

聚乙二醇分散的锌铝铬涂层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为及防腐蚀机理

史强¹, 沈承金¹, 胡光伟², 刘瑞¹

(1. 中国矿业大学 材料科学与工程学院, 徐州 221116;

2. 江苏省交通规划设计院有限公司, 南京 210005)

[摘要] 采用强极化、弱极化、交流阻抗以及 XRD 和 SEM 等手段, 分析了聚乙二醇分散的锌铝铬涂层在 3.5%NaCl 介质中腐蚀电位、腐蚀电流密度、阻抗的变化和阳极钝化情况, 以及腐蚀前后的物相组成和表面形貌, 研究了涂层的防腐蚀机理。结果表明: 涂层在腐蚀初期存在强烈的阳极钝化, 随着腐蚀的进行, 钝化现象逐渐减弱; 在较长时间的浸泡下, 涂层对钢基体的保护效果明显。防腐蚀机理为: 腐蚀前期是涂层中的锌、铝粉活性溶解产生钝化, 中期是钝化膜溶解、 Cr^{6+} 的再钝化及锌、铝粉提供电化学保护, 后期主要是涂层屏蔽作用, 而屏蔽作用是涂层的主要保护作用。

[关键词] 锌铝铬涂层; 极化曲线; 交流阻抗; 腐蚀机理

[中图分类号] TG172; TG174.44

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)06-0008-05

Corrosion Behavior and Anticorrosion Mechanism of the Zn-Al-Cr Coating Dispersed by Polyethylene Glycol in 3.5% NaCl Solution

SHI Qiang¹, SHEN Cheng-jin¹, HU Guang-wei², LIU Rui¹

(1. College of Materials Science & Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;

2. Jiangsu Provincial Communication Planning and Design Co, Ltd, Nanjing 210005, China)

[Abstract] The Zn-Al-Cr coating, which was dispersed by polyethylene glycol, was investigated. The phase structure, surface morphology and corrosion products were observed and analyzed by XRD and SEM. The anode passivation and corrosion characteristics of the Zn-Al-Cr coating were analyzed and discussed by means of the methods of the polarization, weak polarization and electrochemical impedance spectrum in 3.5%NaCl solution condition, studying the corrosion mechanism of the coating. The results show that there is a sharp anodic passivate phenomenon for the Zn-Al-Cr coating at the initial stage, the passivate phenomenon gradually weakens with the increasing of corrosion time. The protective effect of the coating on the steel substrate is obvious at a long immersion time. The corrosion mechanism of the Zn-Al-Cr coating mainly includes three stages. At the initial stage, the Zn/Al powders are getting passivating during the active dissolution. The middle stage includes the passive film dissolution, the repassivation of the Cr^{6+} and the Zn/Al powers provide electrochemical protection for the substrate. For the late stage, the isolation protection of the coating is predominant. The third stage lasts a longer period, indicating a strong isolation mechanism of corrosion prevention of the Zn-Al-Cr coating.

[Key words] Zn-Al-Cr coating; polarization curves; electrochemical impedance spectrum; corrosion mechanism

锌铝铬膜是美国 DIAMOND SHAMROCK 公司在 20 世纪 70 年代初发明的一种防锈处理技术^[1], 又称铬铝膜、锌铝膜、锌-铬水系涂层等。锌铝铬膜涂液由片状锌铝粉、铬酸和有机还原剂等物质组成, 将处理液涂覆在金属基体上, 经烘烤后, 即在金属表面形成一

层耐蚀性能极佳的无机功能性涂层^[2]。锌铝铬涂层具有耐蚀性较好(防腐效果比传统的电镀锌高 4 倍以上)、无氢脆、无废水排放、深涂能力好、涂层结合性能优异、再涂装性良好等优点。目前, 锌铝铬膜技术已广泛应用于汽车零部件的表面处理及汽车用钢板的底层

[收稿日期] 2010-09-08; **[修回日期]** 2010-09-27

[基金项目] 江苏省自然科学基金(BK2008509)

[作者简介] 史强(1985—), 男, 江苏人, 硕士生, 主攻锌涂料配方及性能研究、金属基表面涂覆技术。

处理,并逐渐扩大到航空航天、石油化工、农业机械、建筑等领域^[3]。我国于 1993 年开始引进锌铝铬膜技术,目前在上海、南京、无锡等地已建有多条生产线。韩树民^[4-5]、李宁^[6]等对锌铝铬膜的研究表明,国产锌铝铬膜具有较好的防腐效果,其抗蚀性主要是由于屏蔽作用、钝化作用和电化学保护协同作用,但未提出哪种防护作用是锌铝铬膜的主导抗蚀作用。文中对聚乙二醇分散的锌铝铬涂层在 3.5% NaCl 溶液(文中的 3.5% 均为质量分数)中的腐蚀行为进行了研究,旨在探索锌铝铬膜保护钢基体的主要防护作用及防护机理,为研究具有更好耐蚀性的锌铝铬膜技术提供理论基础。

1 试验

所用锌铝铬涂液配方为:锌粉 320 g/L,铝粉 40 g/L,铬酸 50 g/L,乙二醇 300 mL/L,表面活性剂聚乙二醇等适量,余量为去离子水。基材选用 Q235 钢,涂覆流程如下:基材除油→除锈→浸锌铝铬处理液→烘干(80 °C,10 min)→烧结(270~300 °C,30 min)。制备涂层试样时采用两涂两烘。

采用 IM6eX 电化学工作站对所得锌铝铬涂层试样进行极化曲线和电化学阻抗谱测试,腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液。测试体系为三电极体系:试样为工作电极,裸露面积 1 cm²;对电极为 1 cm² 的铂片;Ag/AgCl 作为参比电极。极化测量包括 2 种方式:1)电位扫描范围在涂层开路电位附近±500 mV,扫描速度为 5 mV/s 的强极化;2)电位扫描范围在涂层开路电位附近±20 mV,扫描速度为 0.33 mV/s 的弱极化。交流阻抗测量在开路电位下进行,施加幅值为 5 mV 的交流扰动信号,扫描频率范围为 10 mHz~100 kHz。

利用日立公司的 S-3000N 型扫描电子显微镜观察试样腐蚀前后的表面形貌。XRD 衍射分析采用日本理学(Rigaku)公司的 D/MaX-3B 型 X 射线衍射仪,Cu 靶,K α 辐射,石墨弯晶单色器。X 射线管电压为 35 kV,管电流为 30 mA。连续扫描速度为 3 (°)/min,采样间隔为 0.02°。

2 结果与讨论

2.1 锌铝铬涂层试样的腐蚀电位分析

图 1 是锌铝铬涂层试样在 3.5% NaCl 溶液中的自腐蚀电位 E_{corr} 随浸泡时间的变化曲线。从图 1 可以看出,涂层自腐蚀电位 E_{corr} 在浸泡初期略微变负,之后随着浸泡时间的延长而逐渐增加,在 800 h 后稳定在约 -0.62 V。

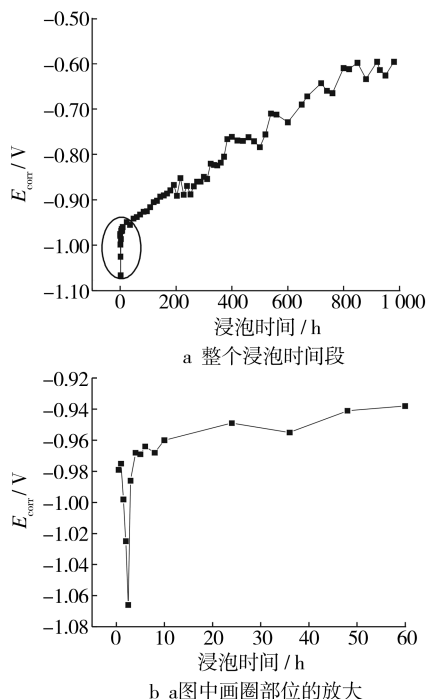


图 1 锌铝铬涂层的自腐蚀电位变化趋势
Fig. 1 E_{corr} curves of the Zn-Al-Cr coating immersion

腐蚀初期,试样的自腐蚀电位 E_{corr} 为 -0.970 V 左右,认为涂层内锌、铝粉处于活化状态,能够提供很好的电化学保护作用。初始电位较负,是所有富锌涂层的共同特征^[7]。随着浸泡时间的延长,试样的自腐蚀电位逐渐变正。锌涂层的电位主要取决于活化锌粉与润湿铁基体的面积比:锌粉的活化会导致面积比增加,使电位负向移动;铁基体润湿面积的增加会导致面积比减小,使电位正向移动^[8]。此外,锌、铝钝化膜的产生也使得电极电位向正方向移动。由于涂层中锌、铝粉不断的钝化反应,暴露的锌、铝粉逐渐减少,亦或锌、铝粉被大量腐蚀产物所紧密包裹,造成锌、铝粉的活性有所抑制,导致电位不断正移^[9];而且在成膜过程中,锌、铝粉与涂液中的铬酸发生化学反应而生成致密的钝化膜,也导致电极电位正向移动。分析认为,锌铝铬涂层对钢基体提供防腐蚀保护,主要来自于锌铝粉活性成分牺牲阳极保护和锌铝铬涂层屏蔽隔离的联合保护作用。

2.2 锌铝铬涂层试样的极化行为

锌铝铬涂层试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间后的强极化曲线见图 2。试样浸泡 1 h 和 24 h,极化曲线阳极区域 -0.9~-0.3 V 电位区间出现了明显的钝化平台,这主要是由于铬与锌、铝粉反应使其表面形成钝化膜,抑制了锌、铝粉的进一步活化,使得金属溶出反应受到阻碍。阳极区随着极化电位的增加,对应的电流密度迅速增大,表明涂层中更多的锌、铝粉开始活化或者钝化膜开始溶解。由于处于浸泡开始阶

段,涂层将基体和腐蚀溶液完全隔离,所以浸泡初期的强极化曲线反应的是涂层本身的性质。

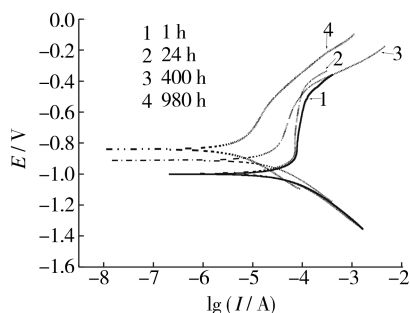


图2 锌铝铬涂层试样的强极化曲线

Fig. 2 Strong polarization curves of the Zn-Al-Cr coating

观察图2可知,在长时间的浸泡过程中,锌铝铬涂层仍具有一定的钝化效果,只是随着浸泡时间的延长,涂层表面的锌、铝粉不断消耗或被腐蚀产物紧密包裹,阳极区的钝化区域有所减小,且腐蚀电位整体有一个正移的过程,说明涂层在整个浸泡期间都有钝化膜及腐蚀产物的产生阻碍了基体金属的溶出反应。对比各条强极化曲线的阴极极化区域,从浸泡开始到结束,试样的腐蚀行为相近,无明显变化。对锌铝铬涂层试样及裸Q235钢试样进行弱极化测试,并利用IM6eX电化学工作站自带软件进行拟合分析,得出锌铝铬涂层试样与钢基体的腐蚀电流密度随浸泡时间的变化曲线,见图3。

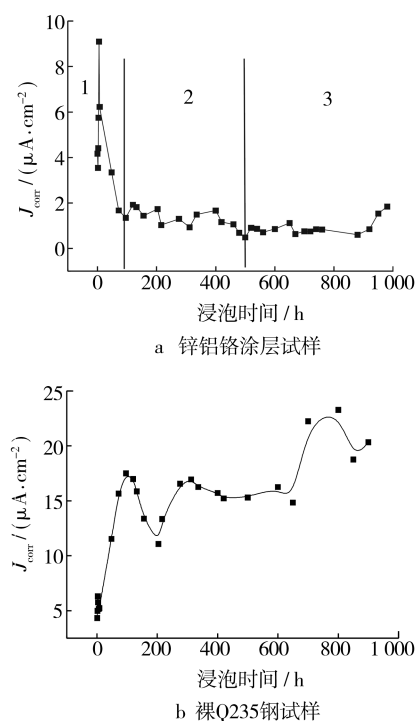


图3 锌铝铬涂层试样与钢基体的腐蚀电流密度

Fig. 3 J_{corr} curves of the Zn-Al-Cr coating and the bare steel

由图3可知:浸泡开始阶段,涂层试样的腐蚀电

流密度大幅增大,而后急剧减小。在图3a的1区间内,涂层中的金属锌、铝粉处于激励活化状态,腐蚀电流密度较大。随着活化的进行,腐蚀电流密度变化进入2区间,在此浸泡时间段内,锌铝铬涂层处于金属活化/钝化膜溶解的过程,表现为腐蚀电流密度处于增大、减小交替状态。腐蚀电流密度变化进入3区间后,钝化膜的产生及腐蚀产物的堆积,使得锌、铝粉的电化学反应受到抑制,涂层此时的阻隔作用占据主导作用,而后涂层长期处于屏蔽状态或钝化膜溶解过程。在浸泡腐蚀后期,腐蚀电流密度有增大的趋势,此时涂层表面已产生裂纹(从后文的图7中可见),钝化膜和涂层逐渐被消耗,基体与腐蚀介质的通道已经产生,导致腐蚀电流密度增大。图3b中,钢基体在整个浸泡期间内的腐蚀电流密度基本维持在 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 附近。可见,锌铝铬涂层明显减小了腐蚀电流密度,对钢基体的保护作用显著。

2.3 锌铝铬涂层试样的阻抗谱分析

利用电化学阻抗谱 Nyquist 图可以定性分析涂层腐蚀类型或者腐蚀过程。一般电化学阻抗谱中的高频区对应涂层本身的阻抗,低频区对应电化学反应的阻抗。在锌铝铬涂层中,涂层阻抗主要由金属粉与铬氧化物的接触阻抗提供^[10]。图4为锌铝铬涂层试样在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间的阻抗谱。高频区内随着浸泡时间的增加,容抗弧半径逐渐变大,低频区的容抗弧也具有不断扩大的规律。这是由于涂层中的锌、铝粉表面生成了大量无机盐类腐蚀产物及钝化膜,阻碍了金属粉之间的导通性,使得涂层阻抗增大;而锌、铝粉被腐蚀产物紧密包裹,金属粉溶出反应受到限制,导致电化学反应难度增加,表现为阻抗谱中低频部分容抗弧半径逐渐增大。

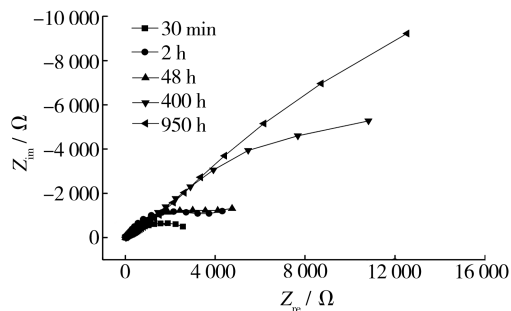


图4 锌铝铬涂层试样的电化学阻抗谱

Fig. 4 EIS of the Zn-Al-Cr coating

在腐蚀研究中,也可用交流阻抗测量中某一低频下测得的阻抗值来表征腐蚀速率^[11-12],这是一种极为快速而又准确的方法,频率越低,涂层反应的电荷/物质迁移阻抗的测量越准确。图5为锌铝铬涂层在10 mHz下,阻抗值随时间的变化曲线,可以看出其与图

3a 的腐蚀电流有着相应的变化趋势。阻抗值在初始阶段变化剧烈,而后随着浸泡时间的延长趋于稳定,且达到 10^4 量级,说明涂层后期内部发生电化学反应的难度较大,锌、铝粉的电化学保护作用受到抑制,涂层保护主要体现阻隔作用。阻抗值在试样浸泡后期有下降趋势,同样说明此时涂层的保护作用已开始减弱。

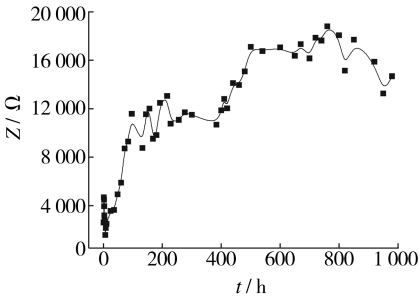


图 5 锌铝铬涂层的阻抗值随浸泡时间的变化
Fig. 5 The value of impedance of the Zn-Al-Cr coating at different immersion times

2.4 锌铝铬涂层的成分及表面形貌分析

锌铝铬涂层试样腐蚀前后的 X 射线衍射分析结果见图 6。如图 6a 所示,锌铝铬涂层主要成分为 Zn, Al, $6ZnO \cdot Al_2O_3$ 等,未检测到铬盐的峰,说明 CrO_3 , Cr_2O_3 及铬盐是以非晶态形式存在。分析图 6b, Zn 和 Al 峰明显减少,存在多种小峰,这是多种腐蚀产物的体现,主要有 $ZnCl_2$, Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, Na_2CrO_4 等, Fe 元素峰的出现说明此时钢基体已开始腐蚀,大量 Fe^{2+}/Fe^{3+} 渗出,涂层失效。

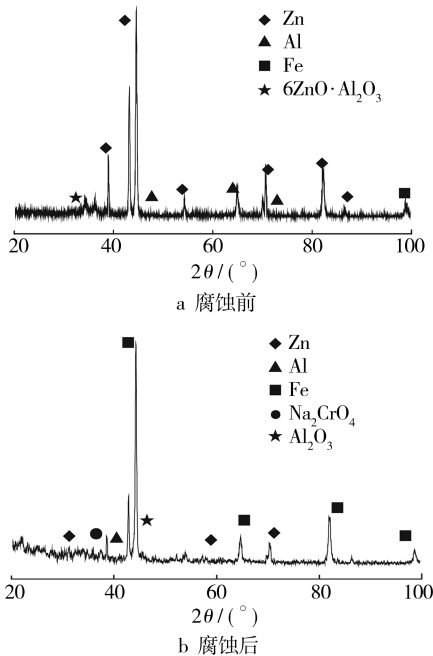


图 6 锌铝铬涂层的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD pattern of the Zn-Al-Cr coating

锌铝铬涂层的 SEM 照片见图 7。涂层在成膜时

比较疏松,呈层片状结构,金属锌、铝粉以片状形式存在。腐蚀后的锌铝铬层,SEM 照片中已看不出单一锌、铝粉的存在,在裂纹附近还存在白锈。分析认为,由于腐蚀介质的渗入,锌、铝粉发生电化学反应生成腐蚀产物,填补了锌、铝粉之间的空隙,因而分辨不出单一的锌、铝粉。而由于后期锌、铝粉腐蚀产物和钝化膜的溶解超过了涂层的壁垒作用,打破了涂层内部的平衡状态,涂层发生点蚀或局部腐蚀,产生微裂纹,随后,腐蚀介质不断渗入,大量点蚀连成片,内应力的作用使得致密的涂层变得疏松而产生裂纹,严重时涂层表面会出现红锈,涂层失效。

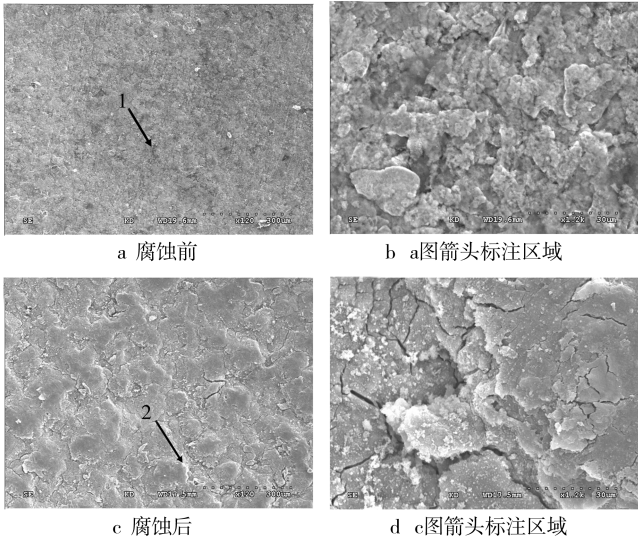


图 7 锌铝铬涂层试样腐蚀前后的表面形貌
Fig. 7 Surface morphology of the Zn-Al-Cr coating before and after corrosion by SEM

2.5 锌铝铬涂层试样腐蚀过程

根据以上实验结果分析可知:在浸泡腐蚀初期,腐蚀介质先与铬钝化膜进行去钝化作用,随后穿过钝化膜与孤立的片状锌、铝粉作用,使涂层中的锌、铝粉处于激烈活化状态,涂层中游离的 Cr^{6+} 又会对新暴露的锌粉起钝化作用,表现为涂层腐蚀电位与腐蚀电流密度的波动(见图 1 和图 3a)。随着涂层中的锌粉被 Cr^{6+} 钝化(见图 2),或与腐蚀介质发生反应生成腐蚀产物覆盖于锌铝粉表面,致使锌铝铬涂层试样的腐蚀电位不断正移(见图 1)。浸泡腐蚀时间延长,涂层中的 Zn^{2+} 不断增多,孔隙内的 pH 值不断增大,引发次生效应,生成难溶的腐蚀产物,使得表面绝缘层厚度增加和电化学反应难度加大。钝化膜及不断堆积的腐蚀产物填充了锌铝铬涂层中的部分孔隙,使锌金属溶出与电化学反应受到抑制,表现为交流阻抗谱中低频容抗弧半径增大(见图 4),这也体现了锌铝铬涂层对钢基体的屏蔽作用。在此期间,由于涂层内电化学反应及金属粉的活化受到抑制,涂层的腐蚀电流密度相对

稳定(见图 3a)。在浸泡腐蚀后期, Cr^{6+} 含量减少, 钝化膜厚度逐渐变薄, 金属粉溶出与腐蚀产物扩散作用超过了涂层的屏蔽作用, 涂层发生点蚀或局部腐蚀而产生微裂纹, 甚至发生阳极溶解反应。随后, 腐蚀介质不断渗入, 大量点蚀连成片, 在内应力的作用下, 致密的涂层产生裂纹, 最终会出现红锈。

3 结论

1) 聚乙二醇分散的锌铝铬涂层在腐蚀初始阶段存在强烈的阳极钝化现象, 在强极化曲线图上表现为阳极钝化平台, 并且随着腐蚀时间的延长, 阳极钝化逐渐减弱。涂层在 3.5%NaCl 介质中的稳定腐蚀电流密度为 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 左右, 远低于 Q235 钢的 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 对钢基体的保护效果明显。

2) 聚乙二醇分散的锌铝铬涂层在 3.5%NaCl 介质中的防腐蚀机理如下: 腐蚀前期为涂层中的锌、铝粉活性溶解产生钝化, 腐蚀中期为钝化膜溶解与 Cr^{6+} 的再钝化、锌铝粉提供电化学保护, 腐蚀后期主要是涂层的屏蔽作用。其中, 涂层腐蚀后期的持续时间较长, 说明封闭阻挡作用为涂层的主要保护作用。

[参 考 文 献]

- [1] 张俊敏, 李瑛培. 达克罗技术及发展前景[J]. 表面技术, 2000, 29(3): 20—22.
- [2] Fourez M, Gheno F, White P E. Application of Zinc-aluminum Flake Non-electrolytic Surface Coatings [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1993, 71(1): 21—25.
- [3] Lonca M. Dacrotizing——an Effecton Protecting Against Corrosion[J]. Finish, 1990, 14(9): 35—38.
- [4] 韩树民, 郑汤曾, 于升学, 等. 锌铝铬转化膜微观结构与成膜机理研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(5): 269—272.
- [5] 韩树民, 郑汤曾, 于升学, 等. 锌铝铬膜的防腐性能与机理[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 619—622.
- [6] 陈玲, 李宁, 周德瑞. 烧结式富锌涂层制备工艺[J]. 电镀与环保, 2000, 20(6): 18—21.
- [7] Marchebois H, Sacall C, Bernard J, et al. Electrochemical Behavior of Znic-rich Powder Coatings in Artificial Seawater [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 2945—2954.
- [8] 谢德明, 童少平, 冯海. 锌粒形态对富 Zn 涂层在 3.5%NaCl 溶液中电化学反应的影响[J]. 金属学报, 2005, 41(7): 769—774.
- [9] Ross T K, Wol Stenholme J. Anti-corrosion Properties of Zinc Dust Paints[J]. Corrosion Science, 1977, 17: 341—351.
- [10] Liu Jian-guo, Gong Gao-ping, Yan Chuan-wei. EIS Study of Corrosion Behaviour of Organic Coating/Dacromet Composite Systems [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(16/17): 3320—3332.
- [11] Denise S Azambuja, Emilse M A Martini, Iduvirges L Müller. Corrosion Behaviour of Iron and AISI 304 Stainless Steel in Tungstate Aqueous Solutions Containing Chloride[J]. Journal of Brazilian Chemical Society, 2003, 14(4): 570—576.
- [12] Magalhães A A O, Margarit I C P, Mattos O R. Electrochemical Characterization of Chromate Coatings on Galvanized Steel [J]. Electrochimica Acta, 1999, 44(24): 4281—4287.
- [8] Cammarota G P, Casagrande A, Sambogna G. Effect of Ni, Si and Cr in the Structural Formation of Diffusion Aluminide Coatings on Commercial-purity Titanium[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 230—242.
- [9] Shigeaki Kobayashi, Takao Yakou. Control of Intermetallic Compound Layers at Interface between Steel and Aluminum by Diffusion-treatment[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 338: 44—53.
- [10] Gul Hameed Awan, Faizul Hasan. The Morphology of Coating/Substrate Interface in Hot-dip-aluminized Steels [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 472: 157—165.
- [11] Frutos E, González-Carrasco J L, Capdevila C, et al. Development of Hard Intermetallic Coatings on Austenitic Stainless Steel by Hot Dipping in an Al-Si Alloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203: 2916—2920.
- [12] 赵霞, 党振乾, 程玲. 奥氏体不锈钢热浸镀铝层的抗氧化特性[J]. 表面技术, 2009, 38(2): 10—11.
- [13] 任正义, 李翀, 佟永祥, 等. 高温氧化腐蚀对热浸镀 Al-Si-RE 涂层表面形貌的影响[J]. 材料工程, 2006(增刊): 1—7. (余不详)

(上接第 7 页)