

# 用石英晶体微天平研究 NaCl 对 Zn 大气腐蚀的影响

屈庆<sup>1,2</sup> 严川伟<sup>1</sup> 曹楚南<sup>1</sup>

(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** 用石英晶体微天平原位研究了温度为 25 °C、相对湿度为 (80 ± 2) % 时 Zn 表面分别沉积 5.0、15.0、30.0 和 45.0 μg/cm<sup>2</sup> NaCl 的初期大气腐蚀。探讨了该条件下 Zn 的大气腐蚀规律。结果表明, Zn 的腐蚀增重随暴露时间的延长而加大, 并满足指数衰减关系。同时 Zn 的腐蚀增重也随 NaCl 沉积量的增加而增加, 其关系可用二次函数来描述, 在腐蚀开始较短的时间内, 它们之间呈现近似线形关系。

**关键词** Zn 大气腐蚀 石英晶体微天平 NaCl 沉积 腐蚀规律

**中图分类号** TG172.3 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)03-0139-03

## EFFECT OF NaCl ON INITIAL ATMOSPHERIC CORROSION OF ZINC BY USING QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE

QU Qing<sup>1,2</sup>, YAN Chuanwei<sup>1</sup>, CAO Chunan<sup>1</sup>

(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)

**ABSTRACT** Quartz crystal microbalance was used to study in situ the effect of NaCl deposition on initial atmospheric corrosion of zinc at 25 °C and (80 ± 2) % RH. Regularity of the initial atmospheric corrosion under this condition was discussed in detail. The results show that NaCl can accelerate the corrosion of zinc. Mass gain of zinc increases with the exposure time, which can be described via exponential decay function. Mass gain of zinc also increases with the amount of NaCl deposition, which can be explained by using quadratic function. The relationship between mass gain and exposure time is approximately linear for some time at the beginning of corrosion.

**KEY WORDS** zinc, atmospheric corrosion, quartz crystal microbalance, NaCl deposition, corrosion regularity

NaCl 是近海洋大气环境中金属表面的主要固体沉降物之一, 它具有很强的吸湿性, 能溶于金属表面的薄液膜形成强腐蚀性的电介质, 对金属大气腐蚀起着加速作用。由于 Zn 具有较强的耐大气腐蚀性能, 它常被用作钢铁材料的镀层对其起着保护作用。因此, NaCl 对 Zn 大气腐蚀的影响得到了广泛的重视。Biestek<sup>[1]</sup>和 Friel<sup>[2]</sup>通过分析海洋大气环境中 Zn 的腐蚀, 发现该条件下其主要腐蚀产物是混合盐 Zn(OH)<sub>2</sub>ZnCl<sub>2</sub>, 这说明随海风吹落而沉积在 Zn 表

面的 NaCl 参与了大气腐蚀。Svensson<sup>[3]</sup>等研究了 NaCl 对 Zn 大气腐蚀的作用, 他们认为 Zn 的腐蚀增重随 NaCl 含量的增加而加大。近年来, NaCl 和一些气体污染物(如 CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> 等)的协同作用对 Zn 大气腐蚀的影响日益引起了研究者的兴趣<sup>[3~6]</sup>。然而, 有关 NaCl 对 Zn 大气腐蚀影响的规律性研究并不多见, 有待于进一步的探索。

本文基于石英晶体微天平的实验数据, 探讨了 NaCl 对 Zn 初期大气腐蚀影响的规律性, 分析了 Zn 的腐蚀增重与 NaCl 沉积量之间的关系。

## 1 实验方法

### 1.1 石英晶体微天平(QCM)

QCM 是一种压电效应的质量检测仪, 具有纳克

级的灵敏度,由沉积在石英晶片双面上金属(Au 或 Pt)电极及相应的振荡回路组成.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,只有外加电压为某一特定频率时,才发生谐振.对于刚性电极表面,振动晶片的谐振频率的变化( $f$ )与工作电极上单位面积质量的变化( $m/A$ )成正比.若石英晶片基振频率为 9 MHz,则  $m/A$  与  $f$  之间满足下述关系<sup>[7]</sup>.

$$m/A = -5.45 f \quad (1)$$

1.2 实验装置和样品制备

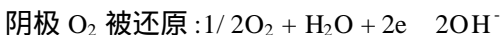
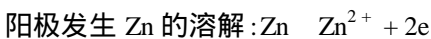
大气腐蚀模拟系统参见文献<sup>[7]</sup>,无油空压机产生的空气经流量计控制流速后分为两个支路.经干燥及纯化后的一路与另一路被 60% 水饱和的湿空气相混合,调节相对湿度为  $(80 \pm 2)\%$ ,然后把该气体引入测量样品腐蚀的腐蚀腔中,镀 Zn 晶片待测面水平向上放置.将美国 EG&G 公司生产的 QCA917 型石英晶体微天平与一台计算机相连接,进行数据记录及处理.

采用酸性镀 Zn 的方法在石英晶振 Pt 电极表面 ( $0.2 \text{ cm}^2$ ) 制得  $1.3 \mu\text{m}$  厚的镀 Zn 层,经清洗并干燥后,分别对镀 Zn 层进行 NaCl 的沉积处理,处理液是将溶有不同质量 NaCl 的水与乙醇按 1:10 体积比混合配成的溶液,浓度分别为:0.5, 1.5, 3.0 和 4.5  $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ ,用微量进样器定量地把该溶液加在石英晶振的镀 Zn 层上.待液滴完全铺展并干燥后,用 QCM 直接测定 NaCl 的沉积量.其值分别为 5.0, 15.0, 30.0 和 45.0  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ .

本项研究中实验环境条件设定如下:相对湿度为  $(80 \pm 2)\%$ ,实验温度为 25℃.数据采集间隔时间为 60 s.

2 结果与讨论

图 1 比较了存在不同 NaCl 沉积量时 Zn 的大气腐蚀增重 ( $m/A$ ) 与暴露时间 ( $t$ ) 的关系.可以看出,Zn 的腐蚀增重随暴露时间的延长而增加.同时随 NaCl 沉积量的增加,Zn 腐蚀增重也明显增加.但当 NaCl 含量增加到一定程度时,Zn 的后期腐蚀明显减缓.这主要因为 NaCl 存在时,Zn 表面发生了以下电化学腐蚀过程



这样,Zn 的表面就形成了无数个腐蚀微电池.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加,电导率加大,薄液膜导电性随之加强.因此 Zn 的腐蚀加快.随着反应的进行, $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  等阴

离子向阳极定向移动,导致阳极区  $\text{Cl}^-$  浓度增加,金属表面薄液膜 pH 值变大,随之  $\text{Cl}^-$  会在阳极区发生反应,生成较难溶的碱式氯化锌<sup>[8]</sup>.



这一点可从相关化合物的热力学稳定性得出,图 2 给出了 Zn 的不同化合物随 pH 值变化的热力学相图<sup>[9]</sup>.从该图可知,在  $\text{Cl}^-$  浓度较低的中性或碱性条件下,ZnO 处于热力学稳定状态.但  $\text{Cl}^-$  浓度较高时,在弱酸至弱碱性的一段 pH 值范围内, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$  为稳定态.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,致使该区域腐蚀随之减缓,因此后期腐蚀速率降低.这种现象随 NaCl 沉积量的增加变得更为明显.

对实验数据的回归分析表明,在 NaCl 沉积量一定时,Zn 的腐蚀增重  $m/A$  ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) 与暴露时间  $t$  (s) 之间满足指数衰减关系,可以用下式来描述

$$m/A = B + D \cdot \text{EXP}\left\{-\left(t - t_0\right)/k\right\} \quad (2)$$

式中  $D$ 、 $k$  是由金属表面化学性质决定的常数,反映了腐蚀发展的趋势. $B$  值与 NaCl 沉积量密切相关,从表 1 可以得出,它们之间呈现抛物线关系. $B$  值越大, $D$  值越小,腐蚀越严重; $k$  越小,后期腐蚀减缓趋

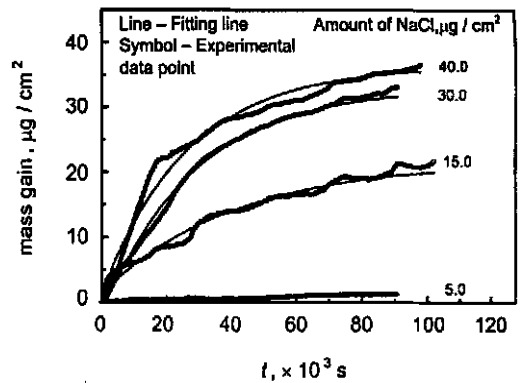


Fig. 1 Mass gain vs exposure time for zinc deposited with NaCl in air

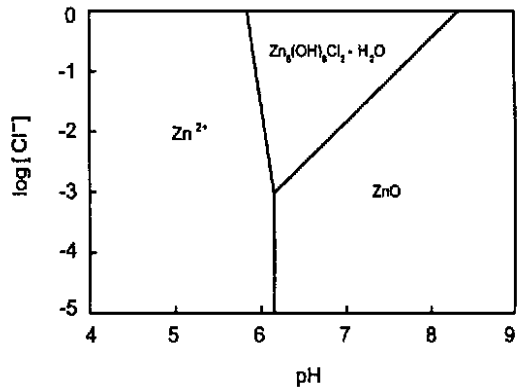


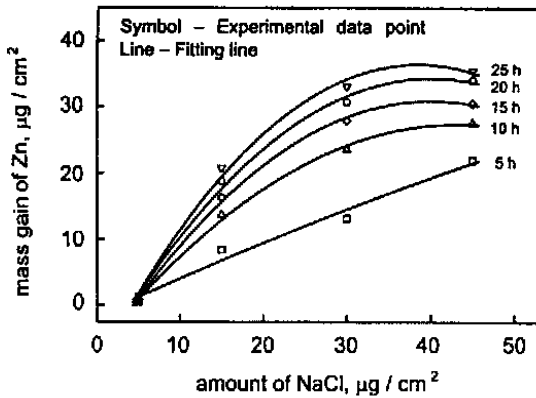
Fig. 2 Thermodynamic stability diagram,  $[\text{Zn}^{2+}] = 0.1 \text{ mol/L}$  at 25

**Table 1** Regression value of  $B$ ,  $D$ ,  $k$  and chi - square using in Eq. (2)

NaCl content, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$B$	$D$	$k$	chi - square
5.0	1.316	- 1.262	44886.38	0.015
15.0	21.659	- 20.245	40752.45	0.583
30.0	33.089	- 34.736	28592.07	0.463
45.0	36.441	- 34.825	26792.63	1.810

**Table 2** Coefficient value and standard deviation (SD) in Eq. (3)

Different time, h	$B_0$	$B_1$	$B_2$	SD (%)
5	- 1.6124	0.5852	- 0.0015	2.03
10	- 6.4214	1.5588	- 0.0180	1.07
15	- 7.9322	1.9356	- 0.0241	0.88
20	- 8.2183	2.1192	- 0.0264	1.57
25	- 9.1485	2.3651	- 0.0307	1.89

**Fig. 3** Relationship between mass gain of zinc and amount of NaCl deposition at different times

势越明显.  $t_0$  是数据采集的开始记录时间, 本实验中其值为 0. 表 1 给出了由上式对不同 NaCl 沉积量的实验数据进行拟合得到的系数及最小均方差 (chi

- square). 由该表可以看出, 实验数据能够较好地用 (2) 式来描述, 这将为进一步在实验室研究 NaCl 对 Zn 腐蚀影响的规律性提供相关依据.

图 3 对不同时刻 NaCl 沉积量与 Zn 的腐蚀增重的关系进行了比较. 图中符号代表实测数据点, 直线是由式 (3) 回归所得拟合线. 式 (3) 中的回归系数及标准偏差 (SD) 见表 2.

$$m/A = B_0 + B_1 x + B_2 x^2 \quad (3)$$

由图可知, Zn 的腐蚀增重随暴露时间的延长而增加, 只有在腐蚀初期, Zn 的腐蚀增重才与 NaCl 沉积量近似成线性关系. 这一点同样可以从表 2 看出,  $B_2$  的绝对值随时间的增加而加大, 相较而言, 5 h 时的  $B_2$  可以忽略不计, 因此 (3) 式就转化成了线性方程.

### 3 结论

NaCl 沉积导致金属表面薄液膜导电性加强, 金属大气腐蚀加剧. 该条件下, Zn 的腐蚀增重与暴露时间成指数衰减关系. NaCl 沉积量越大, 后期腐蚀速率减小越明显. 同时 Zn 的腐蚀增重随 NaCl 沉积量增加而增加, 它们之间呈现二次函数关系.

### 参考文献:

- [1] Biestek T. Atmospheric Corrosion. New York: John Wiley, 1982. 631
- [2] Friel J J. Corrosion, 1986, 42:422
- [3] Svensson J E, Johansson. Corrosion Science, 1993, 34:721
- [4] Falk T, Svensson J E, Johansson L G. J. Electrochem. Soc., 1998, 145:2993
- [5] Lindström M R, Svensson J E, Johansson L G. J. Electrochem. Soc., 2000, 147:1751
- [6] Ramanaukas R, Muleshkova L, Maldonado L, et al. Corrosion Science, 1998, 40:401
- [7] 屈庆, 严川伟, 白玮等. 金属学报, 2001, 37:72
- [8] Bernard M C, Hugot - Le A, Phillips N. J. Electrochem. Soc., 1995, 142:2162
- [9] Feitknecht W. Chem. Ind. London, 1959. 1102