

添加钛元素对热浸镀锌层性能的影响

闫瑞华^{1,2}, 张克^{1,2}, 孙虎元¹, 孙立娟¹, 刘增文¹

(1. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 为研究耐蚀性更高但生产成本与传统热镀锌成本相当的新镀层, 制备了添加微量钛元素的热浸镀锌层, 分别从外观质量、镀层厚度、电化学测试、盐雾腐蚀试验和全浸实验考察了添加微量钛元素对热浸镀锌层性能的影响, 扫描电镜观察盐雾试验后镀层表面形貌。结果表明, 添加微量钛以后镀层外观质量有所提高, 镀层厚度明显减薄, 镀层在海水中耐蚀性能提高。微量钛添加量为 0.03%~0.04% 时耐蚀效果最佳。

关键词: 锌钛合金; 热浸镀; 电化学测试; 耐蚀性能

中图分类号: TG 174.443

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2008)11-0020-04

据不完全统计, 钢铁材料每年因腐蚀造成的损失占总生产量的 $1/10^{11}$ 。钢铁的腐蚀与防护方法有涂覆耐腐蚀的金属或非金属覆盖层和电化学保护, 其中热浸镀是涂覆金属覆盖层的重要施工方法。热浸镀是一种在镀件表面形成一层金属膜抑制镀件腐蚀的方法^[2]。当镀层未出现破损时, 它属于保护性覆盖层; 当镀层溶解出现局部破损后, 它又能起到牺牲阳极保护作用, 为基体材料提供腐蚀电流, 因而成为防止钢材在海水中腐蚀的经济有效的方法, 目前在世界范围内得到广泛的应用。国外最有代表性的、已经工业化的热浸镀层为被称为 Galvalume 镀层 (55% Al-Zr 1.6% Si) 和 Galfan 镀层 (5% Al-Zr 0.1% RE) 的锌基合金镀层, 这些镀层的耐蚀性比传统热镀锌有较大提高, 但生产工艺复杂, 生产成本较高。因此, 研究生产成本与传统热镀锌相当, 而耐蚀性能有较大提高的锌镀层, 仍然是该领域的研究趋势之一。

加入钛, 当镀层表面暴露在大气或水溶液中时, 可形成一层稳定性好、结合力强、保护性优良的 TiO_2 氧化膜, 使镀层处于钝化状态。这层膜还具有很好的自愈性, 当受到腐蚀破坏后, 钝化膜可以很快自行修复^[3], 所以在海洋环境中具有特别突出的耐蚀性。据文献^[4]报道, 在铝锌合金中加入少量钛能改善镀层表面光泽、外观质量, 提高镀层耐蚀性 (所用实验介质为 $\text{pH} = 7$ 的 NaCl 溶液)。但在高纯锌中直接添加微量钛的合金镀层研究尚无报道。因此, 作者选用高纯锌, 添加 TA1 纯钛, 在基本排除其他元素干扰的条件下, 制备出锌钛合金镀层。分别从外观质量、镀层厚度、电化学性能测试、中性盐雾腐蚀试验及全浸实验进行分析, 研究了添加微量钛元素对热浸镀锌层性能的影响, 确定了钛的最佳用量, 获得了耐蚀性能优良、生产成本与传统热镀锌相

当的合金镀层。

1 实验方法

1.1 材料及设备

所用材料分别为葫芦岛锌厂生产的高纯锌 (纯度大于 99.999%), 泰特有色金属有限公司生产的优质 TA1 钛丝, 基板为 Q235 钢板 ($30 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$), 试剂为 ZnCl_2 、 NH_4Cl 、 NaOH 、盐酸等 (所用试剂均为分析纯), 实验设备包括坩埚电阻炉、恒温水浴锅、附着力测定仪、涂层测厚仪、PS168 腐蚀电化学系统、盐雾试验箱、恒温干燥箱、超声波清洗机、电子天平等。

1.2 实验流程

首先制备锌钛合金, 因为钛熔点远远高于锌的熔点, 在热浸镀时直接添加钛是不现实的。采用熔融盐 (选用 CaCl_2 、 NaCl 混合物) 保护法制备锌钛中间合金, 经钛元素含量分析后按照计算量添加在镀锌液中。

将厚度为 1 mm 的 Q235 钢板裁切成 $60 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的基片, 依次经过碱洗、水洗、酸洗、水洗进行预处理, 除去表面油污及氧化物, 清洁表面; 然后经过溶剂助镀, 除去残余的铁离子及在空气中又生成的氧化物; 烘干后在基体表面形成一层助镀剂盐膜, 提高镀层对基体材料的附着力, 降低熔融金属的表面张力, 促使铁的表面为熔融金属所润湿; 460°C 条件下进行热浸镀, 时间为 1 min, 冷却制得实验样品。

收稿日期: 2006-10-30; 修回日期: 2006-12-10

作者简介: 闫瑞华 (1980), 女, 山东菏泽人, 硕士研究生, 研究方向: 金属腐蚀与防护, 电话: 0532-82898732, E-mail: yanruihua@ms.qdio.ac.cn

镀液为不同钛含量的液态锌钛合金。

附着力测定仪画圈法测定镀层附着性能, 目测其亮度及表面平整性检测其外观质量; 涂层测厚仪检测镀层厚度; 电化学测试和中性盐雾试验及全浸试验来判断其耐蚀性能。扫描电镜观察盐雾试验后表面形貌。

1.3 电化学实验

选用三电极体系, 饱和甘汞电极作为参比电极, 铂片作为辅助电极, 锌钛合金镀层作为研究电极, 分别固定在电解池中, 腐蚀介质为取自青岛汇泉湾清洁的海水, 稳定 0.5 h 后, 采用 PS168 腐蚀测试系统进行电化学测量。

2 结果与讨论

2.1 钛加入量对镀层外观质量的影响

通过与纯锌镀层比较发现添加钛以后镀层表面更光亮。附着力测定仪画圈法测定镀层附着性能, 其测试结果表明: 每种试样镀层完整良好, 添加微量钛以后附着性能稍有提高, 镀层合格, 添加钛元素后镀层表面更亮。

2.2 钛加入量对镀层厚度的影响

用无损测厚仪测量镀层厚度, 试样正反面分别取 5 个均匀分布的点, 每一种取 3 个平行样, 测定镀层厚度, 取其平均值。测试结果发现每组平行样数据非常接近, 表明镀层比较均匀。镀层厚度是考察镀层质量的一项重要指标, 镀层厚度增加, 会使锌耗增加, 成本上升。热浸镀层从钢基体到镀层表面是由一系列铁质量分数逐渐降低的 $ZrFe$ 合金组成, 依次为 Γ (18% ~ 31% Fe), Γ_1 (19% ~ 24% Fe), δ (8% ~ 13% Fe), ζ (6% ~ 7% Fe), η (~ 0.04% Fe)。一般说来, 合金层较纯金属镀层要脆得多, 而且对镀层的力学性能也是有害的。因此, 在热浸镀实际操作中, 力求把镀层厚度, 特别是合金层厚度控制在一定范围内。Jin 等^[5]运用以团簇模型为基础的密度函数理论分析 Ti 元素能抑制 $FeZn$ 反应。

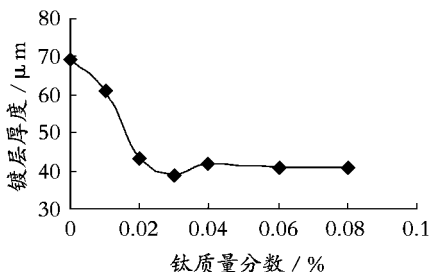


图1 钛加入量与镀层厚度的关系

Fig.1 Coatings thickness with addition of Ti

从图 1 可以看出, 随着钛质量分数增加, 镀层明显减薄, 与 Jin 等^[5]预测结果一致。当钛质量分数为 0.03% 时镀层最薄, 钛质量分数继续增加时, 镀层厚度基本不变。从减薄镀层, 节约锌耗, 降低成本角度看添加 0.03% 的钛最好。

2.3 电化学实验结果

计算弱极化试验参数采用曲线拟合的方法^[6], 共有 4 个拟合公式, 其中采用公式 (1) 拟合的结果跟实验数据符合得最好, 所得结果见表 1。

$$i = I_{\text{corr}} \left[\exp \frac{\eta}{\beta_a} - \frac{\exp \frac{-\eta}{\beta_c}}{1 - \frac{I_{\text{corr}}}{I_L} \left(1 - \exp \frac{-\eta}{\beta_c} \right)} \right] \quad (1)$$

式中, I_{corr} 为腐蚀电流密度; β_a 为阳极塔菲尔常数; β_c 为阴极塔菲尔常数; I_L 为极限扩散电流密度。

表1 不同钛质量分数镀层的电化学参数

Tab.1 Electrochemical parameters of hot dip coating with different Ti contents

Ti 质量分数 (%)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV)	β_c (mV)
0	1 102	15.6	13.6	326.5
0.01	1 110	14.4	40.2	97.1
0.02	1 105	13.0	25.7	59.5
0.03	1 111	11.3	34.1	46.7
0.04	1 110	6.76	21.4	36.9
0.06	1 098	8.64	18.7	40.9
0.08	1 088	8.67	13.2	47.8

从表 1 可以看出, 在纯锌镀层中添加钛元素, 镀层自腐蚀电位变化不大, 腐蚀电流密度下降, 添加 0.04% 钛时, 腐蚀电流最小, 相比纯锌电流密度降低 60% 多。添加钛以后试样阳极塔菲尔斜率先增加, 后又减小, 变化不是特别明显; 阴极塔菲尔斜率迅速下降, 至添加 0.04% 钛时降到最低, 钛含量继续增加, 阴极塔菲尔斜率稍微增加。海水腐蚀中阴极过程是腐蚀反应的控制性环节。

根据拟合计算, 公式 (1) 与实验结果拟合得最好, 这表明实验体系是一个不可逆的腐蚀过程, 且阴极反应是由电化学反应过程和传质过程混合控制^[7], 阳极反应的传质过程和阴极反应的浓差极化可以忽略。添加钛元素后, 形成的新镀层耐蚀性能得到提高; 在镀层表面形成致密氧化膜, 能起到保护镀层, 减缓腐蚀的作用。

2.4 盐雾试验

盐雾试验是一种快速检测金属耐蚀性能的方法

法。盐雾对金属的腐蚀作用, 首先是因为盐雾是一种电解质, 能加速微电池的腐蚀; 其次盐雾溶液中氯离子半径很小, 容易穿过金属表面的氧化层, 进入金属内部, 从而导致这些区域上的保护膜出现小孔, 破坏了金属的钝化, 加速了金属腐蚀。按照国标 GB/T 10125-1997 的要求进行了实验室腐蚀加速实验——中性盐雾实验。试验共进行 240 h, 平行样 3 片。实验 24 h 后有白锈生成, 随实验时间增加, 白锈增多, 至试验结束没有红锈出现。实验结束后, 仔细取出试样, 用流动的冷水(低于 35℃)轻轻冲洗, 去除表面的盐沉积物。按照国标 GB/T 16545-1996 的要求, 先用软毛刷在流水中进行轻微的机械清洗, 去除附着不牢固或疏松的腐蚀产物, 然后采用机械方法, 如刮削等进行清洗。无水乙醇超声清洗干燥后称质量。计算腐蚀失重率(ε)。

$$\varepsilon = (M_1 - M_2) / M_1 \times 100\% \quad (2)$$

M_1 为试验前试样质量, M_2 为试验结束后试样质量; ε 值为平行样平均值。失重结果如图 2。

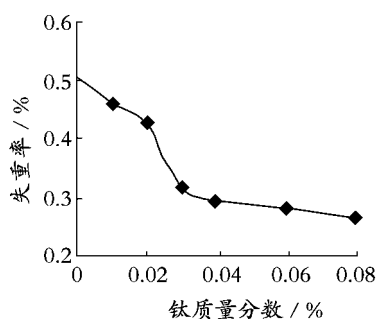


图2 锌钛合金镀层中性盐雾试验结果

Fig. 2 The neutral salt spray testing results of Zr-Ti alloy coating

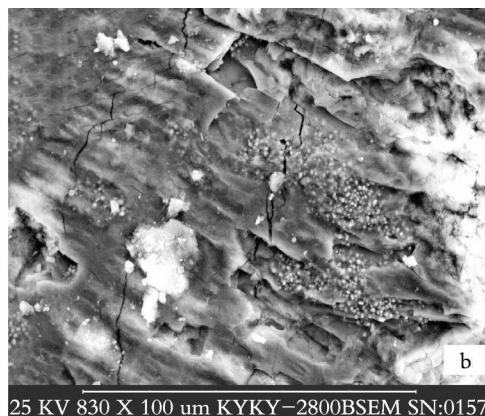
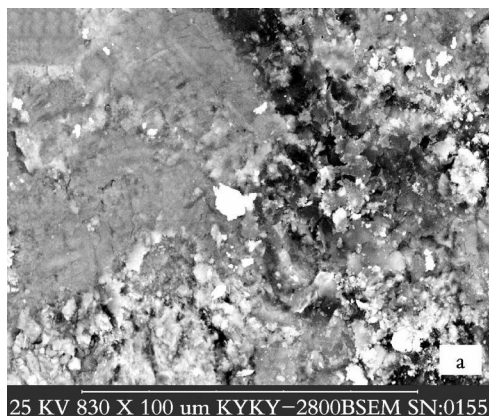


图4 盐雾试验后镀层表面形貌

Fig. 4 Coatings surface morphology after neutral salt spray testing

a. 纯锌镀层; b. 0.04% Ti-Zn 镀层
a. pure zinc coating; b. 0.04% Ti-Zn alloy coating

可以看出添加微量钛以后, 腐蚀失重率降低, 说明镀层的耐腐蚀性能提高, 随着钛含量增加, 当钛加入量为 0.04% 以后, 腐蚀失重率比较稳定, 说明添加钛 0.03% ~ 0.04% 有较好的效果。

2.5 全浸试验

为了进一步研究热浸镀锌及其合金镀层在海水中的腐蚀行为, 对各种热浸镀层钢板进行室内模拟挂片实验。实验周期 1 个月, 每种镀层两个平行样。实验前两天, 有气泡生成, 说明腐蚀速度比较快, 第 3 天以后就不再有气泡生成, 试验结束后, 后处理如盐雾试验, 计算腐蚀失重率, 所得结果见图 3。

腐蚀失重率随钛元素含量增加而降低, 说明在海洋环境中添加钛元素后镀层在海水中耐蚀性能有所提高。与盐雾试验和电化学试验结果具有一致性。

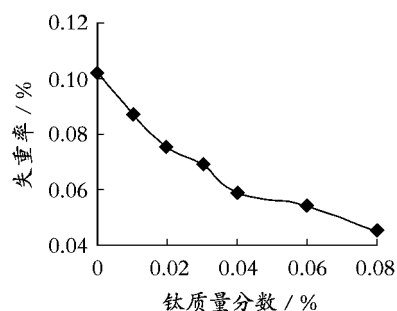


图3 锌钛合金全浸实验失重率分析

Fig. 3 The immersed experiment results of Zr-Ti alloy coating

2.6 腐蚀形貌

为了进一步对比研究镀层钢板的微观表面形貌, 在盐雾试验结束后, 选择其中的纯锌镀层和 Zr-0.04% Ti 做了表面电镜分析。结果见图 4。

从腐蚀形貌上可以看出, 纯锌镀层表面腐蚀较为严重, 而添加 0.04% 钛元素后, 镀层腐蚀较为均匀, 腐蚀程度较轻, 与耐蚀性试验结果一致。

3 结论

镀层厚度测量表明添加微量钛元素可以减薄镀层, 降低锌耗, 节约成本; 电化学性能测试、盐雾试验和全浸实验表明添加钛元素可以提高镀层在海水中的耐蚀性能, 扫描电镜腐蚀形貌观察与实验结果具有一致性。因为钛元素加入量很少, 生产成本基本不变, 可以在不改变原有设备的情况下进行生产, 有一定的生产应用价值。综合成本和耐蚀性能提高两方面考虑钛元素加入量 0.03%~0.04% 为好。

参考文献:

[1] 柯伟. 中国腐蚀调查报告[M]. 北京: 化学工业出版社

社, 2003.

- [2] 顾国成, 刘邦津. 热浸镀[R]. 北京: 中国腐蚀与防护学会, 1988.
- [3] 朱相荣, 黄桂桥. 钛合金在海水中的耐局部腐蚀性能[J]. 全面腐蚀控制, 1988, 2(4): 68.
- [4] 魏世承, 朱晓飞, 魏绪钧. 添加铝和钛对热镀锌层性能影响[J]. 有色金属, 2003, 5(33): 23-25.
- [5] Jin Hong Mei, Yi Li, Liu Honglin, *et al.* Study on the behavior of additives in steel hot dip galvanizing by DFT calculations[J]. **Chem Matr**, 2000, 12: 1879-1883.
- [6] Sun Huyuan, Li Xin, Sun Xiaoguang. The application of visualization technology in fitting of weak polarization curve and the electrochemical mechanism analysis of hot dip coating in seawater[J]. **Basic Science and Engineering**, 1997, 5(3), 268-275.
- [7] 张长桥, 王微山. Al-Zn 合金热镀层的化学组成与电化学腐蚀行为[J]. 材料工程, 1997, 9: 31-33.

Effect of Ti addition on hot-dip zinc coating

YAN Rui-hua^{1,2}, ZHANG Ke^{1,2}, SUN Hu-yuan¹, SUN Li-juan¹, LIU Zeng-wen¹

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Received: Oct., 30, 2006

Key words: ZrTi alloy; hot dip; electrochemistry test; corrosion resistance

Abstract: For acquiring new alloy coating with good corrosion resistance and production cost equivalence with hot-dip zinc coating, the hot-dip ZrTi alloy coating of containing 0.01%~0.08% Ti on the surface of Q235 steel have been prepared. The surface quality and the coating thickness has been analyzed. Electrochemical test and neutral salt spray test and immersed experiment have been done for ZrTi alloy coating of various contents. After salt spray test, surface morphology was observed by using scanning electron microscope (SEM). The results showed that compared with hot-dip zinc coating, the corrosion resistance of hot-dipped ZrTi alloy coating is improved obviously and the optimum addition of Ti is 0.03%~0.04%, the coating has excellent corrosion resistance and surface quality.

(本文编辑: 张培新)