

SO₂ 存在下 NaCl 沉积量对 Zn 大气腐蚀的影响*

屈庆^{1,2)} 严川伟¹⁾ 白玮²⁾ 曹楚南¹⁾

1) 中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

2) 云南大学化学系, 昆明 650091

摘要 用石英晶体微天平研究了不同沉积量的 NaCl 在 SO₂ 质量分数为 1×10^{-6} 时对 Zn 大气腐蚀的影响, 分析了该条件下 Zn 初期大气腐蚀的规律. 结果表明, Zn 的腐蚀增重随 NaCl 沉积量的增加而增加, 它们之间有着较好的线性关系. NaCl 沉积量较高时, 暴露一段时间后, Zn 的大气腐蚀有减弱的趋势. 建立了反映其腐蚀及影响因素的经验方程: $\Delta m/A = K(t/t_{\text{tot}})^b$. 采用 X 射线衍射 (XRD) 和显微红外技术 (IR) 对 Zn 表面腐蚀产物进行了分析.

关键词 Zn, 大气腐蚀, NaCl 沉积, 石英晶体微天平

中图分类号 TG172.3

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)01-0072-05

INFLUENCE OF NaCl DEPOSITION ON ATMOSPHERIC CORROSION OF ZINC IN THE PRESENCE OF SO₂

QU Qing^{1,2)}, YAN Chuanwei¹⁾, BAI Wei²⁾, CAO Chunan¹⁾

1) State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091

Correspondent: QU Qing, lecturer, Tel: (024)23845724, E-mail: cwyan@pub.ln.cninfo.net

Manuscript received 2000-06-21, in revised form 2000-09-11

ABSTRACT By using quartz crystal microbalance (QCM) the influence of NaCl deposition on atmospheric corrosion of zinc in the presence of 1×10^{-6} SO₂ was studied. Regularity of initial atmospheric corrosion of zinc under this condition was analyzed in detail and an empiric formula, $\Delta m/A = K(t/t_{\text{tot}})^b$, obtained. The relationship between mass gain of zinc and amount of NaCl deposition is linear at any time. More amount of NaCl deposition can slow down the corrosion of zinc to some extent after six to ten hours' exposure in atmospheric environment containing 1×10^{-6} SO₂. Corrosion products of zinc surface were analyzed using X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (IR), in which Zn₄SO₄(OH)₆·5H₂O was identified.

KEY WORDS Zn, atmospheric corrosion, NaCl deposition, quartz crystal microbalance (QCM)

Zn 是抗大气腐蚀的常用有色金属材料, 其主要用途之一就是作为镀层对钢铁材料起到保护作用; 同时又可以它在大气中的腐蚀速率来判别所处大气环境的腐蚀性. 因此, 深入研究 Zn 的大气腐蚀影响及规律性有着极其重要的意义. 近年来, 国内外研究者不断地通过各种实验来研究 Zn 的大气腐蚀. Biestek^[1] 和 Friel^[2] 通过分析海洋大气对 Zn 的腐蚀, 发现在该条件下, Zn 的主要腐蚀产物是混合盐 4Zn(OH)₂ZnCl₂, 这说明随海风吹

落而沉降在 Zn 表面上的 NaCl 参与了大气腐蚀反应; Falk 等^[3] 系统研究了 NaCl 和 CO₂ 对 Zn 大气腐蚀的协同效应, 他们认为在有 CO₂ 存在时, Zn 的腐蚀增重与 NaCl 的沉积量成线性关系; Svensson 等^[4,5] 曾通过非原位方法研究了 SO₂ 存在时, NaCl 的沉积量对 Zn 大气腐蚀的影响, 并认为当 Zn 表面的 NaCl 由适当的浓度向高含量变化时, SO₂ 会有减缓 Zn 大气腐蚀的趋势. 显然, 在含有 SO₂ 的大气环境中, 有关 NaCl 对 Zn 大气腐蚀影响的规律性有待于更进一步的探索.

本文基于石英晶体微天平的实验数据, 探讨了不同 NaCl 沉积量对 Zn 初期大气腐蚀影响的规律性, 建立了适用于该条件下 Zn 大气腐蚀的经验方程, 对 Zn 表面的腐蚀产物进行了定性分析.

* 国家自然科学基金资助项目 59899144

收到初稿日期: 2000-06-21, 收到修改稿日期: 2000-09-11

作者简介: 屈庆, 男, 1971年生, 讲师, 博士生

1 实验方法

1.1 实验装置

大气腐蚀实验装置系统如图 1 所示,它主要由微量气体腐蚀发生装置、湿度调节气路及石英晶体微天平测量系统组成。微量气体腐蚀发生装置含有渗透管及配套的半导体自适应恒温装置(恒温误差为 ± 0.01 K),渗透管由国家标准物质研究中心制作和标定。腐蚀气体 SO₂ 由渗透管产生后,由纯化及干燥后的空气运载,与被 60℃ 水饱和的湿空气混合,调节相对湿度为 90% \pm 2%。整个腐蚀处理系统主要由聚四氟乙烯或玻璃材料组成。

1.2 石英晶体微天平(QCM)

将美国 EG & G 公司生产的 QCA917 型石英晶体微天平与一台计算机连接,进行数据采集。QCM 是一种压电效应的质量检测仪,具有 10⁻⁹ g 级的灵敏度,由沉积在石英晶片双面上的金属(Au 或 Pt)电极及相应的振荡回路组成。对于刚性电极表面,振动晶片谐振频率的变化(Δf)与工作电极上单位面积质量($\Delta m/A$, ng/cm²)的变化成正比^[6],即

$$\Delta f = -2\Delta m(f_0)^2 / (nA\sqrt{\mu\rho}) \quad (1)$$

式中, f_0 是石英晶片的基振频率, n 为 Fourier 级数(一般取 1), μ 为石英晶片的切变模量(2.947×10^{11} g/(cm·s²)), ρ 为石英晶片的密度(2.648 g/cm³)。由于本实验使用石英晶片的基振频率为 9 MHz,故式(1)可简化为

$$\Delta m/A = -5.45\Delta f \quad (2)$$

1.3 试样制备及实验条件

采用酸性镀 Zn 方法制备了 Zn 电极的石英晶振试样。镀液配方见文献[7]。镀后的石英晶振 Pt 电极表面(0.2 cm²)为 1.3 μm 厚的 Zn 镀层。经清洗并干燥后,分别对 Zn 镀层进行 NaCl 的沉积处理,处理液是将水与乙醇按不同体积比(1:1, 1:2, 1:5, 1:6, 1:10)配成 NaCl 的饱和溶液,用微量进样器定量地把该溶液加在石英晶振的 Zn 镀层上,待液滴铺展并吹干后,用石英晶体微天平直接测定 NaCl 沉积量的准确值分别为 3.28, 3.31, 10.30, 25.80 和 65.80 μg/cm²。

实验环境条件设定如下:相对湿度为(90 \pm 2)%,实验温度为(295 \pm 2) K, SO₂ 的质量分数 $w(\text{SO}_2) = 1 \times 10^{-6}$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 腐蚀产物分析

用 PW1700 型 X 射线衍射仪对 Zn 在相对湿度为 90%, $w(\text{SO}_2) = 1 \times 10^{-6}$, NaCl 沉积量为 65.80 μg/cm² 的条件下暴露 210 h 后的腐蚀表面进行分析。结果表明,产物中有 ZnSO₄·3Zn(OH)₂·5H₂O 和 Zn₅(OH)₈Cl₂ 存在^[8]。对局部腐蚀产物进行的红外分析谱图见图 2。从图可见,在 950—1120 cm⁻¹ 处有较为复杂的吸收峰,这说明腐蚀产物中有碱式硫酸盐。1637 cm⁻¹ 附近的吸收峰为水的面内弯曲振动($\delta(\text{OH})$)特征峰,而 3336—3510 cm⁻¹ 处较宽的吸收峰则是 $\nu(\text{OH})$ 振动的特征峰。结合 X 射线衍射的分析结果推知,含结晶水的碱式硫酸盐 ZnSO₄·3Zn(OH)₂·5H₂O 可能是 Zn 的主要大气腐蚀产物之一。

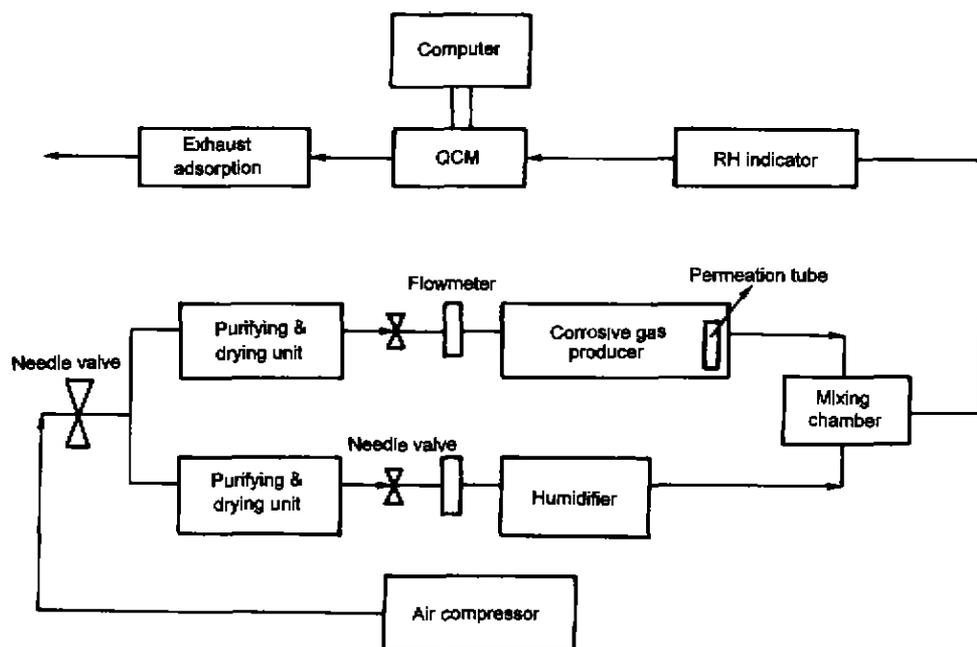


图 1 模拟大气腐蚀装置简图

Fig.1 Schematic diagram of experimental setup for atmospheric corrosion

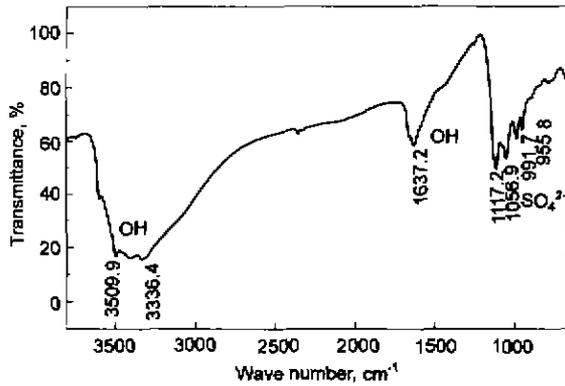


图2 Zn表面局部腐蚀产物的红外光谱图

Fig.2 IR spectrum of atmospheric corrosion products of zinc in the presence of 1×10^{-6} SO₂ and deposition of 65.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ NaCl

2.2 腐蚀动力学

图3给出了不同NaCl沉积量条件下Zn大气腐蚀增重与暴露时间的关系。可以看出,随Zn表面NaCl沉积量的增加,腐蚀增重也随之增加。这主要是由于NaCl沉积量的增加直接导致Zn表面薄液膜中电解质浓度的增大,使得Zn的电化学腐蚀趋于加强的结果。在NaCl沉积量增加到一定程度且暴露一定时间后,单位时间Zn的腐蚀量逐渐趋于稳定。这可能是由于高NaCl含量使得难溶物 $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{NaCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (该物质与本工作分析结果相似)能够在较短时间内形成^[5],故Zn的后期腐蚀有减缓趋势。

图4比较了65.80 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的NaCl在 $w(\text{SO}_2)=1 \times 10^{-6}$ 和74.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ NaCl且无SO₂时对Zn大气腐蚀的影响与暴露时间的关系。从图可以看出,经一段时间腐蚀后,二者腐蚀速率均有减弱趋势。该图亦表明,有SO₂时,较低含量的NaCl(65.80 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)对Zn腐蚀

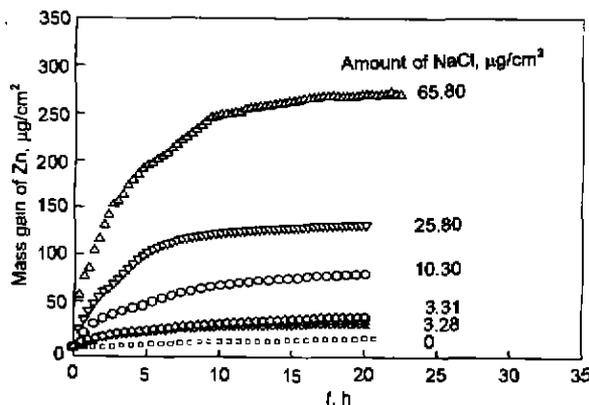


图3 在SO₂含量为 1×10^{-6} 的大气环境中,Zn的腐蚀增重与暴露时间的关系

Fig.3 Mass gain vs exposure time for zinc deposited with NaCl in air containing 1×10^{-6} SO₂ at 90% RH

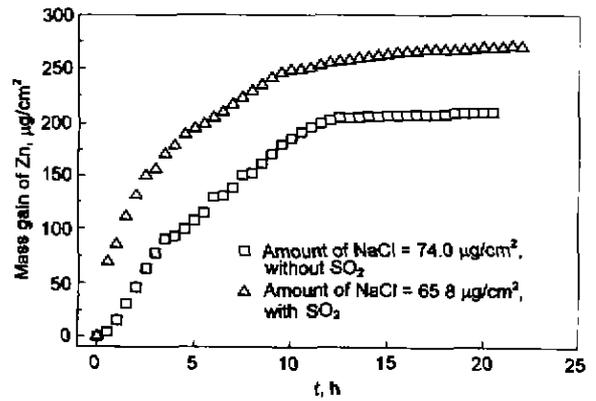


图4 NaCl对Zn在有或无SO₂大气环境中腐蚀的影响

Fig.4 Influence of NaCl deposition on atmospheric corrosion of zinc with or without SO₂

的影响比有较高沉积量的NaCl(74.00 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)但无SO₂时还大。因此,SO₂与NaCl之间的协同效应导致Zn的初期腐蚀加快。

为了定量研究 $w(\text{SO}_2)=1 \times 10^{-6}$ 时,NaCl对Zn大气腐蚀的影响,对不同时刻NaCl沉积量与Zn腐蚀增重的关系进行了具体分析。发现NaCl沉积量与Zn的腐蚀量之间有着很好的线性关系。图5a—d分别为5,10,15和20h时,NaCl沉积量与Zn腐蚀增重的关系(图中圆圈代表实测数据点,直线为拟合线)。各线性回归系数R均在0.99以上,且当NaCl的含量为0时,Zn腐蚀增重的理论值可由所得各直线推知,经比较后得知,它一般在实测值的2.1倍以上。这说明该线性关系在NaCl沉积量较低的情况下并不能很好地应用。

为了进一步探索实验室模拟大气腐蚀的规律性,对实验数据进行了相关分析,提出了能够较好地反映该条件下Zn大气腐蚀趋势的经验方程,形式如下

$$\Delta m/A = K(t/t_{tot})^b \tag{3}$$

式中,t为测量时间;t_{tot}为总暴露时间;K和b为由Zn表面化学性质决定的常数,反映了腐蚀的发展趋势。对式(3)取自然对数可得以下方程

$$\lg(\Delta m/A) = \lg K + b \lg(t/t_{tot}) \tag{4}$$

对20h的实验数据分析表明,式(4)可以很好地拟合该实验结果。图6描绘了实验数据点与回归曲线的关系。回归系数(R)及回归标准偏差(s_d)列于表1,其置信度在94%以上。同时表中也给出了式(4)中的系数值。从表1可以看出,K值随NaCl沉积量增加而增加,K值越大,Zn的表面腐蚀越严重。由于b反映了腐蚀的发展趋势,b越小其腐蚀越易随时间的延长而减缓。该表

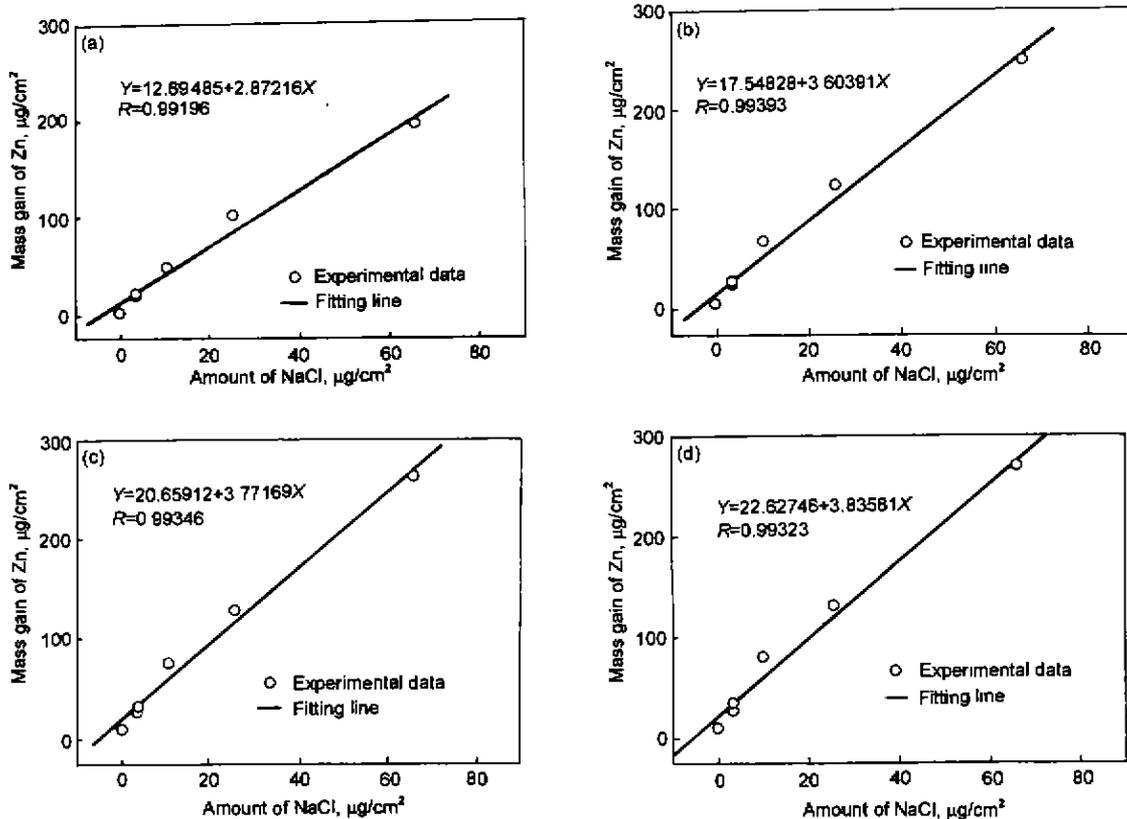


图 5 不同暴露时间条件下 NaCl 沉积量与 Zn 大气腐蚀增重的关系

Fig.5 Relationship between mass gain of zinc and amount of NaCl deposition at different exposure times

(a) 5 h (b) 10 h (c) 15 h (d) 20 h

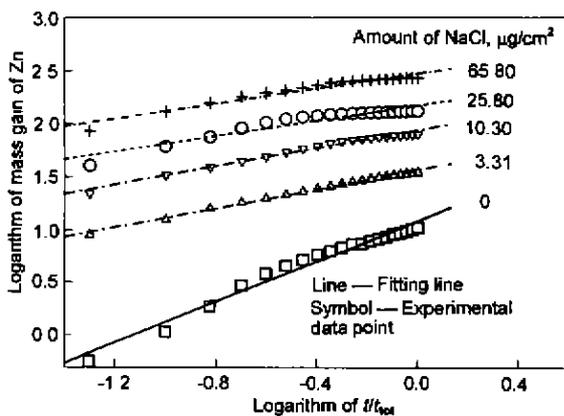


图 6 不同 NaCl 沉积量时, Zn 的腐蚀增重与测量及暴露时间之比的对数关系

Fig.6 Correlation of mass gain and the ratio of measure time to exposure time

表明随 NaCl 沉积量的增加, *b* 值逐渐减小, 即随 NaCl 沉积量的增加, 经过一段时间 (6—10 h) 腐蚀后, Zn 的大气腐蚀会有减弱的趋势。由表 1 可知, 当 NaCl 沉积量为 0 时, *b* 值约为 1, 故式 (3) 可简化为

表 1 式 (4) 中系数的回归值及标准偏差

Table 1 Regression value of *K*, *b*, *R* and *s_d* using in Eq.(4)

Amount of NaCl deposition, μg/cm ²	lg <i>K</i>	<i>b</i>	<i>R</i>	<i>s_d</i> %
0.00	1.08722	0.96856	0.98657	5.81
3.28	1.48825	0.45150	0.95608	5.02
3.31	1.55926	0.44413	0.99707	1.24
10.30	1.93750	0.42063	0.99190	1.95
25.80	2.17077	0.36303	0.94873	4.39
65.80	2.47341	0.35618	0.97129	3.16

$$\Delta m/A = K(t/t_{tot}) \quad (5)$$

即总暴露时间一定时, 单位面积 Zn 的腐蚀增重与测量时间近似成线性关系, 这一点也可由图 3 看出, 这与文献 [9] 的结果一致。

3 结论

(1) $w(\text{SO}_2)=1 \times 10^{-6}$ 时, Zn 的大气腐蚀随 NaCl 沉积量的增加而加剧; 但 NaCl 沉积量较高时, 后期腐蚀

加速作用趋缓。NaCl 的沉积量与 Zn 的腐蚀之间有着较好的线性关系。

(2) 建立了反映 SO₂ 存在下 NaCl 沉积量对 Zn 大气腐蚀的经验公式如下

$$\Delta m/A = K(t/t_{tot})^b$$

该式为进一步在实验室探索 Zn 大气腐蚀规律提供了理论依据。

参考文献

- [1] Biestek T. *Atmospheric Corrosion*. New York: John Wiley, 1982: 631
- [2] Friel J J. *Corrosion*, 1986; 42: 422
- [3] Falk T, Svensson J E, Johansson L G. *J Electrochem Soc*, 1998; 145: 2993
- [4] Svensson J E, Johansson L G. *Process 11th Scandinavian Corrosion Congress*, F-47, Stavanger, Norway, 1989
- [5] Svensson J E, Johansson L G. *Corros Sci*, 1993; 34: 721
- [6] Deakin M R, Melroy O R. *J Electrochem Soc*, 1989; 136: 349
- [7] Zeng H L, Wu Z D. *Fundamentals and Practice of Electroplate*. Beijing: Mechanical Industry Press, 1986: 172 (曾华良, 吴仲达. 电镀基本原理和实践. 北京: 机械工业出版社, 1986: 172)
- [8] Yan C W, Gao T Z, Shi Z M, Lin H C, Cao C N. *Acta Metall Sin*, 2000; 36: 272 (严川伟, 高天柱, 史志明, 林海潮, 曹楚南. 金属学报, 2000; 36: 272)
- [9] Wang G Y, Wang H J, Li X L, Yin Y D. *Corrosion and Protection in Natural Environment*. Beijing: Chemical Industry Press, 1997: 30 (王光雍, 王海江, 李兴濂, 银耀德. 自然环境的腐蚀与防护. 北京: 化学工业出版社, 1997: 30)