专题讲座

编者按：这是旅居加拿大的华裔学者章小鸽博士为美国金属学会主编的新版(2005 年)《Metals Handbook 金属手册》编写的一章“Corrosion of Zinc and Zinc Alloys”的中文译文。章博士长期从事锌和锌合金腐蚀的研究和开发，本文全面和系统地介绍了国际上目前这一领域的技术和知识状况，突出了镀锌钢材在各个领域的应用。最近几年我国镀锌钢材的生产有几乎爆炸式的发展，2000 年全国总共才有 13条连续镀锌板生产线，短短几年就上升到140多条。我们认为，本文非常适应当前国内的这一需要，对于我国锌合金镀层的生产和应用会有指导作用。

全文经作者授权并由徐乃欣教授翻译，又经作者校阅。本刊分 2 次连续刊出。

锌和锌合金的腐蚀(一)

章小鸽*
(加拿大 Teck Cominco Metals Ltd., Co.)

中图分类号：TG174.4　　文献标识码：B　　文章编号：1005-748X(2006)01-0041-10

锌在地壳中的含量为 0.013 %，按元素的相对丰度居于第 23 位。然而锌是用得最多的金属之一，全世界的产量和消耗量居第四位，在铁、铝和铜之后[1]。

锌带有似银的蓝灰色，有相当低的熔点(419.5 ℃)和沸点(907 ℃)。未合金化的锌的强度和硬度大于锡或铅，但明显小于铝或铜。然而纯锌不能在受力情况下使用，因为它抗蠕变性能低。它在室温下变形后会迅速再结晶，因此在室温下不能加工硬化。它的再结晶温度和抗蠕变性能可以通过合金化来提高[2]。

1 锌的应用

锌的应用可以分成六个方面：涂层，铸造合金，黄铜和其它合金中的合金元素，锻造锌合金，氧化锌，以及含锌化学品(锌末、锌粉、锌盐)。锌的最重要的应用是钢铁的防腐蚀，主要是涂层的形式，因为涂锌的钢在自然环境中有出色的耐蚀性。生产的所有锌的几乎一半消耗于这个目的。铸造锌产品主要由压铸法生产，它能制造复杂的很精密的部件，只需很少或者不需要最后的机加工。压铸产品用于汽车零件、家庭用具、办公和计算机设备以及建筑装备。轧制的锌产品有各种成分，有薄板、带、箔、厚板、棒、丝等形状。轧制的锌板广泛地应用在大楼建筑，用作屋顶、覆层、排水沟、雨水管以及装饰板等。锌粉的主要工业应用是作为碱性电池的阳极材料。锌末在生产化学品时用作试剂，用于金属精炼工艺，作为制造富锌涂料的成分，以及作为塑料的添加剂。

锌在合金化后供各种应用。具有工业重要性的二元锌合金系统有：

95Zn-5Al 和 55Al-45Zn，是主要的涂层合金；

96Zn-4Al，是锌压铸合金；

Zn-Cu，就是黄铜，最高达 45 %Zn；

Zn-Fe，组成热镀锌层中的那些相；

Zn-Pb，在某些火法冶金萃取过程中起重要作用。

这些合金加上镍、镁、钛和镉这些元素的三元和四元系统在工业上也有重要性。

锌对于植物、动物和人类的正常健康生长及繁殖也很重要[1]。人类很多健康问题跟缺锌有关。在医学和农业上使用锌的化合物，虽然量很少，在对付谷物和人类营养的缺锌方面都很重要[3]。

2 锌涂层

通过电镀、喷金属、牺牲阳极、锌粉漆和其它方法，用锌保护的钢铁广泛使用在汽车、建筑结构、钢筋混凝土、屋顶以及其它家庭和工业结构中。锌有很好的耐蚀性。在大多数自然环境中，锌的腐蚀速度只有钢的 1/10～1/100[2]。锌涂层独特的性质是：在涂层受破坏而钢暴露的地方，锌涂层与钢基体之间的电偶作用能提供额外的保护。

按照涂层的成分和生产方法，锌和锌合金涂层可以分为许多种[4,5]。根据化学组成，锌基涂层可分为纯锌、锌-铁、锌-铝、锌-镍、锌-铝-镁和复合锌涂层。根据方法，锌涂层的生产可以用热浸、电镀、机

收稿日期：2005-09-06
作者联系方式：Gregory.zhang @teckcominco.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

械压接、渗锌和热喷涂。热浸法可以连续,也可以分批,这部分内容可以参见 ASM Handbook, Volume 13A, 2003 中"Continuous Hot Dip Coating"和"Batch Process Hot Dip Galvanizing"两文。如表 1 所示,锌和锌合金保护的钢板产品的典型应用范围非常广泛,涉及建筑、汽车、公用和家电工业。

表 1 涂锌钢产品的典型应用[4,5]

涂层	典型应用
连续涂层	
Zn 和 Zn-5Al	屋顶排水槽,家用器具,汽车仪表板和部件,钉子,绳索,栅栏。
Zn-Fe	汽车仪表板和结构件
Zn-Ni 和 Zn-Co	汽车仪表板和结构件,住宅,器具,紧固件。
Zn-55Al	屋顶,屋壁,管道系统,涵洞,消声器,排气管,挡热板,炉子,烤箱,烟囱和地窖顶。
Zn-Al-Mg	建筑产品
批件涂层	
各种合金	发电厂用结构钢,石化设备,热交换器,冷却盘管,水处理设备,输电塔和电杆。桥梁结构部件,涵洞,波纹钢管,拱形结构。混凝土钢筋。高速公路导轨,照明灯座,信号结构。海洋钢桩和轨道。钢结构,檩梁,横梁,立柱的建筑应用,相关建筑材料。
热喷涂	
Zn,Zn-15Al	不适合批件涂锌的大型结构,如桥梁上层建筑。

2.1 涂锌工艺

热浸涂锌,无论连续或分批,都是通过浸入熔融锌浴中在钢铁件表面产生锌或锌-铁合金,并有一定附着力的涂层的过程。一般来说,涂件在分批涂锌工艺中要清洗、酸洗和覆盖熔盐,或者在连续涂锌工艺中要在还原性气氛中热处理,以去除表面氧化物。之后浸入熔融锌中足够长的时间使其润湿并用锌合金化,然后取出冷却。

用此方法产生的涂层通过一系列锌-铁合金层与钢结合,最表面的一层几乎是纯锌。涂层的工程性质依赖于形成的锌-铁金属间化合物的物理和化学本质。涂层的厚度和组成依赖于浸入时间和锌浴的成分,这随分批和连续工艺而不同。由分批法产生的涂层较厚,且有明显可区分的合金层,而连续法的涂层比较薄,在涂层/钢的界面只有很薄的有时不可见的合金层。涂锌层的厚度、结构和质量依赖于许多操作因素,特别是钢的表面状态以及钢和熔融锌浴的化学作用。

除了纯锌涂层,目前已经开发了许多有更好耐蚀性能的锌合金涂层,其中有 Galvanneal, Galvalume(BIEC International, Inc.)和 Galfan(International Lead Zinc Research Organization)。Galvanneal 是通过退火热浸钢板获得的锌-铁合金涂层。Galvalume(55Al-1.5Si-43.5Zn)的微结构由外层和把外层连接到钢的金属间化合物薄层所组成。Galfan,95Zn-5Al 和少量稀土元素,其组成的特征是一种多相微结构,表现出富锌和富铝相交替的层状结构。最近,为一些特殊应用,在 Zn-Al 系统上,人们又开发了添加了镁的锌合金涂层钢板[6,7]。例如,具有组成为 Zn-6Al-3Mg 和 Zn-11Al-3Mg-0.2Si 的新的合金涂层已经在建筑工业上得到应用[6,8]。

电镀是另一种普通的涂锌方法,主要用于高表面质量的薄涂层。这些涂层产品一般是涂漆的(汽车车身和家用电器)。由于它的多样性,电镀中广泛使用新的锌合金涂层(锌,锌-铁,锌-钴和锌-镍)。电镀过程一般包括三个阶段:除油清洗,电镀和后处理。电镀可以分批或连续进行。

2.2 镀后表面处理

镀后表面处理一般用于刚镀好的钢产品,为成形或油漆等制备工艺作表面准备,或者在操作、储存和运输期间提供短期保护[2]。有许多表面处理工艺用于工业中,如磷化,铬酸盐化,涂油,以及它们的变种和组合。

磷化是铁、锌和铝及它们的合金用磷酸和其它化学药品的溶液的表面处理过程。金属表面和溶液之间的反应结果形成完整的一层不溶性结晶磷酸盐。涂锌钢上磷化主要用于油漆前的金属表面准备。磷酸盐层提供均匀的表面织构,增加表面积,当用作油漆基底时,促进附着力,增加油漆的耐湿和防透水性能,最后增加涂装系统的耐蚀性。在某些应用的成形过程中,它们还起润滑剂的作用。

铬酸盐化提供短期防锈和防蚀保护,曾经是涂锌钢产品使用最普遍的后处理工艺[9]。铬酸盐化时,用铬酸、铬盐和无机酸的水溶液在金属表面上产生薄的转化层。金属与溶液之间的化学反应引起金属溶解,并形成含有复杂的铬和金属化合物的保护膜。自从上世纪 30 年代的引入,铬酸盐化已经成为锌产品涂锌后表面处理使用最广泛的工艺。然而,出于对环境方面的关心,人们已经在努力开发新工艺以降低铬酸盐化工艺对环境的冲击[10]。涂锌工业采取的一项措施是使用很稀的铬酸盐溶液以防止潮湿储存时的生锈。还有,近年已经开发了许多无铬有机和无机薄膜,特别是在连续涂锌中[10,11]。铬

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

酸盐化时,工艺条件和步骤在不同的生产线上大体一样,与之不同,这些薄膜工艺中,材料的组成以及工艺条件和步骤因生产线有很大的不同。

3 锌的电化学特征

锌的电化学性质在锌的生产和应用中很重要,包括锌的精炼中的电沉积,锌涂层生产中的电镀,能量储存中的电池,腐蚀防护中的涂层和阳极。对于钢的腐蚀防护用的锌涂层的行为,重要的电化学性质有它在电动序中的有利位置,快速溶解/沉积动力学,大的析氢过电位,多孔且强韧的腐蚀产物膜的形成[2]。在电动序中的有利位置(低于铁但低得不多)使得锌跟钢偶合时可以作为牺牲阳极;快速反应动力学允许大的电偶保护距离;大的氢反应过电位是锌在水环境中稳定的原因;多孔强韧腐蚀产物膜的形成使锌有高的耐蚀性而不损失电偶保护效应。在周期表的金属元素中,锌的这些电化学性质以及组合效应是独一无二的。锌的腐蚀是个电化学过程,锌被氧化,同时氢离子或电解质中的溶解氧被还原。氧化按照反应:

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^{-} \qquad (1)$$

化学势 Nernst 方程式是:

$$E^{0} = -0.763 + 0.0295\log[Zn^{2+}] \qquad (2)$$

这个反应的标准电位是 $-0.763V_{SHE}$,在电动序中比铁负 0.315V,比铝正 0.9V。

图 1 所示是锌在水溶液中的布拜(Pourbaix)图。假定溶液中为 10^{-4}mol/L Zn^{2+},实线定义了各种固态的和溶解的含锌物种的稳定区,因而也定义了锌腐蚀和钝化的条件。画在图中的还有关于锌和锌涂层的各种研究中报道过的腐蚀电位随 pH 的变化[2]。可以看到,在 pH 4 到 8 的范围内实验测出的腐蚀电位接近理论值。然而,在酸性和碱性溶液中腐蚀电位略高于可逆电位值,表明处于腐蚀电位的锌电极从它的可逆值阳极极化。腐蚀电位跟可逆值的偏离一部分是由于这些溶液中的 Zn^{2+} 浓度高于 10^{-4}mol/L,至少在靠近表面处是如此,在那里溶解反应的锌离子会积聚。在 pH 约为 8 到 12 的稍碱性的溶液中,ZnO 是稳定形态,由于形成了表面氧化物,根据特定的条件,会导致不同程度的钝化,腐蚀电位可能比可逆值高出很多。

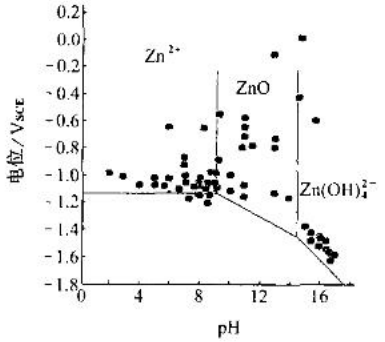


图 1 在各种 pH 值的溶液中实验测出的腐蚀电位。实线表示按 Nernst 方程式计算的可逆电位,假定溶液中 10^{-4}mol/L Zn^{2+}。SCE 代表饱和甘汞电极,它的电位正于标准氢电极 0.236V。

因为电化学反应的动力学和表面状态决定了给定条件下的腐蚀速度和形式,图 1 所示的腐蚀电位值以及平衡电位值和它们随 pH 的变化对于理解锌在不同条件下的腐蚀行为是重要的。

4 大气腐蚀

当因雨、雾或凝结使表面变湿时,会发生大气腐蚀。大气腐蚀是个复杂的过程,涉及大量交叉的经常变化的因素,诸如天气条件、空气污染和材料条件。这些因素的组合影响导致腐蚀速度的很大变化,如图 2 所示。

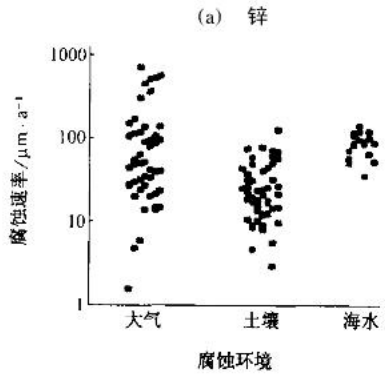


图 2 锌和钢在大气、土壤和海水中的腐蚀速度[13]

锌在大气环境中的腐蚀速度可以从室内环境中

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的 0.1μm/a 到工业或海洋环境中的高达 10μm/a,相差 2 个数量级。腐蚀速度在干燥清洁大气中最低,在潮湿工业大气中最高。不与盐雾直接接触的海边大气对锌是中等腐蚀性的。靠近海水受到盐雾的地方有较高的腐蚀速度。

大气通常归类为乡村、工业、城市和海洋。这些分类的每一类中锌腐蚀速度的典型范围是[8,13]:

乡村	0.2～3μm/a
海洋(在飞溅区以外)	0.5～10μm/a
城市和工业	0.8～8μm/a

除了起初的几年以外,一般观察到锌的腐蚀损失几乎与时间呈线性关系[14]。在暴晒的初期的腐蚀速度高于暴晒几年后的腐蚀速度。对于指定的地区,年平均腐蚀速度可能不同,因为大气条件,诸如雨量或污染程度,每年是变化的。

表 2 排序的是全世界不同地区锌和钢的大气腐蚀性[15]。从一个地方到另一个地方,大气的腐蚀性对锌可相差 100 倍,对钢可相差 500 倍。数据表明,

表 2 钢和锌在 45 处暴晒 2 年的腐蚀性的排序[15](试样大小 150mm ×100mm)

排序		地点	失重,g		失重比率
钢	锌		钢	锌	钢/锌
1	1	Norman Wells, NWT, Canada	0.73	0.07	10.3
2	2	Phoenix, AZ, USA	2.23	0.13	17.0
3	3	Saskatoon, SK, Canada	2.77	0.13	21.0
4	4	Esquimalt, Vancouver Island, BC, Canada	6.50	0.21	31.0
5	15	Detroit, MI, USA	7.03	0.58	12.2
6	5	Fort Amidor Pier, Panama, C.Z.	7.10	0.28	25.2
7	11	Morenci, MI, USA	9.53	0.53	18.0
8	7	Ottawa, ON, Canada	9.60	0.49	19.5
9	13	Potter County, PA, USA	10.0	0.55	18.3
10	31	Waterbury, CT, USA	11.0	1.12	9.8
11	10	State College, PA, USA	11.2	0.51	22.0
12	28	Montreal, PQ, Canada	11.4	1.05	10.9
13	6	Melbourne, Australia	12.7	0.34	37.4
14	20	Halifax (York Redoubt), NS, Canada	13.0	0.70	18.5
15	19	Durham, NH, USA	13.3	0.70	19.0
16	12	Middletown, OH, USA	14.0	0.54	26.0
17	30	Pittsburgh, PA, USA	14.9	1.14	13.1
18	27	Columbus, OH, USA	16.0	0.95	16.8
19	21	South Bend, PA, USA	16.2	0.78	20.8
20	18	Trail, BC, Canada	16.9	0.70	24.2
21	14	Bethlehem, PA, USA	18.3	0.57	32.4
22	33	Cleveland, OH, USA	19.0	1.21	15.7
23	8	Miraflores, Panama, C.Z.	20.9	0.50	41.8
24	29	London (Battersea), England	23.0	1.07	21.6
25	24	Monroeville, PA, USA	23.8	0.84	28.4
26	35	Newark, NJ, USA	24.7	1.63	15.1
27	16	Manila, Philippine Islands	26.2	0.66	39.8
28	32	Limon Bay, Panama, C.Z	30.3	1.17	25.9
29	39	Bayonne, NJ, USA	37.7	2.11	17.9
30	22	East Chicago, IN, USA	41.1	0.79	52.1
31	9	Cape Kennedy (2 mile from ocean), FL, USA	42.0	0.50	84.0
32	23	Brazos River, TX, USA	45.4	0.81	56.0
33	40	Pilsey Island, England	50.0	2.50	20.0
34	42	London (Stratford), England	54.3	3.06	17.8
35	43	Halifax (Federal Building), NS, Canada	55.3	3.27	17.0
36	38	Cape Kennedy (60 yards from ocean, 60-ft. elevation), FL, USA	64.0	1.94	33.0
37	26	Kure Beach (800-ft. lot), NC, USA	71.0	0.89	80.0
38	36	Cape Kennedy (60 yards from ocean, 30-ft. elevation), FL, USA	80.2	1.77	45.5
39	25	Daytona Beach, FL, USA	144.0	0.88	164.0
40	44	Widness, England	174.0	4.48	39.0
41	37	Cape Kennedy (60 yards from ocean, ground level), FL, USA	215.0	1.83	117.0
42	34	Dungeness, England	238.0	1.60	148.0
43	17	Point Reyes, CA, USA	244.0	0.67	364.0
44	41	Kure Beach (80-ft. lot), NC, USA	260.0	2.80	93.0
45	45	Galeta Point Beach, Panama, C.Z.	336.0	6.80	49.4

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

锌在大多数大气中的腐蚀速度低于钢的 1/10,这可以说明为什么用镀锌钢的基本原因。表 2 中钢/锌损失比值的数据图示在图 3 中,表明大气对钢的腐蚀性越大,用锌涂层就越有利。

图 3 大气环境中钢/锌腐蚀速度比值与钢的腐蚀速度的关系(在 99.9 %置信度下相关性有意义)[15]

表 3 比较了锌与其它常用金属在各种大气中的相对腐蚀速度。锌在所有的大气中比铁和镉有更低的腐蚀速度,在工业大气中比铜低,在海洋和乡村大气中比锡和镁低。

表 3 锌与其它常用工业金属的典型的相对腐蚀速度的比较

(腐蚀速度相对于锌,锌的腐蚀速度为 1[2])

金属	工业环境	海洋环境	乡村环境
Zn	1	1	1
Cd	2	2	2.4
Sn	0.23	1.6	1.9
Al	0.13	0.3	0.09
Cu	2.4	0.72	0.38
Pb	0.07	0.3	0.28
Ni	-	0.6	1.1
Sb	0.06	-	-
Mg	0.31	1.8	1.9
Fe	30	50	15

图 4 表明,对于给定的厚度,由不同工艺生产的涂层的寿命没有很大的变化。曾有报道说,不同直径的涂锌钢丝的寿命正比于涂层厚度,在相当大的程度上跟生产涂层的方法无关[2]。

空气中对锌腐蚀性最强的污染物是二氧化硫。腐蚀速度跟润湿时间有关,后者受相对湿度(RH)和温度的影响[14,16]。其它的空气污染物,如 NOx,对锌的腐蚀有相对不显著的影响,主要是因为这些东西在空气中含量低得多[17]。由于环境意识和规范,许多发达国家污染的程度在过去几年中已经降低了许多;许多金属的腐蚀速度降低也可以看到类

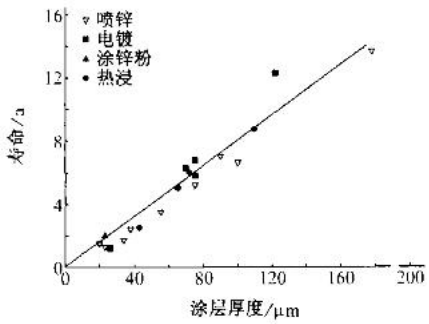


图 4 涂层厚度和涂装方法对工业大气中涂层寿命的影响(以出现 5 %锈为寿命终点)

似的趋势。例如,已经发现锌的腐蚀速度在 20 世纪 80 年代和 90 年代低于 60 年代和 70 年代[18]。

靠近海边空气中主要的污染物是氯盐,锌的腐蚀速度高。图 5 表明,腐蚀速度随着离海边的距离而减小,因为空气中的盐含量随着离海边的距离显著下跌[19]。一般,距海边 1km 以上,锌的腐蚀速度就接近内地测得的速度。

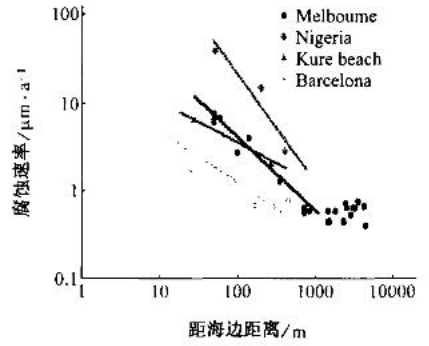


图 5 在四个不同的地理位置腐蚀速度与距海边距离的关系

除了 RH、雨量和温度,其它的气候因素,如风和太阳辐照,也会影响到结露和干燥速度以及污染物和遗留在表面上的腐蚀产物的量。暴晒时的初始气候条件对锌的腐蚀有显著的影响。开头几天长时间下雨或相对湿度接近 100 %会引起较高的腐蚀速度。

由现场试验项目获得的数据,如表 2 所列的,说明了大气环境的宏观效应;即一个地理区域的大气候和污染所决定的那些因素。其它小范围的因素,如与地面的距离、试样的朝向、遮雨、离开局部污染源的距离等,也会显著影响腐蚀速度。

朝天面的腐蚀速度高于朝地面,即使朝地面的润湿时间较长。这可以归因于雨水和大量的污染物残留对朝天面的影响[20]。图 6 表明在四种典型环

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

境中遮雨对腐蚀速度的影响[21]。在乡村大气中,遮雨后腐蚀速度降为 1/3.8,在城市大气中降为 1/2.4,在工业大气中降到 1/2.2。海洋环境中在遮雨条件下腐蚀速度增加 1.4 倍,这是由于没有雨冲洗掉沉积的海盐。

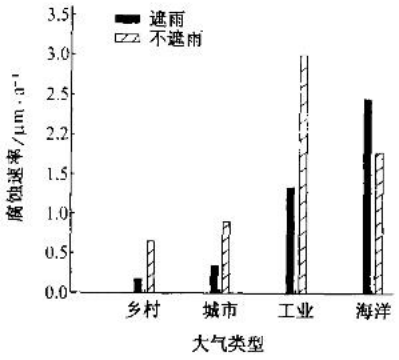


图 6 在不同类型大气中遮雨和不遮雨条件下锌片暴晒五年的腐蚀损失[21]

汽车和高速公路构筑物经受的高速公路环境特别具有侵蚀性,这是因为溅起的水含有砂、矿物和除冰盐。在一项研究中,发现锌涂层在汽车底部环境中的腐蚀速度大约是 8.5μm/a,相当于在较严重的海洋大气环境中的腐蚀速度[22]。

在室内大气中,锌的腐蚀速度很低,典型的为 < 0.1μm/a,这使得涂锌钢成为居民住宅等室内应用的耐久材料。室内环境假如与室外环境适当隔离,其中的低的腐蚀速度似乎跟室外环境的腐蚀性无关,就象世界上不同地理位置各类环境中所看到的那样[2]。一般,在室内,从落在表面上的灰尘颗粒的地方开始,缓慢地形成可见的无光泽膜。过了一段时间,这些膜逐渐生长,直至表面失去原来的光泽。腐蚀侵蚀的形貌和程度跟 RH 有关。相对湿度在 70 %以下对腐蚀没有什么影响。在 70 %以上,会产生腐蚀活性,因为潮气沉降在表面上,特别在锌的腐蚀产物和污染物覆盖的表面上。

4.1 合金元素的影响

合金元素对于锌的大气腐蚀行为的影响是复杂的。有些元素在一种情况下可能是有利的,而另一种情况下是有害的,别的元素则没有什么影响。这种影响取决于存在的合金元素的组合。

当没有与其它元素的协同效应时,铅对锌的腐蚀没有什么影响。曾经发现,铅浓度为 0.0055 %,0.049 %和 0.84 %的各级锌 20 年大气暴晒的腐蚀速度没有显著的差别。铜对锌涂层的大气耐蚀性有好处。添加高达 0.82 %Cu 在两年的工业暴晒试验中增加 20 %耐蚀性。然而,含铜的锌比纯锌更会出现因腐蚀引起的小麻点。有报道说,向涂锌浴中加少量的锡(0.27 到 0.69 %)对大气腐蚀速度只有非常小的影响。加 0.08 %V 稍微增加涂锌层的耐蚀性。含 0.04 %Mg 的涂锌层在各种大气中的寿命没有表现出明显的差别。

铝是广泛使用的锌的合金元素。当铝少量(0.3 %)存在时,铝显著降低锌的大气耐蚀性,加入少量的铜会抵消铝的影响。在更高的浓度(>1 % Al),涂锌层的耐大气腐蚀性随铝含量而增加。两种主要的商业锌-铝合金涂层,Galfan 和 Galvalume,就是为了更耐蚀的钢板开发出来的。表 4 比较了涂锌,Galfan 和 Galvalume 层的耐蚀性。一般说,Galfan 比涂锌层耐蚀二倍,Galvalume 比涂锌层耐蚀二至四倍。锌-铝合金的腐蚀经历几个阶段。首先,锌优先溶解,剩下富铝的多孔结构。在这一阶段,钢受阴极保护。在涂层贫锌之后,根据留下的结构的致密度和大气的类型,开始形成红锈,因为铝可能被钝化,因之对于钢是阴极。为了特殊的应用,锌-铝合金系统通过加入镁产生三元合金涂层而进一步扩展[6,7]。报道的腐蚀行为的增强跟因为有镁存在使腐蚀产物结构变化有关。

表 4 涂锌钢、Galfan 和 Galvalume 在四种不同的大气环境中暴晒一年的腐蚀损失 (μm)

环境	涂锌钢	Galfan		Galvalume
		最小	最大	
乡村	1.0	0.3	1.0	0.3
城市	3.0	0.7	1.4	0.6
海洋	2.4	1.4	2.8	1.1
苛刻海洋	5.4	2.8	3.8	2.6

4.2 腐蚀机理

涂锌钢的高耐蚀性可归之于阻挡层保护和阴极保护。阻挡层保护是主要的保护机理,因为涂锌产品的大部分表面被锌涂层覆盖,而电偶保护是第二位的,并且只发生在没有锌涂层的那些地方。

除去了部分涂层的涂锌钢在潮气薄层下(例如,大气环境)的电偶作用示意地图示在图 7 中。沿着表面有五个区域。在锌的一边,在远离锌/钢界面的表面区只发生正常腐蚀(没有电偶腐蚀),在边界的狭窄区域发生电偶腐蚀。在钢的一边,有三个区域:靠近锌的区域,按保护距离衡量,其中钢完全受阴极保护;钢部分地受保护的区域;离锌更远的区域,这

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

里钢不再受阴极保护,发生正常腐蚀。

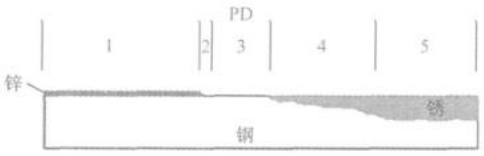


图 7 部分涂锌的钢表面的不同区域的示意图[23]
1. 只有正常腐蚀 2. 主要是电偶腐蚀 3. 充分阴极保护
4. 部分阴极保护 5. 没有阴极保护的正常腐蚀
图中标注了保护距离(PD)

锌涂层在大气环境中的高耐蚀性与锌表面上形成的腐蚀产物的致密度和在表面的粘结力有关。在大气腐蚀时,起初形成的腐蚀产物疏松地附着在表面上,但是,由于天气变化的干湿循环的结果,逐渐变得有粘附力和较致密。在形成这种腐蚀产物层之后,进一步的腐蚀只在锌表面没有被封闭的小孔中进行,而被腐蚀产物封闭的表面的其余区域不腐蚀。这是一个动态过程。随着时间,有些小孔被新形成的腐蚀产物所覆盖,有些小孔因腐蚀产物的溶解而打开。这一腐蚀机理以简化的形式图示在图 8 中。

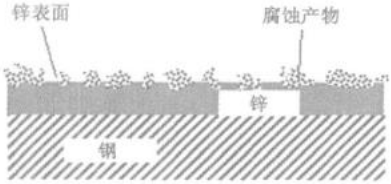


图 8 涂锌钢腐蚀机理的示意图

在大气环境中观察到的低的腐蚀速度可简单地描述为:

$$R = r \quad a/A \qquad (3)$$

其中,R 是在整个表面的平均腐蚀速度;r 是没有被腐蚀产物覆盖的活性锌表面上的实际腐蚀速度;a 是活性锌表面的面积;A 是整个表面的面积。

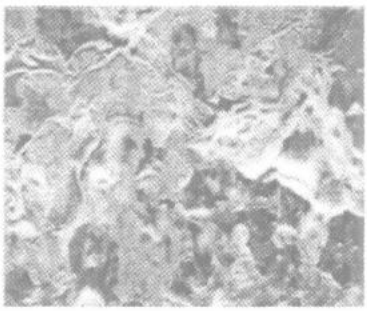
因为 a 与 A 相比很小,观察到的速度 R 很低,尽管在孔内实际的腐蚀速度可能很高。这样,由腐蚀环境而定,腐蚀产物层越致密,孔内活性表面积越小,观察到的腐蚀速度也越小。

a 的值和观察到的锌的腐蚀速度依赖于锌腐蚀产物的物理和化学本质,它们则依赖于环境条件和随时间的变化。腐蚀产物层越致密和连续,孔内活性表面积越小,观察到的腐蚀速度也越小。这样,涂锌钢在各种环境中的行为主要依赖于形成具有小 a 值的致密和坚韧的腐蚀产物的倾向。在不能形成坚韧和致密的腐蚀产物的条件下,腐蚀速度就高。例如,在连续潮湿条件下形成的潮湿储存锈斑具有大的 a 值,因之没有保护性。

4.3 腐蚀产物

腐蚀产物是指由于金属基体与环境之间相互作用的结果而形成的固体相。锌上的白锈是一种腐蚀产物。锌腐蚀产物的物理特征在腐蚀防护方面比其化学组成有更重要的作用。还有,诸如形貌这样的物理特征一般比化学特征更难定义,这部分地是由于腐蚀产物极丰富的形貌细节,部分地是由于缺乏方便的观察方法。腐蚀产物的形貌根据条件可以有很大的变化,如图 9 所示。

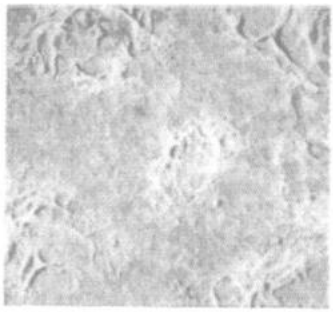
许多锌的化合物已经在不同类型大气中形成的



(a) 标准盐雾试验后(5 %NaCl 溶液连续喷雾)

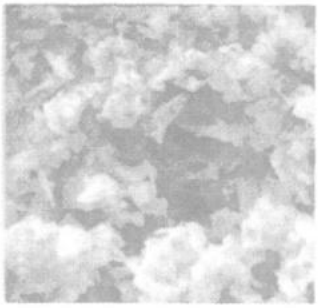


b) 循环腐蚀试验后(0.001mol/L Na_2SO_4 喷雾 17.5min,100 %湿度 2.5min,空气干燥 10min)

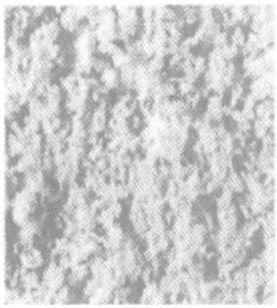


(c) 大气暴晒后

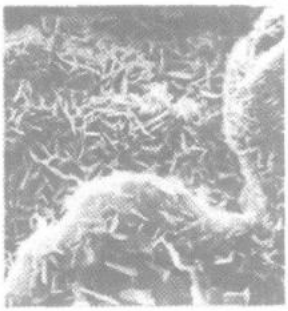
© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(d) 水中浸泡后



(e) 暴露在含水的密封箱(100 %湿度)中之后



(f) 循环试验后(0.001mol/L Na_2SO_4 喷雾 10min,100 %湿度 30min,空气干燥 20min)

图 9 表明在各种环境条件下形成的腐蚀产物的形貌多样性的例子

腐蚀产物中检出。然而,对特定的一种大气,只有某几种化合物是主要的。一般,在锌的化合物中,氧化物、氢氧化物和碳酸盐是腐蚀产物中最常见的[24]。硫酸锌($ZnSO_4 \quad nH_2O$)和碱式硫酸锌[$Zn_4SO_4(OH)_6 \quad nH_2O$]也是常见的。在沿海地区,羟基氯化锌[$Zn_5(OH)_8Cl_2 \quad H_2O$]也是主要的化合物。

在腐蚀产物中发现的主要的锌的化合物的生成次序给出在图 10 中。暴晒时,锌的表面很快地被氢氧化锌覆盖,后来逐渐转化为碳酸锌。在暴晒的一个月内,在腐蚀产物中可以检测出几乎所有主要的锌的化合物。在比较严酷的海洋和工业大气中,氯

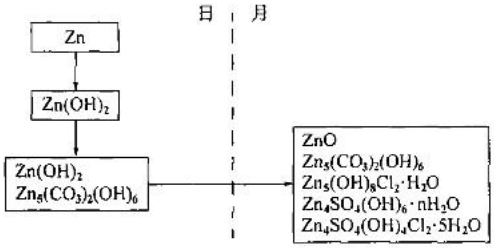


图 10 在不同腐蚀环境下形成的腐蚀产物中主要的锌的化合物的形成次序

化物和硫酸盐的形成很快,发生在一天之内。腐蚀继续时,各种锌的化合物在数量上逐渐增加,但由于转化为不同的化合物也可能消失,取决于特定的环境因素。特定的化合物和它们形成需要的时间决定于特定的环境条件。

4.4 腐蚀产物的溶解和锌的流失

大气中锌的腐蚀的进行经历固体腐蚀产物的形成到腐蚀产物的溶解。锌表面收集的和流过的雨水加上溶解的/微粒基体,包括锌,就是流失。图 11 是暴晒在瑞典斯德哥尔摩市区的锌试样的锌的流失量[25]。在试验期间,腐蚀速度和流失速度两者都随时间而减小。然而,流失速度从暴晒第 8 周占总的受腐蚀金属的 23 %增加到第 48 周的 60 %。

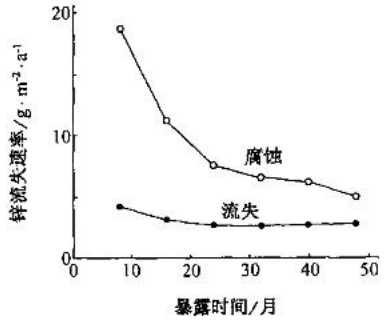


图 11 在瑞典斯德哥尔摩市区暴晒 48 星期的试样的锌的流失率[25]

一般,在相当短的暴晒期内,在流失水中溶解的和微粒锌的量相对于腐蚀量大约为 30 %～60 %,在长期暴晒时则为 50 %～90 %[25,26]。这意味着,在暴晒的早期阶段,大部分腐蚀产物遗留在表面上,在后来的阶段作为流失而带走,这与两步腐蚀模型是一致的(见图 8)。流失的量受许多环境因素的影响,如:雨量、雨的强度、pH、空气中的污染物、潮湿干燥的模式。这样,锌流失量相对于腐蚀量随着大气环境有显著的变化,就如已经报道过的那样[2,26]。有报道,在一个雨季之内,流失水中的锌浓度开始时要

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

高于后阶段;它随着雨的酸度的增加而增加,但随雨的强度而减少。在空气中的 SO_2 量与锌的流失之间也有相关性。

近年来,人们做了相当的研究,努力增进对于当锌的腐蚀产物进入环境时对它的影响的认识。发现通过腐蚀放出的锌的量跟自然存在的锌相比很少,没有观察到对环境有什么影响。

锌流失进入水生态系统的重大和潜在的影响跟许多因素有关。痕量金属的非络合或自由金属离子(如 Zn^{2+})被认为是导致毒性的生物有效形式。然而,水化学参数,如 pH、溶解的有机碳及硬度都能够显著影响锌这样的金属的生物有效性/毒性[27]。在直接的流失水和接收水体中都必须考虑这些环境因素。在流失水中只有一小部分锌为溶解/离子形式,锌的形式可以从因通常存在于流失水中的钙、镁、钠、SO_4^{2-} 和氯等大多数阳离子和阴离子的影响而进一步变化[28]。接受流失的水体有不同的水化学参数(如 pH、溶解的有机碳),影响到锌的形式和生物有效性/毒性。典型条件下还有巨大的稀释效应,决定于接受水体的体积和/或流速。再者,即使水流失经历短距离到接受水体,因通过不同基体(如混凝土,人行道,土壤)也会明显地发生分配和形式的变化。总之,在决定所讨论的水生生态系统中对于生物任何可能发生的影响时,必须考虑流失水和接受水的跟地域有关的特征。

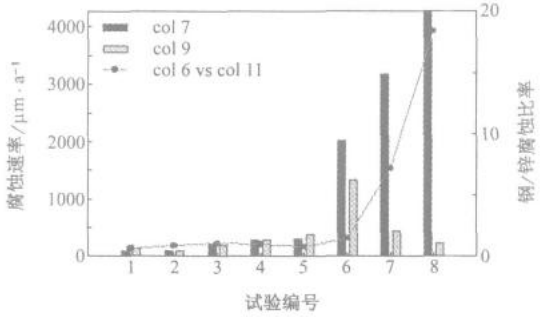
类似的自然过程限制了土壤中锌腐蚀产物对环境的影响,研究表明,土壤化学参数会限制和控制锌对植物和无脊椎动物的生物有效性/毒性,即使在相当高的浓度下也如此[29]。还有,虽然在从腐蚀源附近的土壤中经过长时间后会建立起高的锌浓度,但只限制在很小的局部区域。

4.5 腐蚀试验

腐蚀试验是材料开发、寿命预测、材料选择和质量控制的重要部分[30-32]。一般,在现场条件下进行的腐蚀试验的结果是可靠的,因为它们提供了关于受试材料腐蚀行为的直接的信息,但是由于涉及的时间长,现场试验常常是不实用的。为了缩短试验时间,在各种材料/应用环境中采用许多在模拟条件下进行的腐蚀试验。实验室腐蚀试验是有效灵活的,不过给出的结果一般难以跟现场的行为相关。

已知锌和锌合金涂层在一系列自然环境中耐腐蚀。然而,在许多实验室加速试验中,例如盐雾试验中,跟其它材料相比,腐蚀性能可能并不好。在涂锌钢的实验室腐蚀试验的系统研究中,钢跟锌的腐蚀速度之比曾作为腐蚀试验跟现场行为的相关性的一个定量量度[32]。这是基于假定相关试验会类似地加速不同材料的腐蚀,比如钢和锌。

图 12 表明许多不同的实验室试验获得的腐蚀速度和腐蚀速度的比值。显然,试验 1 至 6 对于大气环境是不相关的试验,因为在大气环境中钢跟锌的腐蚀比值大于 20(图 2,3)。特别是,很早就已经知道,试验 6,ASTM 的标准盐雾试验,给出的比值小于 2,不是一个与实际相关的试验。使用浓的盐和缺乏循环干燥是引起差别的主要因素。这是合理的,因为大气条件下形成的潮气中的盐含量远低于 5 %NaCl,而干燥循环是几乎所有的大气环境中自然暴晒的一部分。在另一方面,试验 8 有 0.01mol/L NaCl 的低的溶液浓度和每次 0.25h 的喷雾后有 0.5h 的干燥期,对于钢和锌的产物是比较相关的试验,因为它产生的腐蚀比值在自然环境中观察到的范围之内。



试验编号	试 验 类 型
1	去离子水浸泡
2	5 %NaCl 浸泡
3	0.01mol/L NaCl 浸泡
4	去离子水喷雾
5	100 %湿度
6	5 %NaCl 喷雾
7	0.01mol/L NaCl 喷雾
8	0.25h 喷雾(0.01mol/L NaCl) + 0.5h 干燥

图 12 在不同腐蚀试验中钢和锌的腐蚀速度以及这两种材料的腐蚀速度比值[32]

腐蚀比值随试验条件而变的基本原因是由于这些条件对于这两种金属上腐蚀产物形成的不同影响。钢上的锈,由于多孔的本质,缺乏与表面的附着力,对阴极反应有催化作用,对下面的钢表面没有什么保护作用。相反,它作为蓄水源,增加了润湿时

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

间,或者作为氧还原的催化剂,会增强腐蚀。在另一方面,大多数自然环境中锌表面上形成的腐蚀产物是致密坚韧的,因之能为锌表面提供保护。锌的腐蚀产物的致密性和韧性强烈地依赖于环境条件。例如,周期性的干燥的影响增加锌的腐蚀产物的致密性,但不增加钢的腐蚀产物的致密性,所以结果导致腐蚀比值的显著增大。

因为自然腐蚀环境的腐蚀性决定于许多交互作用的因素,在实验室中精确地模拟这些环境的条件是极其困难的。然而,重要的是相关的腐蚀试验要模拟对于特定的腐蚀环境最重要的那些条件。每个腐蚀试验有一系列条件对特定的合金产生特定的腐蚀现象。一般来说,没有固有的坏试验或好试验,如果一个试验产生的结果跟特定的应用条件相关,它就是好试验。浸泡试验对于水或溶液中的腐蚀就是好试验。连续盐雾试验能接近地模拟海边飞溅区的条件,但对于大气环境中的腐蚀不是好试验。对于大气环境,稀的盐雾加上循环干燥,会产生比较真实的结果。理想一点,每个特定的材料/应用组合,要有特定的腐蚀试验。钢跟锌的腐蚀比值是一个简单的可测量的参数,它对于评价腐蚀试验跟实际现场行为的相关性很有用。

4.6 腐蚀速度预测

因为涂锌钢的腐蚀速度从一个地理位置到另一个会发生很大的变化,预测涂锌层在指定应用环境中的特定腐蚀速度和寿命对于有效地应用涂锌钢是重要的。

在历史上,曾经有过许多方法预测涂锌钢在大气环境中的寿命。它们包括通用数值法、地图法、ISO CORRAG、回归法和神经元网络法等。通用数值法曾经是估计涂锌钢寿命的常用方法。因为它只用了四到六个数值相当主观地划分变化多端的大气环境,它已经不适合今天的市场。在地图法中,材料在一个地理区域特别是英国和澳大利亚的腐蚀速度以地图的形式测定和使用[33]。虽然它很可靠,但是它的应用局限于有这样的地图的区域。ISO CORRAG法是国际标准化组织开发的环境腐蚀性分类系统[34]。虽然这个方法广泛应用,它仍然是相当近似的估计,只用了五个范围来说明二个数量级的腐蚀速度变化。在回归法中,基于历史数据对某些因素的统计分析,形成确定的数学函数[35~38]。由于这些模型采用假定的函数来描述大气腐蚀这样一个真实函数是未知的复杂过程,不确定性是很大的。

最近,神经元网络法被用来预测金属的腐蚀速度,基于神经网络法研究出的预测方法已经开发成软件程序"涂锌层寿命预报器 Zinc Coating Life Predictor",目的是让人们能根据常有的天气和空气污染数据,预测锌在大气环境中的特定的腐蚀速度[39]。这个软件已经自 2001 年起提供在许多国际组织的网站上,包括:美国热镀锌协会 American Galvanizers Association,国际锌协会 International Zinc Association 和加拿大的 Teck Cominco Metals Ltd 公司。 待续

液氨储罐的腐蚀与防护

液氨储罐作为一种特殊的压力容器在合成氨厂中使用十分广泛。多年来的实践发现,液氨储罐很少发生强度破坏,大多数是由腐蚀裂纹引起的腐蚀破坏。一般储罐内表面焊缝区的裂纹比较严重,且多数出现在环焊缝上,裂纹断口没有塑性变形,呈现出典型的脆性裂纹的特征。裂纹多数为浅而长的表面裂纹,且有明显的分支,主干裂纹与焊缝方向垂直,尤其在手工电弧焊的引弧处和收弧处,T 型接头处及封头环缝与筒体纵焊缝交叉部位,裂纹更为严重。焊缝裂纹呈树枝状,主干裂纹多呈线型、分支较短,端部较尖锐,根部稍宽。

储罐焊缝处存在由于操作压力引起的拉应力和焊接残余应力,在拉应力状态下,碳钢在被空气污染的液氨环境中很容易发生应力腐蚀破坏。空气中的 O_2、CO_2、N_2 等都会促进液氨对罐壁材料的腐蚀,不论是在气相或液相中,氨、氧和氮与碳钢或低合金钢都构成应力腐蚀环境。其腐蚀的机理为:在含氧的液氨中,钢表面吸附氧形成氧膜,这使腐蚀电位保持在正值,当材料受拉力产生应变后,膜被破坏,暴露出来的新鲜表面与有氧膜的金属表面组成微电池,产生快速溶解。在没有其它杂质存在时,O_2 能在裸露金属表面上再成膜,抑制应力腐蚀的产生;而当液氨中同时溶有 N_2 时,就会增加钢的应力腐蚀断裂敏感性。空气中的 CO_2 则会导致全面腐蚀,反应中产生碳基甲酸氨($NH_4CO_2NH_2$)对碳钢有强烈的腐蚀作用。另外,储存的温度也会对应力腐蚀产生影响,0 ℃以上常温操作的储罐,应力腐蚀较易发生。

液氨储罐从设计、制造到使用的各个环节,都会对应力腐蚀埋下隐患,在综合考虑操作压力、残余应力以及安全和经济的情况下,应尽可能选用强度较低的钢材。采用合理的结构和焊接工艺,消除储罐内的空气可以有效地防止应力腐蚀,对大型储罐应连续冷凝氨蒸气,而不凝气体大部分是空气,应将其排出。对较小的设备用抽气或蒸腾除去储罐中的空气。新投用的储罐应按规定进行内外部检验,应对所有焊缝进行 100 %的磁粉探伤,定期检测液氨浓度与含水率,发现水分低于临界浓度时应及时补充水分,使含水率始终保持在 0.2 %~1 %范围,另外还可以加入抑制剂,如加入 100μg/g 的冷冻机油或 5μg/g 的菜籽油或 10~50μg/g 的硅油,这都可以有效地抑制液氨引起的应力腐蚀。

华东防腐安装工程有限公司 江镇海

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net