

锌及其合金的大气腐蚀研究现状

施彦彦¹ 张 昭¹ 张鉴清¹ 曹楚南^{1,2}

(1. 浙江大学化学系 杭州 310027; 2. 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016)

摘要: 综述了大气中常见侵蚀性粒子对锌及其合金大气腐蚀的影响机制,重点介绍了几种常用的大气腐蚀研究方法,并比较了各种研究方法的优缺点.同时展望了锌及其合金大气腐蚀研究的方向.

关键词: 锌 锌合金 大气腐蚀

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2005)06-0373-07

1 前言

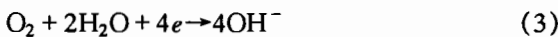
锌及其合金镀层在金属防护领域中得到了广泛的应用,而其大气腐蚀的本质是薄液膜下 Zn 金属的电化学腐蚀. Zn 能以很快的速度与环境中的氧气和水汽形成氢氧化物和氧化物,再与环境中的其它物质发生反应,形成各种碱式盐而覆盖在锌基体表面,从而对大多数自然环境中锌基体的进一步腐蚀起到了较好的抑制作用^[1]. 此外, Zn 的价格相对便宜. 所以锌及其合金镀层在金属材料,特别是钢铁材料的防护领域中得到了广泛的应用. 一般而言,锌及其合金镀层的典型服役环境为液体介质或大气气氛,其腐蚀行为在一定程度上反映了其所处大气环境污染的程度^[2],表明对锌及其合金在大气环境中腐蚀行为的研究具有十分重要的意义. 近年来国内外研究者都对锌及其合金的大气腐蚀表现出越来越浓厚的兴趣^[3],应用多种不同的技术从不同的角度对其腐蚀行为进行了一系列的研究.

2 锌及其合金的大气腐蚀机理

一般认为 Zn 及其合金在中性溶液中的腐蚀过程遵循溶解-沉淀机理(dissolution-precipitation mechanism)^[4],其阳极过程为:



其中 Zn⁺ 为中间产物. 其阴极反应,一般认为是吸氧反应:



Zn 的阳极溶解一般发生在其表面的缺陷处,腐蚀结

果表现为肉眼可见的小孔;而阴极反应则发生在这些小孔的周围^[5]. Zn²⁺ 离子和 OH⁻ 离子在小孔周围生成 Zn(OH)₂ 沉淀,后者脱水生成 ZnO.

在大气气氛中,随着 Zn 在大气中暴露时间的延长,氧化锌或氢氧化锌慢慢地转化为各种不同的大气腐蚀产物. 和大多数金属一样,环境的湿度对 Zn 的腐蚀影响很大;但 Zn 及其合金的腐蚀速率不会随着暴露时间的延长而降低,并且其对环境中的侵蚀性粒子及其浓度的变化显示出极强的敏感性^[6]. Mattsson 等研究指出,不同环境中 Zn 的腐蚀速率存在着一个大致范围:乡村 0.2 μm/a~3 μm/a、都市 2 μm/a~16 μm/a、工业区 2 μm/a~16 μm/a、海滨 0.5 μm/a~8 μm/a^[7]. 而 Ailor 和 German 等学者认为, Zn 的真实腐蚀速率应是 Mattsson 所得结果的一半^[8,9].

一般而言,工业区和都市大气中主要含有 SO₂, 而海滨大气中主要含有 Cl⁻ 等卤素离子. 因此,根据 Mattsson 等的研究结果,可以认为 SO₂ 对 Zn 腐蚀的影响远远大于 Cl⁻ 等卤素离子的影响. Ramanaukas^[10] 等人在研究锌及其合金(分别为 Zn-0.6 mass% Co、Zn-0.4 mass% Fe 和 Zn-12 mass% Ni)镀层的大气暴露实验中也证实了上述观点. 与此同时, Haynie 和 Upham^[11] 等学者研究提出了 Zn 及其合金的腐蚀速度(R),与工业区或都市大气的相对湿度(RH)及大气中二氧化硫浓度([SO₂])之间的数学表达式:

$$R = 3.92 \times 10^{-4} (RH - 48.8) [\text{SO}_2] \quad (4)$$

以下重点讨论 SO₂、CO₂ 和 Cl⁻ 这三种主要的大气污染物对 Zn 及其合金大气腐蚀的影响机制.

2.1 SO₂ 与 Zn 及其合金的大气腐蚀机理

SO₂ 与 Zn 及其合金的反应是分步进行的,一般认为其反应过程主要分为三步:

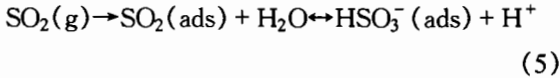
①SO₂ 进入并溶解在 Zn 及其合金表面由于吸

定稿日期:2005-03-10

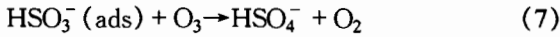
基金项目:国家自然科学基金(50499335)

作者简介:施彦彦,女,1981年生,汉族,博士生,研究方向为材料的失效行为

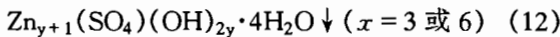
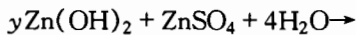
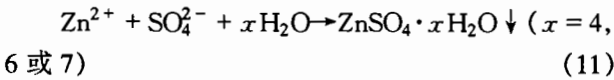
附作用所形成的薄层液膜中,并发生水化反应,



② HSO_3^- 在 O_3 、 H_2O_2 或者 Fe、Mn 等过渡金属杂质的作用下氧化为 SO_4^{2-} [12,13],



③在一定的 pH 值下,生成的 SO_4^{2-} 与 Zn^{2+} 、 ZnO 或 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 形成具有复杂结构的碱式硫酸盐 $\text{Zn}_x(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 或 ZnSO_4 ,

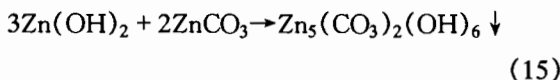
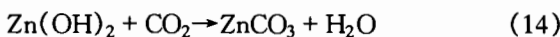


由于 SO_2 的溶解及氧化过程产生了 H^+ , 导致 Zn 表面薄层液膜的酸化. 在酸性环境中, 碱式硫酸盐进一步发生反应生成稳定的腐蚀产物 ZnSO_4 . 由于 ZnSO_4 是可溶性盐, 在雨水的冲刷下很容易离开金属表面, 从而使裸露的金属再次暴露在空气中并继续发生腐蚀. 另外, SO_2 对 Zn 表面的酸化作用加速了富含 SO_2 的工业区和都市大气中 Zn 金属的腐蚀, 在一定程度上导致 Zn 金属的腐蚀速度远远大于其在海滨和乡村大气中的腐蚀速度.

在中性环境中, $\text{Zn}_x(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 是否可以稳定存在仍有争议. 一般认为它不稳定, 最终会转化为 $\text{Zn}_x(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 复合盐, 因为自然界中不存在稳定的 $\text{Zn}_x(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 矿石, 却存在稳定的 $\text{Zn}_x(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z \cdot x\text{H}_2\text{O}$. 但 Biestek 等人研究指出 [14], $\text{Zn}_x(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 复合盐主要出现在 Zn 及其合金的腐蚀初期, 而 $\text{Zn}_x(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 复合盐则是腐蚀后期的主要产物之一.

2.2 CO_2 与 Zn 及其合金的大气腐蚀机理

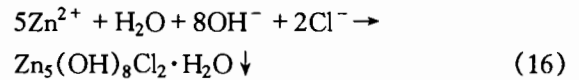
Zn 的碳酸盐是除 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 外最广泛存在的 Zn 的大气腐蚀产物, 其主要的存在形式为 ZnCO_3 和 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ [15]. 一般认为, 在一定浓度的 CO_2 存在的条件下, ZnO 或 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 将与 CO_2 发生反应生成 Zn 的碳酸盐:



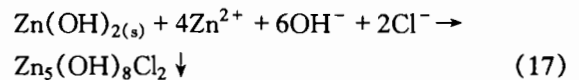
研究同时表明 [15], Zn 金属表面大量存在的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 可作为晶种, 当加入适当的离子后, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 即与 CO_2 形成难溶的 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 并沉积在金属表面. 因此, 虽然 Zn 的腐蚀速率随 CO_2 浓度的增加而增大 [16], 但生成的碳酸盐却可以在一定程度上保护基体免受其它腐蚀介质的侵蚀. Rakel Lindström 等人 [17] 的研究也证实了上述观点: 在实验温度为 22°C 时, 当 Zn 表面只沉积 $70 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的 NaCl 而无 CO_2 存在时, 其腐蚀速度是存在 $350 \times 10^{-6} \text{CO}_2$ 时的 3~4 倍; 同时, 由于升高温度同步地增大了 CO_2 的侵蚀作用和 CO_2 转变为不溶性盐的速度, 导致当 CO_2 存在时 Zn 的腐蚀速度与温度无关.

2.3 Cl^- 气氛下, Zn 及其合金的大气腐蚀机理

在 Cl^- 大量存在的环境中, Zn 的主要腐蚀产物为 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Bernard 等 [18] 研究指出, 大气中的 NaCl 微粒在 Zn 表面薄液膜中的沉降和溶解作用增强了薄液膜的导电性能, 加剧了 Zn 的腐蚀; 伴随腐蚀反应的进行, Cl^- 和 OH^- 等阴离子向阳极区定向移动, 而 Na^+ 和 Zn^{2+} 则向阴极区迁移, 从而导致阳极区 Cl^- 的富集及薄液膜 pH 值的增加. 同时, 阳极区富集的 Cl^- 将导致难溶碱式氯化锌的生成:



另外, 当存在适当的离子时, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 可作为碱式氯化锌的前体:



碱式氯化锌在弱酸性环境中是可溶的, 容易被雨水冲走, 保护性不大. Friel 等 [12] 认为这就是在 Cl^- 存在下 Zn 及其合金容易产生点蚀的原因.

3 Zn 及其合金大气腐蚀的非电化学研究手段

3.1 自然条件下大气曝晒腐蚀试验

所谓大气曝晒试验就是将样品置于户外曝晒场的试架上, 进行自然大气环境下的腐蚀试验. 在曝晒过程中定期对试样进行观察, 并用失重法测定其腐蚀速度, 同时采用各种材料表征技术来研究其腐蚀产物和腐蚀形貌 [19]. 大气曝晒试验的结果通常作为评价金属抗蚀性能优劣的一个重要指标.

为了得到不同自然环境下 Zn 的大气腐蚀速度, ASTM(American Society for Testing and Materi-

als)在全世界具有典型气候的地区进行了锌及其合金的大气曝晒实验. 结果表明^[20], Zn 在多数大气环境中显示了良好的抗蚀性能, 即使在腐蚀性最严酷的地区, 其腐蚀速度也极少超过 $8 \mu\text{m/a}$, 这正是其作为抗蚀材料并得到广泛应用的前提. 目前, 我国有大气曝晒试验场 10 个, 近年来又补建了 5 个试验点. 由全国材料腐蚀试验网站负责协调.

1987 年 8 月至 1989 年 8 月间, 孙成等人^[21]在辽宁省 192 个地点进行了 Zn(其成分为 mass%: Fe 0.012, Cu 0.005, Pb 0.040, Sn < 0.005, Zn 为余量)的大气暴露腐蚀试验. 其实验主要关注乡村大气腐蚀, 选择的地点为一些比较典型的乡村环境, 这可基本忽略大气中 SO_2 、 NO_x 、 Cl^- 等污染物的影响, 而只考虑诸如相对湿度、降水量、气温及日照时间等环境因素对 Zn 腐蚀的影响. 基于对部分实验结果的统计回归分析, 孙成等^[21]绘制了辽宁省乡村气氛中 Zn 的腐蚀图, 并建立了乡村气氛中 Zn 的腐蚀速率与大气环境因素之间的数学关系式:

$$Y = 1.86 + 1.96 \times 10^{-4} (X_1) + 1.11 \times 10^{-3} (X_2) - 2.60 \times 10^{-2} (X_3) - 7.26 \times 10^{-4} (X_4) \quad (18)$$

$R = 0.94$, $SY = 0.095$, 置信度为 95%.

$R_1 = 0.69$, $R_2 = 0.58$, $R_3 = 0.287$, $R_4 = 0.41$.

其中 Y 为 Zn 的腐蚀速率 ($\mu\text{m/a}$), X_1 为相对湿度 $RH > 80\%$ 的年平均时间 (h), X_2 为年平均降水量 (mm/a), X_3 为年平均日照时间 (h), R 为相关系数, SY 为标准偏差 ($\mu\text{m/a}$).

3.2 实验室模拟加速实验

虽然大气曝晒实验能得到可靠的自然条件下金属腐蚀速率等珍贵的数据, 为相关腐蚀机理研究奠定了基础, 但其实验周期长, 影响因素多, 并且很难深入到机理方面的研究. 而实验室模拟加速实验则很好的解决这个问题. 常见的大气腐蚀模拟加速实验有盐雾试验、湿热试验、干湿循环试验以及多因子复合试验等.

Johansson 等^[16, 17, 22]采用实验室模拟加速实验方法研究了 O_3 、 NO_2 和 CO_2 等对 Zn 大气腐蚀的影响. 研究表明, O_3 和 NO_2 对 SO_2 的氧化反应具有明显的催化作用, 加速了富含 SO_2 的潮湿空气中 Zn 的腐蚀; CO_2 在一定程度上加速了 Zn 的腐蚀, 反应所生成的各种碱式碳酸盐产物虽然对 Zn 基体的进一步腐蚀具有一定的保护作用, 但不能减缓由 SO_2 所引起的 Zn 的腐蚀.

无论是材料的大气曝晒试验或是实验室模拟加速实验, 其传统的研究手段都是失重法, 所得到的数

据是样品经过长时间腐蚀后的宏观的、统计的行为和规律, 对材料的腐蚀过程缺乏清楚描述. 而具有高灵敏度并能对腐蚀进行实时测量的石英晶体微天平 (QCM) 技术则可以很好的解决这个问题. QCM 是一种具有压电效应的质量检测仪, 具有纳克级 (ng) 的灵敏度; 它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构成. 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 $\Delta m/A$ 的变化成正比^[23], 即

$$\Delta f = -2\Delta m (f_0)^2 / (nA \sqrt{\mu\rho}) \quad (19)$$

式中 f_0 是石英晶片的基振频率, n 是谐波级数 (对于刚性电极, 其值为 1), μ 为石英晶片的切变模量 ($2.947 \times 10^{11} \text{ g/cm} \cdot \text{s}^2$), ρ 为石英晶片的密度 (2.648 g/cm^3).

严川伟等^[24]采用石英晶体微天平研究了 NaCl 和 SO_2 对纯 Zn 大气腐蚀的影响. 他们先将 NaCl 沉积到 Zn 表面, 并将处理后的石英晶片试样置于大气腐蚀气氛箱中暴露 48 h. 研究指出, NaCl 和 SO_2 加速了 Zn 的腐蚀, 腐蚀产物随暴露时间的延长而成指数关系地增加; 同时, NaCl 和 SO_2 对 Zn 的大气腐蚀具有协同效应^[2].

3.3 表征手段在大气腐蚀上的应用

在腐蚀研究中, 对腐蚀的结果也就是腐蚀产物和形貌的表征是理论研究的真实而有力的研究手段和佐证. 以下将简单介绍其中几种技术在研究中的应用.

3.3.1 原位原子粒显微镜 (AFM) 在大气腐蚀研究中的应用 扫描电镜 (SEM) 和原子粒显微镜 (AFM) 都可以得到微观的腐蚀形貌图. SEM 操作相对简单使之成为一普遍的表征手段^[1, 16, 17], 而 AFM 的操作虽然比较复杂但不受材料导电性能的影响, 同时还具有原子级的空间分辨率, 且可以得到更多的信息如样品表面平均粗糙程度、分子间力等等. L. Szira'ki 及其工作者^[25]在研究单晶 Zn 大气腐蚀初期阶段时采用 AFM 和 SEM 结合的手段. 研究发现, 腐蚀环境的不同可以导致 Zn 表面钝化膜的不均匀腐蚀, 使其结构和电学化学性质的发生不同. 而 Zn 的溶解-沉淀是沿着原子的方向, 另外 Zn 的再沉淀和其氧化物的生长也是沿一定的方向. 他们还发现经过长时间的腐蚀, Zn 氧化物的生长与电极表面的结构和活化点有关: 在海绵状的粗糙的活化 Zn 表面一般会生成树枝状的氧化物. Kleber^[26]等人在研究纯 Cu、纯 Zn 及其两种合金 (Cu/Zn 90/10 mass% 和 Cu/Zn 70/30 mass%) 实验中采用一个数字设备 Nanoscope III- Multimode SPM 作为实验

箱,并通过对改良 AFM 的光学镜头,加入可振动的悬臂等一系列改良,使之可以原位测定不同气氛和温度下样品的腐蚀形貌;并应用一些新的分析软件,得到了样品表面的平均粗糙度和腐蚀产物的生长速度.在合金中,平均粗糙程度和腐蚀产物的生长速度都随着 Zn 含量的增加而增大.

3.3.2 拉曼光谱在大气腐蚀研究中的应用 由于水的拉曼散射很弱,在可见光谱区并不吸收,因此拉曼光谱特别适合在水溶液中测试,这就符合了电化学测量的要求.此外,拉曼光谱对试样组成和样品池材料没有特殊要求,扫描范围宽,在 $4000\text{ cm}^{-1} \sim 4\text{ cm}^{-1}$ 光谱区可以一次完成,这些都较红外光谱在使用上更加方便. Bernard 等人^[27]在镀锌钢铁腐蚀行为的研究中应用拉曼光谱检测其腐蚀产物,观察到 ZnO 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ 的生成.他们认为锌在阳极溶解可能生成 $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$,而在阴极区在生成无定形氢氧化物后可能会生成 ZnO ;并证实了由于 Cl^- 在镀层下局部浓度不同导致 pH 值变化这一假设.

3.3.3 广延 X 射线吸收精细结构(EXAFS)在大气腐蚀研究中的应用 近年来,EXAFS 被用来研究金属表面的结构^[28,29],由于它应用了光电子喷射技术,可以在空气中测量,从而避免了由于真空而造成的样品表面脱水和结晶化,可以对腐蚀过程进行原位监测. Chung 等人^[30]应用 EXAFS 研究了纯 Zn (99.95%) 大气腐蚀初期腐蚀产物的结构和抗腐蚀性.他们的研究表明, Zn 的腐蚀依赖于环境,在环境湿度分别为 100% 和 95% 的条件下暴露 48 h,其腐蚀产物分别为 ZnO 和无定型的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$,并观察到 CO_2 的存在则可以改善 Zn 的抗腐蚀性.

4 Zn 及其合金大气腐蚀的电化学研究手段

大气腐蚀可根据金属表面的潮湿程度分为干的大气腐蚀、潮湿的大气腐蚀和湿的大气腐蚀三个阶段^[31].每个阶段均有不同的腐蚀特征,但就其本质来讲,金属材料的大气腐蚀是发生在薄液膜下的电化学腐蚀.70 年代, Rozenfeld 等^[32]设计了研究大气腐蚀的双电极和三电极电化学装置(ACM),但其测量结果与实际情况差别较大.近年来, Stratmann^[33]、Cox^[34]、C Fiaud^[35] 等人采用微参比电极前置法,设计了研究大气腐蚀的三电极和两电极电化学装置,但由于薄液膜带来的溶液欧姆降、电流分布不均和参比电极的离子(如 Cl^-) 污染等问题,对电化学测量带来很大的误差.但随着测量技术的发展和新兴仪器的开发,电化学手段已经逐步应用在

大气腐蚀研究上,并得到了越来越广泛的关注.

4.1 极化曲线研究大气腐蚀

应用极化技术可以较快地测量出金属在某一腐蚀介质中的塔菲尔斜率、 I_{corr} 、 E_{corr} 、极限扩散电流密度等动力学参数,从而对金属的抗蚀能力及各种防护手段的有效性进行一定程度的评价,足见,极化技术在腐蚀电化学研究中得到了广泛的应用. Abayarathna 等人^[36]采用极化技术研究了 Zn 的三种单晶($\{0001\}$ 、 $\{1010\}$ 和 $\{1120\}$)在 $1\text{ mol/L}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 0.5 mol/L NaOH 本体溶液中的腐蚀电化学特征,指出 $\{1120\}$ 具有最大的腐蚀活性. Fratesi 等^[37]采用极化技术研究了锌及其合金镀层的抗蚀性能.结果表明,在微酸性体系中,经铬酸盐钝化处理后的镀层具有良好的抗蚀性能;但当体系 $\text{pH} = 3$ 时,由于 Cr 上析氢过电势较低,铬酸盐钝化处理不能明显地提高镀层的抗蚀能力.

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^[38],但对 Zn 及其合金的大气腐蚀的研究还未见到报导.而且由于薄液膜带来的溶液欧姆降、电流分布和参比电极的离子(如 Cl^-) 污染等问题还没有得到很好的解决,其研究结果的可靠性还有待进一步的验证.

4.2 电化学阻抗谱(EIS)研究大气腐蚀

阻抗测量原本是电学中研究线性电路网络频率响应特性的一种方法,后引入电极过程的研究之中,至今已成为一种重要的电化学研究技术.电化学阻抗测量中采用小振幅的正弦波电位(或电流)为扰动信号,一方面避免了外加扰动对体系产生较大的影响,另一方面也使得扰动与体系的响应之间近似呈线性关系,从而简化了实验结果的分析处理;同时,由于其采用了频域的测量方法,能比其它常规的电化学方法得到更多的有关电极过程动力学的信息^[39].

EIS 数据可以采用等效电路或数学模型等方法进行分析,前者可以方便地扣除当施加小幅值交流信号时所引起的较大的薄液膜电阻,从而解决了传统电化学技术所带来的测量失真问题.另外, Nishikata^[40,41] 等人在研究金属大气腐蚀时,利用传输线(TML)原理分析了薄液膜下电流的分布,指出当 Bode 图中相位角超过 -45° 时,电极表面电流分布均匀,从而使得 EIS 技术被广泛而成功地应用于金属的大气腐蚀研究中.

Mahdy 和 Nishikata 等^[3,42,43]认为可采用极化电阻(R_p)的倒数,即 EIS 的高频阻抗减去低频阻抗的倒数,来表征材料的腐蚀速率,并对金属在干湿循

环中的腐蚀速率进行了监测. 研究表明, 金属在湿循环中的腐蚀速率明显地小于其在干循环前期的腐蚀速率. 这是因为在干循环前期, 随着溶液的蒸发, 金属表面液膜厚度减薄, 导致溶液浓度增大, 并加速了氧气在薄液膜中的扩散过程; 但在干循环后期, 由于金属表面溶液已完全蒸发, 腐蚀很难进行, 此时腐蚀速率最小. 在溶液蒸发的过程中, 显然存在着金属表面溶液不连续的情况, 此时测得的数据的可靠性较低.

考虑到干循环中由于溶液蒸发所导致的液膜不连续问题, Chung 等人^[44]在研究纯 Zn(99.95%) 的大气腐蚀时, 将试样暴露在不同湿度的环境中, 然后在含 0.003 mol/L LiCl 的甲醇溶液中进行 EIS 测量. 该方法不仅模拟了材料大气腐蚀的真实情况, 而且在一定程度上解决了液膜分割、电流分布不均和欧姆降等电化学测量所遇到的难题.

4.3 电化学噪声(EN)研究大气腐蚀

电化学噪声是指电化学动力系统演化过程中, 其电学状态参量(如电极电位、外测电流密度等)的随机非平衡波动现象^[45]. 电化学噪声的起因很多, 常见的有腐蚀电极局部阴阳极反应活性的变化、环境温度的改变、腐蚀电极表面钝化膜的破坏与修复、扩散层厚度的改变、电极表面膜层的剥离及电极表面气泡的产生等^[46]. 电化学噪声技术相对于诸多传统的腐蚀监测技术(如重量法、容量法、极化曲线和电化学阻抗谱等)具有明显的优良特性. 首先, 它是一种原位无损的监测技术, 在测量过程中无须对被测电极施加可能改变腐蚀电极腐蚀过程的外界扰动^[47-49]; 其次, 它无须预先建立被测体系的电极过程模型^[50]; 第三, 它无须满足阻纳的三个基本条件; 最后, 检测设备简单, 且可以实现远距离监测. 因而在大气腐蚀的薄液膜的研究中, 可以避开溶液电阻以及电流密度分布不均匀的影响^[51, 52].

采用电化学噪声技术进行大气腐蚀研究时, 可以在开路电位或极化条件下进行. 其检测系统一般采用双电极体系, 即一个研究电极和一个参比电极. 参比电极一般为饱和甘汞电极(SCE)或 Pt 电极, 也可以采用其它形式的参比电极(如 Ag - AgCl 参比电极等)^[53]. 噪声数据处理可以采用时域、频域、小波分析和分形分析等多种方法. 程英亮等人已经成功地将 EN 应用于大气环境中薄液膜下 LY12 铝合金的腐蚀研究中^[54]. 然而, 迄今为止将 EN 应用于锌及其合金的大气腐蚀研究尚未见文献报导.

4.4 Kelvin 探针技术研究大气腐蚀

Kelvin 探针技术是从表面物理中测定金属表面

功函的 Kelvin 探头方法移植到腐蚀研究中的一种电化学测试技术. 该技术由 Stratmann 及其合作者^[55]于 1987 年首次提出, 从技术层面上解决了大气腐蚀的电化学研究中由于金属表面的水膜很薄而无法加入参比电极的难题.

Stratmann 的理论研究表明, 腐蚀金属电极的腐蚀电位 E_{corr} 和探头与金属表面薄液膜之间的伏打电位差 $\Delta\Psi_{\text{Et}}^{\text{Pt}}$ 之间具有如下的简单关系:

$$E_{\text{corr}} = \text{const} + \Delta\Psi_{\text{Et}}^{\text{Pt}} \quad (20)$$

式中, 常数项与探针材料、腐蚀金属电极表面上的水膜和大气成分以及用来测定腐蚀电位的参比电极等有关, 可以通过实验确定.

虽然应用 Kelvin 探针研究锌及其合金的大气腐蚀还未见报导, 但是王佳等人已经成功地将它应用于 Fe、Cu 等金属的大气腐蚀研究中^[56], 并对传统的 Kelvin 探针技术进行了改进, 使之可用于测试极薄液层下金属的电极电位^[57]. 但是当腐蚀信号很微弱时, 由 Kelvin 探针技术所得到的结果与实际情况之间常常存在着很大的偏差. 另外, Kelvin 探针技术所需要的振荡信号加速了离子和 O_2 在薄液膜中的对流过程, 促进了腐蚀^[58].

5 展望

目前, 虽然国内外已经应用多种测试手段对 Zn 及其合金的大气腐蚀进行了一定程度的研究, 积累了大量的腐蚀数据, 并对其腐蚀机理进行了探讨, 但是由于各种测试手段本身的缺陷, 很多关键的数据并不可靠, 甚至无法得到. 鉴于 Zn 及其合金镀层在金属防护领域中的广泛应用, 探明 Zn 及其合金的大气腐蚀状态与电化学信号之间的对映关系、发展原位准确快速地检测其腐蚀过程的电化学技术等研究将成为未来腐蚀研究的热点.

参考文献:

- [1] Assaf F H, Abd S S, El - Rehiem, et al. Pitting corrosion of zinc in neutral halide solutions[J]. Mater. Chem. Phys., 1999, 58: 58 - 63
- [2] Qu Q, Yan C W, Zhang L, et al. Synergism of NaCl and SO_2 in initial atmospheric corrosion of zinc[J]. Chin. J. Nonferr. Metal., 2002, 12(6): 1272 - 1275
(屈庆, 严川伟, 张蕾等. Zn 初期大气腐蚀中 NaCl 和 SO_2 的协同效应[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1272 - 1275)
- [3] El - Mahdy G A. Advanced laboratory study on the atmospheric corrosion of zinc under thin electrolyte layers[J]. Corrosion, 2003, 59(6): 505 - 510
- [4] Baugh L M. Corrosion and polarization characteristics of zinc in neutral - acid media - 1. pure zinc in solutions of various sodium salts[J]. Electrochim. Acta, 1979, 24: 657 - 667

- [5] Lindström 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
- [6] Cramer S D, Carter J P, Linstrom P J, Flinn D R. Environmental effects on metallic corrosion products formed in short – term atmospheric exposures[J]. *ACS Symposium Series*, 1986: 119 – 151
- [7] Mattsson E. Corrosion; an electrochemical problem [J]. *Chem. Tech.*, 1985, 15: 234 – 243
- [8] Ailor W H. Atmospheric Corrosion[M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 1982, 529 – 552
- [9] German G. Atmospheric Factors Affecting the Corrosion of Engineering Metals[M]. ASTM, USA: Philadelphia, 1978: 74 – 82
- [10] Ramanaukas R, Muleshkova L, Maldonado L, Dobrovolskis P. Characterization of the corrosion behaviour of Zn and Zn alloy electrodeposits: atmospheric and accelerated tests [J]. *Corros. Sci.*, 1998, 40: 401 – 410
- [11] Haynie F H, Upham J B. Effects of atmospheric sulfur dioxide on the corrosion of zinc[J]. *Mater. Perf.*, 1986, 9(8): 35 – 40
- [12] Friel J J. Atmospheric corrosion products on Al, Zn and AlZn metallic coatings[J]. *Corrosion*, 1986, 42(7): 422 – 426
- [13] Munier G B, Psota L A, Reagor B T, et al. Contamination of electronic equipment after an extended urban exposure[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1980, 127(2): 265 – 272
- [14] Biestek T, Drys M, Sokolov, et al. Atmospheric corrosion of metallic systems. V. Identification of the chemical compounds in the corrosion products of zinc[J]. *Prot. Met.*, 1983, 19(5): 612 – 615
- [15] Flinn D R, Cramer S D, Carter J P, et al. Materials degradation caused by acid rain [A]. Washington. R. Baboian, Editor. *ACS Symposium Series*, 1986: 119 – 151
- [16] 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
- [17] Lindström 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
- [18] Bernard M C, Hugot L A, Philips N. Underpaint corrosion of zinc – coated steel sheet studied by in situ Raman spectroscopy[J]. *Corros. Sci.*, 1993, 35(5 – 8): 1339 – 1349
- [19] Shen P H, Tu Z M. Zn and Zn Alloy Electrodeposition[M]. Beijing: China Machine Press, 2002, 120
(沈品华, 屠振密. 电镀锌及锌合金[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002, 210)
- [20] Anderson E A. The Atmospheric Corrosion of Rolled Zinc, in Symposium on Atmospheric Corrosion of Nonferrous Metals[M]. STP 175, American Society for Testing and Materials, 1955, 126 – 134
- [21] Sun C, Wu W T, Huang C X, et al. Atmospheric corrosion of zinc in Liaoning rural area[J]. *Mater. Sci. Prog.*, 1992, 6(4): 312 – 314
(孙成, 吴维安, 黄春晓等. Zn 的乡村大气腐蚀[J]. 材料科学进展, 1992, 6(4): 312 – 314)
- [22] 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
- [23] Deakin M R, Melroy O R. Monitoring the growth of an oxide film on aluminum in situ with the quartz crystal microbalance[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136(2): 349 – 352
- [24] 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
- [25] Sziróki L, Szöcs E, Pilbóth Z, et al. Study of the initial stage of white rust formation on zinc single crystal by EIS, STM/AFM and SEM/EDS techniques[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, (46): 3743 – 3754
- [26] Kleber C, Schreiner M. Multianalytical in – situ investigations of the early stages of corrosion of copper, zinc and binary copper/zinc alloys[J]. *Corros. Sci.*, 2003, 45(8): 2851 – 2866
- [27] Bernard M C, Hugot – Le A, Massinon D, et al. Underpaint corrosion of zinc – coated steel sheet studied by in situ Raman spectroscopy[J]. *Corros. Sci.*, 1993, 35(Nos5 – 8): 1339 – 1349
- [28] Lützenkipchen D, Waligura C U, Strehblow H. An in situ EXAFS – study of corrosion products[J]. *Corros. Sci.*, 1998, 40(6): 1037 – 1041
- [29] Suzukia, S, Suzukia T, Kimuraa M, et al. EXAFS characterization of ferric oxyhydroxides[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2001, 169 – 170: 109 – 112
- [30] 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
- [31] Tomashov N D. Development of the electrochemical theory of metallic corrosion science[J]. *Corrosion*, 1964, 20: 7t – 14t
- [32] Rozenfeld I L. Atmospheric corrosion of metals[J]. NACE, Houston, TX, 1972
- [33] Stratmann M, Streckel H, Kim K T, Crockett S. On the atmospheric corrosion of polarization curves on metal surfaces which covered by thin electrolyte layers[J]. *Corros. Sci.*, 1990, 30(6/7): 715 – 734
- [34] Cox A, Lyon S. An electrochemical study of the atmospheric corrosion of mild steel – I, experimental[J]. *Corros. Sci.*, 1994, 36(7): 1167 – 1176
- [35] Fiaud C, Keddou M, Kadri A, Takenouti H. Electrochemical impedance in a thin surface electrolyte layer influence of the potential probe location[J]. *Electrochim. Acta*, 1987, 32(6): 445 – 448
- [36] 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
- [37] Fratesi R, Roventi G, Brance C, Simoncini S. Corrosion resistance of Zn – Co alloy coatings[J]. *Sur. Coat. Technol.*, 1994, 63: 97 – 103
- [38] Nishikata A, Ichihara Y, Hayashi Y, Tsuru T. 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
- [39] Cao C N, Zhang J Q. An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002
(曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002)
- [40] Nishikata A, Ichihara Y, Tsuru T. An application of electrochemical impedance spectroscopy to atmospheric corrosion study[J]. *Corros. Sci.*, 1995, 37(6): 897 – 911

- [41] Nishikata A, Ichihara Y, Tsuru T. Electrochemical impedance spectroscopy of metals covered with a thin electrolyte layer[J]. *Electrochimica Acta*, 1996, 41(7/8):1057 - 1062
- [42] EL - Mahdy G A, Kim K B. AC impedance study on the atmospheric corrosion of aluminum under periodic wet - dry conditions [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49:1937 - 1948
- [43] Yadav A P, Nishikata A, Tsuru T. Degradation mechanism of galvanized steel in wet - dry cyclic environment containing chloride ions[J]. *Corros. Sci.*, 2004, 46:361 - 367
- [44] Chung S C, Lin A S, Chang J R, Shih H C. EXAFS study of atmospheric corrosion products on zinc at the initial stage[J]. *Corros. Sci.*, 2000, 42:1599 - 1610
- [45] Budevski E, Obretenov W, Bostanov W, Staikov G. Noise analysis in metal deposition - expectation and limits[J]. *Electrochimica Acta*, 1989, 34(8):1023 - 1029
- [46] Bertocci U, Huet F. Noise analysis applied to electrochemical systems[J]. *Corrosion*, 1995, 51(2):131 - 144
- [47] Magaino S I, Kawaguchi A, Hirata A, Osaka T. Spectrum analysis of corrosion potential fluctuation for localized corrosion of type 304 stainless steel[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 134(12):2993 - 2997
- [48] Leoal A, Dolecek V. Corrosion monitoring system based on measurement and analysis of electrochemical noise [J]. *Corrosion*, 1995, 51(4):295 - 300
- [49] Riberge P R. Analysis of electrochemical noise by the stochastic process detector method[J]. *Corrosion*, 1994, 50(7):502 - 512
- [50] Chen J F, Bogaerts W F. Electrochemical emission spectroscopy for monitoring uniform and localized corrosion[J]. *Corrosion*, 1996, 52(10):753 - 785
- [51] Pistorius P C. Design aspects of electrochemical noise for uncoated metals; electrode size and sampled rate[J]. *Corrosion*, 1997, 53(4):273 - 283
- [52] Xiao H, Han L T, Lee G C, Mansfeld F. Collection of electrochemical impedance and noise data for polymet - coated steel from remote test sites[J]. *Corrosion*, 1997, 53(5):412 - 422
- [53] Flis J, Dawson J L, Gill J, Wood G C. Impedance and electrochemical noise measurements on iron and iron - carbon alloys in hot caustic soda[J]. *Corros. Sci.*, 1991, 32(8):877 - 892
- [54] Cheng Y L. The electrochemical studies of the corrosion of aluminium alloy in bulk solution and the atmospheric corrosion under thin electrolyte layers[D]. Zhejiang University, 2003
(程英亮. 铝合金在本体溶液以及薄层液膜下的腐蚀电化学研究[D]. 浙江大学, 2003)
- [55] Yee S, Oriam R A, Stratmann M J. Application of a Kelvin microprobe to the corrosion of metal in humid atmospheres[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138(1):55 - 60
- [56] Wang J, Tsuru T. An investigation on oxygen reduction under thin electrolyte layer using Kelvin probe reference electrode [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 1995, 15(3):180 - 188
(王佳, 水流彻. 使用 Kelvin 探头参比电极技术研究液层厚度对氧还原速度的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1995, 15(3):180 - 188)
- [57] Wang J, Tsuru T. Electrochemical measurements under thin electrolyte layer using Kelvin probe reference electrode[J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 1995, 15(3):173 - 178
(王佳, 水流彻. 使用 Kelvin 探头参比电极技术进行薄液层下电化学测量[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1995, 15(3):173 - 178)
- [58] Zhang X Y, Ke k, Du Y L. Research on the electrochemical corrosion cell for metal under different thin layer electrolytes[J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2001, 21(2):117 - 122
(张学元, 柯克, 杜元龙. 金属在薄液膜下电化学腐蚀电池的设计[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2001, 21(2):117 - 122)

REVIEW OF ATMOSPHERIC CORROSION OF ZINC AND ZINC ALLOY

SHI Yanyan¹, ZHANG Zhao¹, ZHANG Jianqing¹, CAO Chu'nan^{1,2}

(1. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Shenyang 110016)

Abstract: Electrodeposited zinc and zinc - based alloys are widely used as the protective coatings of metals, and the nature of their atmospheric deterioration is their electrochemical corrosion under thin electrolyte film. This paper reviews the influence mechanism of several important aggressive particle on the corrosion process of zinc and its alloys, and the main measurements usually used in the atmospheric corrosion study and their corresponding merits and limitation. Meanwhile, the prospective points in future atmospheric corrosion study of zinc and its alloys are brought forward.

Key words: zinc, zinc alloy, atmospheric corrosion