

Zn-Al-Sr-Cu 合金在 NaOH 溶液中的腐蚀行为

刘敬福^{1,2}, 陈鹏飞², 宋建²

(1. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 123000;

2. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870)

[摘要] 为研究合金元素 Sr 对 ZA35 合金耐腐蚀性能的影响,采用电化学工作站测试 ZA35 和 ZA35-0.15Sr 两种合金在 20, 40, 60 °C NaOH 溶液中的开路电位和极化曲线,结合合金组织和表面腐蚀形貌,探讨了 Sr 对 ZA35 合金电化学腐蚀性能的作用规律。结果表明:两种合金的开路电位均随 NaOH 溶液温度升高而降低,相同温度下,ZA35-0.15Sr 合金的开路电位较 ZA35 高;两种合金在弱极化时发生活化溶解,在强极化时发生钝化,相同温度下,ZA35-0.15Sr 合金的耐腐蚀性能较 ZA35 合金高;Sr 对 ZA35 合金晶粒及枝晶的细化效果明显,从而提高了合金在 NaOH 溶液中的耐腐蚀性能。

[关键词] ZA35-0.15Sr 合金;NaOH 溶液;温度;极化曲线

[中图分类号] TG172.5

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)03-0040-03

Corrosion Behavior of Zn-Al-Cu-Sr Alloy in NaOH Solution

LIU Jing-fu^{1,2}, CHEN Peng-fei², SONG Jian²

(1. College of Material Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

2. College of Material Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

[Abstract] The open-circuit potential and polarization curve of ZA35 and ZA35-0.15Sr alloys in NaOH aqueous solution at 20 °C, 40 °C and 60 °C were studied by means of electrochemical workstation for studying the effect of alloying element Sr on corrosion resistance of ZA35 alloy. The result shows that: when the temperature is elevated, the open-circuit potential of alloys are gradually shifted in the negative direction, the open-circuit potential of ZA35-0.15Sr alloy is higher than that of ZA35 alloy at the same temperature; Both of the alloys dissolve during weak polarization and passive during strong polarization, the corrosion resistance of ZA35-0.15Sr alloy is higher than that of ZA35 alloy at the same temperature; Compared to ZA35 alloy, ZA35-0.15Sr alloy with refined grain and dendrite improve the corrosion resistance in NaOH solution.

[Key words] ZA35-0.15Sr alloy; NaOH solution; temperature; polarization curve

ZA 系锌合金(Zn-Al-Cu)具有优良的综合力学性能,在电子通讯产业和 IT 等领域中有着广阔的应用前景,但因腐蚀导致的老化失效会限制其应用范围^[1-2]。改善 ZA 系锌合金的耐蚀性能,可通过添加合金元素及控制锌铝合金组织等途径来实现。在合金化元素中,Sr 的加入可促进 ZA 合金形成细枝晶结构,进而提高其力学性能^[3],但是 Sr 对 ZA 合金在碱液中电化学腐蚀行为的影响尚未见报道。为进一步获得合金元素 Sr 对 ZA 系锌合金在碱液中耐腐蚀性的影响规律,拓宽 ZA 系锌合金的应用范围,笔者通过电化学工作站

测定 ZA35 和 ZA35-0.15Sr 合金的开路电位和极化曲线,探讨 Sr 对 ZA35 合金在不同温度 NaOH 溶液中电化学腐蚀行为的影响规律。

1 试验

选择 ZA 系锌合金中的 ZA35 为研究合金,主要原材料分别为纯锌和纯铝,合金元素 Cu 和 Sr 分别以 Al-50%Cu 和 Al-10%Sr(百分数均为质量分数,后同)中间合金加入,合金熔炼在井式电阻炉中进行。经

[收稿日期] 2012-01-13; **[修回日期]** 2012-02-17

[基金项目] 辽宁省创新团队项目(2008T137);沈阳市科研项目(F10-205-1-49)

[作者简介] 刘敬福(1973—),男,辽宁沈阳人,博士,副教授,主要研究方向为材料加工工程及表面改性技术。

化学成分分析,所得合金为 Zn-34.55Al-2.25Cu(记为 1[#] 试样)和 Zn-34.55Al-0.15Sr-2.25Cu(记为 2[#] 试样)。

在 CS310 型电化学工作站上测定两种合金的开路电位和动电位极化曲线。采用常规的三电极体系,待测合金为工作电极,Pt 电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,试验的电位值均是相对于饱和甘汞电极测得的。自腐蚀电位测量时间为 20~30 min,扫描速率为 2 mV/s。电化学试验介质为 20, 40, 60 ℃ 的 5%NaOH 溶液,用 DK-98-I 电子恒温水浴箱控制试验温度,可以将温度控制在给定温度±1 ℃ 的范围内。用 Corrtest 软件对合金弱极化时的极化曲线进行分析,得到腐蚀的相关参数。采用增重法测定合金在 20 ℃ 的 5%NaOH 溶液中的腐蚀速率,在日立 S-3400N 型扫描电镜上观察合金表面的腐蚀形貌,在 ISA-4 图像分析仪上观察合金的金相组织。

2 试验结果与分析

2.1 合金的开路电位

1[#] 和 2[#] 合金在不同温度的 NaOH 溶液中的开路电位如图 1 所示。试验过程中发现,两种合金的开路电位均随时间延长而略向正方向移动,30~40 min 后,电位值趋于稳定。图 1 中得到的开路电位值是合金浸泡 50 min 后稳定的数值。由图 1 可见,随着 NaOH 溶液的温度升高,合金的开路电位负移,温度相同时,含 0.15%Sr 的 2[#] 合金较不含 Sr 的 1[#] 合金开路电位高。

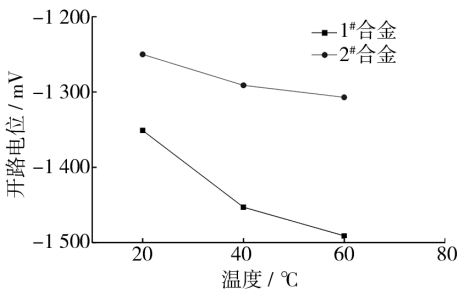


图 1 合金在 NaOH 溶液中的开路电位

Fig. 1 Open-circuit potential of alloy in NaOH solution

开路电位可以反映合金在溶液中的溶解倾向。在腐蚀条件相同时,合金电极开路电位值低,表明其还原能力强,易于氧化溶解,如图 1[#] 合金;而合金电极开路电位值高,表明其还原能力弱,对应离子氧化能力较强,不易被腐蚀,如图 2[#] 合金。随着 NaOH 溶液温度升高,1[#] 合金和 2[#] 合金的开路电位数值都不同程度下降。原因在于:温度升高,OH⁻ 活性相应提高,与基体的反应加剧,导致氧化膜迅速溶解腐蚀,促使电极反

应加快,腐蚀速度增加;此外,温度升高,溶液之间的对流和扩散增强,电解液电阻降低,从而减弱了合金的钝化行为,导致开路电位变得更负^[4]。通过图 1 还可以看出,随着溶液温度升高,2[#] 合金开路电位向负方向移动的程度较 1[#] 合金小,也可以定性认为其耐腐蚀稳定性更好。

2.2 合金的动电位极化特性

图 2 为 1[#] 和 2[#] 合金在不同温度 NaOH 溶液中的动电位极化曲线。当电位扫描区间在 -1.50~-1.20 V 范围内时,合金的阳极极化为活化极化,阳极的塔菲尔区存在明显的直线段;当电位扫描区间在 -1.20~-0.80 V 范围时,合金发生钝化。在钝化现象出现之前,阳极极化的控制性步骤是浓差极化,钝化时的控制性步骤是钝化膜的电阻^[5]。锌及锌合金在弱极化时的活化溶解和强极化时的钝化现象分别和文献[6],[7]的研究结果相一致。利用 Corrtest 软件,结合 ZA 合金的热物性参数计算其在弱极化时的腐蚀参数,结果见表 1 和表 2。通过表 1 和表 2 可知,两种合金在 NaOH 溶液中的自腐蚀电位随温度升高而降低,自腐蚀电流密度随着温度升高而增大;而在相同温度下,与 1[#] 合金相比,2[#] 合金的自腐蚀电位更正,自腐蚀电流密度更小,说明其耐腐蚀性能更好。

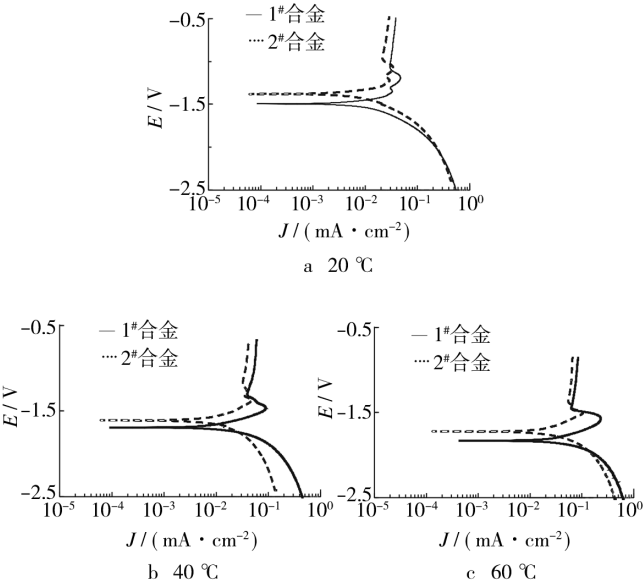


图 2 合金在 NaOH 溶液中的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of alloy in NaOH solution

表 1 1[#] 合金极化曲线的拟合结果

Tab. 1 Polarization curves fitting results of 1[#] alloys

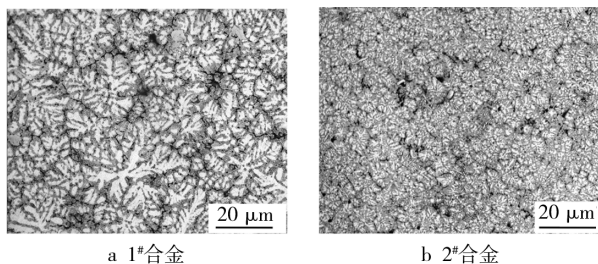
温度/℃	-β _c /mV	β _a /mV	E _{corr} /V	J _{corr} /(mA·cm ⁻²)
20	71.28	84.67	-1.510 6	0.032 6
40	76.72	89.30	-1.544 9	0.089 6
60	78.90	97.23	-1.594 7	0.239 5

表 2 2[#] 合金极化曲线的拟合结果Tab. 2 Polarization curves fitting results of 2[#] alloys

温度/℃	$-\beta_c/\text{mV}$	β_a/mV	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$
20	83.41	70.19	-1.422 1	0.012 3
40	77.95	85.39	-1.512 5	0.048 7
60	93.13	80.89	-1.547 6	0.153 7

合金在进行强极化时均进入钝化态。由图 2 可知,未添加 Sr 的 1[#] 合金在 20,40,60 ℃ 进入较稳定钝化态时的腐蚀电流密度依次为 0.06,0.08,0.09 mA/cm²,添加 Sr 的 2[#] 合金则依次为 0.04,0.07,0.08 mA/cm²。说明在实验温度下,添加 0.15% Sr 的 2[#] 合金在强极化时的耐蚀性能也较未添加 Sr 的 1[#] 合金高。

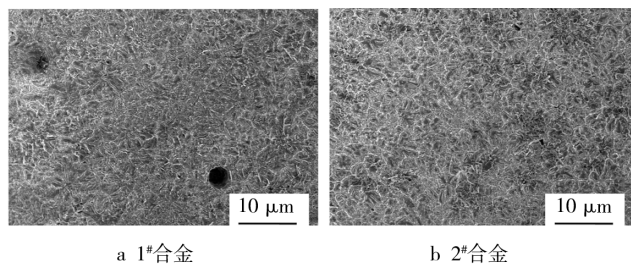
2[#] 合金的耐蚀性比 1[#] 合金高,这与其组织有密切关系。根据前期实验结果可知,铸态 ZA35 合金组织为较粗大的枝晶,主要组成相为 η 相、 α 相和 CuZn₃ 相^[8-9]。为更清晰比较二者的枝晶结构,图 3 给出 1[#] 和 2[#] 合金的金相组织。

图 3 1[#] 和 2[#] 合金的组织Fig. 3 Structure of 1[#] and 2[#] alloy

由图 3a 可见,ZA35 合金组织的树枝晶很发达,初生 α 相的组织特征明显,为方向性很强的花朵状。当添加 0.15% 的 Sr 时,合金中已经观察不到明显的枝晶方向性,晶粒变小,而且一次和二次枝晶尖端变得圆整,组织的形态分布变得均匀,初生相显得更细小分散,见图 3b。这是由于凝固时,Sr 以细小而均匀分布的 Al₄Sr 相成为 Al 的结晶核心^[10],从而使组织变得细小。在 NaOH 溶液中发生电化学腐蚀时,ZA35 合金中的 η 锌相和 α 铝相作为阳极而溶解,腐蚀产物 Zn(OH)₂ 不具有保护特性,而 Al(OH)₃ 脱水形成具有保护特性的腐蚀产物 Al₂O₃,对基体实现阻挡层保护。Al₂O₃ 对晶界起到阻塞作用,可以阻止碱液进一步渗入,晶粒越细小,这种阻塞作用越明显,因此 ZA35 合金中加入 0.15% 的 Sr 后,晶粒细化明显,耐电化学腐蚀性能提高。

1[#] 和 2[#] 合金经过电化学腐蚀后的表面形貌如图 4 所示。可以看出,1[#] 合金表面有因腐蚀产物脱落形成的蚀孔,2[#] 合金表面的腐蚀产物明显比 1[#] 合金分

布连续,基本没有脱落现象,表明其耐腐蚀能力强,这也和电化学极化实验得到的结果一致。

图 4 1[#] 和 2[#] 合金的腐蚀表面形貌Fig. 4 Morphology of corrosion surfaces of 1[#] and 2[#] alloy

1[#] 和 2[#] 合金浸泡于 20 ℃ 的 5% NaOH 溶液中,其腐蚀速率随时间变化的曲线见图 5。由图 5 可知,合金的腐蚀速率随着浸泡时间的延长先较明显下降,而后趋于一个较稳定的数值,添加 Sr 的 2[#] 合金在整个浸泡时间段内均较未添加 Sr 的 1[#] 合金腐蚀速率低,耐蚀性能好。该结果与前面的电化学实验结果一致,即在 ZA 合金中加入适量的 Sr 能使 ZA35 合金钝化,从而改善其在碱液中的耐蚀性。

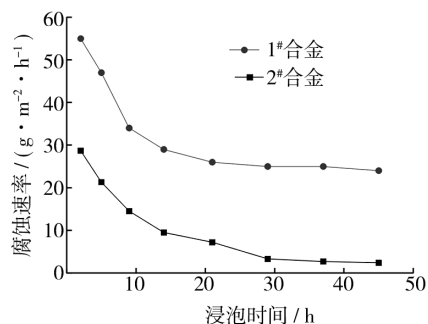


图 5 合金的腐蚀速率-时间曲线

Fig. 5 Corrosion rate-time curve of alloy

3 结论

1) NaOH 溶液温度升高,ZA35 合金和 ZA35-0.15Sr 合金的开路电位负移。向 ZA35 合金中添加 0.15% Sr 后,开路电位提高。

2) 在 NaOH 溶液中,ZA35 合金和 ZA35-0.15Sr 合金在弱极化时发生活化溶解,在强极化时发生钝化,相同温度下,ZA35-0.15Sr 合金的耐腐蚀性能比 ZA35 合金高。

3) 文中涉及的研究条件下,向 ZA35 合金中添加 0.15% 的 Sr 后,合金的晶粒及枝晶细化效果明显,组织形态分布均匀,在 NaOH 水溶液中的耐腐蚀性能得到了提高。

(下转第 66 页)

态水合氧化物是催化次亚磷酸根发生氧化的真正物种。交流伏安法以及 M^* 模型的引入,可以为以后研究次亚磷酸根的氧化机制及化学镀过程提供有力的支持。

[参 考 文 献]

- [1] JUSYS Z. The Catalytic Oxidation of Hypophosphite on Nickel Studied by Electrochemical Mass Spectrometry [J]. *J Electroanal Chem*, 1991, 307(1/2): 87—97.
- [2] MARSHALL J H. The Nickel Metal Catalyzed Decomposition of Aqueous Hypophosphite Solutions[J]. *J Electrochem Soc*, 1983, 130(2): 369—372.
- [3] 金莹. 金属催化化学沉积反应的电化学本质研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(8): 1365—1369.
- [4] ABRANTES L M. In Situ IR Study of the Electrooxidation of Hypophosphite on a Polycrystalline Nickel Electrode[J]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1997, 93(6): 1119—1125.
- [5] 蒋太祥. 酸性溶液中 NaH_2PO_2 在铂电极上氧化的原位红外光谱研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(8): 1464—1467.
- [6] BURKE L D. The Importance of Superficial (Adatom) Surface Oxidation in the Electrocatalytic Behaviour of Noble Metals in Aqueous Media[J]. *J Appl Electrochem*, 1989, 19(5): 758—767.
- [7] BURKE L D. Scope for New Applications for Gold Arising from the Electrocatalytic Behaviour of Its Metastable Surface States[J]. *Gold Bull*, 2004, 37(1/2): 125—135.
- [8] RODRIGUEZ-LOPEZ J. Interrogation of Surfaces for the

Quantification of Adsorbed Species on Electrodes: Oxygen on Gold and Platinum in Neutral Media[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(50): 16985—16995.

- [9] BURKE L D. High Energy States of Gold and Their Importance in Electrocatalytic Processes at Surfaces and Interfaces[J]. *Gold Bull*, 2002, 35(1): 3—10.
- [10] NAGLE L C. Anomalous Electrochemical Behaviour of Palladium in Base[J]. *J Solid State Electrochem*, 2010, 14(8): 1465—1479.
- [11] BOND A M. Changing the Look of Voltammetry[J]. *Anal Chem*, 2005, 77(9): 186A—195A.
- [12] LERTANANTAWONG B. Study of the Underlying Electrochemistry of Polycrystalline Gold Electrodes in Aqueous Solution and Electrocatalysis by Large Amplitude Fourier Transformed Alternating Current Voltammetry [J]. *Langmuir*, 2008, 24(6): 2856—2868.
- [13] SHIDDIKY M J A. Large Amplitude Fourier Transformed AC Voltammetric Investigation of the Active State Electrochemistry of a Copper/Aqueous Base Interface and Implications for Electrocatalysis[J]. *Langmuir*, 2011, 27(16): 10302—10311.
- [14] BURKE L D. A Study of the Electrocatalytic Behaviour of Gold in Acid Using AC Voltammetry [J]. *Electrochim Acta*, 1992, 37(11): 2087—2094.
- [15] BURKE L D. A Study of the Electrocatalytic Behaviour of Gold in Base Using AC Voltammetry [J]. *Electrochim. Acta*, 1992, 37(4): 585—594.
- [16] BURKE L D. An Investigation of Some Electrocatalytic Processes Occurring at Low Potentials at a Nickel Electrode in Base[J]. *J Electrochem Soc*, 1991, 138(9): 2496—2504.

(上接第 42 页)

[参 考 文 献]

- [1] 柯知勤, 吴浩杰, 宋振纶. pH 和柠檬酸钠含量对变形锌合金镀镍层质量的影响[J]. 表面技术, 2010, 39(4): 18—20.
- [2] 郝小军, 宋诗哲. 铝锌合金在 3% NaCl 溶液中的电化学行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(4): 213—217.
- [3] CHOUDHURY P, DAS S. Effect of Microstructure on the Corrosion Behavior of a Zinc-aluminum Alloy[J]. *J Mater Sci*, 2005, 40: 805—807.
- [4] 舒方霞, 王兆文, 高炳亮, 等. Al-In-Mg 系铝合金阳极在 NaOH 溶液中的电化学行为[J]. 轻合金加工技术, 2004, 32(10): 39—42.

- [5] 郭昊, 杜翠薇, 李晓刚, 等. X70 钢在碳酸氢钠溶液中的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2007(3): 40—44.
- [6] 王建明, 曹楚南, 林海潮. 锌在 KOH 溶液中的腐蚀电化学行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 16(4): 263—268.
- [7] 任鹏英, 何积铨. 锌合金阳极在不同 pH 值 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的电化学行为[J]. 电化学, 2007, 13(4): 398—402.
- [8] 刘敬福, 陈鹏飞, 李荣德. ZA35 合金在 NaCl 水溶液中的电化学行为[J]. 表面技术, 2009, 38(5): 3—5.
- [9] 陈鹏飞. 喷射成形高锰 ZA35 合金腐蚀动力学和腐蚀机理研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2010: 28, 38—39.
- [10] 周伟, 彭晓东, 杨艳. Sr 对 Mg-9Li-3Al 合金显微组织及高温力学性能的影响[J]. 铸造, 2011, 60(5): 489—492.