

① 272-274

NaCl 对含 SO₂ 环境中 Zn 大气腐蚀的影响*

严川伟 高天柱 史志明 林海潮 曹楚南

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110015)

TG172.3

摘要 用石英晶体微天平 (QCM) 为主要手段研究了 Zn 在相对湿度为 90% 和 SO₂ 含量为 10⁻⁶ 的条件下, NaCl 对 Zn 大气腐蚀初期 (20 h) 动力学的影响。结果表明: 新鲜表面和在干燥器中放置 10 d 的表面的 Zn 腐蚀均呈现近似线性规律。NaCl 的存在使得放置 10 d 的 Zn 的腐蚀开始阶段呈现一定程度的加速, 而后产生抑制作用; 对新鲜 Zn 表面在本实验研究时限内则促进了腐蚀。Zn 表面存在一定量的氧化膜是 NaCl 对 Zn 在 SO₂ 环境条件下起缓蚀作用的重要条件。

关键词 Zn, SO₂, 大气腐蚀

中图分类号 TG172.3

锌

二氧化硫

氧化铜

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)03-0272-03

LABORATORY STUDY OF EFFECT OF NaCl ON ATMOSPHERIC CORROSION OF ZINC IN AIR CONTAINING SO₂

YAN Chuanwei, GAO Tianzhu, SHI Zhiming, LIN Haichao, CAO Chunan

State Key Laboratory of Corrosion and Protection of Metals, Institute of Corrosion and Protection of Metals, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

Correspondent: YAN Chuanwei, Tel: (024)23845724, E-mail: cwyan@pub.ln.cninfo.net

Manuscript received 1999-08-02, in revised form 1999-11-05

ABSTRACT A laboratory study of the effect of NaCl on initial atmospheric corrosion of Zinc under the condition of RH 90% and 10⁻⁶ SO₂ was carried out by means of QCM (quartz crystal microbalance) and XRD. In the absence of NaCl, the corrosion of Zinc showed the approximate linear mass gain whether the surface of sample was fresh or not. Deposition of NaCl on the surface of zinc aged in desiccator for 10 days affected greatly the corrosion kinetic, the corrosion rate increased in some extent first, then decreased with time and finally reached the level less than that without NaCl. On the fresh surface of zinc, the existence of NaCl resulted in much enhancement of the corrosion rate at the beginning, and would not give general inhibiting effect in the experimental time scale. Therefore, it was concluded that the formation of surface oxide film is prerequisite for the inhibition of NaCl to the corrosion of zinc in the air containing SO₂. Based on the experimental results of QCM and surface analysis, corresponding mechanism was discussed.

KEY WORDS Zn, SO₂, atmospheric corrosion

在大气环境中, Zn 的腐蚀产物膜在萌生阶段的性质及生长规律受到多种因素的影响, 并在很大程度上对整个腐蚀过程发生重要影响^[1,2]。SO₂ 是最主要的气体污染物之一, 在它的作用下 Zn 表面难以形成有效阻止腐蚀进一步发展的腐蚀产物膜, 因而具有较大的腐蚀速度^[3]。NaCl 是海洋或近海大气中的主要固体腐蚀性组分, 能够与 SO₂ 产生交互作用, 在一定程度上抑制 Zn 的腐蚀^[4]。探明这种协同效应的实质对采取有效的防护措施是至关重要的。QCM 具有纳克级的灵敏度, 使得直接对金属大气腐蚀初期的动力学进行实时研究成为可能^[5,6]。本工作以 QCM 为主要手段研

究含 10⁻⁶ SO₂ 和相对湿度为 90% 的条件下, NaCl 对 Zn 大气腐蚀作用规律和机理。

1 实验方法

1.1 石英晶体微天平 (QCM) 原理

QCM 是一种基于压电效应的质量检测仪器, 具有纳克数量级灵敏度。在一般情况下, 石英晶体机械振动的振幅和交变电压的振幅都非常小, 只有在外加交变电压的频率为某一特定频率时, 才发生谐振。对于刚性的电极表面, 谐振频率变化 ΔF 正比于工作电极表面单位面积上的质量改变 (Sauerbrey 方程)

$$\Delta F = -2F_0(\Delta m/A)(\rho_q v_q)^{-1} \quad (1)$$

负号表示质量增加引起谐振频率的下降。式中 ΔF 是石英

* 国家自然科学基金资助项目 59899144

收到初稿日期: 1999-08-02, 收到修改稿日期: 1999-11-05

作者简介: 严川伟, 男, 1963 年生, 副研究员, 博士

晶振的频率变化量, 即频移值 (Hz), F_0 是实验测量开始时的石英晶振谐振频率 (MHz); Δm 是晶振表面的质量改变 (g); A 是参与压电谐振的晶体面积 (cm²); ρ_q 和 v_q 均为常数。将 QCM 晶振电极镀上欲进行研究的金属材料层, 并暴露于研究气氛环境中, 即可根据频移值 ΔF 的变化实时考察研究该金属在此环境条件中的大气腐蚀动力学。

1.2 实验装置和样品制备

大气腐蚀实验室研究装置系统细节已在文献 [3] 中描述。SO₂ 腐蚀气体由微量腐蚀气体发生装置 (内置 SO₂ 渗透管) 发生, 无油空压机发生的空气, 经净化和干燥处理后, 分两个支路: 一路用于载运 SO₂; 另一路被 60 °C 水饱和, 然后将这两路进行混合和调控, 使 SO₂ 流量和湿度 (RH) 为需要值。用于表面分析用样品进行腐蚀制备的腐蚀腔串接在 QCM 测量腔的下游, 样品欲测面朝上水平放置, 腐蚀气体均匀通过腐蚀腔。

用酸性电镀的方法制备 Zn 的石英晶振试样: 在商品石英晶振的 Pt 电极表面 (面积 0.2 cm²) 电镀 1.3 μm 的 Zn 层, 清洗干燥后, 直接用于实验研究 (“无氧化膜” 样品) 或置于干燥器中贮存 10 d (“有氧化膜” 样品)。表面分析用样品用 99.99% 的金属 Zn 加工为直径 14 mm, 厚 1.5 mm 的片状样品, 除油、逐级打磨、抛光、用分析纯丙酮超声清洗, 并于空气中干燥, 然后直接用于腐蚀暴露 (“无氧化膜” 样品) 或置于干燥器中贮存 10 d (“有氧化膜” 样品)。

上述石英晶振样品和表面分析样品在放入腐蚀研究系统前, 做 NaCl 的沉积处理, 处理液是将水与乙醇按不同比例 (1:1, 1:2, 1:5, 1:6, 1:10) 配成 NaCl 饱和溶液。用微量进样器定量加在石英晶振的 Zn 电极上, 使液滴完全铺展, 在气流中干燥, 石英晶振的 Zn 电极上 NaCl 沉积量用 QCM 直接测量。用与在石英晶振样品上类似的方式, 在表面分析用 Zn 样品表面上沉积 NaCl。

所用石英晶体微天平是 QCA917 型石英晶体微天平 (美国 EG&G 公司产品)。本研究工作中, RH 控制在 90±5%, SO₂ 浓度 1.0×10⁻⁶, 实验环境温度 22±2 °C。

2 实验结果与讨论

2.1 腐蚀动力学

无论 Zn 表面是否为新鲜表面, 其在 1×10⁻⁶ SO₂, 90%RH 环境中的大气腐蚀初期动力学均为近似线性规律, 如图 1 所示, 表明在该条件下, Zn 的腐蚀均未能形成致密的、对进一步腐蚀起抑制作用的腐蚀产物膜层。

图 2 为新鲜 Zn 表面被 NaCl 处理后立即进行腐蚀暴露的腐蚀动力学曲线。可以看出, NaCl 的存在使 Zn 的大气腐蚀速率显著地增加了。且 Zn 的腐蚀速率随着 NaCl 加入量的增加而增大。这显然是由于 Zn 表面存在的 NaCl 促进了强导电的薄液层的形成, 使得 Zn 的电化学腐蚀得到加强。不过, 在暴露 5—6 h 之后, 质量增加明显减缓, 并趋向于稳定变化。尽管表面存在 NaCl 的样品在腐蚀暴露的后

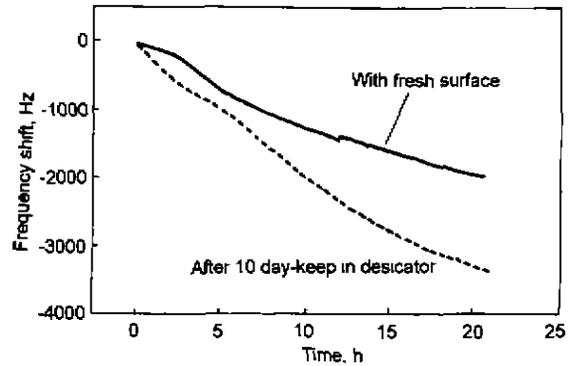


图 1 Zn 在 90%RH 和含 10⁻⁶ SO₂ 大气中腐蚀动力学曲线
Fig.1 Kinetics of atmospheric corrosion of zinc in 90%RH and 10⁻⁶ SO₂

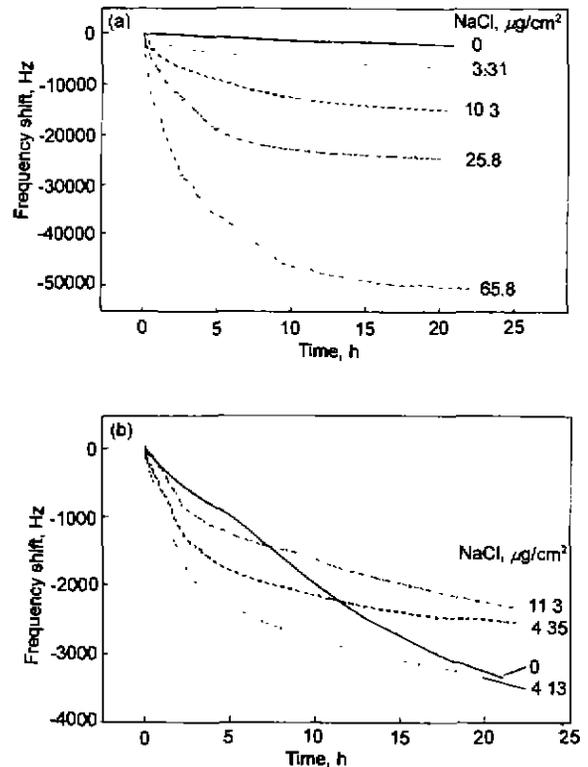


图 2 “无氧化膜”和“有氧化膜”的 Zn 在沉积 NaCl 后的腐蚀动力学曲线
Fig.2 Kinetics of atmospheric corrosion of zinc after deposition of NaCl on the fresh (a) and oxidized (b) surface at 90%RH and 10⁻⁶ SO₂

期, 腐蚀速率发生了明显的下降, 但并没有降低到无 NaCl 时的程度 (图 2a)。图 2b 为电镀制备 Zn 电极后贮存 10 d 的“有氧化膜”石英晶振样品, 在沉积 NaCl 不同数量后腐蚀暴露的腐蚀动力学曲线。与无氧化膜条件下的相比, NaCl 的加入在暴露初始阶段也使质量增加, 但幅度要小得多。随时间延长, 质量增加幅度有所下降, 且下降至比没有 NaCl 试样更低的腐蚀水平, 这种作用随着 NaCl 加入量增大而变

得显著. 表明在该条件下, 形成了更具有保护性的腐蚀产物膜, 即 NaCl 的存在对 Zn 的腐蚀具有抑制或缓蚀作用, 但在较多的 NaCl 条件下, 观察不到这种缓蚀作用 (图 3).

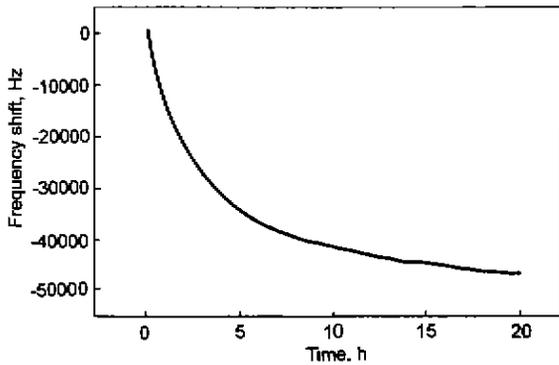


图 3 “有氧化膜”的 Zn 在沉积 48.9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ NaCl 后的腐蚀动力学曲线

Fig.3 Kinetics of atmospheric corrosion of zinc kept in desiccator for 10 d and deposited with NaCl of 48.9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ at 90%RH and 10^{-6} SO_2

2.2 NaCl 缓蚀作用机理分析

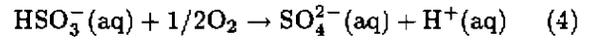
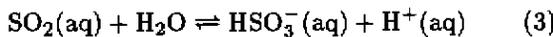
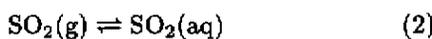
表 1 列出了不同的表面预处理状态的 Zn 样品在相对湿度为 90%, SO_2 浓度为 10^{-6} 的条件下, 暴露 210 h 后表面腐蚀产物的 X 射线衍射结果. 各种表面予处理的样品表面上, 均检测到 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 存在 NaCl 时, 形成含 Cl 的腐蚀产物.

表 1 表面预处理 Zn 样品的 X 射线衍射结果

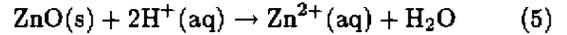
Table 1 XRD results on the pretreated zinc surfaces exposed at 90%RH and 10^{-6} SO_2 for 210 h

Pretreatment	Corrosion products
No NaCl	$\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\beta\text{-ZnSO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$
NaCl, No ZnO film	$\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}_{12}(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_3(\text{OH})_{15} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$
NaCl, ZnO film	$\text{NaZn}_2\text{OH}(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}_{12}(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_3(\text{OH})_{15} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

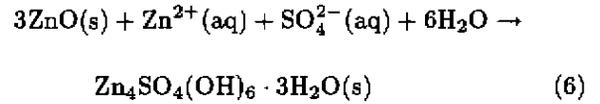
在含 SO_2 的湿空气中, 在 Zn 表面上将首先发生水的吸附和 SO_2 的溶解, 反应过程如下



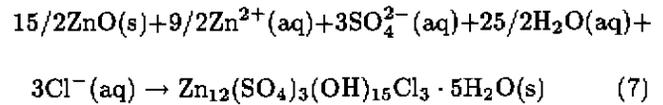
酸性介质环境致使样品的 ZnO 表面膜发生溶解



$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ 向阴极作电迁富集, 并在此形成难溶物 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 沉积下来



当存在 NaCl 时, 可以形成溶解度更小或结构更为致密的腐蚀产物 [4], 产生阻滞作用. 在本实验中, 应有



从以上化学反应式不难看出, 形成更具有保护性的含氯腐蚀产物如 $\text{Zn}_{12}(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{15}\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, ZnO 的存在是必要的. NaCl 越多, 形成的含氯腐蚀产物越多, 对腐蚀过程的抑制作用越好, 这就是图 2b 的结果. 但是, NaCl 过多, 它所产生的腐蚀加速作用将占主导地位, 使得在较短的时间里观察不到缓蚀现象. 因而, 对于“有氧化膜”的 Zn 样品, 只有在适量的 NaCl 的条件下, 才可出现 NaCl 的缓蚀现象.

另外, 在本实验中样品表面均可检测到 Zn 的亚硫酸盐, 表明在腐蚀作用过程中, SO_2 并非完全转化为硫酸根形式再参与腐蚀作用过程.

3 结论

在 Zn 大气腐蚀的初始阶段, NaCl 与 SO_2 的协同作用与 Zn 表面氧化膜的存在有直接的关系. 当 Zn 样品贮存一段时间, 表面已经形成有氧化膜后, 一定量 NaCl 的存在下, 使 Zn 的腐蚀很快由最初的加速过渡到抑制.

参考文献

[1] Oesch S, Faller M. *Corros Sci*, 1997; 39: 1505
 [2] Quintana P, Veleza L, Cauich W, Pomes R, Pena L. *Appl Surf Sci*, 1996; 99: 325
 [3] Yan C W, Shi Z M, Lin H C, Cao C N. *Corros Sci Protec Technol*, 2000; 12: in press
 (严川伟, 史志明, 林海潮, 曹萼南. 腐蚀科学与防护技术, 2000; 12: in press)
 [4] Svensson J E, Johansson L G. *Corros Sci*, 1993; 34: 721
 [5] Zakipour S, Leygraf C. *Br Corros J*, 1992; 27: 295
 [6] Forsslund M, Leygraf C. *J Electrochem Soc*, 1996; 143: 839