

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.12.005

# 车用镀锌钢多维腐蚀分析与评估应用研究

桂根生\*

(广汽乘用车有限公司, 广东 广州 511434)

**摘要:** 本文以车用镀锌钢为研究对象,对比研究了其在大气腐蚀环境、中性盐雾腐蚀、循环腐蚀盐雾条件下的腐蚀行为。采用电化学、微观表征和失重法等分析手段多维度探讨了镀锌钢在三种典型腐蚀条件下的腐蚀规律。提出了镀锌材料腐蚀拟合矩阵,量化分析了不同腐蚀环境条件下的材料腐蚀特征,为探索汽车评估方法缩短腐蚀试验周期、加快腐蚀验证进度提供借鉴。

**关键词:** 镀锌钢;环境腐蚀;加速腐蚀;腐蚀评估

**中图分类号:** U467.3      **文献标识码:** A

## Application Research on Multi-dimensional Corrosion Analysis and Evaluation of Galvanized Steel for Automobile

GUI Gensheng\*

(Guangzhou Automobile Passenger Vehicle Co., Ltd., Guangzhou 511434, China)

**Abstract:** In this paper, the corrosion behavior of galvanized automobile steel under atmospheric corrosion, neutral salt spray corrosion and cyclic corrosion salt spray conditions was studied. The analysis methods such as electrochemistry, microscopic characterization and weight loss method are used. The corrosion behavior of anticorrosive material under three typical corrosion conditions are discussed in multiple dimensions. As a result, a corrosion fitting matrix of galvanized materials was proposed, and the corrosion characteristics of materials under different corrosive environmental conditions were quantitatively analyzed, which provided a reference for exploring automobile evaluation methods to shorten the corrosion test cycle and speed up the progress of corrosion verification.

**Keywords:** galvanized steel; environmental corrosion; accelerated corrosion; corrosion assessment

金属腐蚀是伴随着气候环境、使用状态逐渐变化并历经长年累月作用逐渐产生的化学反应<sup>[1]</sup>,实际反应过程历时很长,产生腐蚀现象较慢。而汽车整车开发具有完整的周期和严格的任务节点,需要在规定时间内验证金属原材料、零部件、子系统、整车的耐腐蚀性能,确保上市车型的整车属性达到客户需求和设定的耐腐蚀目标。

腐蚀试验方法方面,盐离子是人工模拟真实腐

蚀环境的最主要加速手段<sup>[2-3]</sup>,常规的腐蚀验证方法包括:中性盐雾试验(NSS)<sup>[4]</sup>:采用固定浓度的腐蚀介质(氯化钠盐水),结合pH、温度、湿度和沉降率等参数,对试样开展连续加速腐蚀,目前汽车行业设置的腐蚀速率参数不定;醋酸盐雾试验(ASS)<sup>[5]</sup>:腐蚀介质不同,对材料的腐蚀损伤程度亦呈现差异,对于部分金属材料或涂层材料来说,调节腐蚀介质使得腐蚀氛围的pH值达到酸性,酸性介质会显著加快腐

收稿日期: 2021-09-13

修回日期: 2021-11-18

作者简介: 桂根生(1972—),男,本科,高级工程师。guigs@gacmotor.com

蚀试验过程; 交变盐雾试验(CCT)<sup>[6]</sup>: 对空腔结构、界面试样, 或者意欲通过试验来研究两种相界面的腐蚀有较明显的加速作用。然而, 常规盐雾腐蚀试验周期较长, 且加速腐蚀方法之间、加速腐蚀防腐与环境腐蚀之间缺乏有效关联, 给汽车材料、零部件和整车的防腐开发带来了限制。

本研究在大气腐蚀环境和加速腐蚀试验氛围下, 探究汽车金属材料的腐蚀表现与加速试验情况, 通过数据对比为压缩试验周期、加快车型防腐开发提供可能性, 从而实现敏捷、智能防腐开发与验证, 大幅降低试验成本, 紧跟越来越快的整车开发与上市节奏。

## 1 试验

### 1.1 试验方法

由于金属有着较好的腐蚀过程线性关系, 对于研究复杂工况和多维工况很有参考价值, 故本研究选用的材料是镀锌板, 同时进行静态环境和加速腐蚀数据采集与分析。三种腐蚀试验方法分别为: (1) 环境静态腐蚀, 试验总时间为114个月, 每3或12个月采集试样进行腐蚀等级和失重测试; (2) 中性盐雾腐蚀试验采用ASTM B117-19, 试验总时间为432 h, 每72 h取样进行腐蚀等级评价、失重和电化学测试; (3) 交变腐蚀试验采用GMW 14872, 试验总时间为1008 h(42循环), 每168 h采集试样开展腐蚀等级评价、失重和电化学测试。

监控不同试验循环和作用时间下的失重、腐蚀等级、表面电化学状态, 经数据分析整理后建立市场车辆腐蚀调查/整车强化腐蚀试验的关联关系, 加速腐蚀试验参数如表1所示。

### 1.2 测试与分析

#### (1) 锈蚀形貌分析/扩蚀形貌分析

材料的点蚀、全面腐蚀和扩蚀过程中, 形貌变化区别较大, 采用体式显微镜表征单元-立体显微结构(德国 Carl Zeiss MicroImaging GmbH, 型号为Stemi 508), 观察试样表面宏观形貌和断口形貌。金属材料腐蚀过程表面累积腐蚀产物, 锈蚀面积产生较大变化, 采用QCT 732-2005评价腐蚀形貌。

#### (2) 电化学腐蚀分析

PARSTAT 2273 电化学工作站的测试反应装置选择三电极系统, 饱和 Ag/AgCl 作为参比电极, 试样作为工作电极, Pt 电极作为参辅助电极。在质量分数为 3.5 % 的 NaCl 室温溶液中进行腐蚀试验, 工作电极的接触面积为 1×1 cm<sup>2</sup>。

#### (3) 增重/失重分析

试样经腐蚀后, 表面累积腐蚀产物、盐分及其它污染物, 采用精度范围 0.0001 g 的 SQP 电子天平采集质量信息, 分别从增重和失重两部分进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 环境腐蚀定级

本文所研究的环境腐蚀工况为高温高湿沿海地

表 1 加速腐蚀试验参数

Tab.1 Accelerated corrosion test parameters

试验方法 1: 中性盐雾腐蚀试验(NSS)						
步骤	循环	箱体内温度				
第一步	喷雾	35±2 °C				
注: 盐溶液为 5 % 氯化钠溶液, pH 值为 6.5~7.2, 平均延迟沉降率在 80 cm 的水平面积为 1 mL/h						
试验方法 2: 循环腐蚀试验						
步骤	循环	箱体内温度/°C	相对湿度/RH%	持续时间/min	步骤转换	转换时间/min
第1步	相对湿度	25±2	45±5	27	自动	/
第2步	喷淋	25±2	/	3	/	/
第3步	相对湿度	25±2	45±5	90	自动	/
第4步	重复 1~3 步, 4 次	/	/	/	/	/
第5步	相对湿度	49±2	100±5	450	线性	60
第6步	相对湿度	49±2	95±5	30	自动	/
第7步	相对湿度	60±2	25±5	480	线性	180
注: 盐溶液为 0.9 % 氯化钠+0.1 % 氯化钙+0.075 % 碳酸氢钠溶液						

区,采集镀锌钢板1~24个月的腐蚀形貌,结果如图1所示。沿海高温高湿地区,试样表面常年分布液膜,周围电解质使得表面电势差相差不大,主要腐蚀因素取决于电势全位置<sup>[9]</sup>。如图1所示,腐蚀初期,表面覆盖氧化物,腐蚀等级为5级。锌层材料呈现出较为良好的牺牲阳极保护性能。随着腐蚀时间的延长,中间区域仍保存完整,但试样边缘位置发生腐蚀(9个月),从腐蚀方向上可以看出,试样自边缘腐蚀后,向内部延伸。

液膜腐蚀速率与液相环境浸渍腐蚀相当,有相关研究<sup>[7-8]</sup>结果表明,将试样在雨水中浸泡后,金属试片的面积和浸泡时间折算成年腐蚀速率,可与Cl<sup>-</sup>含量相对应。Cl<sup>-</sup>浓度在1~7 g/L(低Cl<sup>-</sup>浓度)时,腐蚀速率随溶液的Cl<sup>-</sup>浓度增大而增大,当Cl<sup>-</sup>浓度达到7 g/L后再增大溶液中Cl<sup>-</sup>含量时,腐蚀速率反而下降。分别对温度为25 °C、45 °C的雨水浸泡后,发现前者表面有许多凹坑和突起以及沉积了一些腐蚀产物,其主要成分为Zn和O元素,也有少量的Si和Al元素存在;而后者的表面腐蚀坑扩大,出现了面积大且深的腐蚀坑,腐蚀产物含Fe和C元素,说明45 °C下模拟雨水中的镀锌钢已经腐蚀到基材Q235钢,25 °C条件下尚未腐蚀至基材钢,高温能加速镀锌钢腐蚀。

## 2.2 中性盐雾腐蚀定级

镀锌钢材料经中性盐雾腐蚀后,表面迅速堆积氧化物,试样边缘保护较为完好,划痕位置白色锈蚀产物迅速累积,基体覆盖面积约100%,锈蚀等级为6级。随着腐蚀时间的延长,锈蚀等级提升,试样表面未产生穿孔,同时表面锌材料使得试样呈现出较为良好的均匀腐蚀,避免了局部区域钢材料加速腐蚀,所以试样在腐蚀周期内锈蚀等级范围为6~7级。

与环境腐蚀相比,试样加速腐蚀过程中,前期划痕及边缘位置产生黑色锈蚀产物(图2所示),经288 h腐蚀后,试样下边缘位置产生红锈,可能是因为试样放置时,下边缘与支架直接接触,试样表面锈蚀产物及盐水溶液向下冲刷流至底端,造成试样和支架之间产生大量的固液混合环境,诱使腐蚀加速。

循环盐雾腐蚀试验初期,试样表面迅速腐蚀,锈蚀等级为5级,边缘及划痕位置产生大量白色锈蚀产物堆积,336 h腐蚀后,单侧边缘位置发生腐蚀,锈蚀等级为6级。随着腐蚀周期的延长,向对侧和上

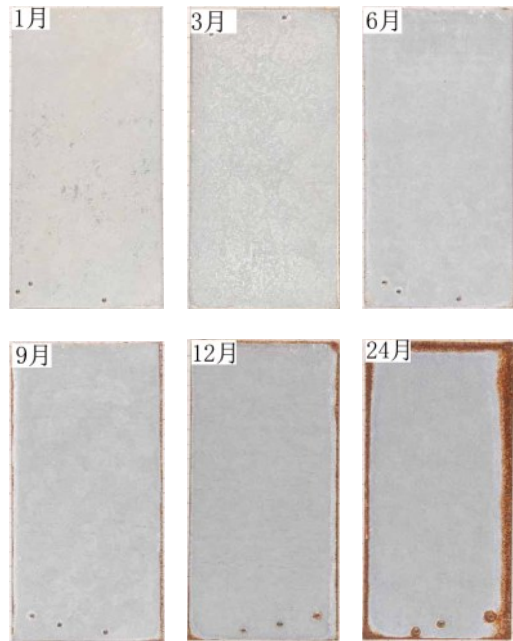


图1 镀锌钢板海洋气候腐蚀形貌

Fig.1 Marine climate corrosion morphology of galvanized sheet

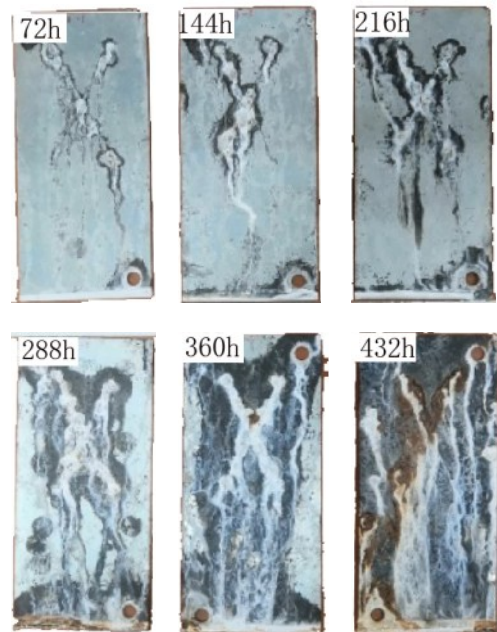


图2 镀锌钢板NSS腐蚀形貌

Fig.2 NSS corrosion morphology of galvanized sheet

侧延伸;至 1008 h 时,试样表面完全锈蚀,腐蚀等级为 8 级,未发生穿孔。

腐蚀现象从试样底端起始,后期随着腐蚀面积的增加,底端未发生腐蚀穿孔现象,表明锌层在循环腐蚀过程中,首先发生边缘腐蚀,然后横向腐蚀速率高于纵向穿孔腐蚀速率,可能是表面锌材料牺牲阳极保护性能的原因。

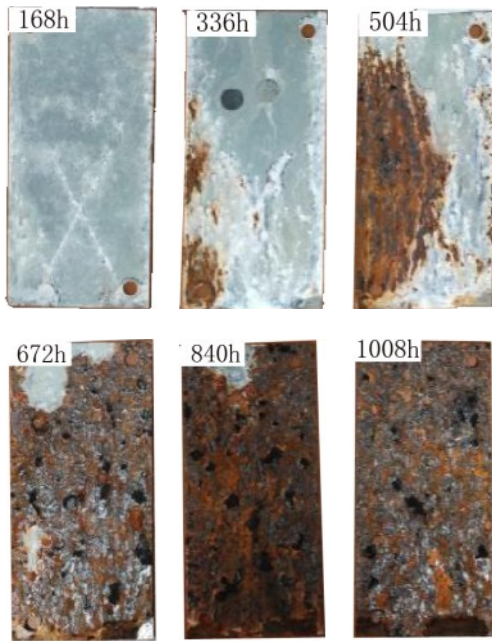


图3 镀锌钢板 CCT 腐蚀形貌

Fig.3 CCT corrosion morphology of galvanized sheet

### 2.3 增重衰减规律

划痕试样经过腐蚀后,边缘和划痕位置产生锈蚀,引起试样增重,但由于表面涂层全部腐蚀,故无法测量十字划痕扩蚀数据,因此定量衰减规律研究主要采用增重参数,如表 2 和图 4 所示。钢/锌结构材料在国内典型环境中腐蚀初期,腐蚀失厚率较低,随着腐蚀时间的延长,年化腐蚀失厚率迅速增加。武汉和琼海地区初期腐蚀速率较低,后期腐蚀速率增长较高。敦煌和漠河地区初期腐蚀速率较高,但

随着腐蚀时间的延长,腐蚀失厚率线性增加。与其它环境工况相比,相差超过两个数量级。

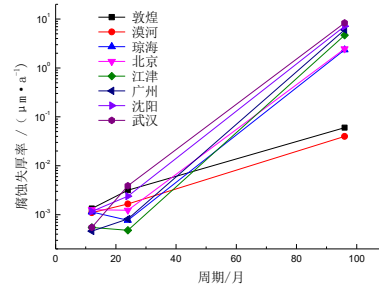


图4 镀锌钢板腐蚀失厚率

Fig.4 Corrosion loss rate of galvanized sheet

钢/锌结构在加速腐蚀环境中时,腐蚀因素相同,温湿度条件工况有差异,试样腐蚀初期腐蚀速率明显,随着时间的延长,腐蚀增重约 20 倍(图 5),二者在腐蚀速率和腐蚀规律上有较高的相似性,证明钢/锌结构板在加速腐蚀和循环加速腐蚀的两种工况下,腐蚀过程一致,腐蚀增重参数能够用于中性盐雾加速腐蚀和循环加速腐蚀的等价关联。

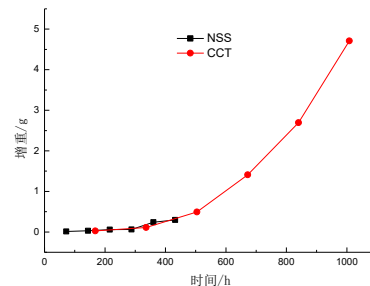


图5 镀锌板 NSS 和循环加速腐蚀增重曲线

Fig.5 NSS and cyclic accelerated corrosion weight gain curve of galvanized sheet

### 2.4 电化学衰减规律

镀锌试样表面经腐蚀后,堆积大量腐蚀产物,腐蚀前期,腐蚀产物以氧化锌为主,随着腐蚀周期的延长,铁氧化物种类和数量逐渐增多,厚度增加对阻抗模值的影响不具备等价规律<sup>[10]</sup>,其中致密和疏水结

表 2 镀锌钢板环境腐蚀失厚率 ( $\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$ )

Tab.2 Environmental corrosion loss rate ( $\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$ )

周期/月	敦煌	漠河	琼海	北京	江津	广州	沈阳	武汉
12	$1.34 \times 10^{-3}$	$1.10 \times 10^{-3}$	$1.14 \times 10^{-3}$	$1.27 \times 10^{-3}$	$5.50 \times 10^{-4}$	$4.60 \times 10^{-4}$	$1.17 \times 10^{-3}$	$5.50 \times 10^{-4}$
24	$3.17 \times 10^{-3}$	$1.66 \times 10^{-3}$	$7.70 \times 10^{-4}$	$1.23 \times 10^{-3}$	$4.80 \times 10^{-4}$	$8.20 \times 10^{-4}$	$2.38 \times 10^{-3}$	$3.89 \times 10^{-3}$
96	$6.00 \times 10^{-2}$	$4.00 \times 10^{-2}$	2.34	2.46	4.66	6.04	7.14	8.32

构能够使得阻抗模值增加,而疏松和亲水结构使得阻抗模值降低(图6)。

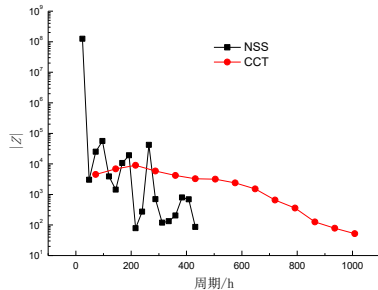


图6 镀锌件NSS和CCT腐蚀规律

Fig.6 NSS and CCT corrosion of galvanized parts curves

镀锌件表面阻抗模值随着腐蚀周期的延长,均呈现出整体降低的趋势,中性盐雾腐蚀试验结果显示前期数值较高,由腐蚀形貌可以看出,表面堆积白色锈蚀产物,且并没有明显的疏松堆积,与电导率非常高的金属基体相比,试样表面阻抗模值较高,氧化层能够为基体提供较高的防护效果,但随着腐蚀周期的延长,试样表面呈现周期性的变化,能够反映表面氧化层的腐蚀机理:

第一步:试样表面产生氧化物, $|Z|$ 增大;

第二步:氧化物堆积,氧化层厚度增加,但结构较为致密, $|Z|$ 继续增大;

第三步:氯离子对氧化层进行渗透,形成空隙和离子通道,氧化层结构疏松, $|Z|$ 降低;

第四步:腐蚀产生其它产物,堵塞离子通道,造成 $|Z|$ 增大;

第五步:氯离子继续开通其它离子通道, $|Z|$ 降低。

CCT腐蚀后试样表面的 $|Z|$ 高于NSS结果,可能与试样表面堆积大量锈蚀产物有关,但随着腐蚀周期的延长,两种加速腐蚀方法导致试样 $|Z|$ 接近,表明在含氯加速腐蚀环境中,表面的混合氧化物层组成相差不大,对试样的 $|Z|$ 贡献相当。镀锌件不同加速腐蚀过程,虽然表面厚度不同,但试样 $|Z|$ 与表面氧化层组成有关,与厚度关联不大。

腐蚀0到504 h(表3,图7),镀锌板试样的电流密度减小,腐蚀速率较慢,腐蚀电位向正向移动,阴阳极的Tafel斜率则大幅减小,更加容易腐蚀。腐蚀504 h到1008 h,电流密度增大,腐蚀速率加快,腐蚀

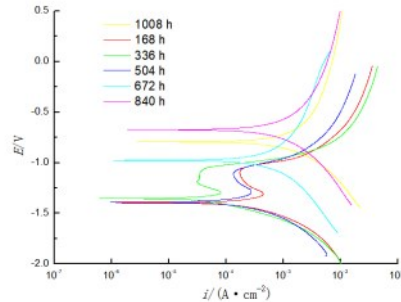


图7 镀锌板试样电化学极化曲线

Fig.7 Electrochemical polarization curve of galvanized sheet

电位正向移动,阴阳极的Tafel斜率则减小,耐腐蚀性减弱。

表3 镀锌板试样极化曲线参数表

Tab.3 Polarization curve parameter table of galvanized sheet

腐蚀时间/h	168	336	504	672	840	1008
$i/(A \cdot cm^{-2})$	$2.3 \times 10^{-4}$	$1.84 \times 10^{-4}$	$3.98 \times 10^{-5}$	$5.58 \times 10^{-4}$	$6.12 \times 10^{-4}$	$6.51 \times 10^{-4}$
$E/(V \text{ vs SCE})$	-1.37	-1.32	-1.35	-0.98	-0.66	-0.81
$B_a/(mV \cdot dec^{-1})$	29.15	41.21	48.26	55.69	53.78	49.15
$B_c/(mV \cdot dec^{-1})$	29.27	31.21	31.58	53.78	51.24	41.58

## 2.5 拟合及关联矩阵

采集镀锌板和镀层材料在加速腐蚀过程中的质量数据,由图8可见,随着腐蚀周期的延长,试样腐蚀形式接近,环境腐蚀试样为边缘腐蚀,向中心延伸,加速腐蚀为单侧腐蚀,对向延伸(向上延伸),关联参数为:环境腐蚀-年化失厚率,加速腐蚀-增重,主要表现为在腐蚀初期,参数变化较为缓慢,在腐蚀后期,参数迅速增大,关联时间节点为环境腐蚀24个月,相当于加速腐蚀400 h。

## 3 结论

本文以腐蚀过程中表现线性的镀锌钢材料作为研究对象,对比了大气环境腐蚀、NSS中性盐雾腐蚀、循环腐蚀过程中的表现,有如下结论:

(1)镀锌钢大气腐蚀环境腐蚀12月后,表面氧化物覆盖面积较大(锈蚀等级为5级);敦煌和漠河失厚率线性增加,其它6个地区在24月后迅速增加;

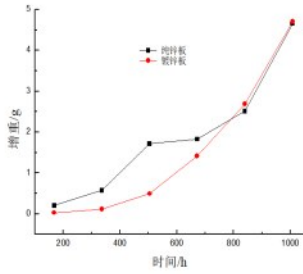


图8 镀锌板和纯锌板腐蚀增重对比图

Fig.8 Corrosion weight comparison of galvanized sheet and pure zinc sheet

加速腐蚀 72 h 后,表面氧化物占比超过 80 %,锈蚀等级为 5 级,随着腐蚀时间的延长,表面锈蚀呈现 6~8 级;

(2)镀锌钢环境腐蚀试样为边缘腐蚀,向中心延伸,加速腐蚀为单侧腐蚀,向上延伸;初期腐蚀较慢,后期迅速增大;镀锌钢中性盐雾腐蚀和循环腐蚀的增重参数可以建立加速腐蚀方法之间的等量和等趋势关联;表面氧化层阻抗模值整体呈现降低的趋势,腐蚀终点阻抗模值结果相近,循环腐蚀表面阻抗模值较稳定;

(3)金属环境腐蚀失厚率为非线性衰减,其趋势与加速腐蚀的阻抗模值参数相似,可用于建立腐蚀关联,环境腐蚀 24 个月相当于加速腐蚀 400 h。

参考文献

[1] 何平. 浅谈国内汽车行业涂装设备的发展[J]. 河南科技, 2014(21), 97-99.  
He P. On the development of coating equipment in the domestic automobile industry[J]. Henan Science and Technology, 2014(21), 97-99 (in Chinese).

[2] 田光元. 碳钢表面不同耐蚀涂层的制备与性能浅析[J]. 材料保护, 2019, 8: 149-157.  
Tian G Y. Preparation and performance analysis of different corrosion-resistant coatings on the surface of carbon steel[J]. Material Protection, 2019, 8: 149-157(in Chi-

nese).

[3] 汪川,曹公旺,潘辰,等. 碳钢、耐候钢在 3 种典型大气环境中的腐蚀规律研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2016,36(1): 39-46.  
Wang C,Cao G W,Pan C,et al. Corrosion laws of carbon steel and weathering steel in three typical atmospheric environments[J]. Chinese Journal of Corrosion and Protection, 2016, 36(1): 39-46(in Chinese).

[4] 沈品华,金瑜. 高耐蚀性镀锌层蓝白色钝化工艺的研制[J]. 电镀与精饰, 2012(2): 13-16.  
Shen P H,Jin Y. Research of blue passivation process with high anti-corrosion performance for zinc plating[J]. Plating & Finishing, 2012(2): 39-46 (in Chinese).

[5] 王波,赵东宏,许晓东. 超声波辅助锌-锰系磷化处理对 45 钢法兰形貌与耐腐蚀性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2020(7): 7-11.  
Wang B, Zhao D H, Xu X D. Effect of ultrasonic-assisted zinc-manganese phosphating treatment on morphology and corrosion resistance of 45 steel flange[J]. Plating & Finishing, 2020(7): 7-11(in Chinese).

[6] Song G L, Zhang C, Chen X D, et al. Galvanic activity of carbon fiber reinforced polymers and electrochemical behavior of carbon fiber[J]. Corrosion Communications, 2021(1): 26-39.

[7] Wang Z F, Liu J R, Wu L X, et al. Study of the corrosion behavior of weathering steels in atmospheric environments[J]. Corrosion Science, 2013, 67: 1-10.

[8] Goyal A, Pouyal H S, Ganjian E, et al. A review of corrosion and protection of steel in concrete[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2018, 43(10): 5035-5055.

[9] Bhandari H, Kumar S A, Dhawan S K. Conducting polymer nanocomposites for anticorrosive and antistatic applications[J]. Nanocomposites New Trends and Developments, 2012, 13: 329-368.

[10] Zhang K, Song R B, Gao Y. Corrosion behavior of hot-dip galvanized advanced high strength steel sheet in a simulated marine atmospheric environment[J]. International Journal of Electrochemistry, 2019, 14:1488-1499.