

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1272-05

Zn 初期大气腐蚀中 NaCl 和 SO₂ 的协同效应^①

屈 庆^{1, 2}, 严川伟¹, 张 蕾^{1, 3}, 阎一功¹, 万 晔¹, 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; 3. 辽宁大学 化学科学与工程学院, 沈阳 110036)

[摘 要] 用石英晶体微天平研究了温度为 25 ℃、相对湿度为 90% 条件下, NaCl 和 SO₂ 的协同效应对 Zn 初期大气腐蚀行为的影响; 对该条件下 Zn 的初期大气腐蚀动力学进行了分析。结果表明, NaCl 和 SO₂ 的协同效应导致腐蚀加剧, 腐蚀增量大于两者各自单独存在时引起的腐蚀。同时应用 X 射线衍射仪及 Fourier 变换红外光谱仪对 Zn 表面腐蚀产物进行了分析。探讨了 Zn 在 NaCl 和 SO₂ 协同效应影响下的腐蚀机理。

[关键词] Zn; 初期大气腐蚀; 协同效应; NaCl; SO₂

[中图分类号] TG 172.3

[文献标识码] A

Zn 是常用的抗大气腐蚀金属材料, 常作为镀层对钢铁材料起保护作用; 同时又可根据其在大气中的腐蚀速率来判断所处大气环境的腐蚀性。因此, 深入研究 Zn 在大气中的腐蚀行为及其规律性有着重要的意义。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。实验表明^[1~6], Cl⁻ 离子沉积和 SO₂ 污染是导致 Zn 发生严重腐蚀的主要环境因素。但由于大气环境具有复杂性和多变性的特点, 一般是很多腐蚀因素共同作用的结果, 因而为进一步探讨单一因素或几种因素对 Zn 大气腐蚀尤其初期大气腐蚀的具体影响带来困难。而初期腐蚀对后期行为有着不可忽视的作用, 并有助于更好地探讨后期腐蚀的过程与机理。随着高灵敏度石英晶体微天平的发展和应用, 几个 h 甚至几十 min 后腐蚀动力学变化的可靠信息已可获得^[7], 这使得深入研究 Zn 的初期大气腐蚀行为成为可能。

通过实验室模拟金属大气腐蚀, 应用石英晶体微天平研究 NaCl 和 SO₂ 单独及同时存在时对 Zn 初期大气腐蚀动力学的影响, 同时结合 X 射线衍射和 Fourier 变换红外光谱等手段对腐蚀产物进行了分析, 探讨了 Zn 在 NaCl 和 SO₂ 协同效应影响下的腐蚀机理。

1 实验方法

1.1 石英晶体微天平

石英晶体微天平(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。它是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^[8], 即

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

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

由于本试验使用石英晶片的基振频率为 9 MHz, 故上式可简化为

$$\Delta m/A = -5.45\Delta f$$

将美国 EG&G 公司生产的 QCA917 型石英晶体微天平与 1 台计算机连接, 进行数据采集, 采集间隔时间为 900 s。

1.2 试样制备及实验条件

采用酸性镀 Zn 方法制备 Zn 电极的石英晶振试样, 镀液配方见文献[9]。镀后的石英晶振 Pt 电极表面(0.2 cm^2)为 1.3 μm 厚的 Zn 镀层。经清洗并干燥后, 对部分试样的 Zn 镀层进行 NaCl 的沉积处理, 处理液是将水与乙醇按 1:9(体积比)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

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59899144)

[收稿日期] 2002-01-21; [修订日期] 2002-04-17

[作者简介] 屈 庆(1971-), 讲师, 博士研究生。

值, 其值为 65.8 和 74.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

使用配有 InspectIRTM FT-IR 微分析系统的 MGA IR-560 型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行分析, 光谱测量区域波数为 650~4 000 cm^{-1} , 设定扫描次数为 64, 实际分辨率为 8 cm^{-1} 。X 射线衍射仪型号为 PW1700, 样品测量时电压电流分别设定为 40 kV, 40 A, 扫描间隔为 0.05°。

处理后的石英晶片试样分别于模拟有 SO₂ 和无 SO₂ 条件下大气腐蚀的气氛箱中暴露 48 h, 模拟大气腐蚀装置及控制方法见文献[10]。

实验环境条件设定如下: 气氛箱里的相对湿度 RH 控制为(90±2)%, 实验温度控制为(25±0.1)℃, 为避免实验过程中的水气凝结, 整个模拟装置所处的环境温度控制为(25±2)℃。SO₂ 含量的质量分数为 1×10^{-6} 。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀动力学

图 1(a) 给出了表面未经 NaCl 处理的 Zn 试样暴露在纯净的大气中以及含有 1×10^{-6} SO₂ 大气中的腐蚀动力学曲线。可以看出, SO₂ 的存在使 Zn 质量变化呈增加趋势。无论是否有 SO₂ 存在, Zn 的腐蚀增量都会随暴露时间的延长而增加; 2 种条件下 Zn 的腐蚀都无明显减缓趋势。图 1(b) 则给出了经 NaCl 处理和未经 NaCl 处理的 Zn 试样在无 SO₂ 的大气环境中的腐蚀动力学曲线。该图表明, NaCl 处理导致 Zn 初期腐蚀明显加剧; 但暴露一定时间后, Zn 的腐蚀增量变化趋于稳定。

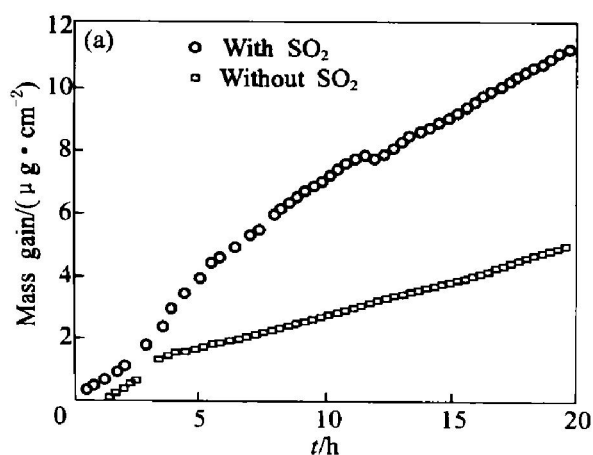


图 2 给出了表面没有 NaCl 沉积和有 65.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ NaCl 沉积的试样暴露在含有 1×10^{-6} SO₂ 的大气中以及沉积有 74.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ NaCl 的试样暴露在不含 SO₂ 的大气中的初期腐蚀动力学曲线。由图可知, 有 NaCl 沉积时, 腐蚀一段时间后, Zn 增量变化都有明显减缓趋势。此外, 有 SO₂ 时, 较低含量的 NaCl(65.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) 对 Zn 腐蚀的影响比有较高沉积量的 NaCl(74.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) 但无 SO₂ 时还要大。且 SO₂ 和 NaCl 的共同作用导致 Zn 腐蚀增量, 明显大于二者单独作用时的加和。这说明两者之间存在着明显的协同作用并导致 Zn 腐蚀加剧。

2.2 腐蚀产物分析

2.2.1 X 射线衍射分析

用 PW1700 型 X 射线衍射仪对经 40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ NaCl 处理的 Zn 在不含 SO₂ 的大气中暴露 48 h 后的腐蚀产物进行了分析, 结果见图 3。可以看出, 该腐蚀产物中主要含有 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 ZnO。

经 40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ NaCl 处理的 Zn 暴露在 1×10^{-6} SO₂ 的大气中腐蚀产物的 XRD 分析结果已在文献[10]给出, 其结果表明, 该腐蚀产物中含有 $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_{12}(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_3(\text{OH})_{15} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

对于未经 NaCl 处理但暴露在 1×10^{-6} SO₂ 的大气中的 Zn 试样来说, 由于表面腐蚀产物较少, 难以用 XRD 有效检测。

2.2.2 红外光谱分析

图 4 所示为 Zn 在不同环境中表面腐蚀产物的红外光谱图。其中, 曲线 A, B, C 分别代表经 40

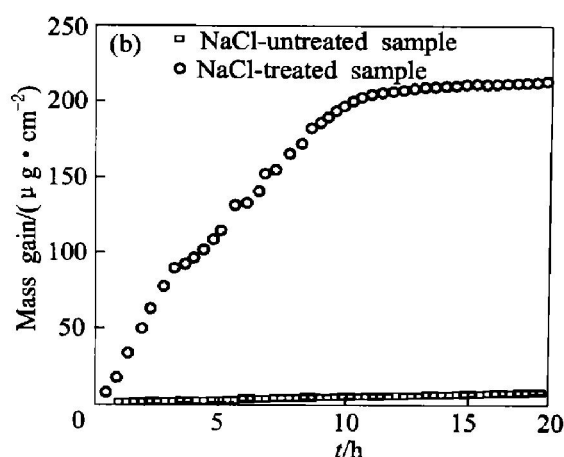


图 1 SO₂ 和 NaCl 对 Zn 腐蚀增量的影响

Fig. 1 Effect of SiO₂ and NaCl on mass gain for

Zn samples exposed at 25 °C and 90% RH

(a) —SO₂; (b) —NaCl

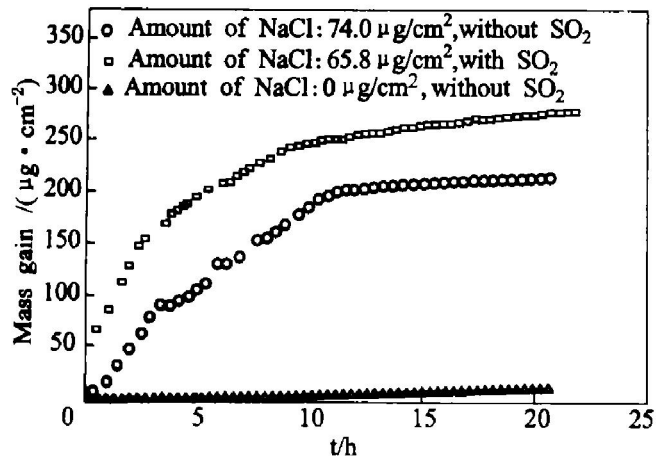


图2 Zn在不同环境中腐蚀增量与暴露时间的关系

Fig. 2 Relationship of mass gain vs exposure time for Zn samples exposed at 25 °C and 90% RH

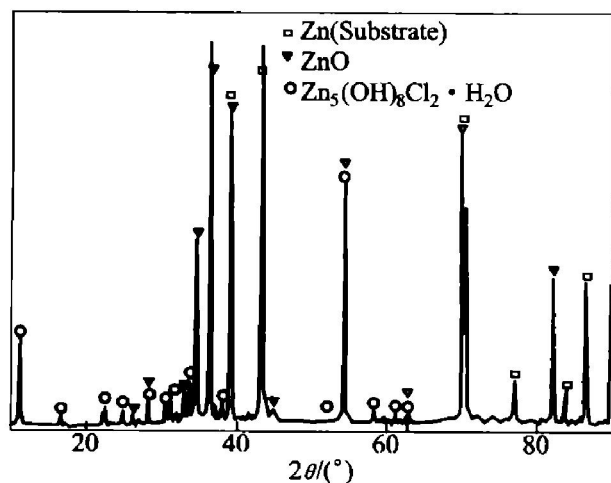


图3 经NaCl处理的Zn在无SO₂大气环境中腐蚀产物的XRD图谱

Fig. 3 XRD pattern of corrosion products on NaCl-treated Zn exposed to SO₂-free air

$\mu\text{g}/\text{cm}^2$ NaCl 处理的 Zn 暴露在不含 SO_2 的大气中, 未经 NaCl 处理的 Zn 暴露在含有 1×10^{-6} SO_2 的大气中以及经 $40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ NaCl 处理的 Zn 暴露在 1×10^{-6} SO_2 的大气中各腐蚀 48 h 后的红外光谱。曲线 C 中, 在 3450 cm^{-1} 附近强而宽的吸收峰以及 $1620, 900, 730 \text{ cm}^{-1}$ 等处的弱吸收峰对应于碱式氯化锌($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的特征吸收, 在 1380 和 1510 cm^{-1} 处较强吸收峰对应于 CO_3^{2-} 的不对称伸缩振动, 这说明腐蚀产物中可能有碱式碳酸锌($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$)存在; 但由于模拟大气中的运载空气都经过了干燥和纯化^[9], 其中仅可能含有少量的 CO_2 , 因此腐蚀产物中 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ 的含量就比较低, 以至用 XRD 无法检测出来。另外, 由于氧化锌的吸收峰处于 $350 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 范围

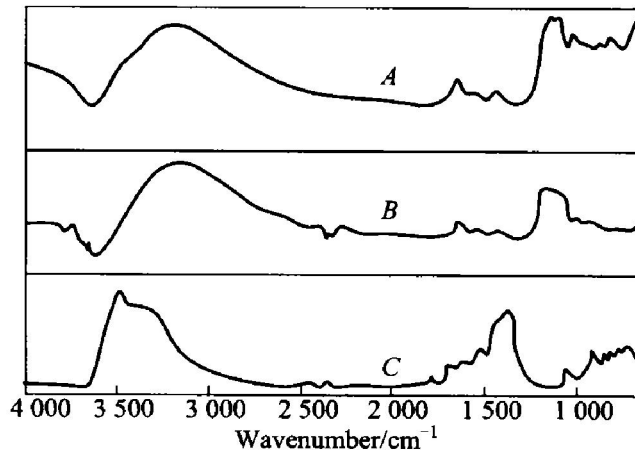


图4 25 °C和90%RH条件下, Zn在不同环境中暴露48 h后表面腐蚀产物的红外光谱

Fig. 4 IR spectrum of atmospheric corrosion products of Zn exposed for 48 h at 25 °C and 90% RH

A — 1×10^{-6} SO_2 and $40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ NaCl; B — 1×10^{-6} SO_2 ; C — $40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ NaCl

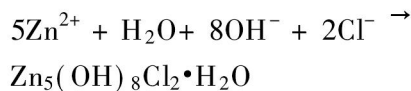
内, 而本文中所测红外光谱有效波长范围为 $650 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 故曲线 C 也并不能反映出腐蚀产

物中有氧化锌存在。 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ 及 ZnO 等红外光谱标准谱图见文献[11]。曲线 B 及 A 中, 3200 cm^{-1} 处强而宽的吸收峰为 $\nu(\text{OH})$ 震动的特征峰; 它们在 1637 cm^{-1} 附近也都有着较强的吸收峰, 该处为水的面内弯曲振动 ($\delta(\text{OH})$) 特征峰; 同时曲线 B, A 也在 $1000 \sim 1180 \text{ cm}^{-1}$ 处有较为明显的吸收峰, 这说明腐蚀产物中有硫酸盐存在, 但曲线 A 中 $960 \sim 1180 \text{ cm}^{-1}$ 出现的是复杂的多峰吸收, 说明 NaCl 处理的 Zn 暴露在 1×10^{-6} SO_2 大气中的腐蚀产物含有碱式硫酸盐。同时曲线 A 中在 $900, 730 \text{ cm}^{-1}$ 等处也出现了 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的特征吸收。这与 XRD 分析结果较为一致。故结合 XRD 结果可知, 曲线 A 中可能存在的腐蚀产物有 $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_{12}(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_3(\text{OH})_{15} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

2.3 分析及讨论

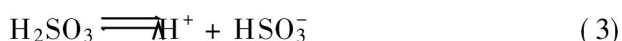
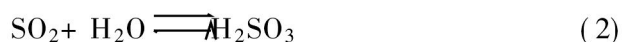
暴露在大气中的 Zn 很容易发生电化学腐蚀, 其在阳极区域溶解的同时, 吸附在 Zn 表面薄液层中的 O_2 则在阴极区域被还原, 这样在 Zn 表面就形成了大量微电池。而且由于 NaCl 能够溶解在 Zn 表面薄液膜中形成较强的电解质从而增强溶液的导电

性,所以 NaCl 会加剧 Zn 腐蚀。伴随反应的发生, Cl⁻, OH⁻ 等阴离子向阳极区定向移动, Na⁺, Zn²⁺ 则向阴极区迁移,这将导致阳极区 Cl⁻ 浓度增加,金属表面薄液膜 pH 值变大,随之 Cl⁻ 会在阳极区发生反应,生成较难溶的碱式氯化锌^[12]。



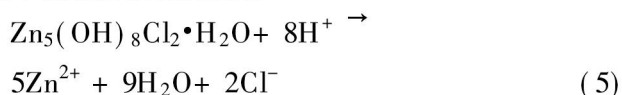
随着这种难溶腐蚀产物的逐步形成,该区域氧的进一步扩散也变得更加困难,致使该区域电化学腐蚀过程随之减缓,因此后期腐蚀速率降低。

当潮湿的大气中有 SO₂ 存在时,它会逐渐被金属表面薄液膜所吸附,并发生以下反应:



随 Zn 表面薄液层 H⁺ 浓度的增加,液层酸性逐渐增强,这将导致表面 Zn 层发生化学溶解,此时发生的腐蚀是均匀的化学腐蚀;但暴露一定时间后,逐渐形成的 SO₄²⁻, H⁺ 以及溶解在薄液膜中 Zn²⁺ 等水溶性离子促使电解液的导电性进一步增强,这会加速电化学腐蚀进程。因此 SO₂ 可以加速 Zn 的大气腐蚀。

当经 NaCl 处理的 Zn 处于含 SO₂ 的大气中时,在发生化学反应(1)~(4)的同时,SO₂ 氧化成 SO₄²⁻ 的这个过程将致使薄液膜呈酸性,由于 Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O 具有热力学不稳定性,它在酸性溶液中会发生溶解反应:



这一点可从 Zn 的不同化合物随 pH 值变化的热力学相图^[13]看出(图5);当 Cl⁻ 浓度较低或酸性较强时 Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O 都会转化为可溶性的 Zn²⁺。

大量的难溶物 Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O 的溶解为阴、阳离子在腐蚀一段时间后仍能较大范围内自由移动提供了可能。故此种条件下电化学腐蚀没有很明显的减弱趋势。因此,SO₂ 和 NaCl 同时存在会加速腐蚀,其腐蚀速率必定会大于 NaCl 单独存在时的腐蚀速率。

随反应的进行,薄液层中 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 浓度也逐步增大,这使得下述反应的发生成为了可能^[1]:

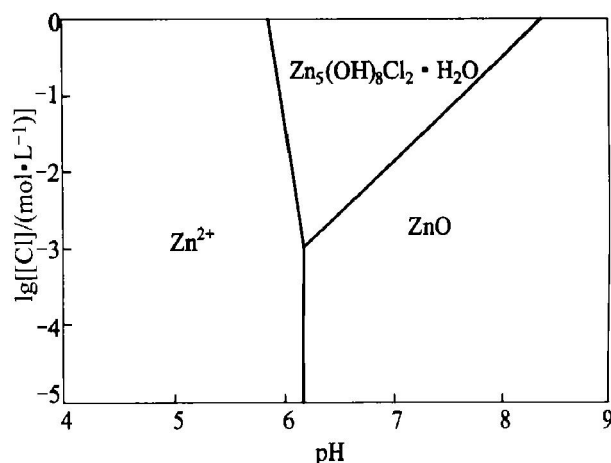
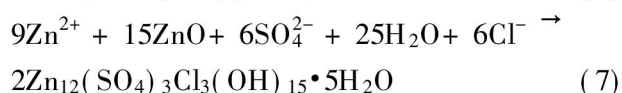
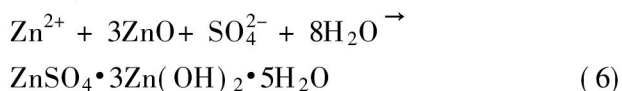


图5 热力学相图

Fig. 5 Thermodynamic stability diagram ([Zn²⁺] = 0.1 mol/L, 25 °C)

从而使 Zn 表面形成了更难溶的腐蚀产物: 2 Zn₁₂(SO₄)₃Cl₃(OH)₁₅·5 H₂O 和 ZnSO₄·3Zn(OH)₂·5H₂O。它们的形成同样对 O₂ 的进一步传输起着阻碍作用,致使电化学腐蚀速率降低,因此沉积有 NaCl 的 Zn 暴露在含有 SO₂ 的大气环境中,其后期腐蚀有减缓趋势。

3 结论

NaCl 和 SO₂ 都能加剧 Zn 的初期大气腐蚀,但有 NaCl 存在时,暴露一定时间后,腐蚀有减缓趋势。NaCl 和 SO₂ 之间有着很强的协同效应,该效应使腐蚀明显加快,它引起的腐蚀大于二者单独存在时的简单加和。

[REFERENCES]

- [1] Svensson J E, Johansson L G. A laboratory study of the initial stages of the atmospheric corrosion of zinc in the presence of NaCl: influence of SO₂ and NO₂ [J]. Corros Sci, 1993, 34(5): 721 - 740.
- [2] Almeida E, Morcillo M, Rosales B. Atmospheric corrosion of zinc—Part 1: Rural and urban atmospheres [J]. British Corrosion Journal, 2000, 35(4): 289 - 296.
- [3] Lingström 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.
- [4] Kontkova D, Barton K, Tu B V. Atmospheric corrosion in marine industrial atmospheres, in the degradation of metals in the atmosphere [A]. Dean S W. ASTM STP

- 965[C]. Philadelphia: American Society of Testing and Materials, 1988. 295 - 305.
- [5] Graedel T E. Corrosion mechanisms for aluminum exposed to the atmosphere[J]. J Electrochem Soc, 1989, 136(4): 193C - 203C.
- [6] Zaki pour S, Tidblad J, Leygraf C. Atmospheric corrosion effects of SO₂, NO₂ and O₃ [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(10): 3513 - 3517.
- [7] Zaki pour S, Leygraf C. Quartz crystal microbalance applied to studies of atmospheric corrosion of metals[J]. British Corrosion Journal, 1992, 27(4): 295 - 298.
- [8] 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.
- [9] 曾华梁, 吴仲达. 电镀基本原理和实践[M]. 北京: 机械工业出版社, 1986. 172 - 173.
ZENG Hua-liang, WU Zhong-da. Fundamentals and Practice of Electroplate[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1986. 172 - 173.
- [10] 严川伟, 高天柱, 史志明, 等. NaCl对锌在含SO₂环境中大气腐蚀影响研究[J]. 金属学报, 2000, 36(5): 272 - 274.
YAN Chuan-wei, GAO Tian-zhu, SHI Zhi-ming, et al. Laboratory study of effect of NaCl on atmospheric corrosion of zinc in air containing SO₂, NaCl [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(5): 272 - 274.
- [11] Zhu F, Persson D, Thierry D, et al. Formation of corrosion products on open and confined zinc surfaces exposed to periodic wet/dry conditions [J]. Corrosion, 2000, 56(12): 1256 - 1265.
- [12] Bernard M C, Hugot L A, Phillips N. Underpaint corrosion of zinc-coated steel sheet studied by in situ Raman spectroscopy[J]. Corrosion Science, 1993, 35(5 - 8): 1339 - 1349.
- [13] Mattsson E. The atmospheric corrosion properties of some common structural metals [J]. Mater Perfor, 1982, 21(6): 9 - 19.

Synergism of NaCl and SO₂ in initial atmospheric corrosion of Zn

QU Qing^{1, 2}, YAN Chuan-wei¹, ZHANG Lei^{1, 3}, YAN Yir-gong¹, WAN Ye¹, CAO Chun-an¹

(1. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

2. Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091, China;

3. School of Chemical Science and Engineering, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

[Abstract] The influence of NaCl and SO₂ on the initial atmospheric corrosion of Zn at 25 °C and 90% RH was investigated by means of quartz crystal microbalance (QCM). NaCl and SO₂ can obviously accelerate the initial corrosion of Zn respectively. The combined effect of NaCl and SO₂ on the corrosion of Zn is greater than that caused by each single component. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction were used to characterize the corrosion products of Zn. A probable mechanism is presented to explain the experimental observations.

[Key words] Zn; initial atmospheric corrosion; synergism; NaCl; SO₂

(编辑 陈爱华)