

DOI:10.16356/j.1005-2615.2019.01.018

## Zn-5Al-xMn(x=0,0.1,0.2,0.3)合金的铸态组织与耐蚀性能

崔军<sup>1</sup> 刘子利<sup>2</sup> 刘希琴<sup>2</sup> 王怀涛<sup>2</sup>

(1.常熟开关制造有限公司,常熟,215500; 2.南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京,211106)

**摘要:** 采用 SEM、EDS、电化学测试等方法研究了热浸镀用 Zn-5Al-xMn(x=0,0.1,0.2,0.3)合金的铸态组织与耐蚀性能。结果表明:在 Zn-5Al 合金中加入少量的 Mn 显著抑制了粗大初生  $\beta$ -Zn 相的生成,当 Mn 含量为 0.2% 时,初生  $\beta$ -Zn 相最少,共晶组织占比最高。试验合金的自腐蚀电位随着 Mn 含量的提高而增大,自腐蚀电流密度先减小后增大。Zn-5Al-0.2Mn 合金自腐蚀电流最小为  $1.403 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,其高频阻抗和低频扩散阻抗均最大。Zn-5Al 合金中初生  $\beta$ -Zn 相优先腐蚀,Zn-5Al-0.2Mn 合金因初生  $\beta$ -Zn 相较少,发生均匀性腐蚀,其腐蚀产物在 Zn-5Al-xMn 合金中最致密。

**关键词:** Mn; Zn-5Al 合金; 组织; 腐蚀性能; 电化学阻抗谱

**中图分类号:** TG174.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-2615(2019)01-0117-07

## Study on Microstructure and Corrosion Resistance of As-Cast Zn-5Al-xMn(x=0,0.1,0.2,0.3) Alloy

CUI Jun<sup>1</sup>, LIU Zili<sup>2</sup>, LIU Xiqin<sup>2</sup>, WANG Huaitao<sup>2</sup>

(1. Changshu Switch Manufacturing Co Ltd, Changshu, 215500, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China)

**Abstract:** The microstructure and corrosion behavior of the as-cast hot-dip Zn-5Al-xMn ( $x=0,0.1,0.2,0.3$ ) alloys have been investigated by SEM, EDS, electrochemical test techniques, etc. The results indicate that a small addition of Mn in as-cast Zn-5Al alloy can greatly inhibit the formation of primary  $\beta$ -Zn phase. When the Mn addition is 0.2% (in mass), the amount of  $\beta$ -Zn phase is the least and the percentage of eutectic composition reaches the maximum. The corrosion potential of the tested alloy moves positive direction, while the corrosion current density decreases first and then increases as increasing of Mn addition. The corrosion current density of the Zn-5Al-0.2Mn alloy has the minimum value of  $1.403 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , with which the impedance spectra at both high and low frequencies reach the maximum. The primary  $\beta$ -Zn phase is corroded preferentially in Zn-5Al alloy, but uniform corrosion happens in Zn-5Al-0.2Mn alloy for little amount of  $\beta$ -Zn phase. The corrosion products of Zn-5Al-0.2Mn is the most compact in the Zn-5Al-xMn alloys.

**Key words:** Mn; Zn-5Al alloy; microstructure; corrosion resistance; impedance spectroscopy

Galfan(Zn-5Al-0.1RE)合金是 20 世纪 70 年代国际铅锌组织(ILZRO)研制开发的具有共晶显微

结构特征的热浸镀层合金,共晶 Zn-Al 合金(共晶成分为质量分数为 5.02% Al,共晶温度 382 °C)比

收稿日期:2017-07-18;修订日期:2018-04-01

通信作者:崔军,女,工程师,E-mail:1535686840@qq.com。

引用格式:崔军,刘子利,刘希琴,等. Zn-5Al-xMn(x=0,0.1,0.2,0.3)合金的铸态组织与耐蚀性能[J]. 南京航空航天大学学报,2019,51(1):117-123. CUI Jun, LIU Zili, LIU Xiqin, et al. Study on Microstructure and Corrosion Resistance of As-Cast Zn-5Al-xMn(x=0,0.1,0.2,0.3) Alloy[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics,2019,51(1):117-123.

纯锌熔点低 37.5 °C,热浸镀工艺温度比 Galvalume 合金镀层(640 °C)低 200 °C。在热浸镀生产的快速凝固条件下易造成镀层共晶合金组织中出现初生  $\beta$ -Zn 相,因原电池反应优先发生腐蚀而降低了合金的耐蚀性能。加入少量稀土元素尽管有细化晶粒、净化锌液的作用,但难以抑制  $\beta$ -Zn 相析出<sup>[1-2]</sup>。Zn-Al 合金中添加适量的 Mn,与 Zn 和 Al 形成  $Al_5(MnZn)$ ,  $Al_9(MnZn)_2$  等高熔点富锰三元相在基体内或沿晶界呈不连续分布,从而抑制合金中初生  $\beta$ -Zn 生长并增加共晶组织含量,提高了合金的耐蚀性能<sup>[3-5]</sup>。Zhang 等<sup>[6]</sup>对纯锌中加入 0.4% Mn 后的腐蚀试验研究表明,  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  易沉积于腐蚀膜孔隙中而提高其致密性,从而显著降低了腐蚀反应速率。然而,目前未见关于 Mn 对共晶 Zn-5Al 合金耐蚀性能的影响报道,本文研究了微量 Mn 对 Zn-5Al 合金铸态组织及耐蚀性能的影响。

## 1 实验方法

试验材料为纯锌、纯铝及 Al-10Mn 中间合金。试验合金按表 1 所述的配比将纯锌、纯铝和 Al-10Mn 合金放入坩埚电阻炉中,炉料全部熔化后升温至 550 °C 进行搅拌,静置 15~20 min 后降温至 420 °C 时浇注到 125 mm × 150 mm × 25 mm 的铜铸模中。试验合金铸态组织和表面腐蚀形貌采用 XJP-300 型光学显微镜和 JSM-6360LV 扫描电镜观察。

表 1 Zn-Al 合金的名义成分(质量分数)

Tab. 1 Nominal composition of Zn-Al alloy (in mass)

%			
Alloy	Al	Mn	Zn
1	5	—	Bal.
2	5	0.1	Bal.
3	5	0.2	Bal.
4	5	0.3	Bal.

腐蚀速率试样尺寸为 10 mm × 10 mm × 10 mm 的试样。将表面打磨并抛光的试样用无水酒精擦洗并烘干,然后将试样放入 3.5% NaCl(质量分数,下同)溶液中室温浸泡 480 h。浸泡前的试样称重并记为  $m_1$ ,按照 GB/T 16545—2015 去除浸泡试样表面腐蚀产物后的质量为  $m_2$ ,按式(1)计算腐蚀试样失重率  $V$

$$V = \frac{m_1 - m_2}{At} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $V$  为试样腐蚀速率,  $g/(m^2 \cdot d)$ ;  $m_1$  为试样浸泡前的质量,  $g$ ;  $m_2$  为试样经浸泡并去除腐蚀产物后的质量,  $g$ ;  $A$  为试样表面积,  $cm^2$ ;  $t$  为试样浸泡时

间,  $d$ 。

试验合金的电化学性能采用 CHI660A 型电化学工作站测试,采用铂电极为辅助电极、饱和甘汞电极为参比电极、待测热浸镀用锌铝合金为工作电极的三电极体系。试样用环氧树脂胶封装,工作表面面积为 1  $cm^2$ ,腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液,待极化电位稳定后测试。极化曲线测量的极化电位范围为 -1 800 ~ -500 mV,动电位扫描速率为 1 mV/s。电化学交流阻抗谱测量在开路电位下进行,工作电极和铂电极的间距保持约 50 mm,激励信号幅值为 10.0 mV 的正弦波,扫描频率范围为  $10^{-2} \sim 10^5$  Hz,结果采用 ZSimpWin 软件拟合分析。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 Zn-5Al-xMn 合金的显微组织

图 1 所示为铸态 Zn-5Al-xMn 合金的显微组织。由图 1 可知,Zn-5Al 合金的铸态组织由粗大的初生树枝晶  $\beta$ -Zn 相和层片状锌铝共晶组织组成,Zn-5Al-0.1Mn 的合金中初生  $\beta$ -Zn 相数量减少且晶粒明显细化,Zn-5Al-0.2Mn 合金中初生  $\beta$ -Zn 相最少,Zn-5Al-0.3Mn 合金中出现了条块状的新相。从 Zn-5Al-0.3Mn 合金铸态组织中条块状相方框区的 Al、Mn 和 Zn 的原子比 EDS 分析结果可知,条块状 Al-Mn-Zn 新相为  $Al_5(Mn, Zn)_5$ (图 2)<sup>[3-5]</sup>。从  $\beta$ -Zn 相组织形态上看,随着含 Mn 量的增加, $\beta$ -Zn 相由粗大树枝晶转变为近等轴的颗粒,外形逐渐圆化。综上所述,添加 Mn 显著抑制了铸态 Zn-5Al 合金中初生  $\beta$ -Zn 相的生成,增加了层状 Zn-Al 共晶组织占比,当合金中 Mn 含量为 0.2% 时,Zn-5Al 合金中共晶组织所占比例最大。

### 2.2 Zn-5Al-xMn 合金的耐腐蚀性能

#### 2.2.1 腐蚀失重

图 3 为 Zn-5Al-xMn 合金在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 480 h 后的腐蚀速率。Zn-5Al 合金的腐蚀速率最大( $3.88 \mu g \cdot cm^{-2} \cdot d^{-1}$ ),加入 Mn 降低了合金的腐蚀速率,其中 Zn-5Al-0.2 Mn 合金的腐蚀速率最小( $1.17 \mu g \cdot cm^{-2} \cdot d^{-1}$ ),表明添加适量 Mn 提高了 Zn-5Al 合金的耐腐蚀性能。

#### 2.2.2 电极电位

自腐蚀电位是表征金属材料发生腐蚀反应难易程度的一个重要参数,Zn-5Al-xMn 合金在 3.5% NaCl 中性水溶液中自腐蚀电位与浸泡时间的关系曲线如图 4 所示。由图可知,Zn-5Al-xMn 合金的自腐蚀电位随浸泡时间的增加而升高,其原因在于在 3.5% NaCl 中性水溶液中合金电极表面腐蚀产物使合金自腐蚀电位升高。Zn-5Al 合金的自腐蚀

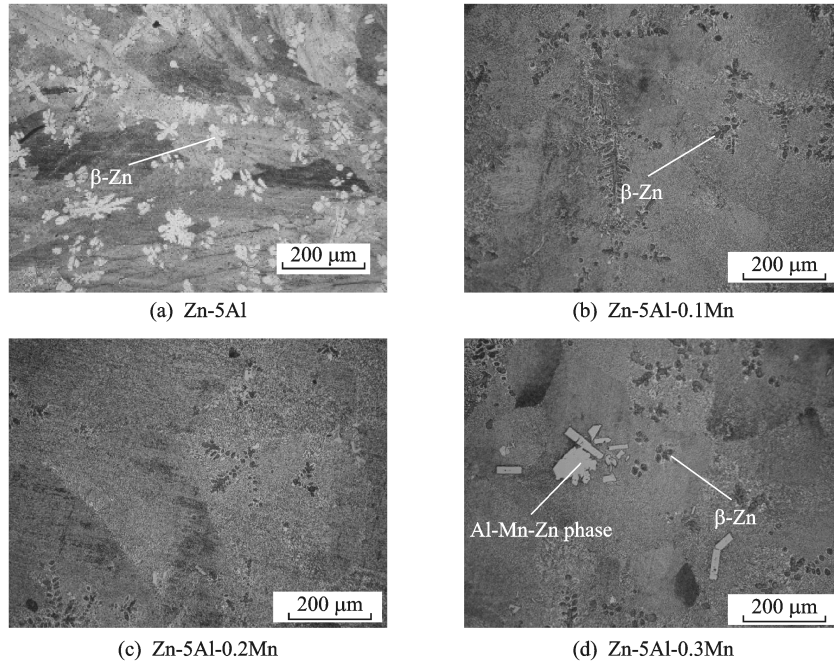
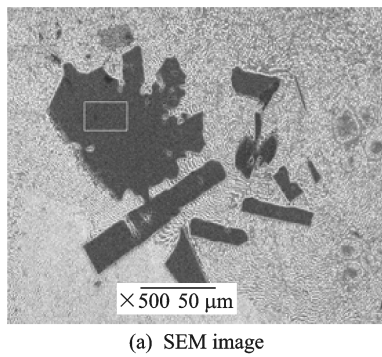
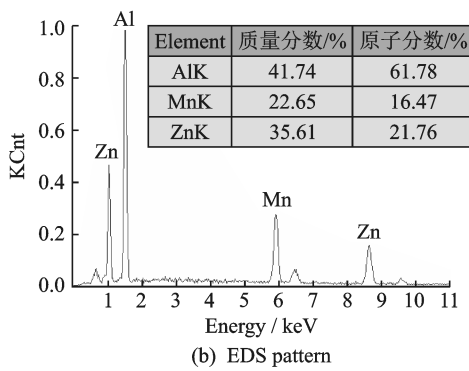


图 1 铸态 Zn-5Al-xMn 的显微组织

Fig. 1 Metallographic structure of cast Zn-5Al-xMn alloys



(a) SEM image



(b) EDS pattern

图 2 铸态 Zn-5Al-0.3Mn 合金的 SEM 像和 EDS 谱  
Fig. 2 SEM image and EDS patterns of cast Zn-5Al-0.3Mn alloy

电位随着 Mn 含量的提高而增大,但 Mn 含量超过 0.2% 后, Mn 对 Zn-5Al 合金自腐蚀电位的影响减弱。

2.2.3 极化曲线

图 5 为 Zn-5Al-xMn 合金在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。Mn 含量的变化并未改变 Zn-5Al 合

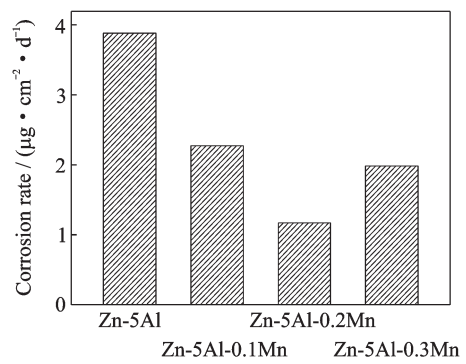


图 3 Zn-5Al-xMn 合金的腐蚀速率

Fig. 3 Corrosion rate of Zn-5Al-xMn alloys

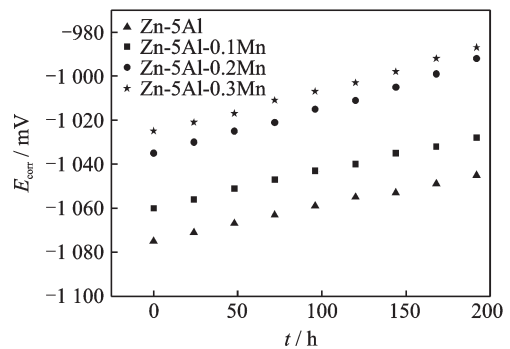


图 4 Zn-5Al-xMn 合金在 3.5% NaCl 中性水溶液中自腐蚀电位与浸泡时间的关系曲线

Fig. 4 Relationship between the corrosion potential  $E_{corr}$  and the exposure time in 3.5% NaCl solution

金极化曲线形状,表明其具有相同的电极反应过程。根据法拉第定律,合金的腐蚀速率  $v$  与其腐蚀电流密度  $I_{corr}$  成正比<sup>[4]</sup>

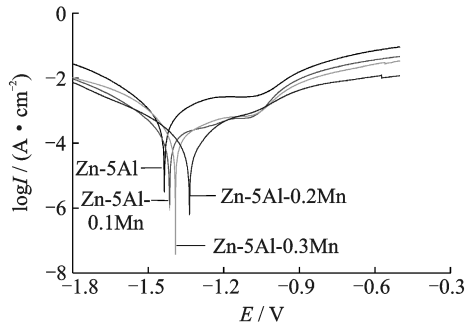


图 5 Zn-5Al-xMn 合金在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线  
Fig. 5 Polarization curves of Zn-5Al-xMn alloys in 3.5% NaCl solution

$$v = \frac{M}{nF} I_{\text{corr}} = 3.73 \times 10^{-4} \times I_{\text{corr}} \times M/n \quad (2)$$

式中: $v$ 为合金的腐蚀速率, $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ;  $M$ 为金属的原子质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $n$ 为反应中转移电子的物质摩尔量, $\text{mol}$ ;  $F$ 为法拉第常数,其值为  $26.8 \text{ A} \cdot \text{h}$ ;  $I_{\text{corr}}$ 为腐蚀电流密度, $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

表 2 为采用 Tafel 曲线拟合获得的 Zn-5Al-xMn 合金的阳极塔菲尔斜率  $b_a$ 、阴极塔菲尔斜率  $b_c$  和腐蚀电流密度  $I_{\text{corr}}$  [7-8]。与 Zn-5Al 合金相比,加入 Mn 降低了合金的阴、阳极塔菲尔斜率,表明 Mn 抑制了 Zn-5Al 合金的阴、阳极反应速率。Zn-5Al 合

金的自腐蚀电流密度  $I_{\text{corr}}$  随着 Mn 含量的升高先减小后增大,Zn-5Al-0.2 Mn 合金的自腐蚀电流密度  $I_{\text{corr}}$  最小 ( $1.4 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),结合式(2)分析同样表明,Mn 含量为 0.2% 时的合金耐腐蚀性能最好。

表 2 极化曲线拟合所得的  $b_a$ 、 $b_c$  和  $I_{\text{corr}}$  值

Tab. 2 Values of  $I_{\text{corr}}$ ,  $b_a$  and  $b_c$ , deduced from polarization measurements

Alloy	$b_c/(\text{mV} \cdot \text{decade}^{-1})$	$b_a/(\text{mV} \cdot \text{decade}^{-1})$	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Zn-5Al	56	34	6.4
Zn-5Al-0.1Mn	43	27	4.2
Zn-5Al-0.2Mn	27	18	1.4
Zn-5Al-0.3Mn	32	23	3.2

2.2.4 电化学交流阻抗图谱

交流阻抗图谱是用于研究金属腐蚀机理的有效手段,在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的 Zn-5Al-xMn 合金 Nyquist 图如图 6 所示。Zn-5Al-xMn 合金的 Nyquist 图由高频段容抗弧和低频段斜线组成。高频容抗弧的半径越大,腐蚀反应进行得越缓慢,对应合金的耐蚀性能越好[9]。随着浸泡时间的越长,Zn-5Al-xMn 合金高频容抗弧半径增大,其原因在于合金表面的腐蚀产物随着腐蚀的进行而越

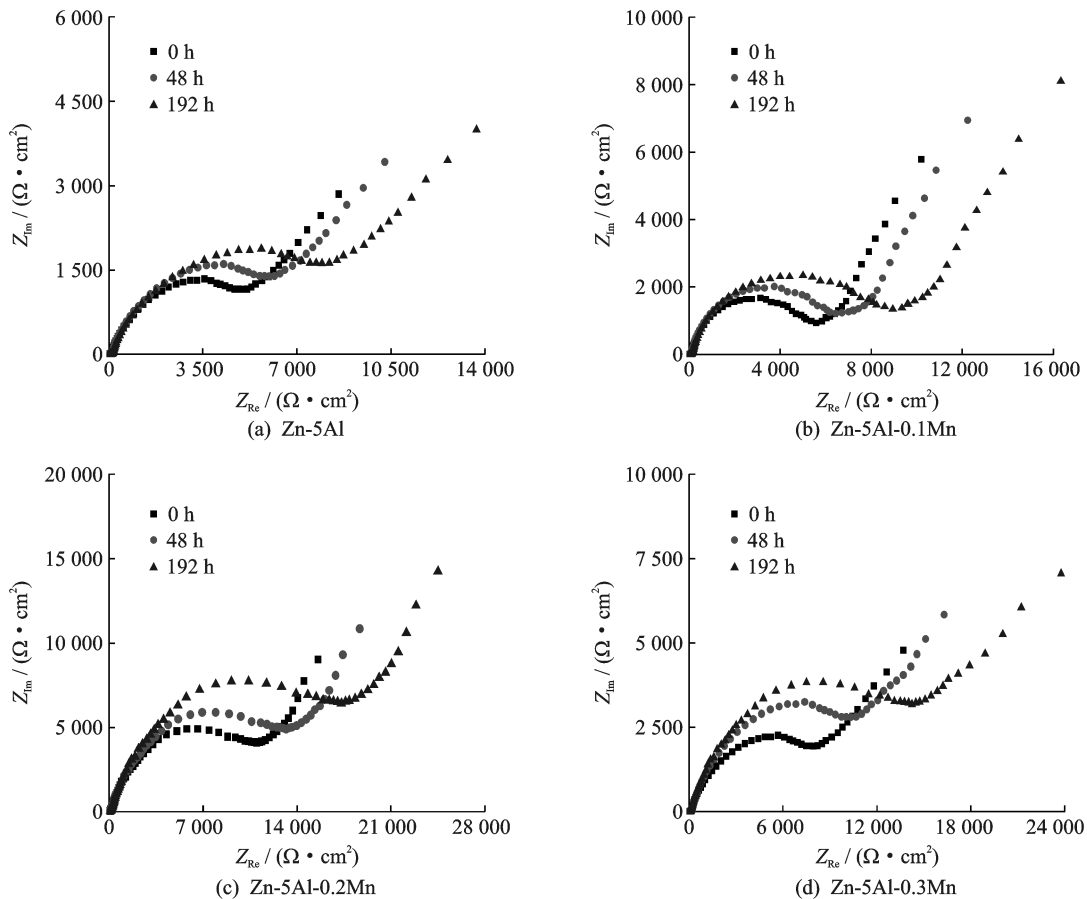


图 6 在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间的 Zn-5Al-xMn 合金 Nyquist 图

Fig. 6 Nyquist diagrams of Zn-5Al-xMn under different exposure times in 3.5% NaCl solution

积越厚,导致参与电化学反应的有效活性表面积减小,同时致密的腐蚀产物阻碍了 $Zn^{2+}$ , $Cl^{-}$ 等离子的扩散,从而保护了合金基体。低频段呈现出 Warburg(沃伯格)阻抗特征,因 Warburg 阻抗出现前高频容抗弧,其相位角偏离 $45^{\circ}$ <sup>[10]</sup>,表明合金的腐蚀过程由电化学反应控制转变为扩散过程控制,这主要是因为氧的去极化阴极反应( $0.5O_2 + H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-}$ )导致溶液中氧含量随着腐蚀的进行而降低,同时合金电极表面生成的较为致密的腐蚀产物 $Zn(OH)_2$ 和 $ZnAl_2O_3$ 显著降低了氧(其体积较大且呈中性)的扩散能力,导致腐蚀过程受到抑制<sup>[2]</sup>。

根据 Zn-5Al-xMn 合金腐蚀过程特点,对其电化学阻抗谱数据进行拟合,建立了等效电路模型 $R_s(QR_1(Z_wR_1))$ (图7)。常相位角元件 $Q=[Y \cdot (j\omega) \cdot n]^{-1}$ ,其中 $Y$ 为表征 $Q$ 的导纳, $\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n}$ ;  $j=(-1)^{1/2}$ ;  $\omega$ 是角频率; $n$ 是与电极表面粗糙度相关的量纲一指数, $n$ 值在实验中范围为 $0.7 \sim 0.8$ <sup>[11]</sup>。 $R_s$ 为饱和甘汞电极参比电极的鲁金毛细管口到工作电极间的溶液电阻, $R_1$ 为发生阴极去极化反应时的电荷转移电阻, $R_1$ 为发生阳极溶解反应 $Zn + 2OH^{-} \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e^{-}$ 时的电荷转移电阻, $Z_w$ 为 Warburg 阻抗<sup>[12]</sup>。

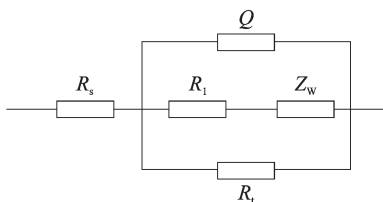


图7 Zn-5Al-xMn合金电化学阻抗谱数据拟合建立的等效电路

Fig. 7 Equivalent circuit for fitting the EIS data of Zn-5Al-xMn alloys

根据拟合电路图7,高频容抗弧半径 $R_H = R_s R_1 / (R_s + R_1)$ 值的计算结果如图8所示<sup>[2]</sup>。在相同的浸泡时间条件下,加入Mn增大了合金的高频容抗弧半径,但当Mn含量超过0.2%时,合金高频容抗弧半径有所减小;同时,Zn-5Al-xMn合金的高频容抗弧半径随着浸泡时间的延长而增大,其原因在于电极表面的腐蚀产物随着腐蚀的进行而逐渐增多、增厚,造成活性面积减小和离子穿越腐蚀产物膜的阻力增大,从而使 $R_1$ 和 $R_1$ 值增大。

腐蚀产物膜中的离子扩散主要通过膜中微观通道,腐蚀产物膜的孔隙度与扩散系数 $D$ 成反比。与扩散过程相关的 Warburg 阻抗 $Z_w$ 可用式(3)表示<sup>[13]</sup>

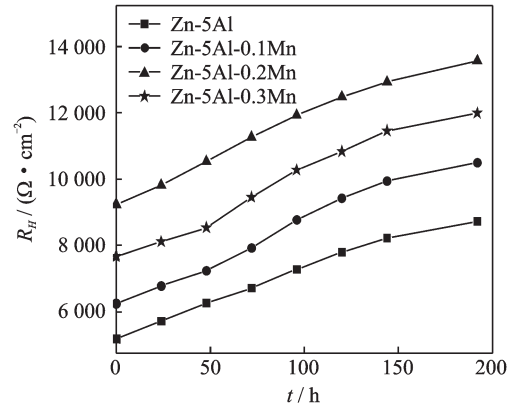


图8 Zn-5Al-xMn合金在3.5%NaCl溶液中 $R_H$ 随浸泡时间的变化

Fig. 8 Variation of the resistance  $R_H$  as a function of immersing time for Zn-5Al-xMn alloys in 3.5% NaCl solution

$$Z_w = \frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \quad (3)$$

式中: $Y_0$ 是表征 $Z_w$ 的导纳,与扩散系数 $D^{1/2}$ 成反比。腐蚀产物膜的孔隙度越大, $D$ 值因离子越容易穿过腐蚀产物膜而增大,因而表征 $Z_w$ 的导纳 $Y_0$ 越大。从 $Y_0$ 值的拟合结果图可以看出(图9),在相同浸泡时间下,加入Mn降低了合金的导纳值 $Y_0$ ,但当Mn含量超过0.2%时,合金导纳值 $Y_0$ 有所增大,表明Mn含量为0.2%的合金在腐蚀过程中对氧扩散抑制作用最强;此外,合金的导纳 $Y_0$ 值随着浸泡时间的增大而减小,进一步说明腐蚀初期由电化学反应控制,合金表面锌铝腐蚀产物膜随着腐蚀进行而变厚,从而使 $Y_0$ 值变小,腐蚀过程逐渐转变为扩散过程控制。

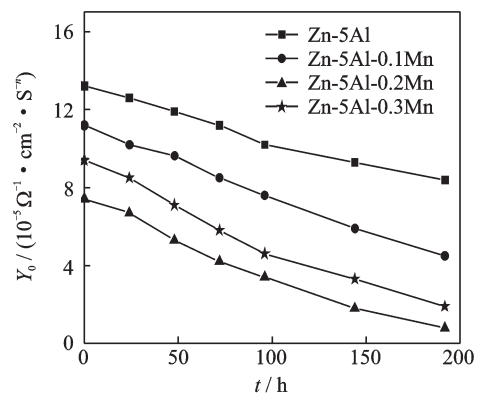


图9 Zn-5Al-xMn合金在3.5%NaCl溶液中 $Y_0$ 随浸泡时间的变化

Fig. 9 Variation of  $Y_0$  as a function of immersing time for Zn-5Al-xMn in 3.5% NaCl solution

### 2.3 Zn-5Al-xMn合金的腐蚀形貌

Zn-5Al合金组织若全部为层状共晶组织体

时,在腐蚀过程中其整体均匀的组织能够避免合金组织中初生相和共晶体因电极电位不同而优先发生选择性腐蚀。图 10 为 Zn-5Al-xMn 合金在 3.5%NaCl 溶液中静置不同时间后的腐蚀显微组织图。Zn-5Al 合金优先在初生  $\beta$ -Zn 相处腐蚀,初生  $\beta$ -Zn 相表面随着静置时间的延长逐渐被呈团絮状腐蚀产物覆盖;添加 0.3%Mn 的合金中初生  $\beta$ -Zn 的数量大大减小(图 1),并且形成的 Al-Mn-Zn 三元相因其耐腐蚀性较高而难以发生优先腐蚀。

Zn-5Al-xMn 合金在中性 3.5% NaCl 溶液中浸泡 480 h 后 SEM 腐蚀形貌如图 11 所示。Zn-5Al 合金表面形成疏松的块状腐蚀产物,Zn-5Al-0.1Mn 合金在块状腐蚀产物下的腐蚀产物变得细小致密,Zn-5Al-0.2Mn 合金表面上的腐蚀产物最为细小、均匀致密,而对 Zn-5Al-0.3Mn 合金表面的腐蚀产物再次变大,同时出现的孔洞又为离子向合金内部扩散提供了通道而有利于进行腐蚀反应。因此,Zn-5Al-0.2Mn 合金表现出最好的耐蚀性。

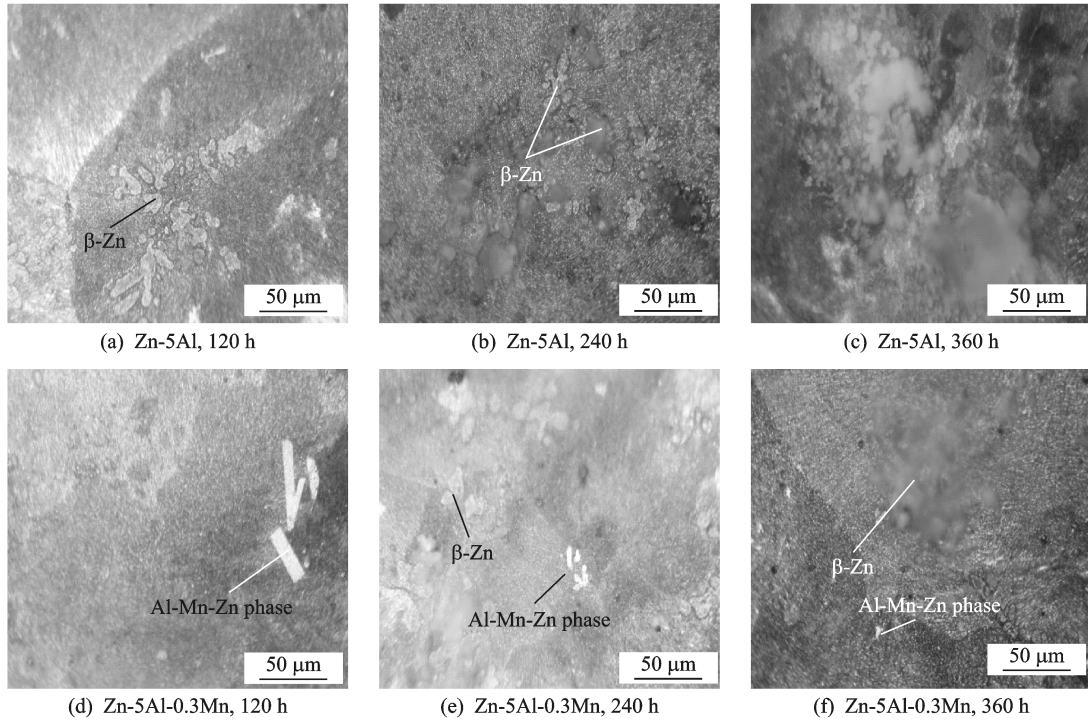


图 10 实验合金在 3.5%NaCl 溶液中静置不同时间后的腐蚀显微组织

Fig. 10 Corrosion morphology of experimental alloys etching in 3.5% NaCl solution

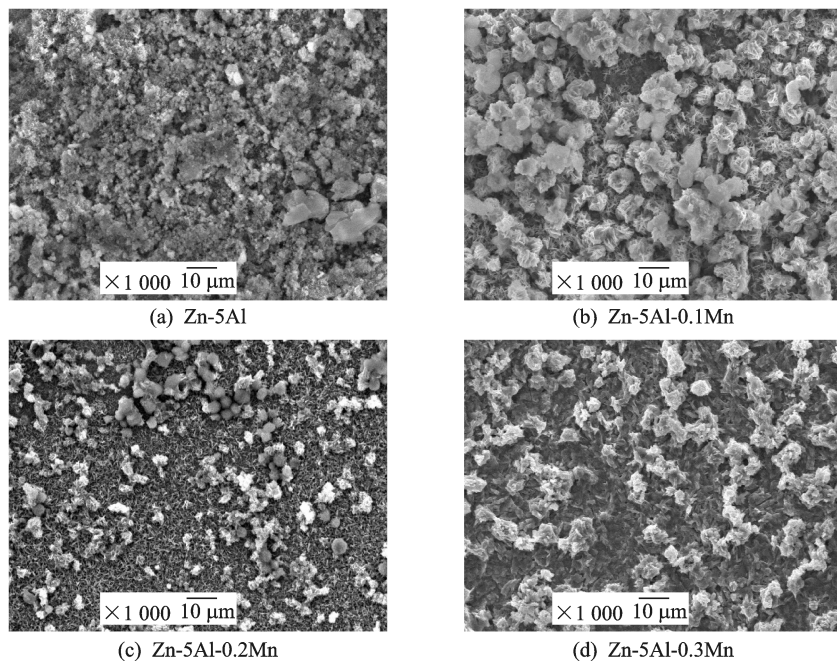


图 11 Zn-5Al-xMn 合金在中性 3.5%NaCl 溶液中浸泡 480 h 后 SEM 腐蚀形貌

Fig. 11 SEM morphology of Zn-5Al-xMn alloys after 480 h exposure in 3.5% NaCl solution

### 3 结 论

(1) Zn-5Al合金铸态组织由粗大的初生树枝晶 $\beta$ -Zn相和层片状锌铝共晶组织组成,加入少量的Mn显著抑制了粗大初生 $\beta$ -Zn相的生成,当Mn含量为0.2%时,初生 $\beta$ -Zn相最少,共晶组织占比最高;Zn-5Al-0.3Mn合金中出现了条块状的 $Al_8(Mn, Zn)_5$ 新相。

(2) 加入少量Mn显著降低了Zn-5Al合金的腐蚀速率,Zn-5Al-0.2Mn合金腐蚀速率和自腐蚀电流密度最小,分别为 $1.17 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $1.403 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ;Zn-5Al- $x$ Mn合金的高频阻抗和低频扩散阻抗均随浸泡时间的延长而增大,Zn-5Al-0.2Mn合金的高频及低频阻抗均最大。

(3) Zn-5Al- $x$ Mn合金优先从初生 $\beta$ -Zn相处发生选择性腐蚀,Zn-5Al-0.2Mn合金表面产生的腐蚀产物最致密。

#### 参考文献:

- [1] 刘子利,刘希琴,王怀涛,等.Ti对Zn-5Al合金组织及耐腐蚀性能的影响[J].中国腐蚀与防护学报,2014,34(6):515-522.  
LIU Zili, LIU Xiqin, WANG Huaitao, et al. Effect of Ti addition on microstructure and corrosion property of Zn-5Al alloy[J]. Journal of Chinese Society Corrosion Protection, 2014, 34(6):515-522.
- [2] ROSALBINO F, ANGELINI E, MACCIO D, et al. Application of EIS to assess the effect of rare earths small addition on the corrosion behaviour of Zn-5%Al (Galfan) alloy in neutral aerated sodium chloride solution[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(4):1204-1209.
- [3] 王先德,王建华,苏旭平,等.锰对ZZnAl4Y锌合金显微组织和力学性能的影响[J].铸造,2010,59(3):312-314.  
WANG Xiande, WANG Jianhua, SU Xuping, et al. Effect of manganese on microstructure and mechanical properties of ZZnAl4Y zinc alloy[J]. Foundry, 2010, 59(3):312-314.
- [4] LI Y Y, LUO J M, LUO Z Q, et al. The microstructure and wear mechanism of a novel high-strength, wear-resistant zinc alloy (ZMJ)[J]. J Mater Process Tech, 1995, 55(3/4):154-161.
- [5] MUNZ R, WOLF G K, GUZMAN L, et al. Zinc/manganese multilayer coatings for corrosion protection [J]. Thin Solid Films, 2004, 459(1/2):297-302.
- [6] ZHANG B, ZHOU H B, HAN E H, et al. Effects of a small addition of Mn on the corrosion behaviour of Zn in a mixed solution [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(26):6598-6608.
- [7] SHI Z, LIU M, ATRENS A. Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation [J]. Corrosion Science, 2010, 52(2):579-588.
- [8] 曹楚南.腐蚀电化学原理[M].北京:化学工业出版社,2004.  
CAO Chunan. Corrosion theory[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [9] SOUTO R M, FERNANDEZ M L, GONZALEZ S, et al. Comparative EIS study of different Zn-based intermediate metallic layers in coil-coated steels [J]. Corrosion Science, 2006, 48(5):1182-1192.
- [10] 孙敏,肖葵,董超芳,等.带腐蚀产物超强度钢的电化学行为[J].金属学报,2011,47(4):442-448.  
SUN Min, XIAO Kui, DONG Chaofang, et al. Electrochemical behaviors of ultra high strength steels with corrosion products [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(4):442-448.
- [11] HAMLAOUI Y, PEDRAZA F, TIFOUTI L. Corrosion monitoring of galvanized coatings through electrochemical impedance spectroscopy [J]. Corrosion Science, 2008, 50(6):1558-1566.
- [12] 李党国,冯耀荣,白真权,等.温度对N80碳钢 $\text{CO}_2$ 腐蚀产物膜性能的影响[J].中国腐蚀与防护学报,2008,28(6):369-373.  
LI Dangguo, FENG Yaorong, BAI Zhenquan, et al. Effect of temperature on properties of  $\text{CO}_2$  corrosion scale of N80 carbon steel [J]. Journal of Chinese Society Corrosion Protection, 2008, 28(6):369-373.
- [13] 陈长风,路民旭,赵国仙,等.腐蚀产物膜覆盖条件下油套管钢 $\text{CO}_2$ 腐蚀电化学特征[J].中国腐蚀与防护学报,2003,23(3):139-143.  
CHEN Changfeng, LU Minxu, ZHAO Guoxian, et al. Electrochemical characteristics of  $\text{CO}_2$  corrosion of well tube steels with corrosion scales [J]. Journal of Chinese Society Corrosion Protection, 2003, 23(3):139-143.

(编辑:胥橙庭)