

DOI:10.16356/j.1005-2615.2015.05.011

## Mg, RE(La, Ce) 的添加对热浸镀 55%Al-Zn-1.6%Si 涂层耐蚀性影响

袁明 骆心怡 姚正军

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京, 211106)

**摘要:**采用热浸镀的方法,通过改变 Mg, RE 的添加量来制备不同成分合金涂层。通过扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)、盐雾实验、腐蚀失重测试来分别研究 Mg, RE 添加量对 55%Al-Zn-1.6%Si-Mg-RE 合金涂层耐蚀性的影响;并通过对最佳成分的合金涂层电化学测试和 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)物相分析,与 55%Al-Zn-1.6%Si 进行对比,判断其腐蚀机理。实验结果表明:Mg 能细化晶粒,强化晶界,1.5%Mg 添加量耐蚀性最为优异;RE 可以减小熔液表面张力,细化晶粒,提高耐蚀性,0.12%RE 添加量较为合适;Mg 和 RE 的加入使涂层中 Al 发生了择优取向,使涂层中的择优晶面的数量减少,涂层表面电位趋于均匀化,微电池腐蚀的驱动力变小,从而导致了涂层的腐蚀速度降低,在腐蚀溶液中耐蚀能力增强,55%Al-Zn-1.6%Si-1.5%Mg-0.12%RE 合金涂层的自腐蚀电位为  $-0.983\text{ V}$ ,自腐蚀电流密度仅为  $16.91\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

**关键词:**电化学;耐蚀性;热浸镀;表面形貌

中图分类号:TG178

文献标志码:A

文章编号:1005-2615(2015)05-0696-06

## Influence of Addition of Mg, RE (La, Ce) on Corrosion Resistance of Hot Dipping 55%Al-Zn-1.6%Si Coating

Yuan Ming, Luo Xinyi, Yao Zhengjun

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of  
Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China)

**Abstract:**55%Al-Zn-1.6%Si coating with different amounts of Mg and RE is prepared by the hot dip plating method. The morphology and corrosion resistance are characterized by scanning electron microscope (SEM), salt spray test and corrosion weightless test, respectively. The influence of the amount of Mg and RE in 55%Al-Zn-1.6%Si alloy coating on corrosion resistance is studied. The corrosion mechanisms are discussed based on the X-ray diffraction (XRD) results and the electrochemical tests of 55%Al-Zn-1.6%Si-Mg-RE and 55%Al-Zn-1.6%Si coatings. The results show that Mg can refine the grains and strengthen the grain boundary, and the best addition amount of Mg is 1.5%. RE can reduce the liquid surface tension, refine the grains and improve the corrosion resistance, and the best addition amount of RE is 0.12%. The addition of Mg and RE causes Al preferred crystal to decrease, so that the surface potential of coating tends to be homogenization, and the corrosion speed of micro cell is reduced. The corrosion potential of 55%Al-Zn-1.6%Si-1.5%Mg-0.12%RE coating is  $-0.983\text{ V}$  and the corrosion current density is  $16.91\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

**Key words:** electrochemistry; corrosion resistance; hot dipping; morphology of surface

**基金项目:**江苏省科技支撑计划基金(BE2013124)资助项目;江苏省科技成果转化基金(BA2013063)资助项目;江苏高校优势学科建设工程资助项目。

**收稿日期:**2015-07-05;**修订日期:**2015-08-10

**通信作者:**骆心怡,女,副教授,E-mail:xinyiluo@nuaa.edu.cn。

近年来随着海洋工程的大力发展,海洋恶劣环境所带来的腐蚀引起了越来越多人的关注<sup>[1]</sup>。对于海洋工程的防腐蚀方法主要有电镀、热浸镀、热喷涂及喷漆等<sup>[2-3]</sup>,而热浸镀作为其中一种方法因其具有许多无可比拟的优势<sup>[4]</sup>,如:热浸镀产品的镀层与金属基体的结合强度高、耐久保护性强、浸镀工艺对工件形状和尺寸具有良好的适应性等,得到了更广泛的应用。

热浸镀是将金属基体浸入熔融金属中获得金属镀层的一种方法。目前,常用的镀层金属为具有优异耐蚀性的 Zn-Al 系合金,其中最具有代表性的是 20 世纪 70 年代末由美国伯利恒钢铁公司研发的 Galvalume(55%Al-43.4%Zn-1.6%Si)和 1985 年由国际铅锌协会研发的 Galfan(Zn-5%Al-0.1%(Ce,La))<sup>[5-6]</sup>。这两种热浸镀合金均处于专利保护状态,针对这种技术垄断,拥有自主知识产权的热浸镀合金材料已成为热浸镀镀层材料生产厂家的研究热点。2000 年日本新日铁公司开发出 Super-Dyma (Zn-11%Al-3%Mg-0.3%Si),其各种性能均优于 Galvalume 和 Galfan。另外一些其他成分的镀层材料也获得了一定程度的发展应用。

目前,中国对热浸镀 Zn-Al 系合金的相关研究、生产工艺相对落后,绝大多数为仿制品,缺乏自主知识产权<sup>[7]</sup>。本文通过研究 Mg、稀土不同添加量对 55%Al-Zn-1.6%Si-Mg-RE 合金镀层结构与性能的影响,为进一步开发具有中国自主知识产权的、高耐蚀性的 Zn-Al 系合金提供科学的参考依据。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 合金的制备

实验合金制备采用工业纯度的镁、铝和锌为主要原料, Si 以铝硅中间合金形式加入,稀土为镧铈混合稀土。制备合金时,先将纯铝锭、纯锌锭按一定配比加入中频感应电炉中,待其熔化后,升温至 700 °C,按合金成分配比加入铝硅中间合金,待其完全熔化后,保温一段时间,降温至 600 °C,用铝箔包覆镧铈混合稀土和镁块,用钟罩压入合金液中,以减少烧损<sup>[8-9]</sup>。实验采用 RJ-2 作为表面覆盖剂,实验合金成分如表 1 所示。

### 1.2 试样制备

实验采用 Q235 钢板作为热浸镀基体,尺寸为 15 mm×15 mm×3 mm。依次经过 1~5 号砂纸打磨,去除表面氧化皮;放入 20%NaOH 溶液中 10 min 去除表面油污,并超声波清洗;再经 10% HCl 清洗 3 min,去除基体表面锈蚀,并超声波清洗。

表 1 实验合金成分

合金编号	Al	Si	Mg	RE	Zn
1#	55	1.6	0.50	0.12	bal
2#	55	1.6	1.00	0.12	bal
3#	55	1.6	1.50	0.12	bal
4#	55	1.6	2.00	0.12	bal
5#	55	1.6	0.04	1.50	bal
6#	55	1.6	0.08	1.50	bal
7#	55	1.6	0.16	1.50	bal
8#	55	1.6	0.00	0.00	bal

清洗工作完成后,进入助镀工艺,实验中采用一定配比的 NH<sub>4</sub>Cl, ZnCl<sub>2</sub>, KCl 为助镀剂<sup>[10]</sup>,将试样置入助镀剂溶液中,在 80 °C 下助镀 3 min,取出进行烘干。然后将烘干的试样垂直浸入制备的熔融合金液中,在 710 °C 下浸镀 4 min,提拉出浸镀试样进行空冷,获得热浸镀试样<sup>[11]</sup>。

### 1.3 涂层表面形貌和 XRD 物相分析

采用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM)观察涂层表面形貌,分析不同元素添加量对涂层表面形貌的影响。采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对涂层进行物相分析。

### 1.4 中性盐雾实验

依据 GB/T10125 规定的中性盐雾实验要求,采用 5% (wt%) NaCl 溶液喷雾,调整 pH 值,在 35 °C 时,达到 6.6~7.2 范围。将试样按规定暴露于盐雾实验箱中,每天连续喷雾。

### 1.5 失重腐蚀测试

失重腐蚀测试是测定金属腐蚀最可靠的方法之一,也是其他金属腐蚀率测定方法的基础。腐蚀失重率表示为

$$f = \frac{m_0 - m_1}{m_0}$$

式中:  $m_0$  为腐蚀前试样的质量;  $m_1$  为经过一定时间的腐蚀,并去除表面腐蚀产物后试样的质量。

### 1.6 电化学测试

采用 CHI 660D 型电化学测试系统测定极化曲线。选取三电极体系<sup>[12-13]</sup>,如图 1 所示,以饱和甘汞电极(Saturated calomel electrode, SCE)作为参比电极,铂电极作为辅助电极,涂层试样作为工作电极。试样暴露面积为 1 cm×1 cm,其余部分用 AB 胶封装<sup>[14]</sup>。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 Mg 的添加对涂层耐蚀性的影响

图 2 为不同 Mg 添加量制备的 55%Al-Zn-

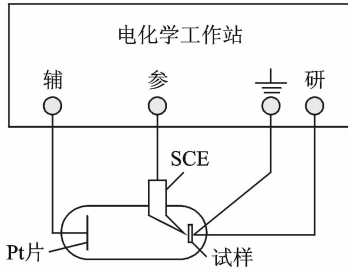
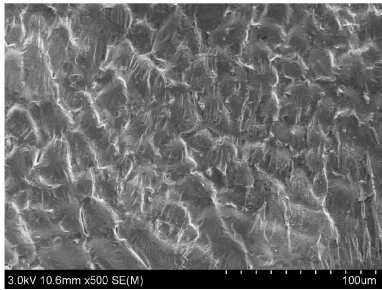


图1 电化学测试三电极体系示意图

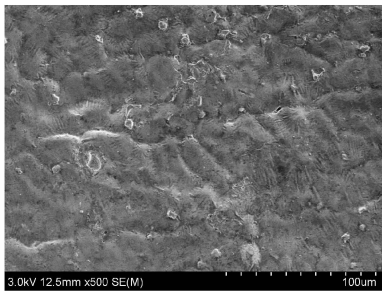
Fig. 1 Schematic diagram of three-electrode system for electrochemical test

1.6%Si-Mg-0.12%RE 合金涂层表面形貌, Mg 的添加量分别为 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%。从图 2 中可以看出, 随着 Mg 添加量的增加, 涂层光泽度增加, 晶粒逐渐细化。这是因为 Mg 与合金中的 Si 能生成稳定的镁硅化合物, 直接抑制铁锌反应, 并且 Mg 并不参与热浸镀过程中的界面反应, 其主要分布于枝晶间隙中<sup>[15]</sup>, 既提高了涂层光泽度, 又细化了晶粒、强化了晶界。

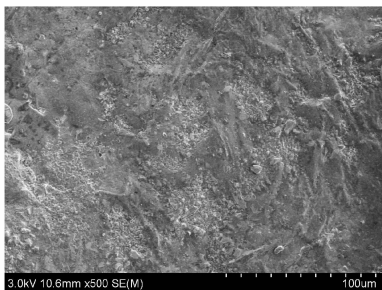
表 2 为不同 Mg 添加量制备的试样放置于盐雾试验箱中随着时间变化的现象对比。从表 2 中可以看出, 随着时间的延长, 试样表面先开始出现



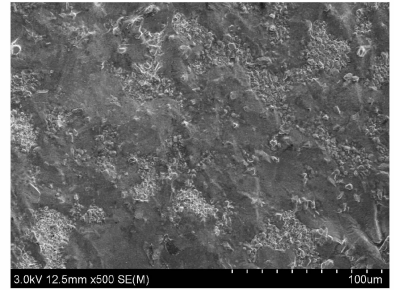
(a) 0.5%Mg



(b) 1.0%Mg



(c) 1.5%Mg



(d) 2.0%Mg

图2 不同 Mg 添加量的合金涂层表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of alloy coatings with different Mg additions

表 2 不同 Mg 添加量制备涂层的盐雾实验现象

Tab. 2 Experimental phenomenon of salt spray test with different Mg addition amounts

时间/h	0.5%Mg	1.0%Mg	1.5%Mg	2.0%Mg
24	无变化	无变化	无变化	无变化
120	无变化	无变化	无变化	无变化
240	少量点蚀	少量点蚀	无变化	无变化
360	少量点蚀	少量点蚀	少量点蚀	少量点蚀
480	大量点蚀	大量点蚀	少量点蚀	大量点蚀
600	红锈	红锈	大量点蚀	红锈

黄色的腐蚀产物, 有部分点蚀出现, 并且随着点蚀的增多, 最终出现红锈。对于 1.5% Mg 添加量制备的 55% Al-Zn-1.6% Si-1.5% Mg-0.12% RE 合金涂层具备优异的耐腐蚀性能, 在盐雾实验 480 h, 试样表面仅有少量点蚀。图 3 为不同 Mg 添加量制备的涂层试样的腐蚀失重率, 腐蚀失重率随着 Mg 的添加, 逐渐降低, 说明试样表面的腐蚀随着 Mg 的添加而逐渐减弱, 耐蚀性逐渐提高。1.5% Mg 添加量的合金涂层试样的失重率最小, 仅为 0.21%。而当继续增大合金涂层 Mg 含量时, 腐蚀失重率反而略有上升, 耐蚀性降低。这是因为过量 Mg 的添加, 将会使腐蚀产物中出现 MgO, 而 MgO 是一种疏松的氧化膜, 不能有效阻止腐蚀介质的通过, 无法阻止腐蚀过程的进一步延伸, 因而耐腐蚀性能有下降的趋势。

## 2.2 RE 的添加对涂层耐蚀性的影响

图 4 为不同镧钕混合稀土添加量制备的 55% Al-Zn-1.6% Si-1.5% Mg-RE 合金涂层表面形貌, 镧钕混合稀土的添加量分别为 0.04%, 0.08%, 0.12%, 0.16%。从图 4 中可知, 随着稀土添加量的增加, 晶粒细化, 且该细化现象在 0.12% 混合稀土添加量时表现的最为显著。这是因为稀土具有非常优异的化学活性和亲和力, 稀土的添加可以降低镀液表面张力, 改善对金属基体的浸润性<sup>[16]</sup>。

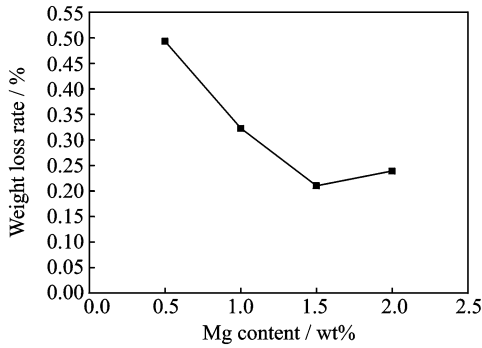


图 3 腐蚀失重率随 Mg 添加量的变化

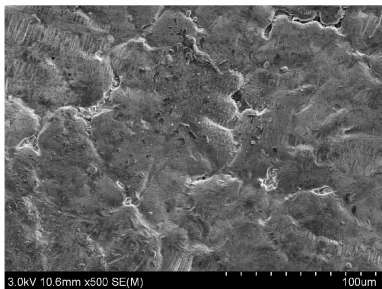
Fig. 3 Change of corrosion weight loss rate with addition of Mg

同时稀土元素很容易生成稳定的氧化物和硫化物,这些粒子可以作为形核中心,从而阻碍凝固过程中的晶粒长大,起到细化晶粒的作用。另外稀土元素在金属间化合物中的扩散是不均匀的,这会在熔液与基体接触时产生界面偏析,从而抑制铝锌铁的扩散,延缓金属间化合物的生长,进一步细化微观结构。

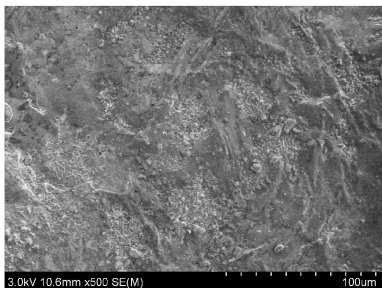
表 3 为不同 RE 添加量制备的试样放置于盐雾试验箱中随着时间变化的现象对比。随着稀土



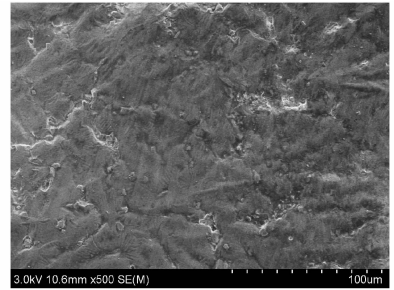
(a) 0.04%RE



(b) 0.08%RE



(c) 0.12%RE



(d) 0.16%RE

图 4 不同 RE 添加量的合金涂层表面形貌

Fig. 4 Surface morphologies of alloy coatings with different RE additions

的添加,其腐蚀时间发生推迟,耐蚀性增强。当稀土添加量不少于 0.12% 时,涂层在盐雾实验 360 h 下,未发现红锈现象,只有少量点蚀存在。结合图 5 对比发现,表面宏观观察结果与腐蚀失重率结果相符合,即在稀土添加量为 0.12% 时,55%Al-Zn-1.6%Si-1.5%Mg-0.12%RE 具有优异的耐蚀性,腐蚀失重率最低。当继续增大稀土添加量时,其耐蚀性略有下降。这是因为稀土元素可以提高熔液的流动性,减小熔液表面张力,过量的添加稀土元素将会使涂层厚度减小。而涂层厚度也是影响其耐蚀性的一个重要因素,涂层厚度减少,其耐蚀性略有下降。

表 3 不同 RE 添加量制备涂层的盐雾实验现象

Tab. 3 Experimental phenomenon of salt spray test with different RE addition amounts

时间/h	0.04%RE	0.08%RE	0.12%RE	0.16%RE
24	无变化	无变化	无变化	无变化
120	无变化	无变化	无变化	无变化
240	少量点蚀	少量点蚀	无变化	无变化
360	大量点蚀	大量点蚀	少量点蚀	少量点蚀
480	红锈	大量点蚀	少量点蚀	大量点蚀
600	红锈	红锈	大量点蚀	红锈

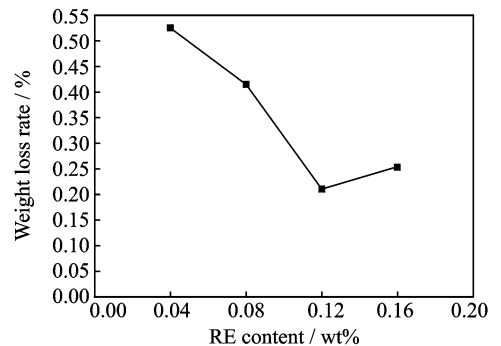


图 5 腐蚀失重率随 RE 添加量的变化

Fig. 5 Change of corrosion weight loss rate with addition of RE

### 2.3 最佳成分合金涂层的电化学性能及 XRD 分析

图6为两种不同合金成分涂层极化曲线,两种合金涂层分别为55% Al-Zn-1.6% Si-1.5% Mg-0.12% RE涂层和55% Al-Zn-1.6% Si涂层。分析图6与表4可知,55% Al-Zn-1.6% Si-1.5% Mg-0.12% RE合金涂层自腐蚀电位为-0.983 V,小于55% Al-Zn-1.6% Si合金涂层的自腐蚀电位,说明添加了一定配比的Mg, RE后,涂层的自腐蚀电位正移,但又远小于钢基体的-0.67 V,既能起到自身抗腐蚀,又能起到阴极保护作用。而在自腐蚀电流密度方面,55% Al-Zn-1.6% Si-1.5% Mg-0.12% RE涂层仅为 $16.91 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,远小于55% Al-Zn-1.6% Si合金涂层的 $40.12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,说明55% Al-Zn-1.6% Si-1.5% Mg-0.12% RE涂层的腐蚀消耗速度更小,涂层耐蚀性、耐久性更强。

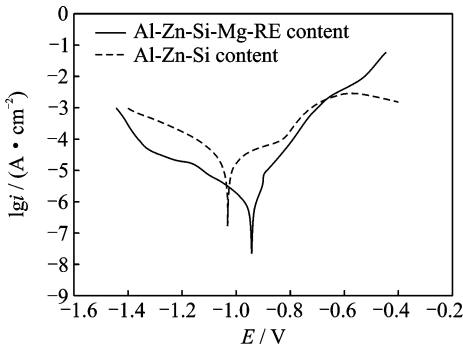


图6 不同合金涂层极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of different alloy coatings

表4 两种合金涂层的电化学参数

Tab. 4 Electrochemical parameters of two alloy coatings

合金涂层	$-E/\text{mV}$	$I/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
55% Al-Zn-1.6% Si-1.5% Mg-0.12% RE	983	16.91
55% Al-Zn-1.6% Si	1 031	40.12

图7为不同成分合金涂层的XRD谱。图7(a)为55% Al-Zn-1.6% Si-1.5% Mg-0.12% RE合金涂层的XRD谱。图上没有发现明显的含镁和稀土的峰,这可能是由于涂层中镁和稀土的含量很少,XRD未能检测出。但将图7(a,b)所示的55% Al-Zn-1.6% Si合金涂层的XRD谱比较发现,镁和稀土元素的加入使涂层的结构发生了变化。55% Al-Zn-1.6% Si涂层的XRD图谱中,衍射强度最强的为(111)晶面,但(200)、(220)、(311)晶面衍射强度也较强。而加入镁和稀土后的合金涂层XRD谱中(111)晶面的衍射强度比其余衍射晶面的强度

要高很多。这表明镁和稀土的加入使涂层中Al发生了择优取向。而涂层中的择优晶面的数量减少了,说明涂层的微观化学均匀性能更好。由于不同取向的晶粒表面具有不同的表面能,在腐蚀溶液中就有不同的电位,涂层晶粒的择优取向使得镀层表面电位趋于均匀化,微电池腐蚀的驱动力变小,导致了涂层的腐蚀速度降低,在腐蚀溶液中涂层的耐蚀能力增强。

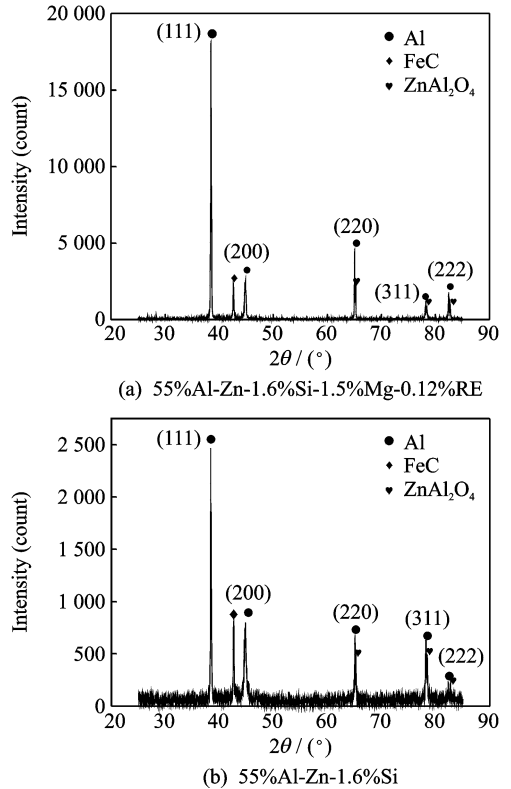


图7 不同成分合金涂层的XRD分析

Fig. 7 XRD analysis of alloy coatings with different compositions

## 3 结论

(1) Mg能抑制热浸镀中的铁锌反应,而且能够细化晶粒、强化晶界、提高光泽度。此外,随着Mg的添加,可以有效提高涂层的耐蚀性,但过量加入Mg,涂层的耐蚀性反而下降。1.5%的Mg添加量对耐蚀性的提高表现的最为显著。

(2) RE具有突出的化学活性和亲和力,可以减小熔液表面张力,细化晶粒。并且,适量添加RE,可以提高涂层的耐蚀性。当RE的添加量过多、涂层厚度减薄,耐蚀性反而下降。0.12%的RE添加量对涂层耐蚀性的提高最为明显。

(3) 55% Al-Zn-1.6% Si-1.5% Mg-0.12% RE合金涂层较55% Al-Zn-1.6% Si合金涂层有更好

的耐蚀性。55%Al-Zn-1.6%Si-1.5%Mg-0.12%RE合金涂层的自腐蚀电位-0.983V,自腐蚀电流密度远低于55%Al-Zn-1.6%Si合金涂层,仅为 $16.91\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,体现了更强的耐蚀性。

(4)Mg和RE的加入使涂层中Al发生了择优取向,而涂层中的择优晶面的数量减少,使涂层的微观化学均匀性能更好。由于不同取向的晶粒表面具有不同的表面能,在腐蚀溶液中涂层晶粒的择优取向使得涂层表面电位趋于均匀化,微电池腐蚀的驱动力变小,导致了涂层的腐蚀速度降低,在腐蚀溶液中耐蚀能力增强。

#### 参考文献:

- [1] 陆柱. 可持续发展战略与腐蚀防护技术[J]. 腐蚀与防护, 1997, 18(2): 50-54.  
Lu Zhu. Sustainable development and corrosion protection technology [J]. Corrosion & Protection, 1997, 18(2): 50-54.
- [2] 屈庆,严川伟,曹楚南. 金属大气腐蚀研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(4): 216-221.  
Qu Qing, Yan Chuanwei, Cao Chunan. Progress in experimental methods for atmospheric corrosion of metals[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2003, 15(4): 216-221.
- [3] Earl Groshart. Design for finishing[J]. Metal Finishing, 1986, 4(8): 63-65.
- [4] 付安庆,张胜. 钢基热浸镀层在海洋环境中的腐蚀机制研究[D]. 重庆:重庆大学, 2007.  
Fu Anqing, Zhang Sheng. The corrosion mechanism of hot dipped steel in marine environment [D]. Chongqing: Chongqing University, 2007.
- [5] 付翔,缪强. 钢基热浸镀锌铝硅镁基多元合金的微观组织和耐腐蚀性能研究[D]. 南京:南京航空航天大学, 2010.  
Fu Xiang, Miu Qiang. Microstructure and corrosion resistance of hot dip Al-Zn-Si-Mg coatings on steel with trace additives[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2010.
- [6] 肖承玉,佟志芳. 热浸镀铝锌镀层电化学腐蚀行为研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2010.  
Xiao Chengyu, Tong Zhifang. Study on electrochemical corrosion behavior of hot dip aluminum plating zinc[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2010.
- [7] 刘秀玉,苗帅,刘丰,等. 新型热浸镀锌合金系列耐蚀性研究进展[J]. 山东科学, 2009, 22(5):36-39.  
Liu Xiuyu, Miao Shuai, Liu Feng, et al. A survey of corrosion resistance of a new type of hot-dip zinc alloy[J]. Shandong Science, 2009, 22(5):36-39.
- [8] 武江. 铝-锌-硅-稀土合金的研制[J]. 有色矿冶, 2007, 23(4):56-61.  
Wu Jiang. Aluminum-Zinc-Silicon-Rare earth alloy [J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2007, 23(4):56-61.
- [9] 杨瑾珍,王智民. 高铝锌合金组织和性能的研究[D]. 西安:西安理工大学, 2008.  
Yang Cuizhen, Wang Zhimin. Research on microstructure and properties of high aluminum Zn-based alloys[D]. Xi'an: Xian University of Technology, 2008.
- [10] 梅建庭,吴永敏. 热浸镀锌助镀剂的研究[J]. 电镀与涂饰, 1997, 16(4):21-23.  
Mei Jianting, Wu Yongmin. Study of the plating auxiliary of hot dip galvanizing [J]. Electroplating & Finishing, 1997, 16(4):21-23.
- [11] Manna M. Effect of fluxing chemical; An option for Zn-5wt%Al alloy coating on wire surface by single hot dip process[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205: 3716-3721.
- [12] Jiang Qing, Miao Qiang, Fei Tong, et al. Electrochemical corrosion behavior of arc sprayed Al-Zn-Si-RE coatings on mild steel in 3.5% NaCl solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24: 2713-2722.
- [13] Jiang Qing, Miao Qiang, Liang Wenping, et al. Corrosion behavior of arc sprayed Al-Zn-Si-RE coatings on mild steel in 3.5 wt% NaCl solution[J]. Electrochimica Acta, 2014, 115: 644-656.
- [14] 孙颖迪,李子全,刘劲松,等. Mg-Cu-Gd系非晶合金的腐蚀行为研究[J]. 南京航空航天大学学报, 2010, 42(5): 636-640.  
Sun Yingdi, Li Ziquan, Liu Jinsong, et al. Corrosion characteristics of Mg-Cu-Gd amorphous alloys [J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2010, 42(5): 636-640.
- [15] 魏云鹤,于萍,刘秀玉,等. 钢基表面热浸镀锌镁合金镀层及其耐蚀性能研究[J]. 材料工程, 2005(7): 40-42.  
Wei Yunhe, Yu Ping, Liu Xiuyu, et al. Hot-dip Zn-Mg alloy coating on steel and its corrosion resistance [J]. Journal of Materials Engineering, 2005(7): 40-42.
- [16] 黄建中,王成蓓. 稀土元素在热浸镀中的作用[J]. 特殊钢, 1998, 19(1): 46-48.  
Huang Jianzhong, Wang Chengbei. Influence of rare earth element during hot dip coating [J]. Special Steel, 1998, 19(1): 46-48.

