸洗除锈，最后用清水清洗干净。

1.2 镀层试样的制备

制备底层及 Zn-3%Al-RE 合金层均采用以下工艺：先将预处理好的工件、镀液及玻璃珠（ϕ6～12 mm 的约占 80%，ϕ1～3 mm 的约占 20%）按体积比 1∶2∶3

[收稿日期]2010-06-01；[修回日期]2010-07-09
[基金项目]国家自然科学基金(50561003)
[作者简介]常发(1983－)，男，硕士生，主攻材料表面腐蚀与防护。

装入镀筒(JDX-30 型),再加入 98%的硫酸,调整镀液 pH 值为 1～2。机械镀时,控制镀筒转速为 50～60 r/min。

制备底层的镀液中含 0.84 g 硫酸亚锡、5 g 锌粉(φ2～8 μm)和 0.084 g 复合稀土添加剂(含 La,Ce,Pr,Nd 的氯化稀土盐)。经机械镀,在工件表面形成一层 3～5 μm 厚的 Zn-Sn-RE 合金底层。

实验中欲制备厚 30 μm 的 Zn-3%Al-RE 合金层,所用镀液根据文献[2]中的计算方法确定配料用量,先加入 8.5 mL A 液和 22.7 mL B 液,然后根据镀层厚度要求,平均分 3 次加入 20.12 g 锌-铝合金混粉(含铝粉 0.756 g)和复合稀土金属添加剂(制备 5 种镀层的镀液中,稀土加入量分别为锌-铝-稀土粉质量的 1%,2%,3%,4%,5%)。为作比较,实验中还用相同的方法制备了厚 30 μm 的 Zn-3%Al 合金镀层。A 液为非离子表面活性剂与阴离子类表面活性剂复合而成的保持性表面活性剂[14];B 液含有 M^{2+},为由非锡类金属盐与无机酸式氨盐复合而成的沉积性活化剂[15]。A 液和 B 液的加入可形成一个促进合金粉吸附一沉积的环境。

加料完毕后,滚动镀筒 3～5 min,然后向镀筒中加入清水,再滚动镀筒 3～5 min,以抛光、强化镀层。将镀件、玻璃珠和镀液倒出镀筒,分离清洗镀件和玻璃珠,最后将工件在 120 ℃下烘烤 24 h 后自然时效。

1.3　电化学测试方法

电化学测试在 PS-268A 电化学工作站上进行,所用电解槽为自制,测试温度为室温。采用三电极体系:902 型铂电极为辅助电极;232 型饱和甘汞电极(SCE)为参比电极;制备的镀层试样裸露 1 cm^2 的工作面积,其余地方采用封固处理,作为工作电极[16]。腐蚀介质为 pH=5 和 pH=7(用 SPM-10A 数字酸度计、精密 pH 试纸测定)的各 3 种溶液:1 mol/L NaCl,0.5 mol/L NaCl+0.5 mol/L Na_2SO_4,0.5 mol/L Na_2SO_4。起始扫描电位为 −1 200 mV,终止扫描电位为 −200 mV,电位扫描速度为 1 mV/s。

每次实验测 3 个平行样,用 PS-268A 电化学工作站自带的软件计算出每次实验的腐蚀电流密度 J_{corr}、极化电阻 R_p、塔菲尔常数 b_a 和 b_c,取平均值,对平均值数据进行统计处理,用 origin 软件绘制成曲线。

2　结果与分析

各镀层在 6 种腐蚀介质中的电化学测试结果见图 1−4。

2.1　Cl^-浓度对电化学参数的影响

由图 1、图 2 可以看出:随着介质中 Cl^- 浓度的增大,镀层的腐蚀电流密度明显增大(在 NaCl 溶液中的腐蚀电流密度约为在 Na_2SO_4 溶液中的 2～3 倍),对应的极化电阻 R_p 减小,其腐蚀速率显著增加。这说明 Cl^- 浓度对 Zn-3%Al-RE 镀层腐蚀速度的影响很大,是电化学腐蚀参数的重要指标。产生这些现象的原因可能是由于 Cl^- 能够阻碍和破坏金属的钝化,减少阳

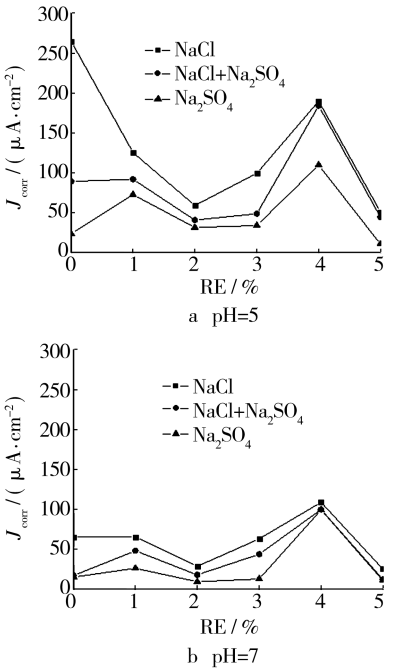


图 1　镀层试样的腐蚀电流密度与稀土加入量的关系

Fig. 1 Relations between coating's corrsion current and addition of RE

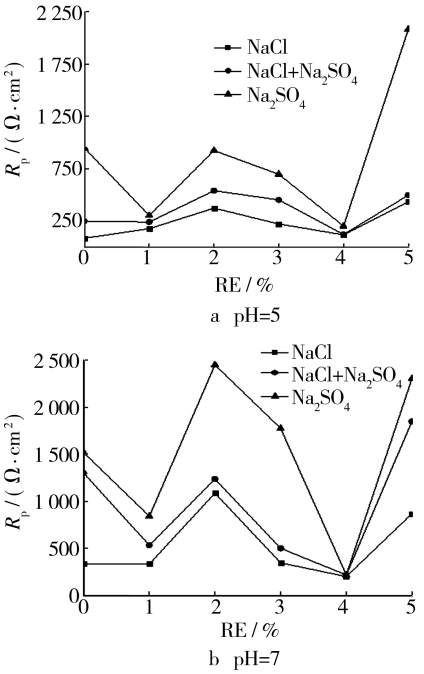


图 2　镀层试样的极化电阻与稀土加入量的关系

Fig. 2 Relations between coating's polarization resistance and addition of RE

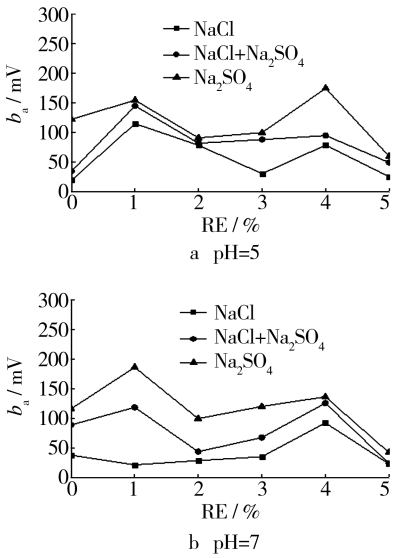


图 3 镀层试样的塔菲尔常数 b_a 与稀土加入量的关系

Fig. 3 Relations between coating's Tafel constant b_a and addition of RE

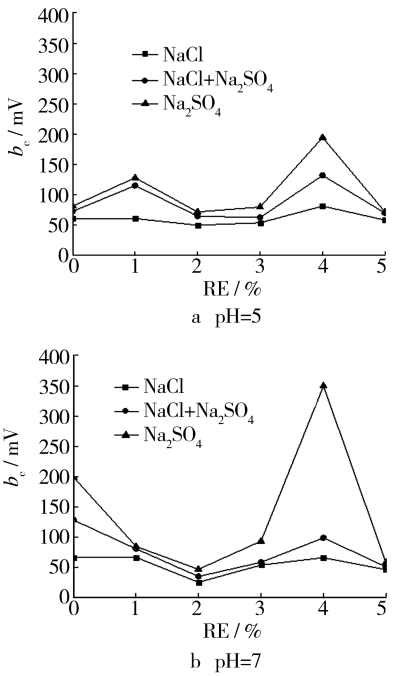


图 4 镀层试样的塔菲尔常数 b_c 与稀土加入量的关系

Fig. 4 Relations between coating's Tafel constant b_c and addition of RE

极极化阻滞，其破坏方式如下：1）Cl^- 具有较强的渗透能力，能够破坏镀层表面的氧化锌、氢氧化锌或碳酸锌保护性腐蚀产物膜；2）Cl^- 在金属表面或薄的膜上吸附形成电场，从金属中引出金属离子；3）Cl^- 与金属易形成络合物，加速金属的阳极溶解，而络合物又会发生水解进一步降低溶液 pH。

2.2 稀土加入量对电化学参数的影响

分析图 1、图 3、图 4，总体上来看，在几种介质溶液中，J_{corr}，b_a 和 b_c 随稀土加入量的变化规律基本相同，即：稀土加入量由 0%增至 1%时，J_{corr}，b_a 和 b_c 增加，镀层的耐蚀性能有所降低；从 1%增至 2%时，J_{corr}，b_a 和 b_c 都减小，说明镀层的耐腐蚀性能增强；从 2%增至 4%时，J_{corr} 和 b_a，b_c 又逐渐增加，说明镀层的耐腐蚀性能又降低；而从 4%增至 5%时，J_{corr}，b_a 和 b_c 又都减小，说明镀层的耐腐蚀性能又明显增强。有个别实验点不符合此规律，这可能是镀层上出现点蚀现象引起的。这说明锌-铝-稀土镀层的耐腐蚀性随镀层中稀土含量的变化是非线性变化。

分析图 1 和图 2 可知，在同一腐蚀介质中，镀层的 J_{corr} 在稀土加入量为 2%处达到极小值，对应的 R_p 则达到极大值；稀土加入量达 4%时，镀层的 J_{corr} 为最大，R_p 为最小；稀土加入量为 5%时，镀层的 J_{corr} 突然降低，R_p 骤然升高。以上分析表明，稀土添加量为 2%和 5%较为合适，所得镀层的腐蚀速率很低（约为未添加稀土镀层的 1/3～1/2）；而从经济成本方面看，稀土添加量为 2%更适合生产应用。

引起以上现象的原因是：未加稀土盐时，金属锌粉会聚集为直径大于 0.5 mm 的藻团，在镀件表面分散成连续或不连续的薄层，可视为点状吸附－沉积；而在镀层形层过程中添加适量的稀土金属盐，蓬松藻团状的锌粉团会变得细小（其直径大约是不加稀土盐时的 1/3），镀层形层时，以面状形式吸附-沉积的金属粉层以大粒径颗粒吸附若干小粒径颗粒的方式沿被吸附面铺展成薄层[8]，使得镀层更加紧密、均匀，因此耐蚀性能较高。对于稀土加入引起镀层的耐电化学性能不稳定，其原因目前还不清楚，可能是稀土金属太活泼，具有较强的亲和力，使锌、铝粉出现偏聚现象，导致镀层的成分不均匀，造成金属表面存在电位与电流密度分布不均匀，使镀层耐蚀性能不稳定，其机理有待进一步研究。

2.3 pH 值对电化学参数的影响

分析图 1－4 可知，对同一种腐蚀介质而言，pH 值的变化明显引起了各种合金镀层的电化学参数发生变化，几种镀层在 pH＝7 的腐蚀介质中的耐电化学腐蚀性能比在 pH＝5 的腐蚀介质中更好。这是因为，溶液中 H^+ 浓度的增加影响了电极的阴极反应，造成工作电极上有析氢反应发生，析出的 H_2 会破坏覆盖在金属表面的腐蚀产物，加速镀层的腐蚀。

3 结论

1）镀液中的稀土加入量为 0～5%时，所得 Zn-3%Al-RE 合金镀层的耐电化学腐蚀性能随着腐蚀介质中 Cl^- 浓度的增大而明显降低。

2）在同一种腐蚀介质中，稀土含量不同的 Zn-3% Al-RE 合金镀层在 pH＝7 中性环境中的耐电化学腐蚀性能，均比在 pH＝5 的酸性环境中好。

3）镀液中的稀土加入量为 0～5%时，稀土添加量对 Zn-3%Al-RE 合金镀层耐电化学腐蚀性能的影响不遵循线性关系，稀土加入量为 2%和 5%时所得镀层的耐电化学腐蚀性能较好。

[参 考 文 献]

[1] 何明奕，王胜民，刘丽，等. 无结晶金属微粉形成镀层——机械镀[J]. 金属热处理，2006，31(2)：16－19.
[2] 何明奕，刘丽，王胜民，等. 机械镀原理及应用[M]. 北京：机械工业出版社，2003：16－17.
[3] 朱立. 钢材热镀锌[M]. 北京：化学工业出版社，2006：13－16.
[4] 李九龄. 带钢连续热镀锌[M]. 北京：冶金工业出版社，2001：2－3.
[5] 赵霞，何明奕，王胜民，等. 机械镀 Zn-Al 复合镀层性能[J]. 腐蚀与防护，2006，27(12)：608－610.
[6] 钟福平，何明奕，王胜民，等. 稀土元素对机械镀锌层性能的影响[J]. 电镀与涂饰，2007，26(12)：40－42.
[7] 国礼杰，何明奕，王胜民，等. 稀土对机械镀锌层密度与硬度的影响[J]. 腐蚀与防护，2008，29(2)：87－88.
[8] 何明奕，刘丽，王胜民，等. 稀土对机械镀无结晶形成过程及镀层性能的影响[J]. 材料热处理学报，2008，28(2)：146－148.
[9] Marder A R. The Metallurgy of Zinc-coated Steel[J]. Progress in Materials Science，2000(45)：191－271.
[10] 宋人英，于年中. 稀土在锌基热镀合金中的作用研究[J]. 东南大学学报，1995，25(2)：120－123.
[11] Amadeh A，Pahlevani B，Heshmati-Manesh S. Effects of Rare Earth Metal Addition on Surface Morphology and Corrosion Resistance of Hot-dipped Zinc Coatings[J]. Corrosion Science，2002(44)：2321－2331.
[12] 李华飞，郑家燊，俞敦义. 添加稀土对 55% Al-Zn 镀层的影响[J]. 华中科技大学学报，2003，31(5)：107－109.
[13] 陈阵，张英杰，杜重麟，等. 稀土在硫酸盐体系电沉积锌铁合金中的应用[J]. 昆明理工大学学报，2005，30(2)：115－117.
[14] 昆明汇泰科技开发总公司. 快速活化机械镀锌工艺：中国，93105628[P]. 1995-05-17.
[15] 昆明理工大学. 机械镀锌基稀土合金镀层工艺：中国，200510048741[P]. 2008-04-09.
[16] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 第 3 版. 北京：化学工业出版社，2008：141.

（上接第 21 页）

2）文中涉及的试验条件下，镍基合金涂层的平均腐蚀速率约为 1.18×10^{-7} g/(h·mm²)。腐蚀首先发生在涂层中的显微孔洞或析出相边界处，为局部腐蚀特征，合金元素腐蚀电位的不同和组织的不均匀性造成了涂层基体相的成分选择性腐蚀。改善涂层组织均匀性或减少凝固过程中形成的孔洞有望提高涂层的耐蚀性。

[参 考 文 献]

[1] Das C R，Albert S K，Bhaduri A K，et al. A Novel Procedure for Fabrication of Wear-resistant Bushes for High-temperature Application[J]. J Mater Process Tech，2003，141(1)：60－66.
[2] Sudha C，Shankar P，Subba Rao R V，et al. Microchemical and Microstuctural Studies in a PTA Weld Overlay of Ni-Cr-Si-B Alloy on AISI 304L Stainless Steel[J]. Surf Coat Technol，2008，202(10)：2103－2112.
[3] Navas C，Colaco R，Damborenea R，et al. Abrasive Wear Behaviour of Laser Clad and Flame Sprayed-melted NiCrBSi Coatings[J]. Surf Coat Technol，2006，200(24)：6854－6862.
[4] Conde A，Zubiri F，Damborenea R. Cladding of Ni-Cr-B-Si Coatings with a High Power Diode Laser[J]. Mater Sci Eng A，2002，334(1/2)：233－238.
[5] 黄柳仙，曹玉鹏，林晨，等. 真空熔覆镍基合金-碳化物复合涂层的研究[J]. 表面技术，2009，38(3)：25－27.
[6] Tadeusz Hejwowski. Investigations of Corrosion Resistance of Fe-，Ni- and Co-based Hardfacings[J]. Vacuum，2006，80(11/12)：1386－1390.
[7] Liu Sheng-lin，Zheng Xue-ping，Geng Gang-qiang. Dry Sliding Wear Behavior and Corrosion Resistance of NiCrBSi Coating Deposited by Activated Combustion-high Velocity Air Fuel Spray Process[J]. Materials and Design，2010，31(2)：913－917.
[8] Zhao Wei-min，Wang Yong，Dong Li-xian，et al. Corrosion Mechanism of NiCrBSi Coatings Deposited by HVOF[J]. Surf Coat Technol，2005，190(2/3)：293－298.
[9] 李会谦，许根国，马江虹，等. 热浸镀技术及其应用[J]. 有色金属(冶炼部分)，2008(增刊)：17－19.（余不详）
[10] 方晓英，郭红. 热浸镀法生产的铜包钢线性能研究[J]. 热加工工艺，2006，35(22)：49－51.
[11] 井玉安，王晨宇. 不锈钢复合板生产技术综述[J]. 鞍山科技大学学报，2007，30(12)：590－594.
[12] 于九明，孝云祯，王群骄，等. 金属层状复合技术及其新进展[J]. 材料研究学报，2000，14(1)：12－16.
[13] 陈永言. 电化学基础[M]. 天津：天津科学技术出版社，1999.