

# 锌的加速腐蚀与大气暴露腐蚀的相关性研究\*

王振尧<sup>1</sup> 于国才<sup>1</sup> 郑逸苹<sup>1</sup> 贾斌平<sup>2</sup>

1. (中国科学院金属腐蚀与防护研究所 沈阳 110015)

2. (沈阳工业学院专科学校化工系 沈阳 110042)

**摘要** 通过间歇式盐水喷雾试验和极化曲线测定,对比研究了  $\text{NaHSO}_3$ 、 $\text{NaCl}$  和  $\text{NaHSO}_3+\text{NaCl}$  三种介质对锌腐蚀的影响,并对腐蚀产物进行了 XRD 分析。实验结果表明,以  $10^{-1} \text{ mol/L NaHSO}_3 + 10^{-2} \text{ mol/L NaCl}$  为加速剂,采用间歇式喷雾试验,可模拟锌在沈阳污染大气中的腐蚀过程,腐蚀规律可用  $\Delta W = A + Bt$  公式描述。

**关键词** 锌, 大气腐蚀, 加速腐蚀试验

## 1 前言

随着工业和运输业的发展,大气污染程度增加,加速了材料及构件的腐蚀,因而,积累材料在污染大气环境下的腐蚀数据,研究污染大气对材料腐蚀的影响,具有重要的现实意义。

由于大气暴露试验周期很长,而且试验区域性强,促使人们开展模拟加速腐蚀试验研究<sup>[1-3]</sup>,以期由实验室加速腐蚀试验来推测户外长期暴露试验的结果。由于大气环境的复杂多样,因此在各种不同的加速腐蚀试验方法中,何者可能预测实际的结果,需要针对具体的环境做进一步的研究。本工作采用间歇式盐水喷雾试验方法,探讨  $\text{HSO}_3^-$  和 / 或  $\text{Cl}^-$  对锌腐蚀的影响,分析室内外腐蚀结果的相关性,寻求适用于沈阳污染大气环境的加速腐蚀试验方法。

## 2 试验方法

### 2.1 试样的制备和腐蚀失重的测定

材料为 Zn2 板材,主要杂质含量见表 1。样品的尺寸为  $100 \times 50 \times 2\text{mm}$ ,经 360# ~ 500# 砂纸打磨,蒸馏水冲洗,丙酮除油,干燥,称重精确到 0.1 毫克。每组取三块试样测定腐蚀失重值,用 15% 氨水室温下浸泡、刷洗,去除腐蚀产物,同时用未腐蚀试样校正氨水中锌的腐蚀失重。

\* 国家自然科学基金资助课题

1998-07-21 收到 1999-03-15 收到修改稿

Table 1 Impurities in zinc (wt%)

Fe	Cu	Pb	Sn	Ca
0.012	0.0005	0.040	0.0005	0.0005

## 2.2 试验方法及参数

大气暴露试验按 ISO-4542 标准在沈阳污染地区投放试样。利用 ST-ISO-3 型盐水喷雾试验机进行加速腐蚀试验, 喷雾介质分别为  $10^{-1}\text{mol/L NaHSO}_3 + 10^{-2}\text{mol/L NaCl}$  ( $\text{pH} \approx 4.8$ )、 $10^{-1}\text{mol/L NaHSO}_3$  ( $\text{pH} \approx 5.0$ ) 和  $10^{-2}\text{mol/L NaCl}$  ( $\text{pH} \approx 6.0$ )。试验箱温度为  $35 \pm 1^\circ\text{C}$ , 喷雾采用间歇式, 每喷雾 8 小时, 随后在实验室内自然干燥 16 小时, 为一个试验周期。

## 2.3 极化曲线的测定

采用三电极体系, 工作电极为暴露面积  $1\text{cm}^2$  的锌, 辅助电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极, 温度为  $25^\circ\text{C}$ 。用 M273 型电化学测试仪, 以  $2\text{mV/s}$  动电位扫描测定极化曲线, 利用 C352 解析软件进行解析。

# 3 试验结果

## 3.1 大气暴露试验结果

取沈阳暴露 4 年的腐蚀数据 (1987~1991), 对不同的数学模型进行回归。确定用  $\Delta W = A + Bt$  公式描述锌的腐蚀过程,  $\Delta W$  为腐蚀失重 ( $\text{g/m}^2$ ),  $t$  为暴露时间 (年),  $A$ 、 $B$  为常数。图 1 为锌在沈阳地区的腐蚀失重与暴露时间关系的试验数据点和线性回归曲线 (置信度为 99%), 回归方程为:  $\Delta W = -0.6635 + 8.0685t$  ( $t \geq 0.5$ ), 相关系数为  $r=0.998$ 。

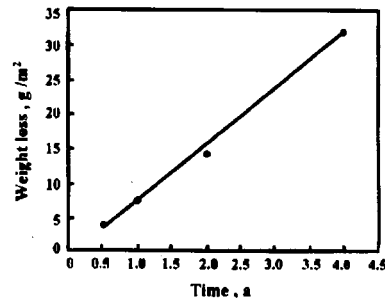


Fig.1 Dependence of corrosion weight loss on exposure time for zinc in polluted atmosphere of Shenyang

锌的腐蚀失重与暴露时间呈很好的线性关系, 说明锌的腐蚀产物没有保护性, 在试验时期内锌的腐蚀率基本恒定。用回归方程推测 8 年的腐蚀失重为  $63.88\text{g/m}^2$ , 比实测值  $70.37\text{g/m}^2$  略低, 相对偏差为 9.22%。

## 3.2 极化曲线

图 2~4 为锌分别在  $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaHSO}_3$  和  $\text{NaCl} + \text{NaHSO}_3$  溶液中的极化曲线, 表 2 为极化曲线的解析结果。

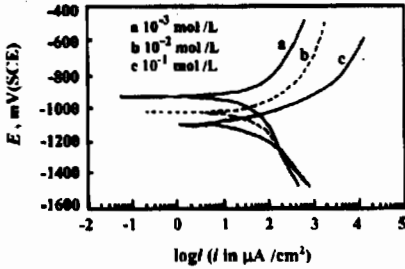


Fig.2 Polarization curves for zinc in various concentrations of NaCl solutions

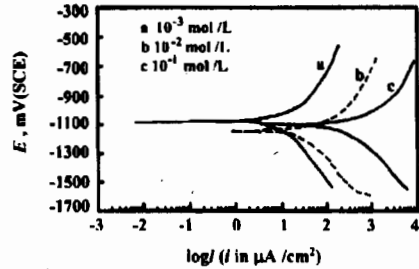


Fig.3 Polarization curves for zinc in various concentration of NaHSO<sub>3</sub> solutions

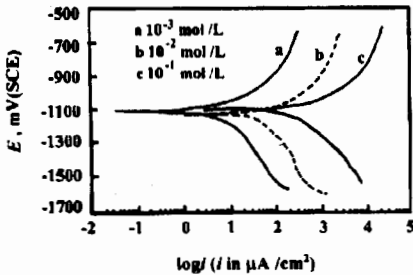


Fig.4 Polarization curves for zinc in various concentration of NaCl+NaHSO<sub>3</sub> solutions

Table 2 Analysis results based on polarization curves

Solution	Concentration(mol/L)	$E_{corr.}$ (mV)	$I_{corr.}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
NaCl	$10^{-3}$	-931.8	82.85
	$10^{-2}$	-1031.0	81.00
	$10^{-1}$	-1099.8	25.80
NaHSO <sub>3</sub>	$10^{-3}$	-1074.0	51.46
	$10^{-2}$	-1139.5	44.36
	$10^{-1}$	-1095.7	345.30
NaCl+NaHSO <sub>3</sub>	$10^{-3}$	-1103.1	7.058
	$10^{-2}$	-1122.5	123.0
	$10^{-1}$	-1094.7	303.8

结果表明,随着 NaCl 溶液的浓度增大,锌的腐蚀电位负移,而腐蚀电流的变化不大;在 NaHSO<sub>3</sub> 介质中,锌腐蚀电位随 NaHSO<sub>3</sub> 浓度的变化规律不明显,而腐蚀电流随 NaHSO<sub>3</sub> 浓度的增大而增大;同样,在 NaCl+NaHSO<sub>3</sub> 介质中,锌的腐蚀电流随混合介质的浓度增大而增大。

从表 2 数据可见,锌在 NaHSO<sub>3</sub> 和在 NaCl+NaHSO<sub>3</sub> 介质中的腐蚀电位及腐蚀电流值比较接近,且变化规律相似。比较锌在 NaCl+NaHSO<sub>3</sub> 和在 NaHSO<sub>3</sub> 介质中的极化曲线(图 3、图 4),可以发现两者的曲线形状和变化趋势都很相似,而与锌在 NaCl 介质中的极化曲线存在较大的差异。上述分析提示,锌在 NaCl+NaHSO<sub>3</sub> 混合介质中的电化学行为与在单一 NaHSO<sub>3</sub> 介质中的电化学行为相似。

### 3.3 加速腐蚀试验结果

图 5 是锌分别在以三种介质为喷雾溶液的喷雾试验的腐蚀失重与试验时间关系的

数据点和按  $\Delta W = a + bt'$  公式回归曲线 (置信度为 99%), 回归分析结果见表 3。

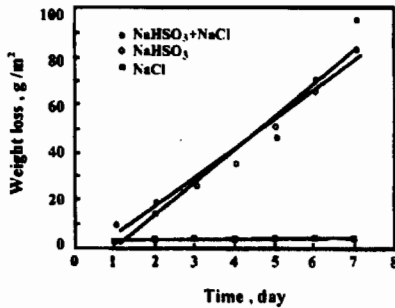


Fig.5 Dependence of corrosion weight loss on time in spraying testing

Table 3 Regression analysis results

Sprayed solution	Regression equation ( $t' \geq 1$ )	r
NaCl	$\Delta W = 3.0086 + 0.2546t'$	0.9294
NaHSO <sub>3</sub>	$\Delta W = -13.2114 + 14.1646t'$	0.9758
NaCl+NaHSO <sub>3</sub>	$\Delta W = -6.8057 + 12.5536t'$	0.9857

结果表明, 在三种不同介质的喷雾试验中, 锌的腐蚀失重随试验时间基本上呈线性增加, 其腐蚀速率基本恒定, 腐蚀产物不具有保护性, 这与锌在沈阳地区大气暴露试验结果是一致的。从图 5 中还可以看到, NaHSO<sub>3</sub> 和 NaHSO<sub>3</sub>+NaCl 介质对锌的腐蚀作用远大于单一 NaCl 介质的, 而且前两者对锌的腐蚀影响程度和腐蚀规律相差不大。这与上述电化学测试结果是一致的。

### 3.4 腐蚀产物分析结果

取锌盐雾试验七个周期 (7 天) 的腐蚀产物和锌在沈阳大气暴露 4 年的腐蚀产物进行 X 射线衍射分析, 结果见表 4。说明锌在不同喷雾介质中的腐蚀产物是不同的, 在混合介质中腐蚀产物与在沈阳工业污染大气环境中的腐蚀产物是一致的。这一结果与 Biestek 等<sup>[4]</sup> 的研究结果相符, 锌腐蚀层在污染大气中持续暴露情况下, 碱式硫酸锌是唯一稳定的物质。

Table 4 XRD results of corrosion products

Corrosion medium	Main composition	Minor composition
NaCl	Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub>	ZnO
NaHSO <sub>3</sub>	ZnSO <sub>3</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	Zn <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> 、ZnO
NaCl+NaHSO <sub>3</sub>	Zn <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub>	
polluted atmosphere	Zn <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub>	

## 4 讨论

沈阳市是典型的工业污染城市, 以含硫化合物为主要污染物, 且含少量的 Cl<sup>-</sup>。故选择以 10<sup>-1</sup>mol/L+10<sup>-2</sup>mol/L NaCl 为喷雾液和 1:2 的湿干比来模拟沈阳大气环境腐蚀。本试验结果近似满足大气加速模拟试验方法的基本条件<sup>[5]</sup>。本试验方法: (1) 具有显著的加速腐蚀性; (2) 腐蚀产物与户外大气暴露的主要腐蚀产物一致; (3) 室内

外的试验结果均很好地符合线性规律; (4) 重复试验证明具有良好的再现性。因此, 以  $10^{-1}\text{mol/L NaHSO}_3 + 10^{-2}\text{mol/L NaCl}$  为喷雾液, 采用间歇式喷雾试验, 模拟锌在沈阳污染大气环境中的腐蚀过程是可行的, 可以从实验室加速腐蚀试验结果来近似推测户外长期暴露试验的结果。

$$\text{由 } \Delta W = -0.6635 + 8.0685t$$

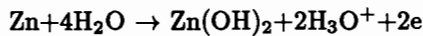
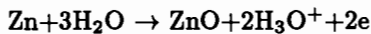
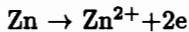
$$\text{及 } \Delta W = -6.8057 + 12.5536t'$$

$$\text{得: } t = -0.7612 + 1.5559t' \quad (t' \geq 1 \text{ day})$$

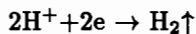
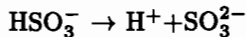
例如  $t' = 3 \text{ days}$ , 得  $t \doteq 3.9 \text{ years}$ 。说明锌在该试验条件下腐蚀 3 天, 大致相当于在沈阳污染地区大气暴露 3.9 年的腐蚀结果。

综合 Spence<sup>[6]</sup> 和 Skerry<sup>[7]</sup> 的观点, 可认为在  $10^{-1}\text{mol/L NaHSO}_3$  介质中, 锌的腐蚀反应如下:

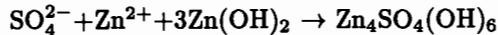
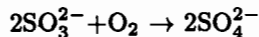
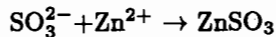
阳极反应:



阴极反应:



腐蚀产物的形成:



可见, 反应中锌表面形成含有结晶水的  $\text{ZnSO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  是完全可能的。从以前的工作<sup>[8]</sup>可推知锌在  $10^{-2}\text{mol/L NaCl}$  介质中腐蚀形成  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$  和  $\text{ZnO}$ 。鉴于锌在混合介质中的腐蚀产物并不是在两种单一介质中的腐蚀产物的简单加合, 认为锌在混合介质中的腐蚀反应如下: 其阳极反应和阴极反应与在  $\text{NaHSO}_3$ (雾) 介质中的相同, 而腐蚀产物的形成过程有所不同; 由于  $\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$  反应的存在, 使  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{Zn}^{2+} + 6\text{OH}^- + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$  反应难以进行, 即使生成少量的  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}^+$  也会促使其转化为  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  的易溶性使其很难停留在锌的表面; 另一方面, 由于卤素盐具有氧化性, 可促使  $\text{SO}_3^{2-}$  更完全转化为  $\text{SO}_4^{2-}$ , 因而在最后的产物中仅发现含  $\text{SO}_4^{2-}$  的盐。

综上分析表明, 在电化学特征、动力学规律和加速性方面, 锌在单一的  $\text{NaHSO}_3$  介质(雾)中与在  $\text{NaCl} + \text{NaHSO}_3$  混合介质(雾)中的规律相近, 但在腐蚀产物组成和腐蚀机理上, 两者存在一定的差异。以  $10^{-1}\text{mol/L NaHSO}_3 + 10^{-2}\text{mol/L NaCl}$  介质为加速剂, 通过间歇式喷雾试验, 模拟锌在沈阳污染大气中的腐蚀, 能较好地再现现场大气暴露试验的腐蚀规律。

## 5 结论

(1) 锌在本文所述的大气环境中喷雾腐蚀试验中的腐蚀过程都可以用  $\Delta W =$

$A + Bt$  公式描述.

(2) 锌在  $10^{-1}$  mol/L  $\text{NaHSO}_3$  单一介质中与在  $10^{-1}$  mol/L  $\text{NaHSO}_3 + 10^{-2}$  mol/L 混合介质中的电化学特性、动力学规律以及加速性上较为相似, 但只有在混合介质中的腐蚀产物组成和户外长期暴露试验的相同.

(3) 以  $10^{-1}$  mol/L  $\text{NaHSO}_3 + 10^{-2}$  mol/L  $\text{NaCl}$  介质作为加速剂, 通过间歇式喷雾试验, 可以模拟锌在沈阳污染大气环境中的腐蚀过程.

### 参 考 文 献

- 1 Pourbaix M, et al. in: Ailor W H ed. Atmospheric Corrosion, New York: John Wiley, 1982. p167
- 2 Lyon S B, et al. Corrosion, 1987, 43(12): 719
- 3 Biestek T, in: Ailor W H ed. Atmospheric Corrosion, New York: John Wiley, 1982. p631
- 4 Biestek T, et al. Prot. Met., 1983, 19: 612
- 5 Wei Feng-yi, Journal of Corrosion Engineering, 1991, 5(1): 27
- 6 Spence J W, et al. ASTM STP1000, ASTM 1990. p191
- 7 Skerry B S, et al. Corrosion Science, 1988, 28: 657
- 8 王振尧. 全面腐蚀控制, 1995, 9(2): 42

## INVESTIGATION ON INTERRELATION OF ACCELERATED CORROSION TESTING AND ATMOSPHERIC EXPOSURE OF ZINC

WANG Zhen-yao<sup>1</sup>, YU Guo-cai<sup>1</sup>, ZHENG Yi-ping<sup>1</sup>, JIA Bin-ping<sup>2</sup>

1. (Institute of Corrosion and Protection of Metals, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)
2. (Training School, Shenyang College of Industry, Shenyang 110042)

### ABSTRACT

By means of accelerated corrosion tests and electrochemical measurements, the influence of  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  or  $\text{NaHSO}_3 + \text{NaCl}$  on corrosion behavior of zinc was studied. Its corrosion products were analysed by XRD, and corrosion mechanism of zinc with emphasis on the mixed medium ( $\text{NaHSO}_3 + \text{NaCl}$ ) was discussed. The corrosion process of zinc in Shenyang atmosphere could be simulated by intermittent fogging spraying testing with  $10^{-1}$  mol/L  $\text{NaHSO}_3 + 10^{-2}$  mol/L  $\text{NaCl}$ . The relationship between weight loss of zinc and test duration could be described by a formula  $\Delta w = A + Bt$ .

**KEY WORDS** Zinc, Atmospheric corrosion, Accelerated corrosion test