

腐蚀后的镀锌钢板表面电子显微表征

李 鹏, 包生祥, 叶建海, 庄立波, 张德政

(电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054)

摘 要: 通过扫描电子显微镜及其附带的 X 射线能谱仪对镀锌钢板表面出现腐蚀锈斑、耐腐蚀性能不合格的原因进行了分析. 结果表明: 镀锌钢板通过热镀锌工艺生产出来后, 未给予足够的镀后防护, 同时长时间露在腐蚀性环境中, 受到腐蚀产生了白锈甚至红锈, 最终导致其耐腐蚀性能不合格, 通过一些改进措施可有效的解决质量问题.

关键词: 扫描电子显微镜; X 射线能谱仪; 腐蚀

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1006-3757(2010)03-0166-04

作为一种重要的金属防护技术, 锌是一种既可以防止钢铁腐蚀又能受自身腐蚀产物保护而使自身腐蚀速度减慢的金属, 且用镀锌层保护钢材成本较低, 这就促进了镀锌工业的发展, 使得镀锌成为了应用最广泛的金属防腐蚀方法^[1]. 镀锌钢能够有效地提高钢铁的耐腐蚀性能, 因而广泛应用于电力、交通、汽车、建筑、化工等行业中. 随着镀锌钢板应用范围的日益广泛, 其镀层质量越来越受到人们的重视. 近年来国内外对镀锌钢板进行了诸多研究^[2-4], 而采用微观分析技术对使用过程中出现的表面腐蚀产物进行分析研究的报道较少见. 某企业生产出的一批镀锌钢板交付使用时, 钢板表面出现腐蚀锈斑, 导致产品不能正常使用. 本工作借助扫描电子显微镜和能谱仪对问题镀锌钢板进行分析, 查找产生质量问题的原因, 并提出了改善和预防措施.

1 样品与实验仪器

分析样品为双面热镀纯锌钢板, 镀层约 13 μm 厚, 基体为 IF 钢. 该钢板经过热镀锌工艺生产出来, 储存后, 原本光亮平滑的镀层表面上出现了大量的白色粉末, 严重的地方甚至出现了红色锈斑. 将其切割成约 20 × 20 mm 大小, 待测.

实验仪器为日本电子 JSM - 6490LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 和美国 EDAX 公司产 Genesis 型 X 射线能谱仪 (EDS).

2 结果与讨论

采用上述仪器对样品的不同区域分别进行微观形貌观察和成分分析, 结果分述于后.

2.1 SEM 形貌分析

样品表面正常区域和锈斑区域 SEM 观察结果见图 1. 从图中可以看出, 正常区域 (a) 比较光洁平滑, 锈斑区域 (b) 为胶结成块状腐蚀产物.

对锈斑区域的白色和红色锈斑进行 SEM 放大观察, 结果分别见图 2 和图 3. 从图中可见, 白色锈斑为疏松的片状腐蚀产物, 而红色锈斑主要出现在腐蚀坑内, 呈纤维状.

为确定不同锈斑区域的具体元素成分, 利用电子探针能谱仪进行成分分析.

2.2 EDS 成分分析

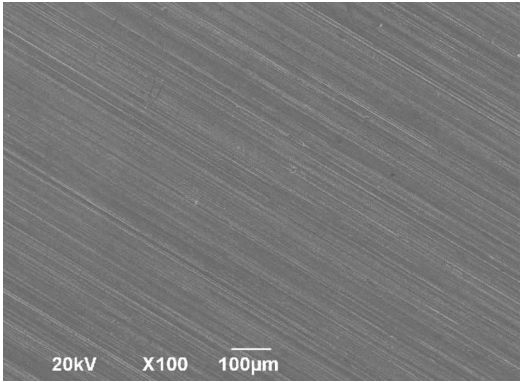
针对锈斑在二次电子图像下的不同形貌区域, 用能谱仪分别对其进行微区分析, 分析结果见图 4 和表 1.

从分析结果可以看出, 白色锈斑中主要含有 Zn、O 元素; 红色锈斑中主要含 O、Fe, 少量的 Zn、Na、Cl 元素. 白色锈斑中未检出 Fe 元素, 说明白色锈斑区域的 Zn 镀层未被彻底腐蚀掉, 对钢基体仍有一定的保护能力; 红色锈斑成分中出现了 Fe 元素, 表明红色锈斑区域已经腐蚀到了钢基体, 镀层耐腐蚀性能大大降低.

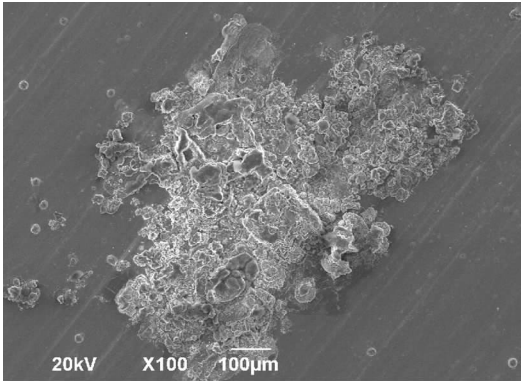
收稿日期: 2010 - 05 - 06; 修订日期: 2010 - 06 - 21.

作者简介: 包生祥 (1956 -), 男, 教授, 研究方向为电子元器件封装及失效分析. E - mail: sxbao@uestc.edu.cn

通讯作者: 李 鹏 (1987 -), 男, 在读硕士研究生, 研究方向为电子元器件封装及失效分析. E - mail: lp344301257@163.com



(a) 正常区域



(b) 锈斑区域

图 1 样品不同区域的 SEM 形貌图

Fig.1 SEM images of different areas of sample

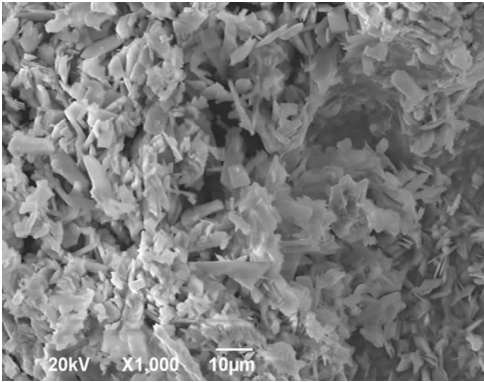
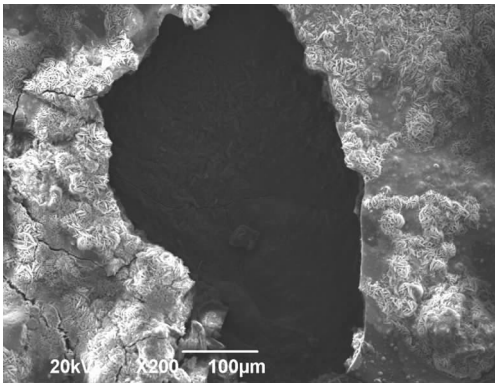
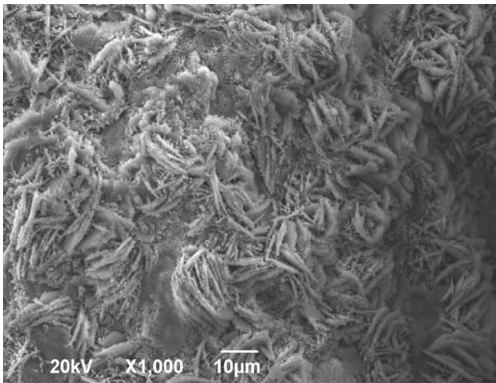


图 2 白色锈斑区域的 SEM 形貌图

Fig.2 SEM images of areas of white rust



(a) 出现红色锈斑的蚀坑



(b) 蚀坑局部放大图

图 3 红色锈斑区域的 SEM 形貌图

Fig.3 SEM images of areas of red rust

3 腐蚀原因分析

3.1 白锈产生原因

观察发生白色锈斑的样品区域,在白色锈斑较轻微的部位,用细砂纸轻轻磨去白色产物,在磨平的

表面用磁性测厚仪进行测量,看到仍有足够厚的镀锌层保护钢基.但用上述方法对出现红色锈斑的地方测量,看到镀层几乎消耗完全,镀锌层已无法对钢基体提供保护.

对发生严重白色锈斑的区域进行扫描电镜微观

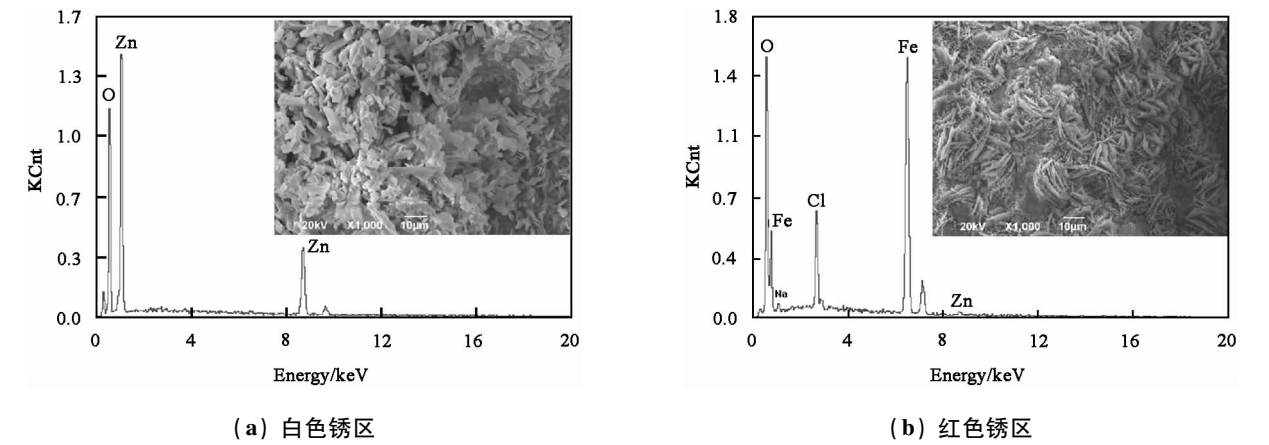


图 4 样品不同微区的 EDS 图谱
Fig.4 EDS spectrum of different areas

表 1 不同微区的元素质量百分比

Table 1 Mass percentage of elements in different micro – areas w/ %

元素	O	Na	Cl	Fe	Zn
白锈区	38.18	—	—	—	61.82
红锈区	26.58	01.33	07.06	61.92	03.10

分析(图 2)表明,镀锌层表面形成的腐蚀产物较疏松,未能形成一层致密腐蚀产物膜阻止腐蚀进一步进行.

锌是非常活泼的金属,锌的表面与周围的潮湿空气接触,首先会与潮湿水气发生化学反应,生成一层多孔的、胶粘状的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 腐蚀产物^[5]. 随后,氢氧化锌会进一步与大气中二氧化碳反应,生成一层薄的、致密的、有一定粘附性的碱式碳酸锌 $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ 腐蚀产物,可以阻止镀层进一步腐蚀.

在典型的大气环境中, Cl^- 是影响 Zn 及 Zn 覆盖层最重要的因素之一^[6-7]. 由于 Cl^- 的存在,会使腐蚀产物进一步生成 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$. 另外,腐蚀产物干燥后, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 会转化成 ZnO. 因此,白锈中应包含 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 ZnO,由于 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 ZnO 的存在,阻止了致密的碱式碳酸锌 $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ 腐蚀产物保护膜的形成,使腐蚀得以继续.

白锈的严重程度取决于在所处环境中持续的时间,若长时间暴露在腐蚀性空气中会发生电化学腐蚀,严重的情况下不仅产生白锈,甚至可能产生红锈.

3.2 红锈产生原因

当钢表面的镀锌层被破坏后,内部的钢基体暴

露在空气中,钢基体中的 Fe 元素被氧化腐蚀,生成了 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 ,因二价铁不稳定, Fe_3O_4 在空气中易被氧化为红色的 Fe_2O_3 ,所以钢基体中的 Fe 元素被氧化为 Fe_2O_3 是导致样品表面出现红色锈斑的主要原因.

3.3 腐蚀对镀锌钢板造成的影响

结合以上分析,白锈是由于钢板表面的 Zn 镀层被腐蚀所产生;红锈则是由于 Zn 镀层被腐蚀破坏后,内部的钢基体被氧化所致. 由于 Zn 镀层被腐蚀破坏,失去了对钢基体的保护能力,导致产生了质量问题.

结合工艺及其储存环境了解到,镀锌钢板通过热镀锌工艺生产出来后,未给予足够的镀后防护;储存过程中,又长时间暴露在腐蚀性环境中(能谱分析中 Cl^- 的存在也验证了这一点),致使大面积腐蚀锈斑的产生,最终导致镀锌层失去了足够的防腐能力.

4 结论

镀锌钢板通过热镀工艺生产出来后,未给予足够的镀后防护;储存过程中,又长时间暴露在腐蚀性环境中,产生了大面积腐蚀锈斑,最终造成产品质量问题. 建议提高镀后防护,例如热镀锌件经水冷后,

即可进行打蜡或者涂油等表面处理方式. 通过改善储存环境,将镀件置于干燥的、有良好的通风环境中,并定期清洁,可减少锈体的产生.

参考文献:

[1] 张召恩,杨瑞枫,刘光明,等. 钢铁镀锌技术及进展 [J],首钢科技. 2007(1):1-5.
[2] Patil R, Girina O, Bhattacharya D. Development of a dual phase high strength galvanized steel using Zinquench Technology[C]. 4th international conference on Zinc and Zinc Alloy coated steel sheet ,Chiba,Japan, 1998,439-477.
[3] 边军,刘相华,王国栋. 我国热镀锌钢板生产现状及

展望[J],钢铁研究. 2002, 126(3): 57.
[4] 宋加. 我国热镀锌钢板生产及镀锌技术的发展[J],轧钢. 2006,23(3):42-46.
[5] Sziraki L, Szocs E, Pilbath Z, et al. Study of the initial stage of white rust formation on zinc single crystal by EIS, STM/AFM and SEM/ EDS techniques [J]. Electrochim Acta, 2001, 46(24-25): 3 743-3 754.
[6] 王绍明, 萧以德, 张三平. SO₂/盐雾复合循环加速腐蚀试验模拟锌在户外大气暴露腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(1):13-17.
[7] 王绍明, 萧以德, 张三平. 锌及锌覆盖层户外大气暴露腐蚀行为的研究[J]. 材料保护, 2004, 37(11):42-26.

Electron Microscopic Characterization of Corrosion Products
on Surface of Galvanized Steel Sheet

LI Peng, BAO Sheng-xiang, YE Jian-hai, ZHUANG Li-bo, ZHANG De-zheng
(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices,
University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: By means of a scanning electron microscope and its accessory X-ray energy spectrometer, corrosion products and the reason of unqualified corrosion resistance of galvanized steel sheet were analyzed. The results showed that insufficient protection of to the galvanized steel sheet after the hot dip process and long exposure in the corrosive environment, which led to the generation of white rust and red rust, were the main reasons for the disqualification of the corrosion resistance of galvanized steel sheet. This quality problem can be solved effectively by some improvement measures.

Key words: scanning electron microscope; X-ray energy spectrometer; corrosion

Classifying number: O657.3

