电镀Cd层在海洋大气环境中的腐蚀行为研究

李明，李敏伟，马英，傅耘
（中国航空综合技术研究所，北京 100028）

摘要：通过自然暴露试验，研究了航空钢结构常用的电镀Cd层在我国南部热带海洋大气环境中的腐蚀行为。采用扫描电子显微镜（SEM）观察了电镀Cd层的表面微观结构和腐蚀形貌；采用电化学交流阻抗谱（EIS）表征了电镀Cd层在腐蚀介质中的表面细微结构及其在自然暴露过程中的变化规律，分析了镀Cd层在海洋大气环境中的腐蚀过程和腐蚀机理。研究发现，电镀Cd层在海洋大气环境中的腐蚀主要包括含Cr钝化膜的局部破损和镀层本身的腐蚀两个方面，电镀Cd层的腐蚀产物膜能够有效抑制腐蚀扩展。相对于近海户外大气环境，海洋平台户外的高湿度和高盐分大气环境对含Cr钝化膜的穿透性更强，对镀Cd层的腐蚀更加严重。

关键词：电镀Cd层；海洋大气；含Cr钝化膜；腐蚀产物膜；交流阻抗谱
中图分类号：TG174.451；TG172.3　　**文献标识码：**A
文章编号：1672－9242（2013）01－0033－05

Study of Cadmium Electroplates′ Corrosion Behavior in Marine Atmosphere

LI Ming, *LI Min-wei*, *MA Ying*, *FU Yun*
（China Aero-polytechnology Establishment, Beijing 100028, China）

Abstract: The corrosion behavior of Cd electroplates in marine atmosphere of south China was studied by natural environmental test. The surface and corrosion morphology of Cd electroplates was examined by scanning electron microscopy (SEM). The micro-structures of Cd electroplate and their changes during natural exposure were characterized and analyzed by using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The corrosion mechanism of Cd electroplate in marine atmosphere was analyzed. It was founded that localized breaking of passive films with Cr and corrosion of Cd electroplate base are involved in the whole process. The Cd corrosion product film can restrain corrosion′ s extending effectively. Compared to the open air near the coast, outdoor of marine platform with higher humidity and salt can penetrate the passive films with Cr more easily, causing Cd electroplates more serious corrosion.

Key words: Cd electroplate; marine atmosphere; passive film with Cr; corrosion product film; EIS

钢主要用于制造飞机上的重要承力结构件、连接件、紧固件和传动系统零件等[1]，是重要的航空结构材料。耐腐蚀性能差，尤其是易于产生应力腐蚀断裂和腐蚀疲劳断裂，一直是制约高强度钢在航空

收稿日期：2012-08-06
作者简介：李明（1982—），男，山东肥城人，博士，高级工程师，主要从事装备环境适应性设计与环境效应分析相关研究。

上应用的重要因素[2]。在表面施加防护性镀层是防止高强度钢大气腐蚀的重要措施之一[3—4]。目前，Zn，Cd镀层是我国航空工业碳钢和低合金钢的主要防护层[5]。由于Cd镀层相对于Zn镀层具有更加优异的耐海洋性大气腐蚀性能[6]，随着近年来我国对航空装备耐受海洋大气环境能力的重视，Cd镀层在海洋大气环境中的腐蚀行为研究受到更多的关注。

从20世纪90年代起，我国在青岛、厦门、海南等典型地区对镀Cd试样进行了长期的海洋大气环境暴露试验[7—8]，取得了一批有价值的数据，并在此基础上开展了实验室加速试验方法和内外场腐蚀行为相关性研究。限于当时的观测和分析手段，上述研究并未从镀层表面细微结构的层面上对腐蚀过程和机理进行深入剖析。文中利用微观形貌观测和交流阻抗谱解析等手段，深入研究了镀Cd层在海洋大气环境中的腐蚀过程和腐蚀机理，为建立具有良好一致性的实验室加速腐蚀试验方法、准确表征和评估材料腐蚀损伤奠定基础。

1 试验部分

1.1 材料及试样制备

以在我国航空装备中应用较为广泛的钢电镀Cd层为研究对象，选用常见的A3钢为电镀基体。试样尺寸为100 mm × 50 mm × 2 mm，表面保留了机加工后的状态。按照HB/Z 5068—92《电镀Zn、电镀Cd工艺》[9]在A3钢表面制备Cd电镀层，并采用高铬彩色钝化对镀层进行处理。电镀层厚度为15~20 μm。

1.2 自然环境暴露试验

在我国海南万宁试验站开展外场暴露试验，该试验站为典型的热带海洋大气环境。暴露试验方式包含近海户外暴露和海洋平台户外暴露两种。其中，近海户外暴露是将试样暴露于离海岸约100 m的试验场内；海洋平台户外暴露则将试样置于海面上方的试验平台之上。试样主受试面朝南，与水平面成45° 角放置于试样架上，并用专用夹具予以固定。外场暴露试验持续12个月，在第3，6和12个月时进行取样，平行试样7个。

1.3 微观结构观测

采用扫描电子显微镜（SEM，Quanta400型）对Cd电镀层的表面微观形貌进行观察。被测试样首先在无水乙醇中超声清洗5 min，并用压缩空气吹干。

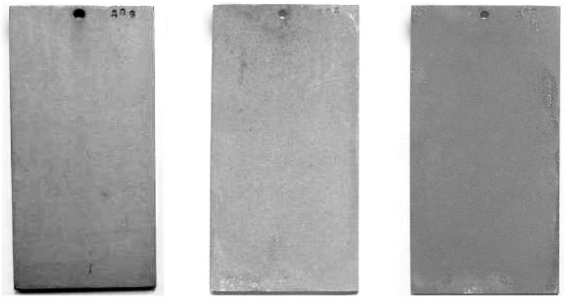
1.4 电化学交流阻抗谱（EIS）测试

外场暴露试验后，不去除腐蚀产物，直接对电镀试样进行EIS测试。以w(NaCl)=5%的溶液为电解液，测试时室内温度控制在20~25 ℃。EIS测试在开路电位稳定后进行，频率范围为10^5~10^{-2} Hz，测试点数为50个。正弦波幅值为10 mV。测试面积为0.785 cm^2。采用Zsimpwin3.2软件对EIS谱图进行等效电路拟合，以获得各个等效元件的拟合值。

2 试验结果与讨论

2.1 微观形貌测试结果

A3钢镀Cd试样的外观如图1所示。未经暴露的A3钢电镀Cd试样（彩色钝化）表面呈现金黄色或淡黄绿色，并带有彩虹纹。在户外暴露过程中，试样表面的彩虹纹逐渐变浅、消失，颜色变为土黄色，之后又向青灰色过渡。投样表面均匀性始终良好，除部分试样的边缘出现少量红锈外，钢基体未出现腐蚀。海洋平台户外暴露试样的外观变化均超前于近海户外暴露试样，暴露12个月后，试样表面青灰色加深。

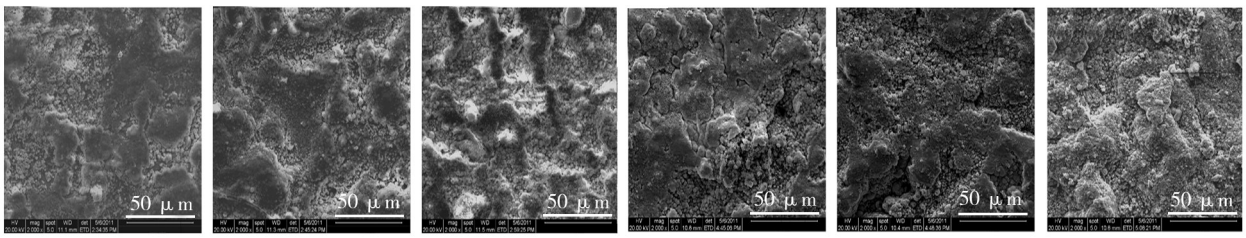


a 原始试样　b 近海户外暴露12个月　c 海洋平台户外暴露12个月

图1 A3钢镀Cd试样外观

Fig. 1 Photograph of Cd electroplated A3 steel samples

A3钢镀Cd试样的表面微观形貌如图2所示。



a 近海户外3个月　b 近海户外6个月　c 近海户外12个月　d 海洋平台户外3个月　e 海洋平台户外6个月　f 海洋平台户外12个月

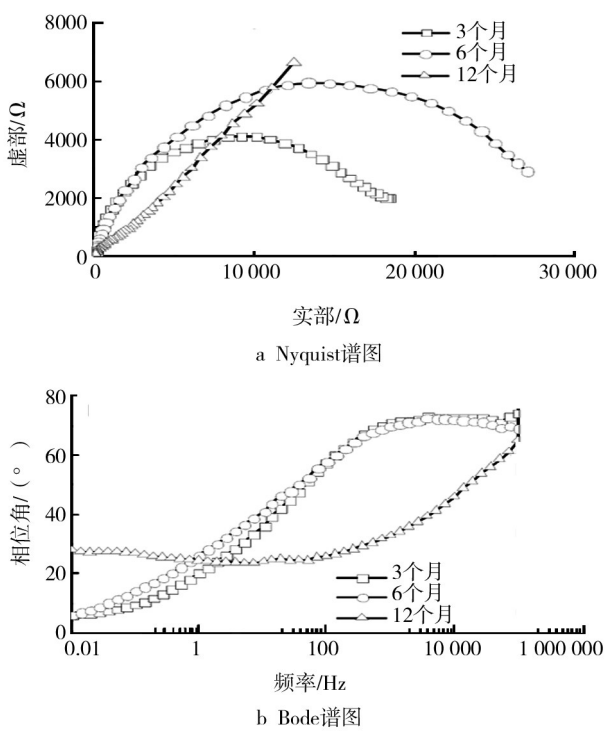
图2　电镀Cd层在海洋大气环境中的腐蚀微观形貌

Fig. 2　SEM micrographs of Cd electroplate surface after oceanic atmosphere exposure

镀Cd层由不规则的块状晶粒组成,晶粒表面分布有细小的裂纹。在外场暴露的1年里,镀Cd层经历了晶粒局部破损、破损扩大、腐蚀产物逐渐积累的过程。暴露3个月后,原有镀Cd层表面清晰的块状晶粒结构表面变得杂乱,出现了颗粒状的腐蚀产物;原有晶粒结构表面的细小裂纹逐渐被细小的颗粒状腐蚀产物填充、覆盖。之后,表面腐蚀产物颗粒变大,覆盖面积更广。在两种海洋大气环境中,镀Cd层的腐蚀过程相似,只是海洋平台户外环境中,镀Cd层的局部破损程度更高,腐蚀产物的分布也更广。

2.2　EIS测试结果

在近海户外和海洋平台户外暴露不同时间试样的EIS测试结果如图3、图4所示。暴露初期,镀Cd试样的Nyquist谱图呈现不完整的半圆弧,低频区域有出现第二个容抗弧的迹象。Bode图中高频容抗弧时间常数对应的频率范围较宽,应为两个时间常数合并在一起导致的。表面残留的含Cr钝化膜与腐蚀产物膜的响应频率相近,造成两个容抗弧重叠在一起。低频容抗弧应由镀Cd层活化溶解反应所引起。暴露12个月后,Nquist图的形状发生了变化,低频段由圆弧变为呈现一定角度的直线,表明随着腐蚀产物在表面的不断积累,电极反应受到抑制,反应速率由液相传质过程控制。在近海户外和海洋平台户外暴露的镀Cd试样Bode图中,暴露3个月和6个月试样对应的谱图非常相近,说明试样表面的结构特点、反应类型相似。海洋平台户外暴露试样的容抗弧半圆更加不完整,且低频数据点比较凌乱,说明海洋平台户外暴露试样的镀Cd层腐蚀反应速率更大且有扩展的趋势。



a Nyquist谱图

b Bode谱图

图3　A3钢电镀Cd试样近海户外暴露不同阶段的EIS谱

Fig. 3　EIS diagrams of Cd electroplated A3 steel samples exposed in the open air near coast

2.3　电镀Cd层在海洋大气环境中的腐蚀行为分析

A3钢镀Cd试样在海洋大气环境中暴露时,镀Cd层晶粒表面的细小裂纹或其他局部缺陷处,含Cr钝化膜最先被腐蚀性介质穿透,镀Cd层局部发生活化溶解反应,腐蚀产物在表面积累,填充了钝化膜的局部缺陷。随着腐蚀的深入和腐蚀坑的不断扩展,

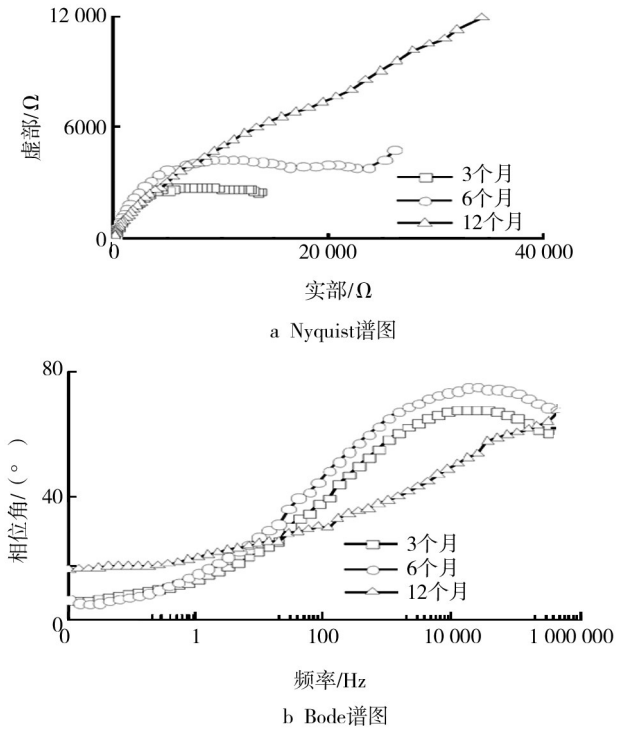


图4 A3钢电镀Cd试样海洋平台户外暴露不同阶段的EIS谱

Fig. 4 EIS diagrams of Cd electroplated A3 steel samples exposed in open air on marine platform

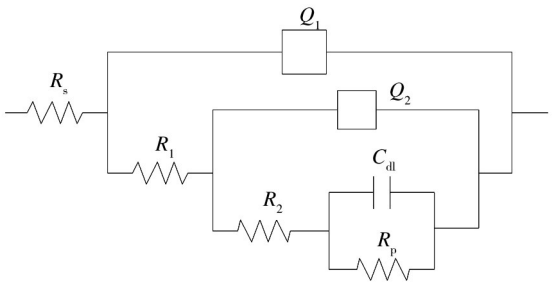


图5 A3钢镀Cd试样腐蚀坑扩展阶段的等效电路模型

Fig. 5 Equivalent circuit of Cd electroplated A3 steel samples during corrosion pit extending process

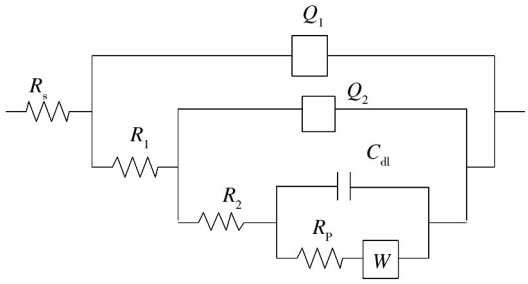


图6 液相传质作为镀Cd层腐蚀控制步骤时的电极等效电路模型

Fig. 6 Equivalent circuit of Cd electroplated A3 steel samples in the case of liquid diffusion as the controlling step

在含Cr钝化膜破损处，Cd镀层氧化膜的性质发生改变，不再是致密且厚度较小的氧化膜，而是逐渐发展为相对疏松且不断累积的腐蚀产物膜。

海洋平台户外和近海户外暴露3个月和6个月的试样EIS谱图反映出的信息均可用如图5所示的等效电路模型解释。图5中，R_s为溶液电阻；Q_1为表征含Cr钝化膜的常相位角元件，包含Y和n两个变量；钝化膜的电容为C，$C=Y(\omega)^{n-1}$，$n=1$时表示钝化膜可看作一个纯电容元件，当$n=0$时Q还原为电阻元件；R_1为含Cr钝化膜破损处的电阻；Q_2为镀Cd层腐蚀产物膜的电容；R_2为该腐蚀产物膜电阻；R_p和C_{dl}分别为Cd发生腐蚀时的极化电阻和双电层电容。腐蚀产物膜越厚、膜层越致密，对腐蚀的抑制作用越明显。腐蚀产物的不断积累，造成腐蚀介质等的传质路径延长，扩散越来越困难，最终造成液相传质过程成为电极反应的控制过程。此时，A3钢镀Cd试样表面的等效电路模型如图6所示。图6中，W为液相传质过程的等效电路元件。

利用Zsimpwin3.2软件对不同状态的A3钢镀Cd试样EIS谱图进行拟合，结果见表1。R_1为含Cr钝化膜破损或薄弱位置电解液的电阻值，代表了钝化膜破损位置的多少和形态特点。随着暴露时间的延长，R_1值先增大，后减小。前期的增大主要因为钝化膜中破损或缺陷的数量较少，且尺寸较小，镀Cd层发生腐蚀后，腐蚀产物将这些区域填充。随着暴露的进行，钝化膜的破损位置数量增多，尺寸增大。虽然这些破损产生后同样会被Cd的腐蚀产物迅速填充，但在电极表面，这些区域形成并联电路，使总电阻减小。腐蚀产物膜电阻R_2在暴露过程中不断增大，说明Cd镀层的腐蚀产物膜确实对腐蚀具有抑制作用。正是由于腐蚀产物膜的阻碍作用，使得镀Cd层活化溶解反应的极化电阻值在暴露过程中不断增大。

海洋平台户外暴露3个月后，R_1值明显小于近海户外暴露的情况，说明在暴露的初期，海洋平台户外环境对含Cr钝化膜的侵蚀速率大于近海户外环境。海洋平台户外暴露试样各个阶段的R_2值都大于近海

表1　A3钢镀Cd试样的EIS谱图拟合结果

Table 1　The fitted EIS parameters of Cd electroplated A3 steel samples

等效电路元件	近海户外暴露			海洋平台户外暴露		
	3个月	6个月	12个月	3个月	6个月	12个月
R_1/Ω	6023	4534	1992	2592	4578	—
R_2/Ω	1997	2747	2.05×10^{4}	2513	3643	3.62×10^{4}
C_{dl}/F	1.87×10^{-6}	6.56×10^{-7}	2.98×10^{-6}	1.65×10^{-6}	5.52×10^{-7}	4.95×10^{-7}
R_p/Ω	1.52×10^{4}	2.71×10^{4}	1058	1.33×10^{4}	3.33×10^{4}	6129
$W/(S\cdot s^{0.5})$	—	—	5.58×10^{-4}	—	—	1.96×10^{-4}
拟合误差	3.50×10^{-4}	5.61×10^{-5}	8.27×10^{-4}	1.17×10^{-3}	4.97×10^{-4}	1.74×10^{-3}

户外暴露的情况，但这并不代表镀Cd试样在海洋平台户外环境下更耐腐蚀，这与暴露初期含Cr钝化膜被快速侵蚀，加速了腐蚀产物积累有直接关系。海洋平台户外的高湿度、高盐分大气对镀Cd试样的影响主要体现在对含Cr钝化膜的穿透性上，相对于近海户外大气环境，加速了钝化膜破损，但对镀Cd层腐蚀产物防护性能的影响并不明显。随着腐蚀产物的积累，腐蚀速率逐渐得到控制。

3　结论

利用自然暴露试验，并通过微观形貌观察和电化学交流阻抗谱分析研究了电镀Cd层在海洋大气环境中的腐蚀行为。着重通过对电化学等效电路模型的解析，分析了腐蚀界面细微结构在海洋大气环境中的变化规律和机理。研究表明，海洋大气环境中，镀Cd层的腐蚀主要包括含Cr钝化膜的局部破损和镀Cd层基体腐蚀两个方面。镀Cd层腐蚀产物膜具有抑制腐蚀扩展的作用，随着腐蚀产物在表面的不断积累，液相传质过程成为电极反应的控制步骤。相对于近海户外环境，海洋平台户外环境的高湿度、高盐分大气对含Cr钝化膜的穿透性更强，使得相同暴露时间的试样腐蚀更加严重。

参考文献：

[1] 柳木桐，刘建华，钟平. 超高强度钢耐腐蚀性能研究进展[J]. 科技导报，2010，28(9)：112—115.

[2] REDDY K Gangadhara，JHA Abhay K，DIWAKAR V. Failure of Cadmium Plated Maraging Steel Tension Bolt[J]. Engineering Failure Analysis，2001，8(3)：263—269.

[3] 戴善生，华祖安，许东诚. 低温铁合金电镀工艺研究与应用[J]. 表面技术，2005，34(5)：73—75.

[4] 刘艳，冯立明，张建刚. 电镀锌层低温高耐蚀性三价铬彩色钝化工艺研究[J]. 表面技术，2012，41(3)：80—83.

[5] 牟献良，田月娥，汪学华. 碳钢和低合金钢模拟加速试验与大气腐蚀试验的相关性[J]. 环境技术，2001，19(4)：14—17.

[6] 李家柱，马颐军. 锌镀层与镉镀层抗大气腐蚀性能的比较[J]. 材料工程，1998(5)：28—30.

[7] 朱立群，李敏伟，刘慧丛，等. 高强度钢表面镀锌、镉层加速腐蚀试验研究[J]. 航空学报，2006，27(2)：341—346.

[8] 李家柱，马颐军. 镉镀层的大气腐蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术，1999，11(6)：356—358.

[9] HB/Z 5068—92，电镀锌、镉工艺[S].

（上接第16页）

Corrosion，Williamsburg，USA. 1971：462—476.（余不详）

[4] SZKLARSKA Smialowaka Z. The Effect of Inclusions on the Susceptibility of Steels to Pitting，Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement[J]. Werkstoffe and Korrosion，1981，32(4)：478—485.

[5] 曹国良，李国明，常万顺，等. pH值和溶解氧对低碳钢点蚀发展的影响[J]. 装备环境工程，2009，16(6)：9—12.

[6] 冯远超，曾建华. 改善低合金钢浇铸性能的研究[J]. 炼钢，2010，26(4)：46—49.

[7] WRAGLEN G. Pitting and Sulfide Inclusions in Steel[J]. Corrosion Science，1974，14(5)：331—349.