

# 桥梁缆索钢丝热浸镀 Zn-Al-Mg 镀层的 组织与耐蚀性能研究

胡璠<sup>1</sup>, 徐巍<sup>1</sup>, 王林烽<sup>2</sup>, 罗国强<sup>3</sup>, 方峰<sup>1</sup>, 蒋建清<sup>1,4</sup>

(1.东南大学 材料科学与工程学院, 南京 211189; 2.宝钢金属有限公司技术中心, 上海 200941;  
3.上海浦江缆索股份有限公司, 上海 201314; 4.南京林业大学 机械电子工程学院, 南京 210037)

**摘要:** 目的 研究 Mg 元素含量对桥梁缆索钢丝微观组织及耐蚀性能的影响, 在保证桥梁缆索强度要求的同时, 进一步增强其耐蚀性能。方法 在 450 °C 左右, 在桥梁缆索钢丝表面热镀 Zn-Al-xMg ( $x=0.5, 1.0, 1.5$ ) 镀层。使用扫描电子显微镜 (SEM) 以及能谱仪 (EDS) 研究镀层的组织结构特征。通过中性盐雾试验, 表征钢丝 Zn-5Al-xMg ( $x=0.5, 1.0, 1.5$ ) 镀层的腐蚀速率。用 X 射线衍射仪 (XRD) 探究镀层与腐蚀产物的具体成分。利用电化学工作站测试 Mg 元素含量变化时 Zn-Al-Mg 镀层的腐蚀行为变化规律。结果 Zn-5Al-xMg 镀层组织主要由 Zn-Al-MgZn<sub>2</sub> 三元共晶相、富 Zn 相与少量富 Al 相组成。Mg 元素的加入使得镀层的自腐蚀电流密度降低, 促进了覆盖性优异且难溶的 Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 的生成, 阻止了镀层表面腐蚀后产生无保护性的 ZnO, 防止基体发生腐蚀。分析阻抗与中性盐雾试验结果可以发现, 随着 Mg 元素含量的增加, Zn-5Al-Mg 镀层的电化学交流阻抗值不断增大, 腐蚀速率不断降低。结论 当 Mg 元素含量为 1.5% (质量分数) 时, Zn-5Al-xMg 镀层的耐蚀性能最佳, Zn-5Al-1.5Mg 镀层的耐蚀性能约为 Zn-5Al 镀层的 2.4 倍。

**关键词:** 桥梁缆索; 钢丝; Zn-Al-Mg 镀层; Mg 含量; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2021)11-0279-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.11.029

## Microstructure and Corrosion Resistance of Hot Dip Zn-Al-Mg Coating for Bridge Cable Wire

HU Fan<sup>1</sup>, XU Wei<sup>1</sup>, WANG Lin-feng<sup>2</sup>, LUO Guo-qiang<sup>3</sup>, FANG Feng<sup>1</sup>, JIANG Jian-qing<sup>1,4</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China; 2.Technology Center of Baosteel Metal Co., Ltd., Shanghai 200941, China; 3.Shanghai Pujiang Cable Co., Ltd., Shanghai 201314, China;  
4.College of Mechanical and Electronic Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

收稿日期: 2020-11-16; 修订日期: 2021-07-01

Received: 2020-11-16; Revised: 2021-07-01

基金项目: 国家自然科学基金 (51371050); 江苏省科技进步计划 (BA2017112); 东南大学江苏省先进金属材料重点实验室开放研究基金 (AMM2020A02)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51371050), the Science and Technology Advancement Program of Jiangsu Province (BA2017112) and the Open Research Fund of Jiangsu Key Laboratory of Advanced Metallic Materials, Southeast University (AMM2020A02)

作者简介: 胡璠 (1998—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为高强度钢丝及其耐腐蚀性能。

Biography: HU Fan (1998—), Female, Master student, Research focus: high-strength steel wire and its corrosion resistance.

通讯作者: 方峰 (1976—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为高性能金属材料、功能薄膜与涂层材料、净水材料的制备与应用。

Corresponding author: FANG Feng (1976—), Male, Doctor, Professor, Research focus: high-performance metal materials, functional films and coating materials, preparation and application of water purification materials.

引文格式: 胡璠, 徐巍, 王林烽, 等. 桥梁缆索钢丝热浸镀 Zn-Al-Mg 镀层的组织与耐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(11): 279-286.

HU Fan, XU Wei, WANG Lin-feng, et al. Microstructure and corrosion resistance of hot dip Zn-Al-Mg coating for bridge cable wire[J]. Surface technology, 2021, 50(11): 279-286.

**ABSTRACT:** This work aims to study the influence of Mg element content on the structure and corrosion resistance of bridge cable wire, and to further improve the corrosion resistance of bridge cable wire on the basis of ensuring the mechanical properties of bridge cable wire. At about 450 °C, hot dip plating method was used in steel wire surface and the Zn-Al-Mg coating was prepared. Electronic universal testing machine and torsion testing machine were used to investigate the strength and torsion performance of steel wire respectively. The microstructure of Zn-Al-Mg coating was addressed by scanning electron microscope (SEM) and energy spectrum (EDS). The phase composition of coating and corrosion products were analyzed by X-ray diffractometer (XRD). The coating corrosion resistance was represented by the neutral salt spray test. The corrosion behavior of Zn-Al-Mg coatings with different Mg content was studied by potentiometric polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy. The results shows that the Zn-5Al-xMg ( $x=0.5, 1.0, 1.5$ ) coating structure is mainly composed of ternary eutectic phase of Zn-Al-MgZn<sub>2</sub>, Zn-rich phase and a small amount of Al-rich phase. The addition of Mg element reduces the self-corrosion current density of the coating, promotes the generation of the protective corrosion product Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, prevents the formation of the non-protective corrosion product ZnO, and effectively prevents the corrosion reaction from going into the alloy. Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O is a kind of dense and insoluble gel with good adhesion and low conductivity. When corrosion occurs, the coating will form a dense protective film on the surface of zinc alloy. Impedance and neutral salt spray test results also show that with the increase of Mg element content, the electrochemical ac impedance of Zn-5Al-Mg coating increases continuously, and the corrosion rate of neutral salt spray decreases continuously. The corrosion resistance of Zn-5Al-xMg coating achieved the best when Mg element content was 1.5wt%. And the corrosion resistance of Zn-5Al-1.5Mg coating was 2.4 times that of Zn-5Al coating.

**KEY WORDS:** bridge cable; steel wires; Zn-Al-Mg coating; Mg content; corrosion resistance

桥梁缆索由高碳钢盘条经连续冷拉拔形变制成<sup>[1]</sup>, 长期受到大气污染、风振、雨水等外部环境的影响, 容易发生腐蚀, 甚至完全失效<sup>[2-4]</sup>。随着桥梁设计标准的不断提高和桥梁建设规模的不断扩大, 研发强度更高以及耐蚀性能更好的桥梁缆索钢丝已经成为了行业内亟待解决的难题。

目前, 桥梁缆索钢丝的耐蚀镀层主要为热浸镀纯锌镀层<sup>[5-6]</sup>, 但纯锌镀层有强度低、易擦伤损坏、腐蚀产物疏松易剥落等缺点<sup>[7-8]</sup>。由于桥梁缆索耐蚀性标准的不断提升, 近年来越来越多的大桥采用 Zn-Al 系镀层, 如世界上首座主跨为千米级的杨泗港大桥、沪苏通长江大桥都是采用热浸镀锌铝钢丝<sup>[9-11]</sup>。

有学者发现, 添加 Mg 对于 Zn-Al 镀层的晶间腐蚀可以起到良好的抑制作用<sup>[12-15]</sup>, Zn-Al-Mg 镀层还具有一定的自愈性和抗刮伤性, 已经被广泛应用于汽车工业、电子电气以及其他领域<sup>[16-17]</sup>。然而, 传统的热浸镀 Zn-Al-Mg 镀层制备方法 (如保护气体还原法) 的处理温度在 500 °C 左右, 应用于桥梁缆索钢丝时, 会导致钢丝的强度与扭转性能大幅下降, 无法保证目前的性能要求<sup>[18-20]</sup>。课题组前期研究出在 450 °C 左右

热镀 Zn-Al-Mg 镀层的工艺, 基本与热浸镀锌生产要求相同, 可满足工业生产的条件<sup>[21]</sup>。

本文在 Zn-Al-Mg 镀层前期研究工作基础上, 进一步研究 Mg 含量变化时, 桥梁缆索钢丝 Zn-Al-Mg 镀层微观组织及耐蚀性的变化规律, 探讨了 Zn-Al-Mg 镀层耐腐蚀作用机理, 以期为进一步提高桥梁缆索钢丝的耐腐蚀性与使用寿命打下良好的基础。

## 1 试验

### 1.1 表面预处理

以 2000 MPa 级高碳钢丝为研究对象, 其直径为  $\phi 5.2$  mm, 化学成分见表 1。钢丝热浸镀预处理流程如图 1 所示。

表 1 试验用高碳钢丝化学成分

Tab.1 Chemical composition list of high carbon steel wire wt. %

C	Mn	Cr	Si	Fe
0.82	0.24	0.19	0.22	Bal.

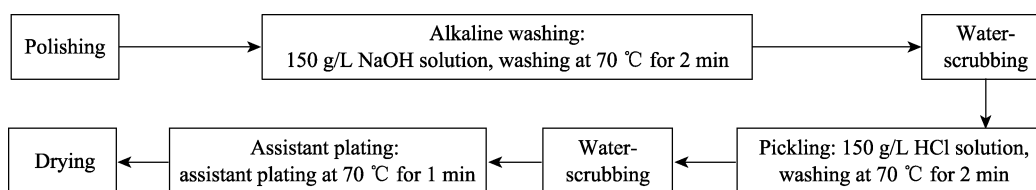


图 1 钢丝预处理流程  
Fig.1 Flow chart of wire pretreatment

1.2 热浸镀 Zn-Al-Mg 合金镀层

采用纯度为 99.99% 的锌锭、铝锭和镁锭配制 Mg 质量分数分别为 0.5%、1.0%、1.5%，Al 质量分数为 5%，余量为 Zn 的熔池合金。实验室内配制 Zn-5Al-xMg ( $x=0.5, 1.0, 1.5$ ) 合金，合金熔池温度控制在 $(500\pm 5)$  °C，使合金完全熔化后，再将温度降至 $(450\pm 5)$  °C，保温 30 min。将经过预处理的钢丝置于 Zn-5Al-xMg 合金熔池中热浸镀 150~180 s，热浸镀温度为 $(450\pm 5)$  °C。

1.3 性能测试方法

拉伸测试采用电子万能试验机 (CMT5105, 新三思上海企业发展有限公司)，拉伸速率为 2 mm/min。扭转测试采用扭转试验机 (CTT500, 深圳太阳科技股份有限公司)，扭转转速为 6 (°)/s。

中性盐雾试验采用 YWX/Q-016 盐雾腐蚀试验箱，腐蚀溶液为 5% NaCl 溶液，试验箱温度控制在 35 °C 左右，喷雾量为 1~2 mL/h，采用减重法计算腐蚀速率。电化学性能采用辰华 760D 型电化学工作站进行测试，工作电极为试样，参比电极与辅助电极分别选用饱和甘汞电极与铂电极，电解液使用 3.5% NaCl 溶液。利用 Sirion-400 场发射扫描电镜观察分析合金镀层与盐雾腐蚀产物，通过 D/max-2500PC X 射线衍射仪研究镀层与盐雾腐蚀产物的成分。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

对热浸镀 Zn-5Al-xMg 镀层前后的钢丝进行拉伸

和扭转性能测试的结果见表 2。热浸镀前，钢丝的强度约为 2072 MPa，扭转圈数约为 27 圈。热浸镀 Zn-5Al-xMg ( $x=1.5$ ) 镀层导致高碳钢丝的抗拉强度损失约 50 MPa，扭转圈数减少约 5 圈。可以看出，溶剂法热镀 Zn-Al-Mg 镀层不会造成高碳钢丝强度和扭转圈数的较大损失。

表 2 Zn-5Al-xMg ( $x=1.5$ ) 镀层前后钢丝的拉伸、扭转性能对比  
Tab.2 Tensile and torsional properties of wire before and after hot dipping Zn-5Al-1.5Mg coating

Processing method	Tensile strength/MPa	Torsionlaps (circle)
Drawing	2072±10	27±2
Hot dipping	2023±10	22±3

2.2 组织结构

2.2.1 Zn-Al-Mg 镀层的组织

图 2 为 Zn-5Al 与 Zn-5Al-xMg 镀层的微观组织。镀层不同相的 EDS 测试结果汇总见表 3。可以看到，Zn-Al-Mg 镀层由富 Zn 相、富 Al 相和 MgZn<sub>2</sub> 相组成。镀层组织在加入 Mg 元素后，产生了较大变化。Zn-5Al-0.5Mg 镀层的组织出现了三种不同形貌：浅灰色的富 Zn 相，深灰色的富 Al 相以及条纹状的 Zn-Al-MgZn<sub>2</sub> 三元共晶组织。当 Mg 元素质量分数从 0.5% 增至 1.5% 时，富 Zn 相与富 Al 相不断减少，三元共晶组织 Zn-Al-MgZn<sub>2</sub> 不断增多，富 Zn 相得到细化。

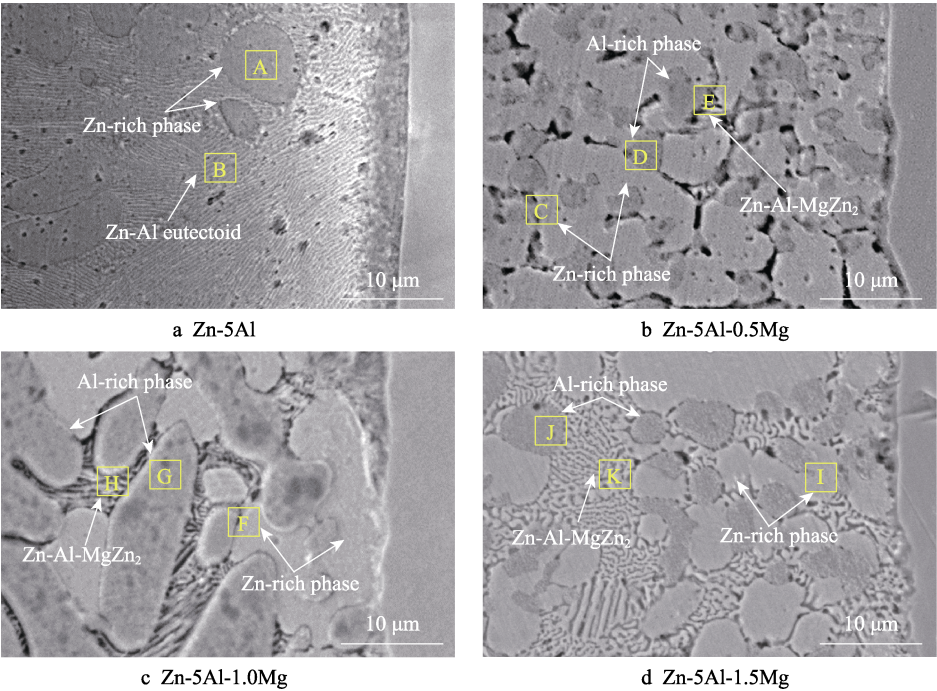


图 2 Zn-5Al 与 Zn-5Al-xMg 镀层组织的 SEM 图像  
Fig.2 SEM images of different coating microstructures

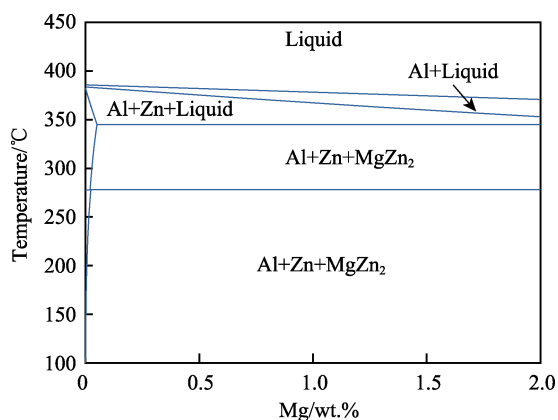
表 3 Zn-5Al 与 Zn-5Al-xMg 镀层中各相化学成分的 EDS 结果

Tab.3 Chemical compositions of each phase in different coatings by EDS

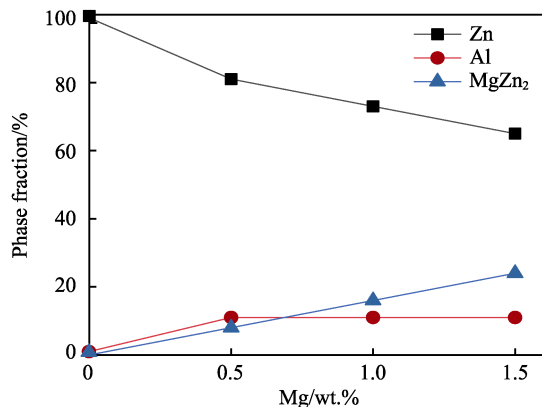
Coating	Area	Phase	Atomic fraction/at. %		
			Zn	Al	Mg
Zn-5Al	A	Zn-rich phase	95.31	4.69	—
	B	Zn-Al eutectoid	71.94	28.06	—
Zn-5Al-0.5Mg	C	Zn-rich phase	88.59	10.59	0.82
	D	Al-rich phase	24.21	75.28	0.51
	E	Zn-Al-MgZn <sub>2</sub> eutectic	62.34	34.54	3.12
Zn-5Al-1.0Mg	F	Zn-rich phase	89.72	9.73	0.55
	G	Al-rich phase	27.31	72.12	0.56
	H	Zn-Al-MgZn <sub>2</sub> eutectic	50.45	47.22	2.33
Zn-5Al-1.5Mg	I	Zn-rich phase	90.67	7.38	1.95
	J	Al-rich phase	32.23	67.09	0.67
	K	Zn-Al-MgZn <sub>2</sub> eutectic	64.97	32.91	2.12

### 2.2.2 Zn-Al-Mg 镀层的物相分析

结合热力学相图分析 Zn-Al-Mg 镀层中的物相, 图 3a 显示了不同 Mg 含量的 95Zn-5Al 等成分面。当 Mg 质量分数为 0%~2% 时, 初生相都为  $\eta$ -Zn 相, 合金凝固后的相都为富 Al 相、富 Zn 相和 MgZn<sub>2</sub> 相。



a 95Zn-5Al等成分面



b 凝固后的相分数

图 3 不同 Mg 含量 95Zn-5Al 等成分面和凝固后的相分数 Fig.3 (a) Isotherm of 95Zn-5Al and (b) calculated phase fractions after solidification at different Mg contents

合金镀液的冷却是非平衡凝固过程, 图 3b 展示的是利用 Scheil 模型计算得到的不同 Mg 含量的镀液在凝固后, Zn、Al 和 MgZn<sub>2</sub> 在镀层中的相分数。Mg 的加入使得 MgZn<sub>2</sub> 相形成, 当 Mg 含量增多时, MgZn<sub>2</sub> 相也不断增多。

不同 Mg 含量的 Zn-Al-Mg 镀层的 XRD 图谱如图 4 所示。在不同 Mg 含量的 Zn-Al-xMg 镀层中, Zn 和 Al 都是镀层的主相。当 Mg 含量上升时, MgZn<sub>2</sub> 相衍射峰的数量随之增加, 其衍射峰强度也随之增强。当 Mg 质量分数升高至 1.5% 时, MgZn<sub>2</sub> 相的衍射峰数量和强度达到最大值, 这与图 3b 的理论计算结果吻合。

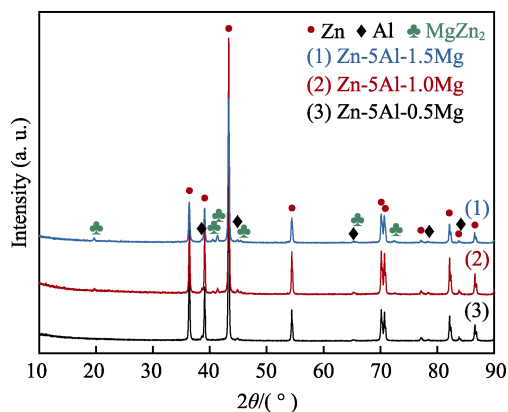


图 4 不同镀层的 XRD 衍射图 Fig.4 XRD patterns of various coating

## 2.3 耐蚀性能分析

### 2.3.1 电化学性能分析

为了将 Zn-5Al-xMg 镀层与传统的桥梁缆索钢丝镀层进行对比分析, 同时检测了 Zn-5Al 镀层的电化学性能, Zn-5Al 镀层的制备方法以及性能测试方法都与前述 Zn-5Al-xMg 镀层相同。Zn-5Al 镀层与 Zn-5Al-xMg 镀层的动电位极化曲线如图 5 所示。Zn-5Al 镀层与 Zn-5Al-xMg 镀层的阳极极化曲线均存

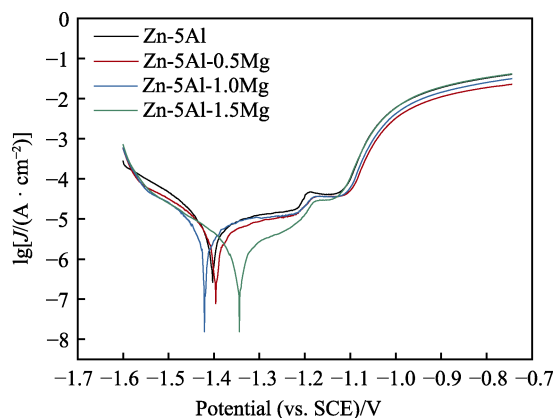


图 5 Zn-5Al 镀层与 Zn-5Al-xMg 镀层的动电位极化曲线 Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of Zn-5Al coating and Zn-5Al-xMg coating

在显著的钝化平台，是因为随着 Al 元素的加入，生成了致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  钝化膜。当 Mg 元素加入量达到 1.5% 时，钝化程度稍有减小。这是由于 Zn-Al-Mg $\text{Zn}_2$  在镀层中大量出现，同时富 Al 相减少，因此减轻了合金的钝化趋势。

使用 CHI660E 软件对极化曲线进行拟合，由于钝化区距离强极化区较远，因此直接在强极化区做切线，切线交汇点的坐标即为自腐蚀电位和自腐蚀电流密度。各镀层的腐蚀电位与腐蚀电流密度见表 4。Zn-5Al 与 Zn-Al-Mg 镀层的腐蚀电位均比较负，在电化学腐蚀过程中作为阳极被氧化，从而避免钢丝基体被腐蚀。镀层的腐蚀电流密度在 Mg 元素加入后降低。当 Mg 含量增加时，腐蚀电流密度随之下降，合金镀层的耐腐蚀能力提高。Zn-5Al-1.5Mg 镀层的腐蚀电流密度只有 Zn-5Al 镀层的 1/6，耐蚀性能得到显著提升。

表 4 Zn-5Al 镀层与 Zn-5Al-xMg (x=0.5, 1.0, 1.5) 镀层动电位极化曲线的拟合结果

Tab.4 The fitting result of potentiometric polarization curve of Zn-5Al coating and Zn-5Al-xMg (x=0.5, 1.0, 1.5) coating

Coating	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Zn-5Al	-1.404	11.02
Zn-5Al-0.5Mg	-1.397	8.058
Zn-5Al-1.0Mg	-1.421	4.688
Zn-5Al-1.5Mg	-1.341	1.899

图 6 为 Zn-5Al 镀层与 Zn-5Al-xMg 镀层的交流阻抗图谱。可以看到，Zn-5Al-xMg 镀层的阻抗图谱由两个容抗弧组成。低频部分对应镀层表面电荷传递的过程，高频部分对应镀层表面氧化膜的膜层电阻和电容。随着 Mg 元素含量的增大，Zn-5Al-xMg 镀层的低频容抗弧和高频容抗弧的半径都逐渐增大，这表明镀层表面的电荷转移阻力越来越大，合金镀层的耐蚀性能越来越好。

使用 ZSimpWin 软件对交流阻抗图谱拟合，选用

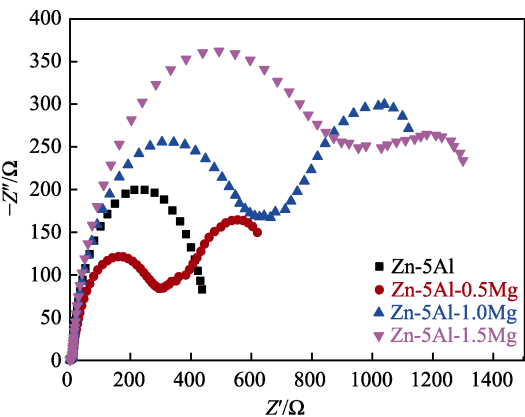


图 6 不同镀层的交流阻抗图谱

Fig.6 AC impedance spectra of different coatings

的等效电路如图 7 所示。其中，溶液电阻用  $R_s$  表示，表面腐蚀产物层的电阻和电容分别用  $R_1$  与  $C_1$  表示，镀层表面电荷转移电阻和界面电容分别用  $R_{ct}$  和  $C_{dl}$  表示。镀层的交流阻抗图谱的拟合结果如图 8 所示。可以看出，Zn-5Al 镀层的阻抗值最低，说明 Zn-5Al-xMg 镀层的耐蚀性能均优于 Zn-5Al 镀层，并且 Zn-5Al-xMg 镀层的耐蚀性能随着 Mg 元素含量的增加而提升，这与电化学性能的测试结果一致。

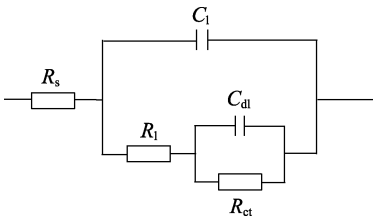


图 7 Zn-5Al 镀层与 Zn-5Al-xMg 镀层的电化学阻抗谱的等效电路

Fig.7 Equivalent circuit of electrochemical impedance spectrum of Zn-5Al coating and Zn-5Al-xMg coating

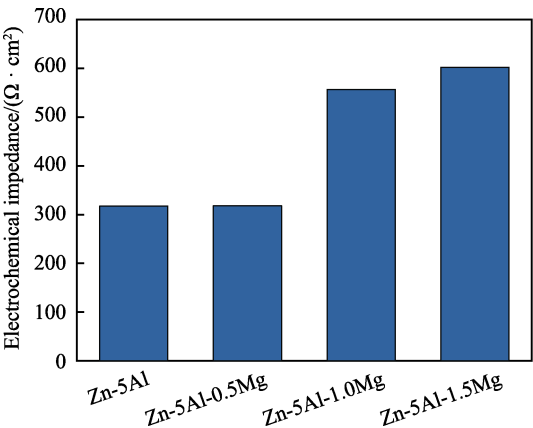


图 8 交流阻抗图谱拟合结果

Fig.8 Results of AC impedance map fitting

2.3.2 中性盐雾试验

Zn-5Al-xMg 镀层的中性盐雾试验结果见表 5。Zn-5Al 合金镀层的腐蚀速率为  $0.2671 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。当 Mg 元素含量增多时，Zn-5Al-xMg 镀层的腐蚀速率降低，耐蚀性能提高。当 Mg 元素质量分数为 1.5% 时，Zn-5Al-xMg 镀层具有最佳的耐蚀性能，其耐蚀性能约为 Zn-5Al 镀层的 2.4 倍。

表 5 不同 Mg 元素含量的镀层的中性盐雾试验结果

Tab.5 Results of neutral salt spray test for different coatings  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

Zn-5Al	Zn-5Al-0.5Mg	Zn-5Al-1.0Mg	Zn-5Al-1.5Mg
0.2671	0.2316	0.1649	0.1108

镀层盐雾腐蚀试验后腐蚀产物的微观形貌如图 9 所示。Zn-5Al 镀层的腐蚀产物为颗粒状，对腐蚀介质具有一定的阻挡作用。Zn-5Al-xMg 镀层的腐蚀产

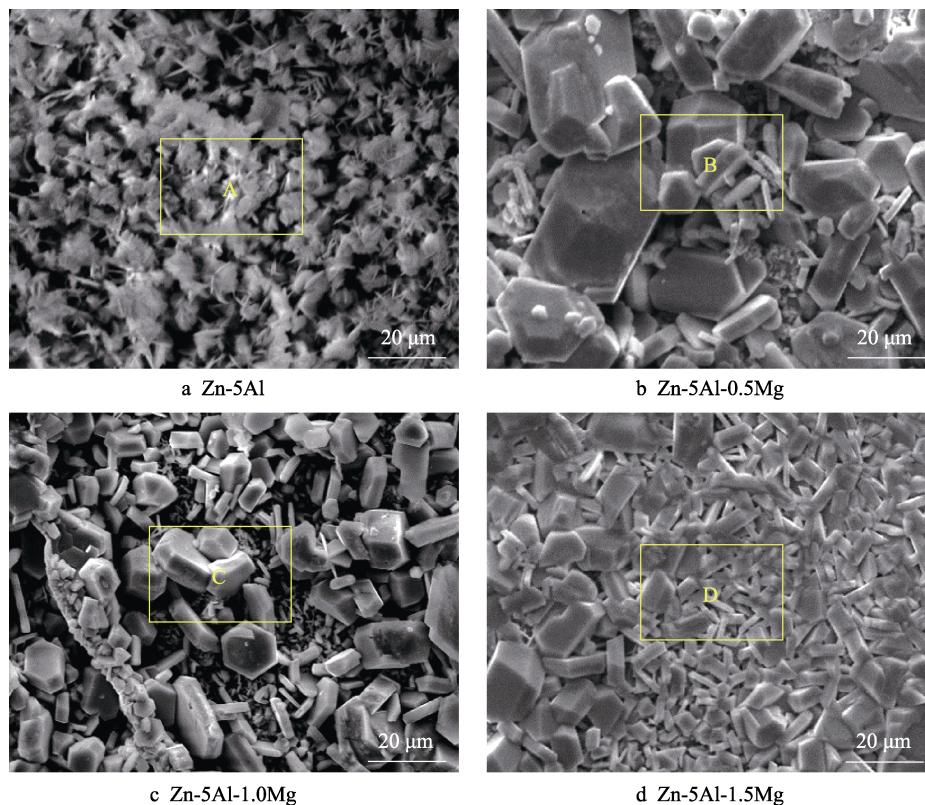


图 9 不同成分镀层表面腐蚀形貌  
Fig.9 Surface corrosion morphology of different coatings

物平整地覆盖在镀层表面,没有观察到腐蚀产物脱落的现象,片状或棒状形貌的腐蚀产物相互堆叠,相较 Zn-5Al 镀层更为致密。随着 Mg 元素含量的增加,腐蚀产物的间隙不断缩小,可以防止腐蚀介质向内扩散。

对不同成分镀层的腐蚀产物进行能谱分析测试,结果见表 6 (A、B、C、D 对应图 9 中方框区域)。可以发现, Zn-5Al 镀层的腐蚀产物主要由 Zn、Al、Cl、O 组成,并且 O 元素含量较高,因此初步判断腐蚀产物可能主要为 ZnO、Zn(OH)<sub>2</sub> 和 Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O,同时可能存在少量的 Al(OH)<sub>3</sub> 沉淀。Zn-5Al-xMg 镀层的腐蚀产物中, Zn、Cl 的原子比均接近 5:2,因此初步推测腐蚀产物均为 Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O。

表 6 不同成分镀层腐蚀产物的元素组成和相对含量  
Tab.6 Element composition and relative content of corrosion products of coatings with different compositions at. %

Element	A	B	C	D
Zn	30.9	40.6	41.1	42.9
Al	5.2	—	—	—
Cl	7.8	16.8	15.4	14.8
O	56.1	42.6	43.5	42.3

图 10 为 Zn-5Al 和 Zn-5Al-xMg 镀层表面腐蚀产物的 XRD 衍射图。Zn-5Al 镀层的中性盐雾腐蚀产物主要为 ZnO、Zn(OH)<sub>2</sub> 和 Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O,而镀层 Zn-5Al-Mg 的腐蚀产物只有 Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O,并且

随着 Mg 含量的增加, Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 衍射峰的程度逐渐增强。

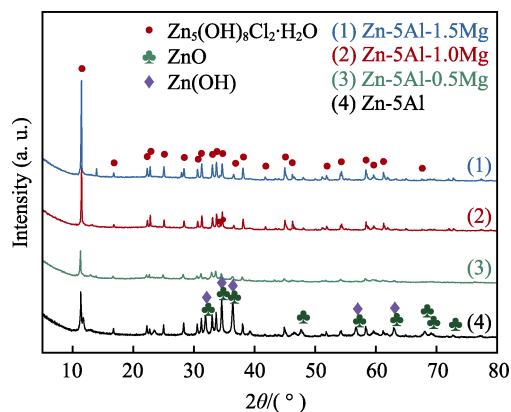


图 10 Zn-5Al 镀层与 Zn-5Al-xMg 镀层表面腐蚀产物的 XRD 衍射图

Fig.10 XRD patterns of surface corrosion products of different coatings

Zn-Al 镀层在具有 Zn 的阴极保护的同时,还具有 Al 的钝化保护作用<sup>[22]</sup>。腐蚀时, Zn 发生阳极溶解反应,产生的 Zn<sup>2+</sup>与周围的氧还原产生的 OH<sup>-</sup>发生化学反应,生成 Zn(OH)<sub>2</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub>可脱水形成 ZnO, ZnO 是一种无防护性腐蚀产物<sup>[23-24]</sup>。片状的 Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 具有结构致密和难溶于水等特点,镀层发生腐蚀时,它会在锌合金表面形成致密的保护膜,其生长机理可由晶格匹配二维层状生长 Frank-

van-der Merwe 动力学来解释<sup>[25]</sup>。因此, 腐蚀产物  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  能够阻止氧化物扩散, 防止基体被腐蚀介质腐蚀<sup>[26]</sup>。有研究表明, Mg 元素有利于腐蚀产物  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  转化为  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 抑制  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  向  $\text{ZnO}$  转变<sup>[27]</sup>。此外, Mg 元素对于  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的稳定性起到了非常积极的作用, Mg 和 Al 的协同作用也能使腐蚀产物  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  更加不易溶解<sup>[22,26-27]</sup>。

### 3 结论

1) Zn-5Al-Mg 镀层的微观组织由富 Zn 相、富 Al 相和 Zn-Al-MgZn<sub>2</sub> 三元共晶组织组成。随着 Mg 含量的增加, 镀层组织中的富 Zn 相和富 Al 相有所减少, Zn-Al-MgZn<sub>2</sub> 不断增多, 粗大的富 Zn 相也逐渐细化。

2) 随着 Mg 元素含量的增多, Zn-5Al-xMg 镀层的腐蚀电流密度逐渐减小, 耐蚀性能逐渐增强。Mg 元素质量分数为 1.5% 时, Zn-5Al-Mg 镀层的腐蚀电流密度为  $1.899 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ , 约为 Zn-5Al 镀层的 1/6, 耐蚀性能优异。

3) 添加 Mg 元素后, 合金镀层的腐蚀产物为  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  具有结构致密、导电率远低于 ZnO 的特点, 可以阻止电化学腐蚀的发生, 从而提高镀层的耐蚀性能。

### 参考文献:

- [1] 郑祥隆. 锈蚀钢丝疲劳性能及桥梁缆索疲劳可靠性评估方法研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.  
ZHENG Xiang-long. Research on the fatigue performance of corroded steel wire and evaluation method of fatigue reliability for bridge cables[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [2] POKORNÝ P, TEJ P, KOUŘIL M. Evaluation of the impact of corrosion of hot-dip galvanized reinforcement on bond strength with concrete—A review[J]. Construction and building materials, 2017, 132: 271-289.
- [3] ZHANG Xian, ODNEVALL WALLINDER I, LEYGRAF C. Atmospheric corrosion of Zn-Al coatings in a simulated automotive environment[J]. Surface engineering, 2018, 34(9): 641-648.
- [4] 魏大圣, 叶觉明, 罗国强, 等. 大跨度桥梁缆索用钢丝热浸镀层研究综述[J]. 表面技术, 2019, 48(11): 91-105.  
WEI Da-sheng, YE Jue-ming, LUO Guo-qiang, et al. Research progress of hot-dip coating for bridge cable steel wires[J]. Surface technology, 2019, 48(11): 91-105.
- [5] PERSSON D, THIERRY D, KARLSSON O. Corrosion and corrosion products of hot dipped galvanized steel during long term atmospheric exposure at different sites world-wide[J]. Corrosion science, 2017, 126: 152-165.
- [6] KATAYAMA H, KURODA S. Long-term atmospheric corrosion properties of thermally sprayed Zn, Al and Zn-Al coatings exposed in a coastal area[J]. Corrosion science, 2013, 76: 35-41.
- [7] TSAI C Y, LIU J S, CHEN Pei-li, et al. Effect of  $\text{Mg}^{2+}$  on the microstructure and corrosion resistance of the phosphate conversion coating on hot-dip galvanized sheet steel[J]. Corrosion science, 2010, 52(12): 3907-3916.
- [8] PISTOFIDIS N, VOURLIAS G, KONIDARIS S, et al. The combined effect of nickel and bismuth on the structure of hot-dip zinc coatings[J]. Materials letters, 2007, 61(10): 2007-2010.
- [9] LÓPEZ G A, MITTEMEIJER E J, STRAUMAL B B. Grain boundary wetting by a solid phase; microstructural development in a Zn-5wt% Al alloy[J]. Acta materialia, 2004, 52(15): 4537-4545.
- [10] PENNEY D J, SULLIVAN J H, WORSLEY D A. Investigation into the effects of metallic coating thickness on the corrosion properties of Zn-Al alloy galvanising coatings[J]. Corrosion science, 2007, 49(3): 1321-1339.
- [11] WANG Kuang-kuo, CHANG Liu-wen, GAN D, et al. Heteroepitaxial growth of  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  inhibition layer in hot-dip galvanizing of an interstitial-free steel[J]. Thin solid films, 2010, 518(8): 1935-1942.
- [12] ELVINS J, SPITTLE J A, SULLIVAN J H, et al. The effect of magnesium additions on the microstructure and cut edge corrosion resistance of zinc aluminium alloy galvanised steel[J]. Corrosion science, 2008, 50(6): 1650-1658.
- [13] YAO Cai-zhen, LV Hai-bing, ZHU Tian-ping, et al. Effect of Mg content on microstructure and corrosion behavior of hot dipped Zn-Al-Mg coatings[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 670: 239-248.
- [14] 李锋, 吕家舜, 杨洪刚, 等. 热浸镀  $\text{Zn}_{11}\text{Al}_3\text{Mg}_{0.2}\text{Si}$  合金镀层微观组织实验研究[J]. 表面技术, 2011, 40(3): 32-35.  
LI Feng, LV Jia-shun, YANG Hong-gang, et al. The experiment research of microstructure of hot-dip galvanized  $\text{Zn}_{11}\text{Al}_3\text{Mg}_{0.2}\text{Si}$  alloy coating[J]. Surface technology, 2011, 40(3): 32-35.
- [15] 周英伟, 高波. Si、Mg、RE 对热浸镀锌铝基合金镀层组织与性能的影响研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(11): 183-189.  
ZHOU Ying-wei, GAO Bo. Effects of Si, Mg and RE on microstructure and properties of hot dip galvanized alloy coatings[J]. Surface technology, 2017, 46(11): 183-189.
- [16] DE BRUYCKER E, ZERMOUT Z, DE COOMAN B C. Zn-Al-Mg coatings: Thermodynamic analysis and microstructure related properties[J]. Materials science forum, 2007, 539-543: 1276-1281.
- [17] SCHUERZ S, FLEISCHANDERL M, LUCKENEDER G H, et al. Corrosion behaviour of Zn-Al-Mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment[J]. Corrosion science, 2009, 51(10): 2355-2363.

- [18] FANG Feng, ZHAO Yu-fei, ZHOU Li-chu, et al. Texture inheritance of cold drawn pearlite steel wires after austenitization[J]. *Materials science and engineering: A*, 2014, 618: 505-510.
- [19] 赵新委. 超高强度钢丝 Zn-Al-Mg 镀层的制备及性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2019.  
ZHAO Xin-wei. Study on the preparation and properties of zinc-aluminium-magnesium coating in ultra-high strength steel wires[D]. Nanjing: Southeast University, 2019.
- [20] 徐忠良. 大跨度桥梁缆索用 SWRS82B 热轧盘条的组织与钢丝扭转性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2006.  
XU Zhong-liang. Study on microstructure of SWRS82B for long-span bridges and torsion performance of steel wire[D]. Nanjing: Southeast University, 2006.
- [21] 方峰, 蒋建清, 赵新委, 等. 一种热镀锌铝镁合金镀层及其制备方法和应用: 中国, CN109252125B[P]. 2020-06-12.  
FANG Feng, JIANG Jian-qing, ZHAO Xin-wei, et al. Hot-plating zinc-aluminum-magnesium alloy coating and preparation method and application thereof: China, CN109252125B[P]. 2020-06-12.
- [22] PROSEK T, PERSSON D, STOULIL J, et al. Composition of corrosion products formed on Zn-Mg, Zn-Al and Zn-Al-Mg coatings in model atmospheric conditions[J]. *Corrosion science*, 2014, 86: 231-238.
- [23] 尹奇. 模拟大气环境下不同影响因子对锌腐蚀的作用机制研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.  
YIN Qi. Study on the corrosion mechanism of zinc with different influence factors in simulated atmosphere[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.
- [24] 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(6): 1251-1262.
- [25] 郑楫, 王树林, 侯臣, 等. 超声化学法合成  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  以及高温转化 ZnO 和光催化性能研究[J]. *功能材料*, 2015, 46(7): 7138-7142.  
ZHENG Jun, WANG Shu-lin, HOU Chen, et al. Sonochemical fabrication of  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and its conversion into ZnO, photocatalytic performance[J]. *Journal of functional materials*, 2015, 46(7): 7138-7142.
- [26] BRITTO S, RADHA A V, RAVISHANKAR N, et al. Solution decomposition of the layered double hydroxide (LDH) of Zn with Al[J]. *Solid state sciences*, 2007, 9(3-4): 279-286.
- [27] DILER E, ROUVELLOU B, RIOUAL S, et al. Characterization of corrosion products of Zn and Zn-Mg-Al coated steel in a marine atmosphere[J]. *Corrosion science*, 2014, 87: 111-117.

(上接第 269 页)

- [20] PAPPACENA K E, SINGH D, AJAYI O O, et al. Residual stresses, interfacial adhesion and tribological properties of MoN/Cu composite coatings[J]. *Wear*, 2012, 278-279: 62-70.
- [21] SHIN J H, WANG Q M, KIM K H. Microstructural evolution and tribological behavior of Mo-Cu-N coatings as a function of Cu content[J]. *Materials chemistry and physics*, 2011, 130(3): 870-879.
- [22] GAO Xiao-ming, SUN Jia-yi, HU Ming, et al. Improvement of anti-oxidation capability and tribological property of arc ion plated Ag film by alloying with Cu[J]. *Applied surface science*, 2011, 257(17): 7643-7648.
- [23] MUSIL J, NOVÁK P, HROMÁDKA M, et al. Mechanical and tribological properties of sputtered Mo-O-N coatings[J]. *Surface and coatings technology*, 2013, 215: 386-392.
- [24] WEN S P, ZONG R L, ZENG F, et al. Nanoindentation investigation of the mechanical behaviors of nanoscale Ag/Cu multilayers[J]. *Journal of materials research*, 2007, 22(12): 3423-3431.
- [25] REN Ping, ZHANG Kan, HE Xin, et al. Toughness enhancement and tribochemistry of the Nb-Ag-N films actuated by solute Ag[J]. *Acta materialia*, 2017, 137: 1-11.
- [26] QIAN Jian-guo, LI Shu-xin, PU Ji-bin, et al. Effect of heat treatment on structure and properties of molybdenum nitride and molybdenum carbonitride films prepared by magnetron sputtering[J]. *Surface and coatings technology*, 2019, 374: 725-735.
- [27] LEYLAND A, MATTHEWS A. On the significance of the  $H/E$  ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour[J]. *Wear*, 2000, 246(1-2): 1-11.
- [28] 黎明, 温诗铸. 纳米压痕技术及其应用[J]. *中国机械工程*, 2002, 13(16): 1437-1439.  
LI Ming, WEN Shi-zhu. Nanoindentation and its application[J]. *China mechanical engineering*, 2002, 13(16): 1437-1439.
- [29] LI Ze-chao, WANG Yong-xin, CHENG Xiao-ying, et al. Continuously growing ultrathick CrN coating to achieve high load-bearing capacity and good tribological property[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10(3): 2965-2975.
- [30] GASSNER G, MAYRHOFER P H, KUTSCHEJ K, et al. Magnéli phase formation of PVD Mo-N and W-N coatings[J]. *Surface and coatings technology*, 2006, 201(6): 3335-3341.
- [31] WANG Tao, ZHANG Guo-jun, REN Shuai, et al. Effect of nitrogen flow rate on structure and properties of  $\text{MoN}_x$  coatings deposited by facing target sputtering[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2017, 701: 1-8.