

网络优先数字出版时间: 2015-08-19

网络优先数字出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/45.1075.N.20150819.0947.014.html>

镀层合金与碳钢基底的电偶腐蚀研究*

Galvanic Corrosion Study of Surface Coating and Steel Substrate

张杰¹, 李晓龙^{1,2}, 张鑫^{1,2}, 王翠^{1,3}

ZHANG Jie¹, LI Xiao-long^{1,2}, ZHANG Xin^{1,2}, WANG Cui^{1,3}

(1. 中国科学院海洋研究所, 山东青岛 266071; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, Shandong, 266071, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing, 400044, China)

摘要:【目的】为寻求钢基底最佳抑制电偶腐蚀的热浸镀层材料, 研究 2 种镀层合金与碳钢组成的电偶是否发生危害极大的极性逆转现象。【方法】选择 Zn-55%Al-1.6%Si 合金和 Zn-5%Al-0.2%RE 合金, 分别与碳钢组成耦合电极, 测试其在天然海水及不同浓度 Cl⁻ 介质中的电偶电流等。【结果】海水体系以及 Cl⁻ 浓度为 0.005%, 0.01%, 0.5% 体系中, 2 种镀层合金与碳钢组成的电偶均未出现极性逆转现象。对于同一种镀层合金与碳钢组成电偶, 其耦合电流在不同浓度的 Cl⁻ 中电流值不同, 随着 Cl⁻ 浓度的增加, 其耦合电流也增加。【结论】钢基底热浸镀 Zn-55%Al-1.6%Si 合金或 Zn-5%Al-0.2%RE 可以有效抑制电偶腐蚀。

关键词:热浸镀层 极性逆转 电偶电流

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2015)03-0187-05

Abstract:【Objective】In this paper, in order to study whether the polarity reversal phenomenon is occurred after the damage of the hot-dipped coating. 【Methods】The coupling electrodes were composed of Zn-55%Al-1.6%Si alloy, or Zn-5%Al-0.2%RE and alloyed with carbon steel. The galvanic current was tested in natural seawater and medium with different Cl⁻ concentrations to study the possibility of polarity reversals. 【Results】The experimental results show that the galvanic couple composed with two kinds of coating alloys and carbon steel did not occur the polarity reversal phenomenon in all the experimental conditions. 【Conclusion】The coupling current value of the galvanic couple composed with the same coating alloy and carbon steel was different in different Cl⁻ concentrations medium. With the increase of the Cl⁻ concentration, the coupling current was increased.

Key words: hot-dipped coating, polarity reversal, galvanic current

0 引言

【研究意义】热浸镀锌、铝及其合金镀层钢材如果出现局部破损, 会暴露出底部的钢铁基底, 这时,

钢铁基底作为小阴极, 与外面大面积的阳极镀层形成电偶腐蚀, 阳极镀层对钢铁基底起牺牲阳极保护作用。要表现这种牺牲阳极作用时, 镀层材料的电位必须要负于需保护的钢铁基底材料的电位, 并且始终保持这样的电位相对关系。但在一定的条件下, 两种材料的电位高低会发生相对变化, 本来电位较负的锌、铝或其合金的电位变得比钢铁基底的正, 使钢铁成为阳极, 镀层成为阴极。这种现象称为电位极性逆转, 简称为极性逆转(Potential Reversal)。

收稿日期: 2015-04-10

作者简介: 张杰(1976-), 男, 副研究员, 主要从事海洋腐蚀与污损方面的研究。

* 国家自然科学基金项目(41006054)资助。

一旦发生极性逆转,将会出现破损处的钢基底作为小阳极而加速腐蚀,而破损处外面的镀层作为大阴极受到保护的极端情况,这时钢基体就会发生急剧的腐蚀溶解,引起严重的危害。【前人研究进展】对于极性逆转的研究,国内外已经做了一定的工作,主要集中在 Zn-Fe 电偶和 Al-Fe 电偶方面。对于 Al 在 NaCl 溶液中的极性逆转,已有较深入的研究结果^[1,2]。而对于 Cl⁻ 浓度较高的溶液,电位逆转能在极短时间内发生,并且一旦逆转,极性保持永久不变。电位逆转的时间与温度有密切的关系,温度越高,发生电位逆转的时间越短,所需 Cl⁻ 浓度越低^[2]。【本研究切入点】对于目前应用广泛的热浸镀 Zn-55%Al-1.6%Si 合金镀层钢和 Zn-5%Al-0.2%RE 合金镀层钢,其合金镀层与基底钢的电偶腐蚀尚未发现有报道。对于这两种材料的表面镀层,是否也会在纯 Zn 或纯 Al 发生极性逆转的相同条件下出现极性逆转的现象,值得研究探讨。【拟解决的关键问题】参照纯 Al-Fe 电偶和纯 Zn-Fe 电偶发生极性逆转的优化条件,分别研究在天然海水和浓度 (W/V) 分别为 0.5%,0.1% 和 0.005% 的 NaCl 溶液等不同浓度 Cl⁻ 介质中,Zn-55%Al-1.6%Si 合金、Zn-5%Al-0.2%RE 合金各自与碳钢组成的电偶体系的极性逆转的可能性。

1 材料与方 法

1.1 材 料

选用北京市长风仪器仪表公司生产的 XMTB 数显调节恒温仪和北京中腐防蚀科技发展有限公司生产的 ZRA-2 型电偶腐蚀计(图 1)。其主要技术指标:电偶电流测量范围(0~±19.99 μA;0~±199.9 μA;0~±1.999 mA;0~±19.99 mA;0~±199.9 mA);电偶电位 E_g:0~±1.999 V;自然腐蚀电位 E_k:0~±1.999V;输入阻抗:>10¹⁰ Ω。

实验所用 NaCl 等化学试剂均为分析纯试剂;使用去离子水;海水为青岛海滨的净化处理的海水。分别配置浓度(W/V)为 0.005%,0.1% 和 0.5% 的 NaCl 溶液。

1.2 方 法

熔炼合金选用的原材料是 99.99% 的锌锭、99.85% 的铝锭、铝硅中间合金(Al-12.0%Si)和铝稀土中间合金(Al-8.0%RE)等。按照 Zn-5%Al-0.2%RE 合金和 Zn-55%Al-1.6%Si 合金的组成,准确计算每种合金需要的各种纯 Zn、纯 Al 以及其他中间合金的质量。用电子天平准确称重,进行合

金的熔炼。浇铸时采用人工浇铸,选用尺寸为 60 mm×30 mm×200 mm 的石墨模具。浇铸完成编号后,切割成 60 mm×30 mm×2 mm 的长方体样品。每次实验,每一种试样从中选取 3 个表面光滑、平整,没有气孔的作为平行样品。在试样的靠上边中央处钻∅3 mm 的小孔,把铜导线用螺丝拧紧,然后把封口处用环氧腻子封好,且实验前把样品表面打磨光滑。选用普通碳钢材料,保留 1 cm² 的面积,其余的用环氧树脂封好,把暴露部分打磨光滑。

由于镀层出现局部破损,其暴露出的钢铁基底面积相对于外面的镀层面积小很多,为此选用钢基底的面积为 1 cm²,选择 3 块 60 mm×30 mm×2 mm 的样品并联,使其面积为 100 cm²,用于模拟这种大阳极、小阴极的关系。



图 1 实验装置

Fig. 1 Experiment equipment

调节需要的水浴温度,待温度恒定后,将 Zn-Al 合金和碳钢试样连接,组成电偶。按照 0 min,15 min,30 min,1 h,2 h,⋯,24 h,每隔一定的时间分别测定不同溶液中碳钢、锌铝合金的开路电位,偶合电位以及偶合电流。实验结束后,取出试样,对试样表面进行观察拍照。

2 结果与分析

2.1 海水体系

调节水浴温度为 60℃,电偶反应的介质是天然海水时,分别研究 Zn-55%Al-1.6%Si 合金、Zn-5%

Al-0.2%RE 合金各自与碳钢组成的电偶体系,测得其开路电位、耦合电位和耦合电流。结果见图 2 和图 3。

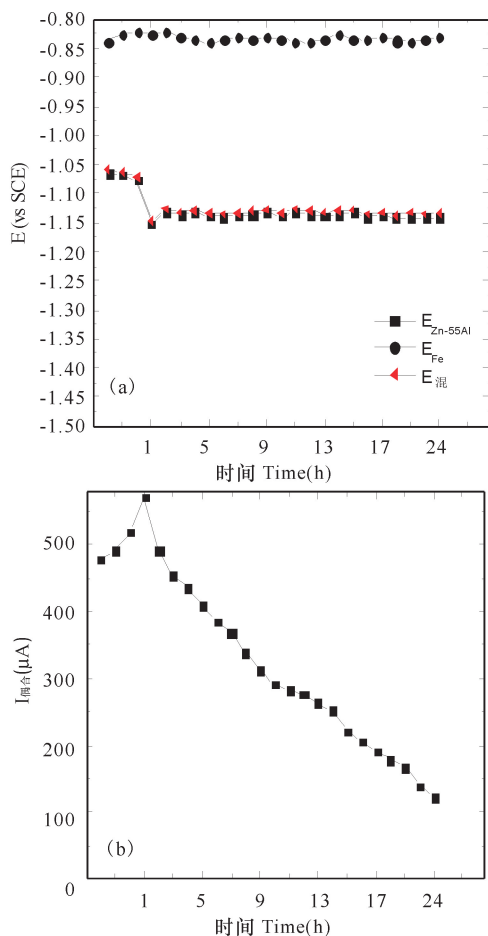


图2 碳钢和 Zn-55% Al-1.6% Si 合金电偶的电位、耦合电流随时间的关系

Fig. 2 Relations of galvanic corrosion potential and current of steel and Zn-55% Al-1.6% Si alloy with time

(a)开路电位和耦合电位;(b)耦合电流。

(a)Open-circuit potential and galvanic potential;(b)galvanic current.

从图 2 可以看出,浸泡在海水中的 Zn-55% Al-1.6% Si 合金的开路电位,从 2 h 开始,已经变得很稳定,基本保持在 -1.14 V 左右;碳钢的开路电位也稳定在 $-0.84 \sim -0.82$ V。两个开路电位随时间的变化曲线基本是平行的,在研究的条件下,不会发生极性逆转。Zn-55% Al-1.6% Si 合金与碳钢组成的电偶,其耦合电流随时间的增加先是略有增加,1 h 即达到最大电流 $572 \mu A$,然后随着时间的增加,快速下降,一直到实验结束,都没有出现负值,说明没有出现极性逆转。

从图 3 可以看出,浸泡在海水中的 Zn-5% Al-0.2% RE 合金的开路电位很稳定,基本在 $-1.04 \sim$

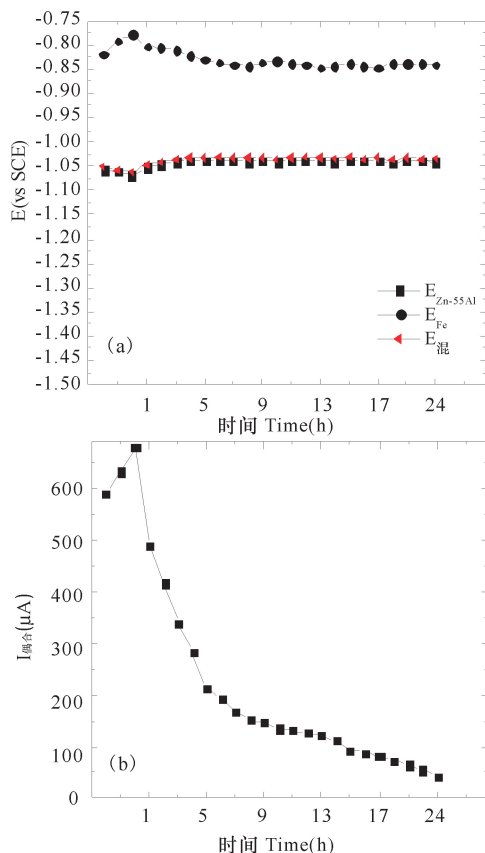


图3 碳钢和 Zn-5% Al-0.2% RE 合金电偶的电位、耦合电流随时间的关系

Fig. 3 Relations of galvanic corrosion potential and current of steel and Zn-5% Al-0.2% RE alloy with time

(a)开路电位和耦合电位;(b)耦合电流。

(a)Open-circuit potential and galvanic potential;(b)galvanic current.

-1.06 V;碳钢的开路电位也比较稳定,基本在 $-0.84 \sim -0.82$ V,两者之间始终有 200 mV 的差距,在实验条件下,不会发生极性逆转。耦合电流在 0.5 h 即达到最大电流 $680 \mu A$,此后随着时间的增加,快速下降,一直到实验结束,没有出现极性逆转。黄永昌等^[3]曾经对 Al-Fe 电偶在 3% NaCl 介质中的电偶腐蚀进行研究,认为在 $30 \sim 90^\circ C$ 下,Al 随时间逐渐正向变化,Fe 随时间逐渐负向变化。但无论什么温度,Al 总比 Fe 负,因此不发生极性逆转。对于我们研究的海水体系,其 Cl^- 浓度与这个浓度非常接近,而且都远远大于 0.25%。

观察实验后的样品,在 Zn-55% Al-1.6% Si 合金和碳钢组成的电偶中,阴极钢表面有一厚厚的白色腐蚀产物层;Zn-55% Al-1.6% Si 合金表面呈现的颜色非常黑,却很光洁;溶液很清澈。Zn-5% Al-0.2% RE 合金和碳钢组成的电偶,阴极钢表面有一厚的白色腐蚀产物层;Zn-5% Al-0.2% RE 合金表面略显灰色,却很光洁;溶液很清澈。

2.2 NaCl 溶液体系

调节水浴温度为 60°C , 电偶反应的介质分别是浓度 (W/V) 为 0.5%, 0.1% 和 0.005% 的 NaCl 溶液, 研究 Zn-55%Al-1.6%Si 合金、Zn-5%Al-0.2%RE 合金各自与碳钢组成的电偶体系, 在以上 3 种 NaCl 溶液中的开路电位、偶合电位和偶合电流。结果见图 4。

从图 4(a) 可以看出: Zn-55%Al-1.6%Si 合金的开路电位在 3 个浓度下都很稳定, 分别在 $-1.01 \sim -0.993 \text{ V}$ (0.5% NaCl), $-0.96 \sim -0.93 \text{ V}$ (0.1% NaCl) 和 $-0.904 \sim -0.925 \text{ V}$ (0.005% NaCl)。碳钢的开路电位在 0.5% 浓度的 NaCl 溶液中比较稳定, 在 $-0.70 \sim -0.66 \text{ V}$; NaCl 浓度为 0.1% 时略有波动, 在 $-0.66 \sim -0.61 \text{ V}$; 在 NaCl 浓度为 0.005% 时波动比较大, 在 $-0.532 \sim -0.59 \text{ V}$ 。通过对比可以发现: 随着 Cl^- 浓度的增加, 其开

路电位逐渐负移, 这与于经元等^[2]的研究结果相一致。随着 Cl^- 浓度的增加, Cl^- 对表面 Al 的氧化膜破坏作用增大, 使整个合金镀层的开路电位负移。在整个实验过程, 碳钢和 Zn-55%Al-1.6%Si 合金的开路电位差值较大, 可达 300 mV, 不会发生电位相互关系的变化, 不会出现极性逆转。

从图 4(b) 可以看出, 在 NaCl 溶液中, 所组成电偶的电偶电流非常不稳定, 考虑 Cl^- 对钝化膜的破坏与氧对钝化膜的修复作用会反复竞争, 图中所得到的电偶电流值是测得的平均值。对比不同浓度 NaCl 溶液可以发现: 电偶电流的波动随 Cl^- 浓度的增加反而减小, 这也与于经元等^[2]的结论相一致。而且他们还认为: 电偶电流波动不但与 Cl^- 浓度有关, 而且与温度有密切关系, 温度越高, 电偶电流波动越厉害。

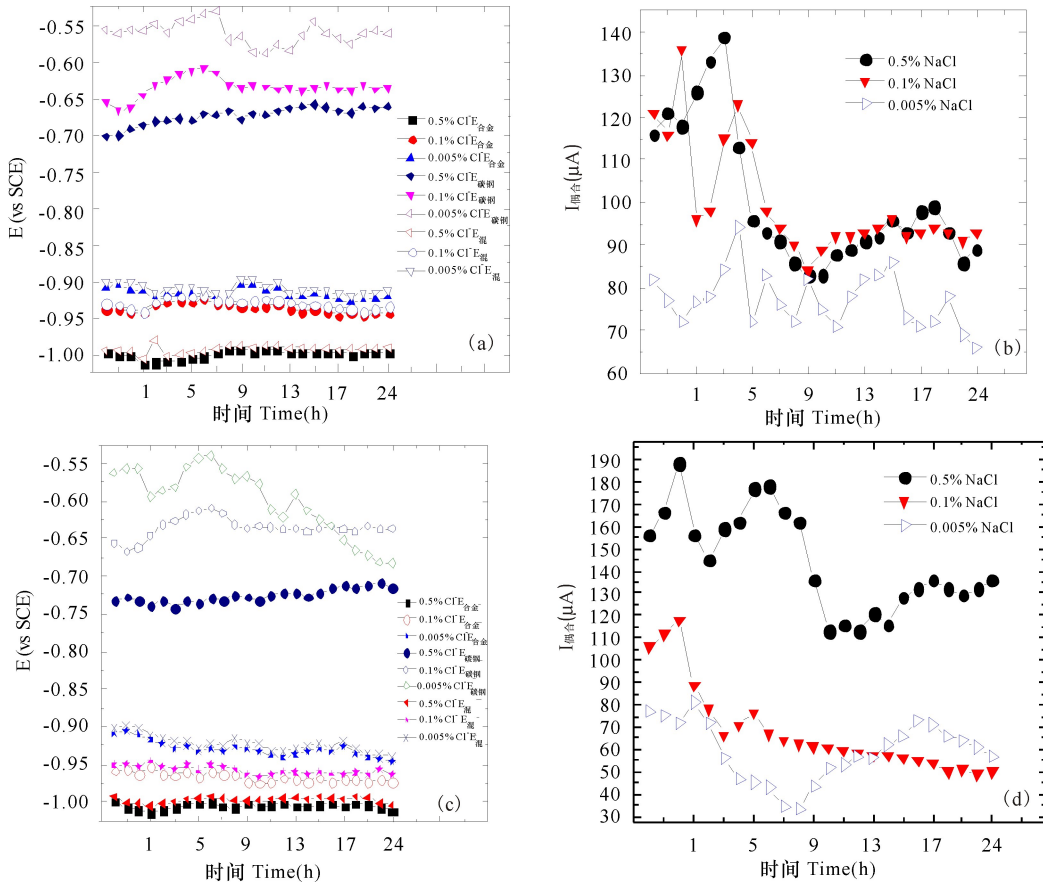


图 4 不同 Cl^- 浓度下碳钢和锌铝合金电偶的电位、偶合电流随时间的关系

Fig. 4 Relations of galvanic corrosion potential and current with time under different Cl^- concentration

(a) 碳钢和 Zn-55%Al-1.6%Si 合金各自的开路电位和偶合电位; (b) 碳钢和 Zn-55%Al-1.6%Si 合金组成电偶的偶合电流; (c) 碳钢和 Zn-5%Al-0.2%RE 合金各自的开路电位和偶合电位; (d) 碳钢和 Zn-5%Al-0.2%RE 合金组成电偶的偶合电流。

(a) Open-circuit potential and galvanic potential of steel and Zn-55%Al-1.6%Si alloy; (b) Galvanic current of steel and Zn-55%Al-1.6%Si alloy; (c) Open-circuit potential and galvanic potential of steel and Zn-5%Al-0.2%RE alloy; (d) Galvanic current of steel and Zn-5%Al-0.2%RE alloy.

从图 4(c)可以看出:Zn-5%Al-0.2%RE 合金的开路电位在 3 个浓度下也很稳定,分别为 $-1.01 \sim -0.998$ V (0.5% NaCl), $-0.975 \sim -0.96$ V (0.1% NaCl) 和 $-0.91 \sim -0.94$ V (0.005% NaCl)。碳钢的开路电位在 0.5% 浓度的 NaCl 溶液中比较稳定,为 $-0.71 \sim -0.73$ V; NaCl 浓度为 0.1% 和 0.005% 时,波动比较大,分别为 $-0.61 \sim -0.67$ V (0.1% NaCl) 和 $-0.53 \sim -0.68$ V (0.005% NaCl)。同 Zn-55%Al-1.6%Si 合金相同,随着 Cl^- 浓度的增加,其开路电位逐渐负移。在整个实验过程中没有出现极性逆转。

由图 4(d)发现,电偶电流(图中的电流值是平均值)非常不稳定,波动幅度比较大,这也可以看出钝化膜的生成与溶解的不断变换。在实验条件下,偶合电流没有变成负值,因此不会发生极性逆转。对比不同 NaCl 浓度下的电偶电流,发现随 NaCl 浓度的增加,电偶电流逐渐增加,这也说明随着 NaCl 浓度的增加, Cl^- 对钝化膜的破坏更加严重,使合金更多的金属表面暴露出来,对碳钢提供牺牲阳极保护作用,从而使电偶电流增加。

徐乃欣^[1]曾经研究 0.03% NaCl 溶液(W/V)中,纯 Al 与碳钢组成电偶的极性逆转情况。整个实验过程表现出两次极性逆转:开始时 Al 为阳极,大约 2 min 后电位变正为阴极,这可能是由于水中溶解氧促进了 Al 表面钝化膜的生成。经过 100 h 后,Al 恢复到初始的阳极极性,这相对应于钝化膜的破裂。同时发现,升高温度,在较低氯化物含量的溶液中就会发生极性逆转。温度在 37℃ 时,经过 7 h,只有 400 ppm Cl^- 浓度下 Al-Fe 电偶发生电位逆转;而温度在 47℃ 时,经 4 h,100 ppm、150 ppm、400 ppm Cl^- 浓度下 Al-Fe 电偶都发生电位逆转。温度越高发生逆转的 Cl^- 浓度越低,达到电位逆转的时间大大缩短。温度升高对 Fe 的电位影响不大,而使 Al 的电位大大负移,原因是升高温度使氧的溶解度降低, Cl^- 破坏作用加剧,同时高温对活化反应也起到加速作用。

我们还对不同浓度介质下试验后试样的腐蚀形貌进行观察,总结如下。

0.005% NaCl 溶液(W/V):在 Zn-55%Al-1.6%Si 合金和碳钢组成的电偶中,阴极钢表面光亮,有少量小白点;而阳极锌铝合金表面灰黑色,局部保持合金的原来面貌;溶液底部有白色沉淀。在 Zn-5%Al-0.2%RE 合金和碳钢组成的电偶中,阴极钢表面大部分呈灰黑色,局部呈褐色锈迹;阳极锌铝

合金表面附着许多白色产物,局部有小的蚀坑;溶液底部有很多白色沉淀。

0.1% NaCl 溶液(W/V):在 Zn-55%Al-1.6%Si 合金和碳钢组成的电偶中,阴极钢局部边缘变成黑色;阳极锌铝合金整体表面呈光亮的黑色;溶液中有少许白色沉淀。在 Zn-5%Al-0.2%RE 合金和碳钢组成的电偶中,阴极钢表面与原来相比,少许变暗;而阳极锌铝合金表面有一层白色腐蚀产物;溶液底部有大量白色沉淀。

0.5% NaCl 溶液(W/V):在 Zn-55%Al-1.6%Si 合金和碳钢组成的电偶中,阴极钢表面光洁,与实验前无明显变化;而阳极锌铝合金表面光洁,呈比较深的黑色;溶液中有微量白色产物。在 Zn-5%Al-0.2%RE 合金和碳钢组成的电偶中,阴极钢表面与实验前变化不大;阳极锌铝合金表面有一层灰白色沉淀;溶液中有较多白色沉淀。

3 结论

研究 Cl^- 浓度(W/V)分别为 0.005% (小于 0.01%), 0.01% (0.01% ~ 0.25%), 0.5% (大于 0.25%), 以及海水(远大于 0.25%)中,Zn-55%Al-1.6%Si 合金、Zn-5%Al-0.2%RE 合金两种镀层合金与碳钢组成电偶的性质变化。发现上述 4 种情况下,这两种镀层材料均没有出现极性逆转的现象;对于同一种镀层合金与碳钢组成电偶,其偶合电流在不同浓度的 Cl^- 中,其电流值不同,随着 Cl^- 浓度的增加,其偶合电流也增加,即偶合电流按照 0.005% NaCl、0.1% NaCl、0.5% NaCl、海水的顺序依次增加。

参考文献:

- [1] 徐乃欣. 双金属偶合时电位极性逆转[J]. 腐蚀与防护, 1989(1):19-23.
Xu N X. Polarity reversal of electric potential in double metal coupling[J]. Corrosion & Protection, 1989(1): 19-23.
- [2] 于经元,王芷芳. 铝-铁极性逆转的研究[J]. 化工腐蚀与防护, 1997, 25(3):4-8.
Yu J Y, Wang Z F. Study on the polarity reversal of aluminum and iron[J]. Chemical Corrosion and Protection, 1997, 25(3):4-8.
- [3] 黄永昌,朱丹,刘海林,等. 铝-铁电偶在 3% NaCl 溶液中极性逆转的研究[J]. 腐蚀与防护, 1995, 16(5):208-210.
Huang Y C, Zhu D, Liu H L, et al. Study on polarity reversal of aluminum-iron galvanic in 3% NaCl solution [J]. Corrosion & protection, 1995, 16(5):208-210.