

稀土镧不同化合物对渗锌层耐蚀性能的影响

东晓林¹, 时小军¹, 黄燕滨¹, 刘谦¹, 邓艳军²

(1. 装甲兵工程学院, 北京 100072; 2. 驻六一八厂军事代表室, 北京 100072)

摘要: **目的** 研究稀土元素镧的不同化合物对渗锌层耐蚀性的影响。**方法** 在渗锌剂中不添加稀土元素及分别添加氧化镧、硫酸镧、氯化镧和硝酸镧, 采用包埋法制备相关的渗锌层。通过使用 TT260 覆层测厚仪测量渗层厚度, 利用 SEM 对渗锌层的表面形貌进行观察。配制质量分数为 5% 的 NaCl 溶液, 进行全浸腐蚀试验, 使用 TG-328A 分析天平测量浸泡 75 h 和 150 h 的腐蚀失重, 计算腐蚀失重速率, 使用数码显微镜观察渗锌层腐蚀形貌。**结果** 与未添加稀土元素制备渗锌层的厚度 33.0 μm 相比, 在渗锌剂中添加稀土元素镧能够有效提高渗层厚度, 添加氧化镧的渗层厚度上升至 45.7 μm , 添加硫酸镧的渗层厚度上升至 41.7 μm , 添加氯化镧的渗层厚度上升至 36.1 μm , 添加硝酸镧的渗层厚度上升至 43.1 μm 。观察不同渗锌剂制备渗锌层的表面形貌, 添加氧化镧制备的渗锌层表面最均匀、致密, 但渗层表面出现少许微裂纹。在盐水浸泡实验中, 添加硝酸镧制备渗锌层的腐蚀失重速率在浸泡 75 h 和 150 h 时都是最小的, 分别为 0.0441 g/(m²·h) 和 0.0625 g/(m²·h), 表现出十分优异的耐蚀性能。**结论** 在渗锌剂中添加稀土元素镧, 能够提高渗锌的效率, 改善渗锌层的表面质量, 使得渗层更加均匀、致密, 但渗层表面会出现少许不同程度的微裂纹。氧化镧、硫酸镧和硝酸镧的催渗作用十分明显, 氯化镧的催渗效果最差。在耐盐水环境的腐蚀中, 添加氯化镧制备的渗锌层的耐蚀性最不理想, 而添加硝酸镧制备的渗锌层的耐蚀性最好。

关键词: 稀土; 不同化合物; 渗锌; 渗层厚度; 表面形貌; 耐蚀性

中图分类号: TG174.445

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2016)04-0193-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.04.032

Effect of Different Compounds of Rare Earth Lanthanum on Corrosion resistance of Zinc layer

DONG Xiao-lin¹, SHI Xiao-jun¹, HUANG Yan-bin¹, LIU Qian¹, DENG Yan-jun²

(1. Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China;

2. The 618 Factory Military Agent's Room, Beijing 100072, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate the effect of rare-earth element lanthanum on the corrosion resistance of zinc layer. **Methods** In this paper, lanthanum oxide, sulfuric acid lanthanum, as well as lanthanum chloride and lanthanum nitrate were added into zinc powder respectively, with an additive-free control, and the corresponding zinc layers were prepared by embedding method. The thickness and surface morphology of the zinc layers were studied by coating thickness gauge (model: TT260) and scanning electron microscope (SEM), respectively. Full immersion corrosion experiment was carried out in 5% (mass fraction) NaCl solution, the

收稿日期: 2016-02-29; 修订日期: 2016-03-17

Received: 2016-02-29; Revised: 2016-03-17

作者简介: 东晓林(1991—), 男, 硕士研究生, 主要从事螺纹紧固件的腐蚀防护。

Biography: DONG Xiao-lin(1991—), Male, Master graduate student, Research focus: corrosion protection of the threaded fasteners.

通讯作者: 黄燕滨(1961—), 男, 硕士, 教授, 主要从事材料腐蚀与防护等方面的研究。

Corresponding author: HUANG Yan-bin(1961—), Male, Master, Professor, Research focus: material corrosion and protection.

75 h and 150 h corrosion weight loss was measured by TG-328-A analytical balance measurement, and the corrosion morphology was observed by digital microscope. **Results** The effects of rare-earth element lanthanum on the thicknesses, surface morphology and corrosion resistance of zinc layers were compared. The results showed that the thickness of zinc layer was 33.0 μm for the additive-free control, 45.7 μm for lanthanum oxide, 41.7 μm for sulfuric acid lanthanum, 36.1 μm for lanthanum chloride, and 43.1 μm for lanthanum nitrate. Zinc layer with lanthanum oxide had the optimal surface morphology, but a few micro cracks occurred on the surface. In salt water immersion test, the corrosion weight loss rates of zinc layer with lanthanum nitrate were the smallest both at 75 h and 150 h, which were 0.0441 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ and 0.0625 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, respectively, showing the excellent corrosion resistance. **Conclusion** Addition of rare-earth element lanthanum into zinc powder improved the efficiency of zinc impregnation, making the surface of zinc layer uniform and compact, but a few micro cracks appeared on the surface. The effects of lanthanum oxide, acid lanthanum and lanthanum nitrate on the efficiency of zinc layer were obvious, but lanthanum chloride showed the least effect. In salt water environment, the effect of lanthanum chloride on the corrosion resistance of zinc layer was the least, while lanthanum nitrate had the best effect.

KEY WORDS: rare earth; different compounds; sherardizing; thickness of zinc layer; surface morphology; corrosion resistance

渗锌指的是通过固态扩散的方式,使锌原子渗入基体金属表面而形成合金层的方法,属于化学热处理的范畴。二十世纪初,由英国冶金学家最先发现并提出粉末渗锌的基本原理。渗锌是一种用于钢材腐蚀防护的表面处理技术,具有十分显著的防腐性能^[1-3]。渗锌层具有渗层均匀、致密、耐磨、良好的耐腐蚀性和耐高温氧化性等特点,在中小零部件或存在配合的零部件的腐蚀防护应用中,有着十分明显的优势^[4-5]。近年来,海洋产业迅速发展,解决钢铁材料在海洋环境下的腐蚀问题势在必行,渗锌技术在渗层厚度控制、耐磨性、成本、环保等多方面存在独特的优势,但渗锌层的耐蚀性存在一定程度的欠缺^[6-9]。

根据相关研究表明^[10-12],在渗锌剂中添加稀土元素能够在一定程度上改善渗锌层的耐蚀性。当前,在渗锌剂中添加的稀土元素主要以氧化稀土为主,在渗锌剂中添加稀土元素的其他化合物对渗锌层性能的影响,还未见报道。本文通过在渗锌剂中添加稀土元素镧的不同化合物,包括氧化镧、硫酸镧、氯化镧和硝酸镧,研究添加镧的不同化合物对渗锌层耐蚀性能的影响。

1 实验

1.1 材料

试片基体材料为45#钢,试片尺寸80 mm×20 mm×2 mm。渗锌前,要对试样进行前处理,试样需经酸洗和碱洗进行除油和除锈处理。添加稀土镧不同化合物的渗锌剂成分如表1所示。其中,Zn粉的纯度≥99.5%,300目;Al₂O₃粉纯度≥75%,100~200目;NH₄Cl纯度≥99.5%,颗粒研磨至60目。镧的不同

化合物纯度均≥98%,粉末研磨至60目。

表1 几种渗锌剂成分及组成

Tab.1 Several components and compounding ratios of zinc powders

编号	渗锌剂成分及组成(质量分数)
S0	Zn粉72%+Al ₂ O ₃ 粉26%+NH ₄ Cl2%
S1	Zn粉72%+Al ₂ O ₃ 粉24%+NH ₄ Cl2%+La ₂ O ₃ 2%
S2	Zn粉72%+Al ₂ O ₃ 粉24%+NH ₄ Cl2%+La ₂ (SO ₄) ₃ 2%
S3	Zn粉72%+Al ₂ O ₃ 粉24%+NH ₄ Cl2%+La ₂ Cl ₃ 2%
S4	Zn粉72%+Al ₂ O ₃ 粉24%+NH ₄ Cl2%+La ₂ (NO ₃) ₃ 2%

渗锌工艺采用包埋法进行,加热设备采用箱式电阻炉(温控精度±1℃)。工艺参数:加热温度400℃,保温时间3h,渗后置于空气中冷却。试片经渗锌处理后,不做钝化处理。

1.2 性能测试

使用TT260覆层测厚仪测量渗层厚度,每种方案制成的试片取10个测量点,最后取平均值,利用SEM对渗锌层的表面形貌进行观察。依据机械行业标准JB/T 6073—1992^[13],配制质量分数为5%的NaCl溶液,进行全浸腐蚀试验,使用TG-328A分析天平测量浸泡75h和150h的腐蚀失重,计算腐蚀失重速率,使用数码显微镜观察渗锌层腐蚀形貌,放大倍数400倍。

2 结果与分析

2.1 渗层厚度

表2为几种渗锌层的厚度。由表2可以看出,在渗锌剂中添加稀土元素镧能够显著地提高渗锌层的

表 2 几种渗锌层的厚度
Tab.2 Thickness of several kinds of zinc layers

编号	测点 1	测点 2	测点 3	测点 4	测点 5	测点 6	测点 7	测点 8	测点 9	测点 10	均值
S0	32.8	32.0	34.0	33.8	34.9	31.8	32.2	32.7	32.9	32.7	33.0
S1	45.0	46.1	44.6	46.9	45.5	44.1	47.5	45.4	46.8	44.7	45.7
S2	41.2	41.7	41.1	41.6	42.3	43.8	41.7	42.5	40.6	40.8	41.7
S3	35.3	34.9	35.9	36.0	37.7	37.1	35.8	37.0	34.7	36.1	36.1
S4	41.1	47.7	42.7	44.1	41.4	42.3	43.3	43.7	41.2	43.6	43.1

厚度,体现出稀土元素对渗锌的助渗作用。对比添加稀土元素镧的不同化合物可以看出,添加氧化镧后,渗层的增厚效果最明显;添加硫酸镧和硝酸镧后,渗层的增厚效果也十分明显,添加硝酸镧的增厚效果优于硫酸镧;添加氯化镧对渗层的增厚效果最不明显,渗层厚度仅略高于未添加稀土元素的渗锌剂。

2.2 表面形貌

图 1 为几种渗锌层的表面形貌。由图 1 可以看出,添加稀土元素的渗锌层与未添加稀土元素的渗锌层相比,渗层表面更加均匀致密。由图 1a 可以看出,

未添加稀土元素制备的渗锌层均匀性较差,渗层表面出现了沟槽状的缝隙。对比添加稀土元素镧不同化合物制备的渗锌层表面,由图 1b 可以看出,添加氧化镧制备的渗锌层表面存在许多微小孔隙,但渗层更加致密。由图 1c 可以看出,添加硫酸镧制备的渗锌层表面存在很多较大尺寸的凹坑,且存在明显的纵横交错的裂纹。由图 1d 可以看出,添加氯化镧制备的渗锌层表面的孔隙数量明显减少,但出现了一些细小的裂纹。由图 1e 可以看出,添加硝酸镧制备的渗锌层表面出现了数量众多、大小不一的孔隙,这对渗层的耐蚀性会造成一定影响。

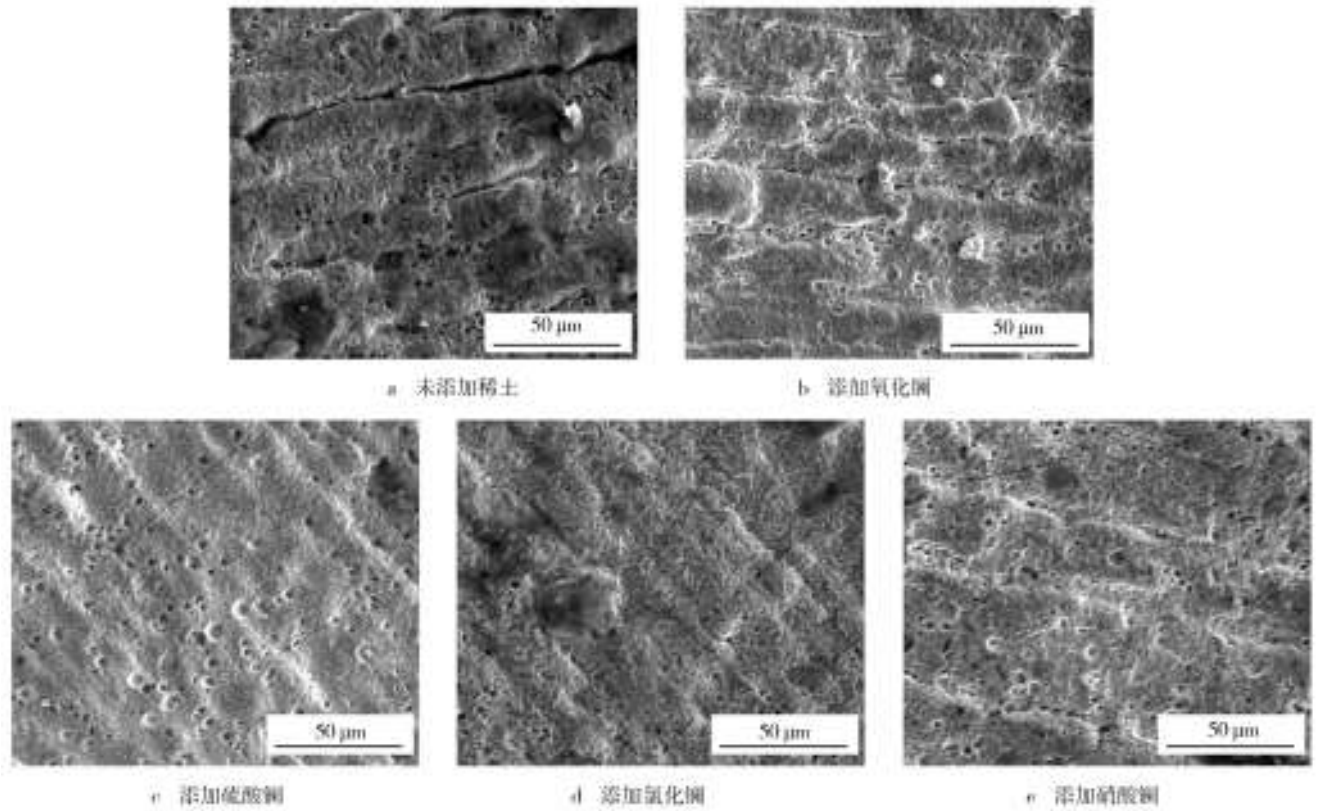


图 1 几种渗锌层的表面形貌
Fig.1 Surface morphologies of several zinc layers with different additives;
a) no rare earth, b) La_2O_3 , c) $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, d) La_2Cl_3 , e) $\text{La}_2(\text{NO}_3)_3$

2.3 耐蚀性

表 3 为几种渗锌层在 5% NaCl 溶液中浸泡 75 h 和 150 h 后的腐蚀失重速率。从表 3 可以看出, 渗锌层在盐水中浸泡 75 h 后, 添加氧化镧、硫酸镧、氯化镧制备渗锌层的腐蚀失重速率明显高于未添加稀土元素制备的渗锌层, 而添加硝酸镧制备的渗锌层的腐蚀失重速率低于未添加稀土元素制备的渗锌层, 其中, 添加硫酸镧制备的渗锌层的腐蚀失重速率最大。渗锌层在盐水中浸泡 150 h 后, 不同渗锌层的腐蚀失重速率发生了明显的变化。未添加稀土元素、添加氯化镧和添加硝酸镧制备的渗锌层的腐蚀失重速率升高, 其中, 添加氯化镧制备的渗锌层的腐蚀失重速率

表 3 几种渗锌层在 5% NaCl 溶液中的腐蚀速率

Tab.3 The corrosion rates of different zinc layers in 5% NaCl solution

编号	g/(m ² · h)	
	75 h	150 h
S0	0.0690	0.0915
S1	0.1159	0.0694
S2	0.2148	0.0717
S3	0.1185	0.2276
S4	0.0441	0.0625

升至最大, 达到 0.2276 g/(m² · h), 而添加硝酸镧制备的渗锌层的腐蚀失重速率虽然升高, 但仍是所有渗锌层中腐蚀失重速率最小的。添加氧化镧和硫酸镧制备的渗锌层腐蚀失重速率明显下降, 低于未添加稀土元素的渗锌层。

图 2 为几种渗锌层经 5% NaCl 溶液浸泡 300 h, 在去离子水中超声清洗 15 min 后, 渗锌层表面的腐蚀形貌。由图 2 可以看出, 经盐水浸泡后渗锌层出现破损, 但是基体材料并未发生腐蚀, 可见渗锌层起到了良好的阴极保护作用。由图 2a 可以看出, 未添加稀土元素制备的渗锌层经盐水浸泡后, 出现了剥落状的腐蚀形貌。由图 2b、2c、2d 和 2e 看出, 添加稀土元素镧制备的渗锌层出现的是点状扩展分布式的腐蚀形貌。对比添加稀土元素镧不同化合物制备渗锌层的表面形貌, 添加氧化镧(图 2b)和硫酸镧(图 2c)制备的渗锌层上出现的腐蚀凹坑中充满了白色絮状的腐蚀产物, 添加氯化镧(图 2d)制备的渗锌层表面不仅出现了充满腐蚀产物的腐蚀凹坑, 而且还出现了大面积龟裂状的腐蚀裂纹, 这可能是导致其腐蚀速率大幅升高的直接原因, 而添加硝酸镧(图 2e)制备的渗锌层上出现的腐蚀凹坑中只存在少量的腐蚀产物。

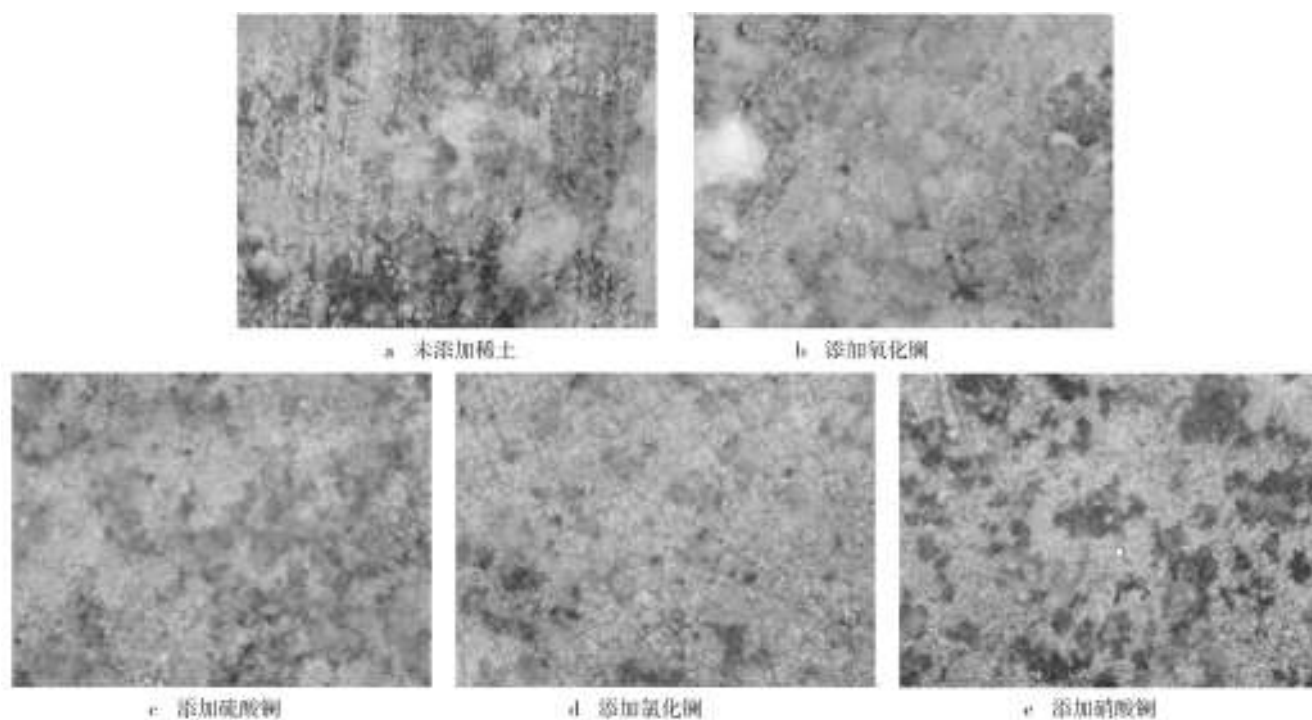


图 2 几种渗锌层的腐蚀形貌

Fig.2 Corrosion morphologies of several zinc layers with different additives:

a) no rare earth, b) La₂O₃, c) La₂(SO₄)₃, d) La₂Cl₃, e) La₂(NO₃)₃

3 结论

1) 在渗锌剂中添加稀土元素镧,能够提高渗锌的效率,改善渗锌层的表面质量,使得渗层更加均匀、致密,但渗层表面会出现少许不同程度的微裂纹。

2) 在渗锌剂中添加稀土元素镧的不同化合物对渗锌的效率和渗层耐蚀性的影响存在较明显的差异,氧化镧、硫酸镧和硝酸镧的催渗作用十分明显,氯化镧的催渗效果最差,在耐盐水环境的腐蚀中,添加氯化镧的渗锌剂制备渗锌层的耐蚀性最不理想,而添加硝酸镧制备渗锌层的耐蚀性最好。

参考文献

- [1] 顾国成,吴文森. 钢铁材料的防蚀涂层[M]. 北京:科学出版社,1987.
GU Guo-cheng, WU Wen-shen. Corrosion Protective Coating of Steel Material[M]. Beijing: Science press, 1987.
- [2] 武传杰,林志峰,李相波,等. 粉末渗锌工艺及应用发展趋势[J]. 热加工工艺,2013,42(22):20—22.
WU Chuang-jie, LIN Zhi-feng, LI Xiang-bo, et al. Study on Zinc Powder Sherardizing Manufacturing Process and Its Application Trends[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(22):20—22.
- [3] 李民,白琳徽. 粉末渗锌工艺探讨[J]. 材料保护,2008,41(9):46—48.
LI Min, BAI Lin-hui. Process for Zinc-permeation of Powders[J]. Materials Protection, 2008, 41(9):46—48.
- [4] 赵爱彬. 16Mn 钢固体粉末渗锌工艺的研究[J]. 热加工工艺,2014,43(4):133—134.
ZHAO Ai-bin. Study on Solid Powder Zinc Penetration Treatment of 16Mn Steel[J]. Hot Working Technology, 2014, 43(4):133—134.
- [5] 张跃,姚长文,张灵宇,等. 采用机械能助渗法制备渗锌层的显微组织与性能[J]. 机械工程材料,2014,38(11):60—65.
ZHANG Yue, YAO Chang-wen, ZHANG Ling-yu, et al. Microstructure and Properties of Zincizing Layer Prepared by Mechanical Energy Aided Diffusing Method[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2014, 38(11):60—65.
- [6] 马青华,付大海,董作敬. 机械能助渗锌及其海洋环境防腐蚀效果[J]. 中国表面工程,2009,22(6):61—67.
MA Qin-hua, FU Da-hai, DONG Zuo-jing. Zincing Technology by Aid of Mechanical-energy and Its Anticorrosion Property in Marine Environment[J]. China Surface Engineering, 2009, 22(6):61—67.
- [7] 曹宏涛,李雪亭. 基于海洋环境的紧固件腐蚀防护要求及技术措施[J]. 表面技术,2013,42(1):105—108.
CHAO Hong-tao, LI Xue-ting. Corrosion Protection Requirements and Technical Measures of Fasteners Based on the Marine Environment[J]. Surface Technology, 2013, 42(1):105—108.
- [8] 包胜军,周万红,唐革新,等. 达克罗和渗锌在桥梁支座锚固螺栓上的应用[J]. 涂料工业,2013,43(2):65—67.
BAO Sheng-jun, ZHOU Wan-hong, TANG Ge-xin, et al. Application of Dacromet and Sherardizing in Anchor Bolt of Bridge Bearings[J]. Paint & Coatings Industry, 2013, 43(2):65—67.
- [9] 边飞龙,黄燕滨,时小军,等. 海洋环境下螺纹紧固件复合防腐技术[J]. 电镀与涂饰,2010,29(12):64—66.
BIAN Fei-long, HUANG Yan-bin, SHI Xiao-jun, et al. Research on Corrosion Resistance of Zn-Al/Rich-Al Composite Coatings in Marine Environment[J]. Electroplating & Finishing, 2010, 29(12):64—66.
- [10] 朱宗元,方向威,包伟芳. 稀土对真空粉末渗锌层的组织和性能影响[J]. 腐蚀与防护,1998,19(1):19—21.
ZHU Zhong-yuan, FANG Xiang-wei, BAO Wei-fang. RE on the Microstructure and Mechanical Properties of the Vacuum Powder of Zinc Layer[J]. Corrosion and Protection, 1998, 19(1):19—21.
- [11] 张晶,杨新岐,姜海龙,等. 应用纳米锌粉及稀土的粉末渗锌技术研究[J]. 中国表面工程,2005,18(3):31—33.
ZHANG Jin, YANG Xin-qi, JIANG Hai-long, et al. Investigation on Sherardizing Process Using Nano Zinc Powder and Nano Rare Earth[J]. China Surface Engineering, 2005, 18(3):31—33.
- [12] 付必义. 一种对金属构件表面进行复合渗锌的方法. 中国:200910042895.4[P]. 2009-03-12.
FU Bi-yi. A Surface of Metal Component in Compound Zinc Impregnation Method. China: 200910042895.4[P]. 2009-03-12.
- [13] JB/T 6073—1992, 金属涂覆层实验室全浸腐蚀试验[S].
JB/T 6073—1992, Full Immersion Corrosion Coating of Metal Laboratory Experiments[S].