

热浸 Zn-Ti 合金镀层的耐腐蚀性能

桂艳

(广州番禺职业技术学院, 广东 广州 511483)

[摘要] 为了抑制热镀锌过程中因含硅活性钢引起的镀层超厚生长, 采用在纯锌浴中加 Ti 的方法, 研究了热浸 Zn-Ti 合金镀层的耐蚀性能。采用浸泡腐蚀、电化学极化、交流阻抗以及 X 射线光电子能谱等方法, 研究了热浸 Zn-Ti 合金镀层的耐蚀性能。结果表明: Zn-Ti 合金镀层在 5% NaCl 溶液中的自发腐蚀倾向小于 Zn 镀层, 其极化电阻和交流阻抗增大, 腐蚀电流密度减小, 耐蚀性能提高。Zn-Ti 镀层表面形成的氧化膜由 ZnO 和 TiO_2 组成。Zn-Ti 合金镀层的耐腐蚀性能优于纯锌镀层是由于在镀层表面形成了更加稳定的 TiO_2 膜。

[关键词] 热浸镀锌; Zn-Ti 镀层; 耐蚀性能

[中图分类号] TG174.443

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)05-0033-03

Corrosion Resistance of Hot Dip Zn-Ti Coating

GUI Yan

(Guangzhou Panyu Polytechnic, Guangzhou 511483, China)

[Abstract] Zn-Ti galvanizing coatings were prepared on low carbon steel by hot dip galvanizing in Zn-Ti baths in order to restrain the growth of alloy layer. The corrosion resistance of the coatings was studied by immersion test, electrochemical polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and X-ray photoelectron spectrum (XPS) analysis. The corrosion rate of Zn-0.05% Ti coating is less than that of pure zinc coating in 5% NaCl solution. Zn-0.05% Ti coating shows lower corrosion current, increased polarization resistance and electrochemical impedance, presents the better corrosion resistance than pure zinc coating. The oxide film of Zn-Ti coating is composed of ZnO and TiO_2 . The excellent corrosion resistance of Zn-Ti coating results from the reason that the present of more steady TiO_2 film.

[Key words] Hot dip galvanizing; Zn-Ti coating; Corrosion resistance

0 引言

热浸镀锌作为钢铁材料的表面防护工艺之一, 在交通、建筑、通讯、电力等领域获得了广泛应用^[1-3]。在锌浴中添加合金元素形成的热浸镀锌合金镀层, 具有较好的腐蚀保护作用, 常用的添加元素有 Ni、Mn、Al、Mg、稀土等^[4]。锌浴中添加各种合金元素, 主要有以下几方面的作用: 1) 利用合金化, 使金属表面形成热力学稳定性高的连续保护层, 提高耐蚀性; 2) 提高镀层的阴极极化度, 通过阴极控制来降低腐蚀速度; 3) 降低阳极活性, 尤其是提高金属的钝性来阻滞阳极过程进行; 4) 形成完整的腐蚀产物保护膜, 加入一些能促使表面生成致密保护膜的合金元素, 提高腐蚀体系电阻, 阻滞腐蚀过程的进行。

钛是一种高钝态性的金属, 易钝化又有很强的钝态稳定性。在大气或水溶液中, 钛表面会立即形成 1 层保护性很好的氧化膜, 使之处于钝态。钛的氧化膜有非常好的愈合性, 当这层钝化膜机械破损后能很快地弥合修复形成新膜。钛不仅可在含氧的

溶液中保持稳定钝态, 而且能够在除含氧之外, 还含有任何浓度的氯离子溶液中也保持钝态^[5]。本文以钛作为添加元素, 研究了含硅钢在不同钛含量的液态锌中热浸镀后获得的镀层的耐蚀性能。

1 材料与方法

本研究所用的含硅钢是采用真空感应电炉, 用低碳钢加硅铁熔炼, 然后热轧成 3mm 的厚钢板, 钢的化学成分见表 1。经热轧的含硅低碳钢板会存在不同程度的表面氧化、亚氧化现象, 使表面硅元素产生偏聚。为了消除表面因素对试验的影响, 将钢板进行磨削加工, 以去除表面氧化层, 得到均匀一致的表面, 然后切割成 50mm × 30mm 的试样。

表 1 钢材化学成分

Table 1 Chemical composition of steel specimens

元素	碳	硅	锰	磷	硫	铁
质量分数/%	0.17	0.09	0.023	0.010	0.005	余量

锌浴中的钛含量分别是 0、0.01%、0.03%、0.05%、0.08% 和 0.10% (均为质量分数)。为了缩短均匀化时间, 减少氧化, 得到精确的镀浴成分, 本试验采用添加 Zn-Ti 中间合金的方法间接往液态锌中添加钛。根据 Zn-Ti 二元合金相图^[6], 选择在

[收稿日期] 2008-07-02

[作者简介] 桂艳 (1982-), 女, 江西宜黄人, 硕士, 助教, 研究方向为模具设计与制造。

共晶点附近的成分熔炼中间合金,在锌液中加入约 3.5% 的 Ti,加热至 600℃ 保温 2h 后,浇注成小锭。在试样热浸镀前,再配置所需的镀浴成分。试样的热浸镀工艺:碱洗除油(80℃)→水洗→酸洗→水洗→助镀(80℃)→烘干(120℃)→热浸镀(450℃)→水冷,热浸镀时间为 5min。

用分析纯 NaCl 试剂和蒸馏水配制成 5% 的 NaCl 溶液,将试样浸入溶液中浸泡。设定周期为 1 个星期,并每隔 1 个浸泡周期取出试样,观察其表面腐蚀状况,并记录观察结果,以评价各试样镀层的耐腐蚀性能。电化学测试采用上海辰华仪器公司出品的 CHI604B 型电化学工作站,该测试系统采用三电极体系,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极,工作电极为待测镀层,尺寸为 10mm×10mm。电解质溶液采用 5% 的 NaCl 水溶液,电极电位的扫描速率为 0.1mV/s,采样周期为 1s。

采用英国 Kratos Axis Ultra DLD 多功能光电子能谱仪进行光电子能谱(XPS)分析,以确定镀层表面所含元素及其结合能。

2 结果与讨论

图 1 为含硅活性钢热浸镀锌层及锌钛合金镀层在 5% NaCl 溶液中浸泡不同时间后镀层腐蚀面积的变化情况。从图 1 中可以看出,在不同的浸泡周期内,纯锌镀层的腐蚀速度均比锌钛合金镀层较快。浸泡 4 周时,热浸镀锌层的腐蚀面积为 25%,添加 0.05% Ti 所得合金镀层的腐蚀程度最轻,腐蚀面积很小。随着腐蚀时间的延长,纯锌镀层的腐蚀面积迅速扩大,达到近 80%,热浸 Zn-Ti 镀层的腐蚀面积在 30% 以下,远小于纯锌镀层的腐蚀面积。几种 Zn-Ti 合金镀层的腐蚀状况比较接近,相对纯锌镀层来说,腐蚀较慢,耐蚀性能明显得到提高。

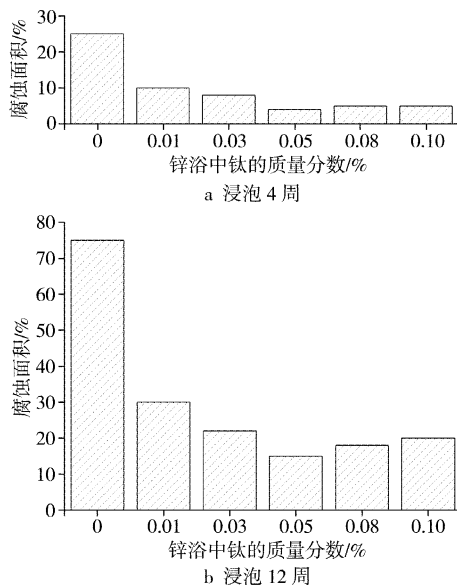


图 1 5% NaCl 溶液浸泡实验中镀层表面腐蚀面积与锌浴中 Ti 含量的关系

Figure 1 The relationship between corrosion area of coating surface by dipping in 5% NaCl solution with Ti content in baths

表 2 是热浸镀锌层及锌钛合金镀层的电化学极化参数。从表 2 中可以看出,锌浴添加钛后使镀层表面的自腐蚀电位提

高,极化电阻增大,腐蚀电流减小。与纯锌镀层相比,Zn-Ti 镀层的自腐蚀电位向正方向移动了 12mV,极化电阻增大了 1 倍,腐蚀电流密度降低了一半。表明 Zn-Ti 合金镀层在 5% NaCl 溶液中发生自腐蚀的倾向比纯锌镀层小,钛对镀锌层的电化学腐蚀具有抑制作用。

表 2 热浸镀锌及锌钛合金镀层电化学极化参数

Table 2 The results of electrochemical polarization experimentation for hot-dip galvanized Zn and Zn-Ti alloy coatings

锌浴	自腐蚀电位/V	极化电阻/ Ω	腐蚀电流/ $(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
不添加 Ti	-1.054	923	12.71
添加 0.01% Ti	-1.049	1 385	7.01
添加 0.03% Ti	-1.047	1 588	6.6
添加 0.05% Ti	-1.042	1 809	5.57
添加 0.08% Ti	-1.044	1 676	6.15
添加 0.10% Ti	-1.046	1 603	6.3

图 2 是在锌浴中添加不同钛后获得的热浸镀层在 5% NaCl 溶液中的 Nyquist 阻抗谱,纯锌镀层和 Zn-Ti 镀层试样都表现出如图 2 所示的 2 个容抗弧(1 个高频容抗弧和 1 个低频容抗弧)。

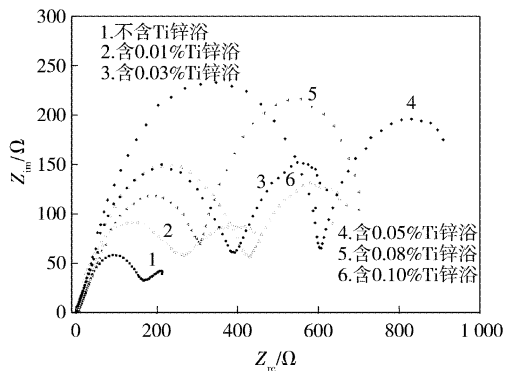


图 2 锌钛合金镀层和纯锌镀层在 5% NaCl 溶液中的 Nyquist 图

Figure 2 Nyquist of hot-dip galvanized Zn-Ti alloy and Zn coatings in 5% NaCl solution

热浸纯锌镀层在含 Cl^- 的腐蚀介质中,其表面将产生碱式氯化锌和氧化锌的腐蚀混合物^[7]。高频容抗弧是由于锌表面的形成腐蚀混合物,该膜层具有腐蚀保护作用,抑制电荷的转移;低频容抗弧是由于锌层的溶解。纯锌镀层的高频阻抗值比较小,说明腐蚀反应进行得很剧烈,热浸纯锌层表面由于锌基直接与腐蚀介质接触,容易进行阳极溶解反应。

在锌浴中添加钛,改变了镀锌层在溶液中的阻抗谱特征,无论在高频区还是低频区,锌钛合金镀层的阻抗都比纯锌镀层有所增加。随着锌浴中钛含量由 0.01% 增到 0.10%,高频容抗弧显著增大,向高阻抗方向移动。当锌浴中钛含量为 0 和 0.05% 时,其高频端容抗弧的直径分别约为 170 Ω 和 600 Ω ,后者是前者的 3 倍多;整个容抗弧的弦长分别是 215 Ω 和 910 Ω ,后者是前者的 4 倍多。锌浴中添加其他含量的钛时,弧长也有不同程度的增加。弧的直径越大,阻抗值也越大,表明腐蚀电流密度减小,腐蚀减慢,表明锌浴中添加钛后,镀层的耐腐蚀性提高。

图 3 是热浸 Zn-Ti 镀层表面的 X 射线光电子能谱图及所含元素的解析图。从图 3a 中可以看出, Zn-Ti 镀层表面含有锌、钛、氧和碳等元素。由于没有专门加入元素碳, 因此碳可能是污染所致的杂质。图 3b 为 Zn2p 峰解析图, 由位置为 1 022 eV 的峰组成。主峰 1 022 eV 与 ZnO 的 Zn2p (1 021.9 eV) 一致^[8], 应为 Zn—O 键的结合能, 表明 ZnO 存在于镀层表面。图 3c 为 Ti2p 峰解析图, 主要由位置为 458.1 eV 和 463.6 eV 两个峰组成。主峰 458.1 eV 与 TiO₂ 的 Ti2p (458.3 eV) 一致, 应为 Ti—O 键的结合能; 次峰 463.6 eV 与 TiO₂ 的 Ti2p 3/2 (464.3 eV) 基本一致, 也应为 Ti—O 键的结合能, 表明钛以 Ti⁴⁺ 形式存在于镀层表面, 由此可知, 在镀层表面存在的钛的氧化物为 TiO₂。图 3d 为 O1s 峰解析图, 主要由位置为 532.1 eV 和 529.6 eV 两个峰组成。主峰 532.1 eV 与 ZnO 的 O1s [(531.5 ± 1) eV], 次峰 529.6 eV 与 TiO₂ 的 O1s (529.9 eV) 基本一致。XPS 分析结果表明: Zn-Ti 合金镀层表面的 Zn、Ti 主要以锌、钛氧化膜的形式存在, 分别为 ZnO 和 TiO₂。

Zn-Ti 合金镀层表面, 可形成稳定、结合力强、保护性好的 TiO₂ 氧化膜, 使镀层处于钝化状态。TiO₂ 氧化膜还具有很好的自愈性, 当受到腐蚀破坏后, 钝化膜可以很快自行修复, 在初始阶段就能有效抵御腐蚀的发生。随着腐蚀时间的延续, 大量粘附性强、结构致密的粘性腐蚀产物生成并覆盖于镀层表面, 与镀层本身具有的氧化膜层一道形成腐蚀防护层。因此, 腐蚀很难透过表层向内部深入, 从而明显提高镀层的耐腐蚀性。

结合对纯锌镀层和 Zn-Ti 合金镀层的耐腐蚀性能试验结果的分析可知, 锌镀层中添加钛后能有效提高耐腐蚀性能, 与在镀层表面形成了致密的 TiO₂ 氧化物层有关。

3 结 论

1) Zn-Ti 合金镀层在 5% NaCl 溶液中的自发腐蚀倾向小于纯锌镀层, 其极化电阻增大, 腐蚀电流密度减小, 锌钛合金镀层的阻抗有所增加, 耐蚀性能提高。

2) Zn-Ti 镀层表面形成的氧化膜由 ZnO 和 TiO₂ 组成, 锌钛合金镀层的耐腐蚀性能优于纯锌镀层是由于在镀层表面形成了更加稳定的氧化膜。

[参 考 文 献]

- [1] Pistofidis N, Vourlias G, Konidaris S, et al. Microstructure of zinc hot-dip galvanized coatings used for corrosion protection [J]. Materials Letters, 2006, 60: 786-789
- [2] Chen Z W, Kennon N F, See J B, et al. Technigalva and other developments in bath hot-dip galvanizing [J]. Journal of Metals, 1992, (1): 22-26
- [3] Marder A R. The metallurgy of zinc-coated steel [J]. Progress in Materials Science, 2000, 45: 191-271
- [4] 孔纲, 卢锦堂, 陈锦虹. 锌浴中元素对钢结构件热镀锌的影响 [J]. 表面技术, 2003, 32(4): 7-10
- [5] 张喜燕, 赵永庆, 白晨光. 钛合金及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 235-236
- [6] 虞觉奇, 易文质, 陈邦迪, 等. 二元合金状态图集 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1991. 256
- [7] Amirudin A, Thierry D. Corrosion mechanisms of phosphated zinc layers on steel as substrates for automotive coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 1996, 28(1): 59-75
- [8] 王建祺, 吴文辉, 冯大明. 电子能谱学 (XPS/XAES/UPS) 引论 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1992. 519-559

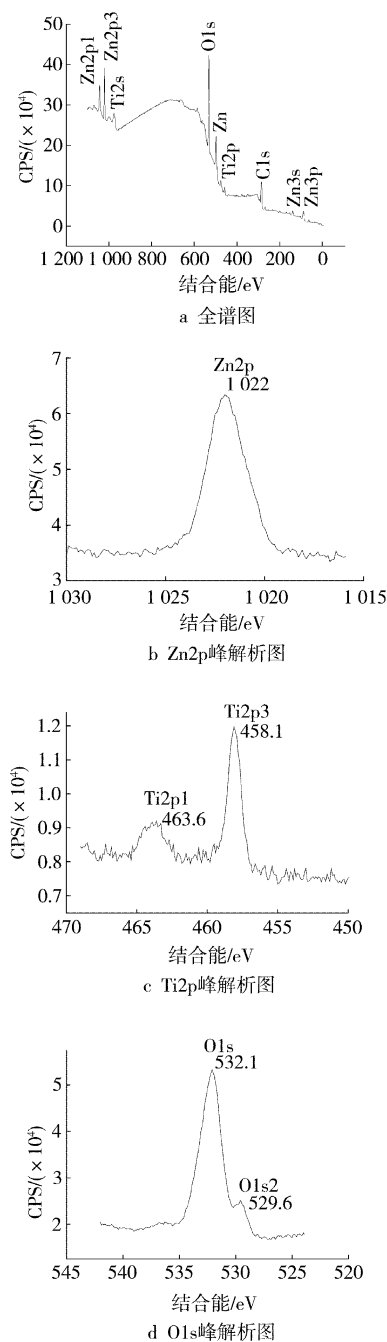


图 3 锌钛合金镀层表面 XPS 能谱图

Figure 3 XPS spectrum of the Zn-0.05wt% Ti coating surface

欢迎订阅

《表面技术》

邮发代号: 78-31 全年订价: 48 元