

我国若干典型大气环境中的锌腐蚀

王振尧,于国才,韩 薇

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

摘要:通过锌在沈阳、江津和青岛的大气暴露试验,研究了锌在这三种典型环境中的大气腐蚀规律.采用浸渍干燥湿润复合循环试验模拟大气腐蚀过程,研究了锌在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_3 + \text{NaCl}$ 介质中的腐蚀规律.试验结果表明在:大气暴露试验和室内模拟加速腐蚀试验中,锌的腐蚀产物都没有起到阻滞腐蚀的作用,腐蚀规律可用 $W = Kt$ 公式描述.采用 $10^{-2} \text{ mol/L } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 10^{-2} \text{ mol/L NaHSO}_3$ 或者再 $+ 10^{-2} \text{ mol/L NaCl}$ 介质为加速剂,通过干湿复合循环试验,可模拟锌在沈阳和江津大气环境中的腐蚀,推测户外长期暴露试验的结果.

关键词:锌;大气腐蚀;加速腐蚀试验

中图分类号: TG172.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2003)04-0191-05

ATMOSPHERIC CORROSION PERFORMANCE OF ZINC AT SEVERAL SELECTED TEST SITS IN CHINA

WANG Zhen-yao, YU Guo-cai, HAN Wei

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

ABSTRACT: The atmospheric corrosion law of zinc in three typical areas in China such as Shenyang, Jiangjin and Qingdao was studied through out-door exposure test. An accelerated corrosion test consisted of cyclic steps immersion-dry-wet was also applied to simulate the process of atmospheric corrosion, the solutions of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_3$ and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_3 + \text{NaCl}$ were selected as corrosive media, the influence of these media on corrosion of zinc was discussed. The test results show that the atmospheric corrosion law of zinc can be described by the formula of $W = Kt$. The immersion-dry-wet combined cycles experiment with $10^{-2} \text{ mol/L } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 10^{-2} \text{ mol/L NaHSO}_3$ or $+ 10^{-2} \text{ mol/L NaCl}$ as accelerator can be applied to simulate the process of atmospheric corrosion at Shenyang and Jiangjin respectively the corrosion of zinc exposed in atmosphere.

KEY WORDS zinc; atmospheric corrosion; accelerated corrosion test

锌是暴露在户外的一种常见金属,其镀层是保护钢铁的优良和廉价材料之一,近年来,锌材料的应用范围不断扩大,因而积累锌在各种典型大气环境下的腐蚀数据,研究大气污染对锌腐蚀的影响,对合理使用锌材料和开发防护技术具有重要意义.

大气环境腐蚀严酷性的差别,主要是由气候条

件和大气中的污染物及其含量而引起的.大气中沉积氯化物及二氧化硫加速了锌及其覆盖层的腐蚀^[1],国内外的许多研究都表明锌大气腐蚀失重

W 与试验时间 t 的规律符合线性规律 $W = At + B$ ^[2]或 $W = Kt$ ^[3],常数项依赖于环境和材料.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,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,因此在选择加速腐蚀试验方法和试验条件时,要针对具体的环境.本文中选择的

收稿日期:2002-06-25 初稿;2002-07-24 修改稿

基金项目:国家自然科学基金资助项目(59899140)

作者简介:王振尧(1962-),男,硕士,副研究员.

Tel: 024-23893544 E-mail: zywang@icpm.syb.ac.cn

Table 1 Yearly averages of main environmental parameters

site	temperature ,	RH, %	time for wet ,hour	NH ₃ ,mg/ m ² · d	Cl ⁻ ,mg/ m ² · d	SO ₂ ,mg/ m ² · d
Shenyang	9. 9	67	2426	6. 92	2. 51	81. 95
Jiangjin	18. 8	81	5741	5. 16	0. 15	85. 49
Qingdao	13. 4	73	4049	4. 24	34. 92	75. 56

Table 2 Parameters of immersion - dry - wet cycle test

state	temperature ,	time ,min
dry	50	11
wet	40	2
—immersion	40	2

Table 3 Regression analysis results for atmospheric exposure test

site	regression equation	R ²
Shenyang	$W = 5. 9821 t$	0. 9939
Jiangjin	$W = 13. 298 t$	0. 9907
Qingdao	$W = 14. 966 t$	0. 9977

种典型的大气环境,即沈阳城市工业气候、江津酸雨半乡村气候和青岛海洋气候进行锌的大气暴露试验;采用浸渍-干燥-湿润复合循环试验方法研究(NH₄)₂SO₄、NaCl和NaHSO₃对锌腐蚀的影响,寻求适用于污染大气环境的加速腐蚀试验方法。

1 实验方法

材料为 Zn2 板材,主要杂质含量(mass %): 0. 012Fe, 0. 0005 Cu, 0. 040Pb, 0. 0005 Sn, 0. 0005Ca. 样品尺寸为 100 mm × 50 mm × 2 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对锌的腐蚀。

为研究湿沉降和干沉降对金属大气腐蚀影响,采用了两种暴露类型,一是敞开暴露,使试样直接受所有气候参数和大气污染的作用. 另一型式为加遮盖下暴露,采用透明聚酯玻璃作遮蔽,达到防止雨雪的作用,而棚内仍受到阳光辐射,空气自由循环流通. 参照国际标准 ISO - 4542,在青岛、江津、沈阳地区进行大气暴露试验,并按规定的时间取样. 试验初期(1994 年)的主要环境参数平均值见表 1.

利用 DW - UD - 3 型浸渍 - 干燥 - 湿润复合循环试验机进行加速腐蚀试验,根据要模拟地区的主要污染特点,选定的浸渍液分别为: 10⁻² mol/L (NH₄)₂SO₄、10⁻² mol/L (NH₄)₂SO₄ + 10⁻² mol/L NaCl、10⁻² mol/L (NH₄)₂SO₄ + 10⁻² mol/L NaHSO₃、10⁻² mol/L (NH₄)₂SO₄ + 10⁻² mol/L NaHSO₃ + 10⁻² mol/L NaCl,循环参数设置见表 2,每 15 分钟循环一周期。

2 结果与讨论

2.1 大气暴露试验

取锌在沈阳、江津和青岛大气暴露 4 年的腐蚀数据(1994 ~ 1998)与暴露时间,在能够保持较高的相关系数前提下,用最简单的 $W = Kt$ 公式进行回归,描述锌的腐蚀过程, W 为腐蚀失重(g/ m²), t 为暴露时间(年), K 为常数. 图 1 为锌在三个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%),试验数据点与拟合曲线符合的较好. 从回归分析的结果(表 3)可以看到,回归相关系数 r 都在 0. 99 以上,具有很好的相关性. 锌腐蚀从重至轻的顺序为:青岛、江津、沈阳,这与三个地区的环境密切相关,从 S. Feliu^[1] 和 A. R. Mendoza^[4]对锌大气腐蚀研究结果,SO₂ 和 Cl⁻ 沉降率及润湿时间对锌大气腐蚀有显著的影响,可以得到很好的解释. 虽然青岛和江津的 SO₂ 污染与沈阳的相差不大,但润湿时间明显高于沈阳

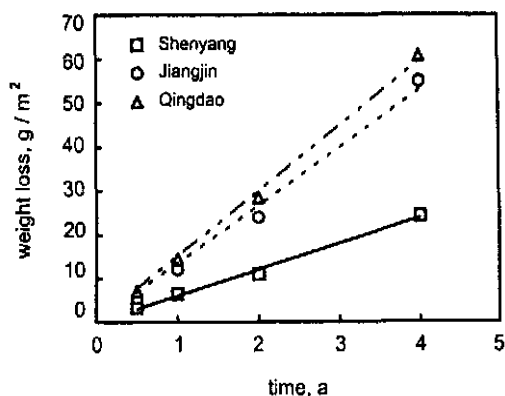


Fig. 1 Dependence of corrosion weight loss on exposure time for zinc in three atmospheric environments of Shenyang, Jiangjin and Qingdao respectively

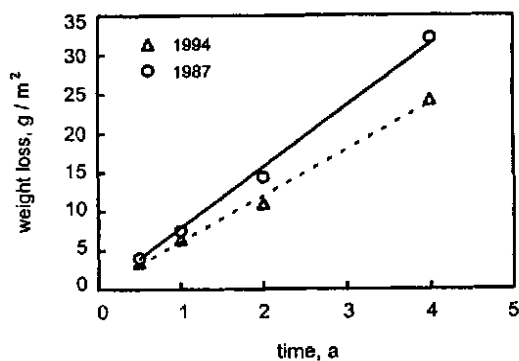


Fig. 2 Comparison of zinc corrosion at different beginning time of 1987 and 1994

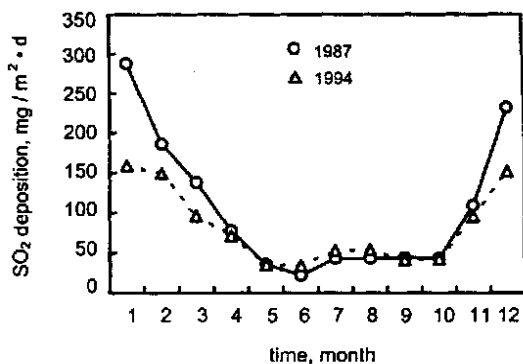


Fig. 3 Comparison of SO₂ monthly deposition in 1987 and 1994

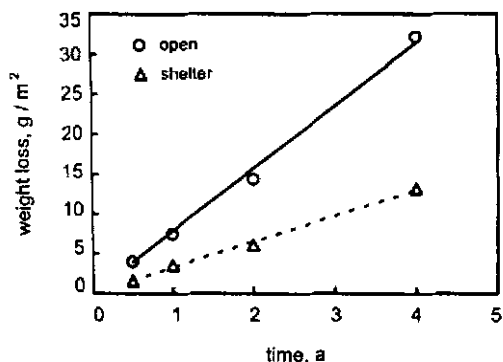


Fig. 4 Comparison of zinc corrosion by exposure without and with shelter

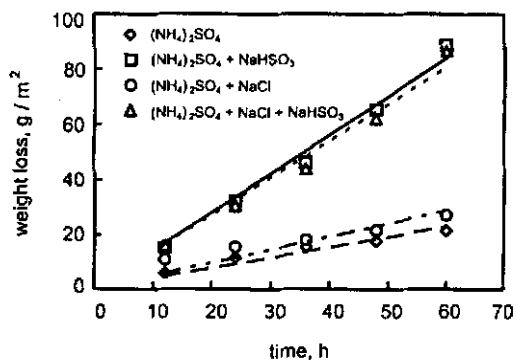


Fig. 5 Dependence of corrosion weight loss on time by accelerated tests

的,因此青岛和江津的锌腐蚀率高于沈阳地区的,因为锌腐蚀大约从 $RH > 70\%$ 才开始,达到或超过此值,沉降粒子或锌腐蚀产物将会吸收足够的湿气促进腐蚀过程^[5]。虽然江津大气硫污染物的含量高于青岛大气的,但后者的氯离子含量远高于前者的,由此导致了锌的腐蚀表现为青岛的略重。

为了研究大气环境的变化对锌腐蚀的影响,分别在 1987 年和 1994 年相同时间(5 月)进行了锌的大气暴露试验,从两次试验的结果(图 2)可清楚地看到,锌的腐蚀表现为 87 年开始的试验比 94 年开始的试验严重些,但都符合线性规律,即 1987 年为

$$W = 7.8344t \quad (R^2 = 0.9947), \quad 1994 \text{ 年为 } W = 5.9821t.$$

沈阳的气象条件没有明显的变化,考虑沈阳是以硫污染物为特征的大气环境,对比两次试验第一年的 SO₂ 沉降率,如图 3 所示,可以看到,这两年夏季的 SO₂ 沉降率没有明显的差别,而 1994 年冬季的 SO₂ 沉降率明显低于 1987 年的;就年平均值而言,1987 年的 103 mg/m²·d 也明显高于 1994 年的

81.95 mg/m²·d。这表明锌的腐蚀对硫污染物的变化十分敏感,即 SO₂ 污染降低腐蚀减小,这与以前我们实验室的研究结果是一致的^[6]。

1987 年开始锌两种方式的大气暴露试验,对 4 年的腐蚀数据与暴露时间进行回归,结果(图 4)表明敞开暴露条件下的腐蚀比遮蔽暴露条件下的腐蚀严重,两种暴露方式下锌腐蚀失重与暴露时间都符合线性关系,即敞开方式: $W = 7.8344t$, $R^2 = 0.9947$;遮蔽方式: $W = 3.2492t$, $R^2 = 0.996$,由此方程进行预测, $t = 8$ 年:

敞开暴露, $W = 62.67 \text{ g/m}^2$,而实际试验结果 70.37 g/m²,相对偏差 10.94%;

遮蔽暴露, $W = 25.99 \text{ g/m}^2$,而实际试验结果 21.73 g/m²,相对偏差 19.62%。

结果表明由 4 年数据得到回归方程,可以对锌的长期腐蚀进行预测,敞开暴露条件下的预测结果偏差低于遮蔽暴露条件下的预测结果偏差。

Table 4 Regression analysis results for accelerated corrosion test

medium	regression equation	R^2
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$W = 0.3818t$	0.9098
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$	$W = 0.48t$	0.6793
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_3$	$W = 1.3991t$	0.9852
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_3 + \text{NaCl}$	$W = 1.3487t$	0.9788

Table 5 Ration of accelerated corrosion

site	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_3 + \text{NaCl}$
shenyang	559	703	2049	1955
jiangjin	252	316	922	888
qingdao	224	281	819	790

2.2 加速腐蚀试验

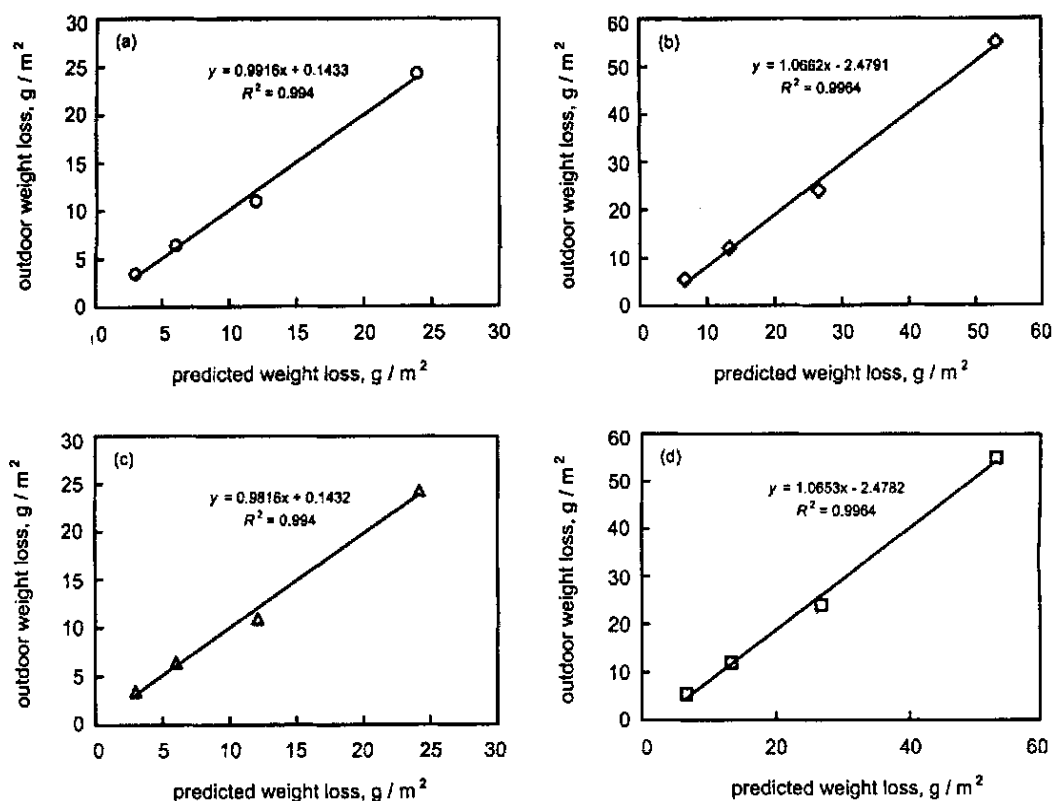
图 5 是锌在四种不同介质的浸渍复合循环试验中的腐蚀失重与时间的拟合直线和试验数据点,结果表明,锌的腐蚀失重随时间基本上呈线性增加,腐蚀产物没有起到阻滞腐蚀的作用,这与锌在三个地区大气暴露试验规律是一致的.回归分析的结果(表 4)表明,除 介质条件外,其它三种介质条件的回归相关系数都大于 0.9;腐蚀性从大到小的顺序为:

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_3 + \text{NaCl}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,而且前两种的腐蚀性比较接近,后两种的腐蚀性比较接近,这说明在试验条件下,NaCl 的腐蚀作用不如 NaHSO_3 显著.上述的加速试验条件模拟沈阳和江津地区的大气腐蚀是适合的,不适宜模拟青岛地区的大气腐蚀.

2.3 室内外实验的相关性

在模拟加速腐蚀试验和大气暴露试验中,锌的腐蚀与试验时间都遵寻线性规律,比较加速试验和大气暴露试验所得的直线斜率,斜率的比(腐蚀率的比)即为加速倍率,结果(表 5)表明四种加速试验都具有较大的加速性,和 两种介质的加速性更加可观.由实验室得到的方程对沈阳和江津大气暴露试验结果进行预测,将预测值与实测值进行线性回归分析,图 6a 和 b 是由 $W = 1.3991t$ 方程预测沈阳和江津的锌半年至 4 年的腐蚀分析,图 6c 和 d 是由 $W = 1.3487t$ 方程预测沈阳和江津的锌半年至 4 年的腐蚀分析,结果表明预测值与实测值有显著的线性相关,相关系数均在 0.99 以上,即可由实验室的结果推测户外暴露试验的结果.

在沈阳大气暴露 4 年后,锌表面呈深灰色,而江津地区的锌表面呈黑灰色,遮蔽暴露条件下有白色产物附着.取锌在沈阳和江津地区的大气暴露 4 年的腐蚀产物进行 X 射线衍射分析,结果表明沈阳地区的腐

**Fig. 6** Relationship between predicted value and practical value of corrosion weight loss

蚀产物主要是 ZnO 、 $Zn(OH)_2$ 和 $Zn_4SO_4(OH)_6$, 江津地区主要腐蚀产物是 $Zn_4SO_4(OH)_6$ 和 $Zn_4SO_4 \cdot 6H_2O$ 及少量 ZnO 。硫酸锌是一种水溶性的物质, 在雨水的淋洗下, 它易溶于水而流失。既然腐蚀产物中主要是 $ZnSO_4$, 它必然是大气中的 SO_2 经一系列反应形成的, 碱式硫酸锌是最终稳定的物质。这表明 SO_2 污染对锌的大气腐蚀起到了加速促进作用。几种加速腐蚀试验条件下的腐蚀产物宏观特征基本差不多, 初期试片上腐蚀产物不多, 腐蚀较轻, 表面有一层灰色的产物, 无光泽。后期试片上腐蚀产物很明显, 白色(或灰色)粉末状腐蚀产物增多, 整个表面产生条沟状腐蚀。和 两种条件试验结束时的腐蚀产物的 X 射线衍射分析表明是 $Zn_4SO_4(OH)_6$ 、 $Zn_4SO_4 \cdot H_2O$ 和 ZnO ; 此外, 介质条件下还检测到少量的 $ZnSO_3 \cdot 2.5H_2O$ 。这与沈阳和江津大气环境中的主要腐蚀产物是一致的。

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^- ; 而江津的酸雨主要是硫的污染物导致的。加速模拟试验结果近似满足模拟加速大气腐蚀试验方法的基本条件^[7]: 具有显著的加速腐蚀性, 重复试验具有良好的再现性, 室内外的试验结果符合相同的规律, 而且腐蚀产物基本相同。因此, 采用 $10^{-2} \text{ mol/L } (NH_4)_2SO_4 + 10^{-2} \text{ mol/L NaHSO}_3$ 或者再 $+ 10^{-2} \text{ mol/L NaCl}$ 介质为加速剂, 通过干湿复合循环试验, 可模拟锌在沈阳和江津大气环境中的腐蚀, 可以从实验室加速腐蚀试验结果, 近似推测户外长期暴露试验的结果。

3 结论

锌在沈阳、江津和青岛的大气暴露环境和室内模拟加速腐蚀试验环境中表面形成的腐蚀产物均不能起到阻滞锌腐蚀的作用, 腐蚀规律可用 $W = Kt$ 线性公式描述。在室内试验条件下, $NaHSO_3$ 加速腐蚀作用比 $NaCl$ 的更显著。采用 $10^{-2} \text{ mol/L } (NH_4)_2SO_4 + 10^{-2} \text{ mol/L NaHSO}_3$ 或者再 $+ 10^{-2} \text{ mol/L NaCl}$ 介质为加速剂, 通过干湿复合循环试验, 可模拟锌在沈阳和江津大气环境中的腐蚀, 推测户外长期暴露试验的结果。

参考文献:

- [1] S Feliu. The prediction of atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters[J]. Corrosion Science, 1993, 34(3): 403.
- [2] 王光雍, 王海江, 李兴濂, 等. 自然环境的腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 29.
- [3] Kucera V, Haagenrud S, Atteraa L, et al. Corrosion of steel and zinc in Scandinavia with respect to the classification of the corrosivity of atmospheres, Degradation of metals in the atmosphere, ASTM STP 965[A]. S. W. Dean, T. S. Lee. American Society of Testing and Materials[C]. Philadelphia, 1988. 264.
- [4] Antonio R M, Francisco C. Outdoor and indoor atmospheric corrosion of non-ferrous metals[J]. Corrosion Science, 2000, 42(7): 1123.
- [5] T E Graedel. Corrosion Mechanisms of Zinc exposed to the atmosphere[J]. J Electrochem. Soc., 1989, 136(4): 193C.
- [6] 王振尧, 郑逸萍, 刘寿荣. 锌在 SO_2 污染环境中的腐蚀规律[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1994, (8)2: 156.
- [7] 魏丰义. 碳钢和耐候钢的加速腐蚀与实际暴露腐蚀的相关性[J]. 防蚀工程, 1991, 5(2): 27

· 书讯 ·

《防腐蚀涂料涂装和质量控制》出版

防腐蚀涂料涂装应包括设计、施工和管理三大部分。在施工和管理过程中, 质量控制是关键。

作者系统地介绍了涂料的知识、涂装设计和施工的过程, 贯穿了质量控制的各种要素, 尤其对质量控制人员的职责、工作方法等作了出色的阐述。本书的后半部分是大型钢结构、海工结构和船舶、混凝土设施等的防腐蚀施工实例。防腐蚀涂装的设计、施工、检验、管理等人员阅读本书, 当能受益。

作者庞启财先生在防腐蚀涂料涂装一线实践十年之久, 参加过上百条船舶的新船和维修涂装, 参加过其他各种类型的大型涂装工程, 通过了挪威 FROSIO 考核认证。本书是作者知识和实践经验的结晶。

本书是中国腐蚀与防护学会非金属材料专业委员会组织编写的《涂料防腐蚀技术丛书》项目之一, 2003年5月出版。大32开, 493页, 定价36元。

邮购办法: (100029) 北京市朝阳区惠新里3号 化学工业出版社发行部邮购科

邮购电话: 010 - 84253318

咨询电话: 010 - 64982532 (工业装备与信息工程出版中心 段志兵)