专题——金属自然环境腐蚀

锌在模拟工业大气环境下的腐蚀行为研究

朱志平, 左羡第, 银朝晖

(长沙理工大学,长沙 410114)

摘要:目的研究不同时间下锌在SO₂环境中的腐蚀特性。方法 采用室内加速试验法,向大气加速腐蚀箱中通入25 mg/L SO₂气体,进行模拟工业大气环境下的加速腐蚀试验。对腐蚀后金属材料进行质量增量测量和电化学测试,通过XRD,SEM等表征锌腐蚀产物及腐蚀形貌,研究腐蚀特性。结果 初期阶段锌在SO₂环境中的腐蚀速率逐渐增加,到腐蚀后期逐渐降低,1/R_α值先增大后减小,锌的腐蚀产物中的元素包括Zn,O和少量的S,主要产物为Zn₄SO₄(OH)₆。结论 初期在锌表面生成的腐蚀产物疏松,SO₂能够通过产物层到达基体,促进腐蚀,不具有保护性。到后期,产物增多并且致密使SO₂与基体接触的概率降低,从而使腐蚀速率减缓。 关键词:锌;大气腐蚀;电化学;微观分析;腐蚀机理 DOI:10.7643/issn.1672-9242.2015.04.001 中图分类号:TJ04;TG172 文献标识码:A

文章编号:1672-9242(2015)04-0001-05

Zinc Corrosion Behavior in Simulated Industrial Atmospheric Environment

ZHU Zhi-ping, *ZUO Xian-di*, *YIN Zhao-hui* (Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

ABSTRACT: Objective To study the characteristics of zinc corrosion on different time in SO₂ environment. **Methods** Using the indoor accelerated test method, the accelerated corrosion experiment in simulated industrial atmospheric environment was carried out by filling 25 mg/L SO₂ to the atmospheric accelerated corrosion box. Then mass weight measurement and electrochemical test were conducted for the corroded metal material. XRD and SEM were used to characterize the zinc corrosion products, observe the corrosion morphology and study the characteristics of corrosion. **Results** The corrosion rate of zinc in the SO₂ environment increased in the early stages of corrosion, and decreased gradually in the late stage. The $1/R_{ct}$ value first increased and then decreased. The elements in the corrosion products of zinc included Zn, O and a small amount of S, and the main product was Zn₄SO₄(OH)₆. **Conclusion** In the early stage, the corrosion product formed on the zinc surface was loose, and SO₂ could pass the product and arrive at the matrix to promote the corrosion, leaving the matrix unprotected. In the late stage, the increased and compact products decreased the probability for the contact of SO₂ with the matrix, leading to reduced corrosion rates.

KEY WORDS: zinc; atmospheric corrosion; electrochemistry; microscopic analysis; corrosion mechanism

作者简介:朱志平(1963一),男,湖北天门人,博士,教授,主要研究方向为锅炉水处理技术、电力(热力)设备腐蚀与防护。

Biography: ZHU Zhi-ping(1963—), Male, from Tianmen, Hubei, Ph.D., Professor, Research focus: boiler water treatment, corrosion and protection of power (heat) equipment.

收稿日期: 2015-05-08; 修订日期: 2015-06-07

Received: 2015–05–08; **Revised:** 2015–06–07

基金项目:湖南省重大科技专项(2012FJ1003);湖南省工业科技支撑计划重点项目(2013GK2006)

Fund: Supported by the Hunan Province Science & Technology key Grant Project Foundation (2012FJ1003) and (2013GK2006)

金属大气腐蚀是一种普遍的现象,据统计,每年 发达国家为解决腐蚀问题所花的费用占国民经济的 2%~4%,而且呈逐年增加的趋势。目前美国每年的 腐蚀经济损失高达3000亿美元^[1]。

锌在金属防护领域中得到了广泛的应用,而其大 气腐蚀的本质是薄液膜下锌金属的电化学腐蚀。锌 能以很快的速度与环境中的氧气和水汽形成氢氧化 物和氧化物,再与环境中的其他物质发生反应,形成 各种碱式盐而覆盖在锌基体表面,从而抑制进一步腐 蚀^[2]。此外,锌的价格相对便宜,所以锌在钢材材料的 防护领域中得到了广泛的应用。一般而言,锌的典型 服役环境为液体介质或大气氛围,其腐蚀行为在一定 程度上反映了其所处大气环境污染的程度^[3]。

对于锌在大气环境中腐蚀行为的研究具有十分 重要的意义,近年来国内外研究者都对锌的大气腐蚀 表现出越来越浓厚的兴趣,应用多种不同技术从不同 角度对其腐蚀行为进行了一系列的研究⁽⁴⁾。现阶段, 大气腐蚀的传统研究方法包括大气环境暴露试验、室 内加速腐蚀试验、表面腐蚀形貌观察和腐蚀产物分析 等,在分析技术上主要借助于一些物理手段,如X-射 线衍射分析(XRD)、扫描电镜(SEM)、电子探针法 (EPMA)、X-射线光电子能谱法(XPS)等。长期以来, 大气环境暴露试验一直是研究大气腐蚀最可靠、最丰 富的信息来源题。由于大气环境暴露试验具有周期长、 实验结果粗糙、难以评估单因素影响等缺点,导致近年 来室内加速腐蚀试验得到迅速发展。Johansson等^[6-8] 采用实验室模拟加速实验方法研究了O₂,NO₂和CO₂等 对Zn腐蚀的影响。严川伟等¹⁹采用石英晶体微天平研 究了NaCl和SO₂对纯锌大气腐蚀的影响。由于锌的腐 蚀过程是电化学腐蚀,因此采用电化学方法测试的方 法也较多。Abayarathna 等人¹⁰¹采用极化技术研究了锌 的三种单晶在1 mol/L的(NH₄)₂SO₄和 0.5 mol/L的 NaOH本体溶液中的腐蚀电化学特征。Chung等人^{III}使 用EIS测量研究纯锌的大气腐蚀。目前,极化技术已经 应用到薄液膜下金属腐蚀机理的研究之中¹¹²¹,但是对锌 的大气腐蚀的研究还较少,因此通过模拟加速试验加 上电化学方法研究锌在工业大气下的腐蚀,了解锌的 腐蚀机理,为锌的防护提供理论依据。

1 实验

1.1 实验试剂及仪器设备

实验用主要试剂见表1。

表1 实验用主要试剂

Table 1 The main reagents used in the experiment

试剂	分子式	等级	
无水硫酸钠	Na_2SO_4	分析纯	
二氧化硫	SO_2	10%	
丙三醇	$C_3H_8O_3$	分析纯	
无水乙醇	C_2H_5OH	分析纯	
丙酮	C_3H_6O	化学纯	

实验过程中所需仪器见表2。

表2 主要仪器

Table 2 The main instruments

仪器	型号
温控仪	REXC900
干燥器	101-2AB型
分析天平	岛津AUY120型
空气加热器	PTC 220V
浮子流量计	LZB-3WBF
温度传感器	WZP-187
二氧化硫检测仪	MIC-500-SO2
电化学工作站	CHI660D
扫描电子显微镜(含EDS能谱仪)	FEIQUANTA 200

1.2 实验材料

选取锌作为研究对象,规格为50 mm×25 mm×2 mm。实验前分别使用0^{*},2^{*},4^{*}和6^{*}金相砂纸对其进行 打磨至无明显划痕,接着逐一用去离子水、无水乙醇、 丙酮清洗试片表面及挂孔,冷风吹干,放置24 h 后称 量待用。

1.3 实验步骤

1) 实验安排。加速腐蚀实验是在 SO₂环境下进 行的,利用绝缘线将金属试样悬挂于试验箱内支架 上,同时控制通入试验箱 SO₂的浓度为 25 mg/L,温度 为 25 ℃,相对湿度为 75%。试验周期为 30 天,质量 增量测试试验取样时间为1,2,4,7,10,15,20,30 天, 每组采用4片平行试样,电化学试验每组采用3组平 行电极。

2)加速腐蚀实验操作。装置接电源,设置温度和腐蚀气体含量数值。打开进气阀,同时开启电热板和循环排风扇,使实验箱体的温度和湿度达到设定值。根据实验安排,将已处理好的金属试样及电极挂于试验箱内支架上。调节气体流量计,使腐蚀气体含量达到实验所需的数值。开始记录,待实验结束后,先打

开排气阀,然后关闭仪器,断掉电源,取出金属试样和 电极,并对金属试样的腐蚀情况进行研究。

3)试样处理及测试参数设置。实验结束后,将金 属试样取出,每次对3片相同的金属试样进行称量(分 析天平的精度为0.1 mg),并记录数据,以3片金属试 样质量增量的平均值作为该大气腐蚀环境下的腐蚀 速率。采用0.1 mol/L Na₂SO₄作为电解质(在进行电化 学测量前,浸泡5~10 min,待电位稳定后开始测量), 以饱和甘汞电极作为参比电极,铂电极作为对电极, 使用电化学工作站测量电极在不同时间段下的EIS, 其试验装置如图1所示。交流阻抗测试频率为100 kHz~0.1 Hz,振幅为0.005 V,采用Zsimpwin软件对阻 抗图谱进行拟合。同种工作电极在每次试验后均选 取3个平行试样进行EIS测试,从测试结果中选用具 有典型性的一组实验结果。



图 1 电化学测试试验装置 Fig.1 The Electrochemical test device

4) 形貌观察和腐蚀产物成分分析。取出加速腐 蚀实验的金属试片,将其切割成尺寸为10 mm×10 mm×2 mm的规格,利用SEM观察腐蚀形貌,利用EDS 和XRD对表面腐蚀产物进行分析。

2 结果

2.1 锌在SO₂环境下的腐蚀动力学分析

从图2可以看出,初始阶段锌在SO₂环境中腐蚀质 量增加速率增加迅速,接着逐渐趋于缓慢。由此可以 说明,初期在锌表面生成的腐蚀产物疏松,SO₂能够通 过产物层到达基体,促进腐蚀,而到后期,产物增多并 且致密使SO₂与基体接触的概率降低,从而使腐蚀速 率减缓。

2.2 锌在SO2环境下腐蚀产物分析

对锌在SO₂环境中暴露30天后的表面腐蚀形貌进行观察,如图3所示。可以看出,锌表面被腐蚀产物紧



图2 锌在SO2环境中腐蚀质量增量随时间的变化

Fig.2 Variation of zinc corrosion weight gain in the SO₂ environment with time

密地覆盖。



图3 锌在SO2环境中暴露30天后的SEM图

Fig.3 The SEM image of zinc after 30 d exposure in SO_2 environment

通过对锌在 SO₂环境中暴露 30 天后的 EDS 和 XRD图(如图4所示)分析表明,元素的成分有 Zn,O以 及少量的S。腐蚀产物由 Zn₄SO₄(OH)。组成。



图4 锌在SO2环境中暴露30天后的EDS和XRD图

Fig.4 The EDS and XRD of zinc after 30 d exposure in SO_2 environment

2.3 锌在SO₂环境下的腐蚀电化学行为分析

图 5 为锌在 SO₂环境中不同时间下的 EIS 图谱。 可以看出,该图是由两个偏离的半圆构成,而且随时 间的延长,高频区域的半圆直径先减小后增大。





利用等效电路(如图6所示)对图5进行拟合,通过比较不同时间段 $R_{et}(R_{et}=R_r+R_p)$ 的倒数值,即 $1/R_{et}$ 来评估腐蚀层的防护性能。



图6 锌在SO2环境中EIS图的等效电路

Fig.6 The equivalent circuit of EIS diagram for zinc in SO_2 environment

从图7可以看出,1/R。随时间的变化先上升到一 个最高点,在4天后其值基本转为逐渐减小。这表明 在锌表面形成的腐蚀产物初期不具有保护性,导致腐 蚀速率加快,而到后期形成具有保护性的腐蚀产物 层,保护基体,使1/R。值降低。



图 7 1/R_{et}值随时间变化曲线 Fig.7 Change of 1/R_{et} values with time

2.4 锌在SO₂环境下腐蚀机理分析

在自然环境中,室温条件下,锌表面接触干净的 空气后马上在表面通过化学氧化形成一层薄的氧化 膜(ZnO)。在SO₂环境中,一旦湿度层确定,锌的氢氧 化物(Zn(OH)₂)通过电化学反应迅速在ZnO薄膜上 生成。一般来说,这种腐蚀产物为锌在腐蚀性气体 下的初期腐蚀产物^[13]。随着时间的延长,吸附在氧化 膜表面的水会使环境中的SO₂溶于这层薄液膜中, SO₂通过沉降溶解生成SO²⁻,并使液膜的pH降低,初 期在锌表面生成的腐蚀产物逐渐溶解,释放Zn²⁺,其 反应方程式为:

 $SO_2(g) \rightarrow SO_2(ads)$

 $SO_2(ads)+H_2O\rightarrow HSO_3^-(ads)+H^+(ads)$

 $HSO_3^{-}(ads)+H_2O \rightarrow SO_3^{2-}(ads)+H^{+}(ads)$

 $SO_3^{2-}(ads)+1/2O_2 \rightarrow SO_4^{2-}(ads)$

 $\mathrm{HSO}_{3}^{-}\,(\mathrm{ads})1/2\mathrm{O}_{2}{\longrightarrow}\mathrm{SO}_{4}^{2-}\,(\mathrm{ads}){+}\mathrm{H}^{\scriptscriptstyle +}(\mathrm{ads})$

 $Zn(O)(s)+2H^{\scriptscriptstyle +}(ads){\rightarrow}Zn^{^{2+}}(ads)+H_2O$

 $Zn(OH)_2(s)+2H^*(ads) \rightarrow Zn^{2*}(ads)+2H_2O$

液膜中,Zn²⁺向阴极迁移,SO₄²⁻向阳极迁移,随着 反应的不断进行,在锌表面聚集的离子越来越多,并 生成不溶性锌的氢氧硫酸盐化合物。这些氢氧硫酸 盐化合物沉积在锌表面,降低了液膜的电导率,在一 定程度上阻止了阳极和阴极区域的发展^[14],部分重新 溶解形成Zn²⁺和SO₄²⁻,其反应方程式为^[15–16]:

 $Zn^{2+}(ads)+SO_4^{2-}(ads)\rightarrow ZnSO_4(ads)$

 $\operatorname{Zn}^{2^+}(\operatorname{ads}) + 3\operatorname{ZnO}(\operatorname{s}) + \operatorname{SO}_4^{2^-}(\operatorname{ads}) + x\operatorname{H}_2\operatorname{O} \to \operatorname{Zn}_4\operatorname{SO}_4$

 $(OH)_6 \cdot xH_2O(s)$

 $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot xH_2O(s) + H^+(ads) \rightarrow 4Zn^{2+}(ads) + SO_4^{2-}(ads) + (x+6)H_2O$

反应进行到后期,腐蚀产物层逐渐增厚,大量锌的 氢氧硫酸盐化合物沉积在锌表面,其沉积厚度足够抵消 溶解过程中所消耗的腐蚀产物层,从而降低基体暴露在 腐蚀性介质环境中的概率。由于没有足够的Zn²⁺来弥 补液膜中降低的Zn²⁺浓度,同时在低的相对湿度环境 中,电解液的不足使锌的腐蚀速率和SO₂的沉积速率较 慢,导致电化学反应速率降低,使腐蚀产物能够保护基 体免受腐蚀,并且腐蚀产物也会转化为无水化合物¹⁷¹。

3 结论

文中以SO2作为污染大气中金属部件加速腐蚀介

质,通过控温控湿控浓度对锌在SO₂环境中进行加速 腐蚀实验。采用增重法测量金属腐蚀动力学,通过电 化学手段对金属工作电极进行电化学测试,运用微观 表征对加速腐蚀实验的试片进行形貌分析和腐蚀产 物分析,并研究其腐蚀机理。主要结论有以下几点。

1)腐蚀动力学结果表明,SO₂环境中锌的腐蚀速 率在初期阶段增加,到腐蚀后期逐渐降低。

2) 电化学测试结果表明, 锌在 SO₂环境中 1/*R*_e值 先增大后减小。

3) 对加速腐蚀实验的试片进行 SEM 和 EDS 分析,结果表明,锌在 SO₂环境下腐蚀产物中的元素包括 Zn,O和少量的S。

4) 对加速腐蚀实验的试片进行XRD分析,结果表明,锌在SO₂环境中的腐蚀产物主要为Zn₄SO₄(OH)₆。

参考文献:

 [1] 魏宝明.金属腐蚀理论及应用[M].北京:化学工业出版社, 1984:10—15.

WEI Bao-ming. Metal Corrosion Theory and Application[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 1984:10-15.

- [2] 施彦彦,张昭,张鉴清,等. 锌及其合金的大气腐蚀研究现状[J]. 中国腐蚀与防护学报,2005,25(6):373—379.
 SHI Yan-yan, ZHANG Zhao, ZHANG Jian-qing, et al. Current Situation of Study on Atmospheric Corrosion of Zinc and Zinc Alloy[J]. Chinese of Corrosion and Protection, 2005, 25 (6):373—379.
- [3] 屈庆,严川伟,张蕾,等. Zn 初期大气腐蚀中 NaCl 和 SO₂的 协同效应[J]. 中国有色金属学报,2002,12(6):1272—1275.
 QU Qing, YAN Chuan-wei,ZHANG Lei, et al. Synergism of NaCl and SO₂ in Initial Atmospheric Corrosion of Zinc[J].
 Chin J Nonferr Metal, 2002, 12(6):1272—1275.
- [4] EL-MAHDY G A. Advanced Laboratory Study on the Atmospheric Corrosion of Zinc under Thin Electrolyte Layers[J]. Corrosion, 2003, 59(6): 505–510.
- [5] 王凤平,张学元,杜元龙.大气腐蚀研究动态与进展[J].腐
 蚀科学与防护技术,200012(2):104—108.
 WANG Feng-ping,ZHANG Xue-yuan,DU Yuan-long. Study

on the Trend and Development of Atmospheric Corrosion[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2000, 12(2): 104—108.

- [6] FALK T, SVENSSON J E, JOHANSSON L G. The Role of Carbon Dioxide in the Atmospheric Corrosion of Zinc: A Laboratory Study[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(1): 39— 44.
- [7] LINDSTRM R, SVENSSON J E, JOHANSSON L G. The Atmospheric Corrosion of Zinc in the Presence of NaCl-the Influence of Carbon Dioxide and Temperature[J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(5):1751—1757.
- [8] SVENSSON J E, JOHANSSON L G. A laboratory Study of the Effect of Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide on the Atmospheric Corrsion of Zinc[J]. J Electrochem Soc, 1993, 140 (8):2210-2216.
- [9] QU Q, YAN C W, ZHANG L, et al. Initial Atmospheric Corrosion of Zinc Sprayed with NaCl[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(5):1243—1246.
- [10] ABAYARATHNA D, HALE E B, O' KEEFE T J, et al. Effects of Sample Orientation on the Corrosion of Zinc Ammonium Sulfate and Sodium Hydroxide Solutions[J]. Corros Sci, 1991, 32(7):755-768.
- [11] CHUNG S C , LIN A S , CHANG J R, et al. EXAFS Study of Atmospheric Corrosion Products on Zinc at the Initial Stage [J]. Corros Sci, 2000, 42: 1599—1610.
- [12] NISHIKATA A, ICHIHARA Y, HAYASHI Y, et al. Influence of Electrolyte Layer Thickness and pH on the Initial Stage of the Atmospheric Corrosion of Iron[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(4):1244—1252.
- [13] JUAN G Gastano, CARLOS A, et al. Characterization of Atmospheric Corrosion Products of Zinc Exposed to SO₂ and NO₂ Using XPS and GIXD[J]. J Mater Sci, 2007(42):965.
- [14] QU Q, YAN C W, WAN Y, et al. Effects of NaCl and SO_2 on the Initial Atmospheric Corrosion of Zinc[J]. Corrosion Science, 2002, 44(12): 2789–2803.
- [15] SVENSSON J E, JOHANSSON L G. A Laboratory Study of the Effect of Ozone, Nitrogen, Dioxide and Sulfur Dioxide on the Atmospheric Corrosion of Zinc[J]. J Electrochem Soc, 1993, 140(8):2210—2216.
- [16] 严川伟,高天柱,史志明,等. NaCl对含 SO₂环境中Zn大气腐蚀的影响[J]. 金属学报,2000,36(3):272—274.
 YAN Chuan-wei, GAO Tian-zhu, SHI Zhi-ming, et al. Effect of NaCl on Corrosion of Zn Containing SO₂ Atmospheric in the Environment[J]. Journal of metal,2000,36(3):272—274
- [17] CASTAO J G, DE LA Fuente D, MORCILLO M. A Laboratory Study of the Effect of NO₂ on the Atmospheric Corrosion of Zinc[J]. Atmospheric Environment, 2007, 41 (38) : 8681— 8696.