

# 海盐粒子沉积下碳钢的大气腐蚀初期行为

张际标<sup>1,2</sup>, 王 佳<sup>3,4</sup>, 王燕华<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039; 3. 中国海洋大学, 山东 青岛 266003; 4. 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

**摘要:** 利用体视显微镜和电化学极化技术原位考察了碳钢上 NaCl 盐粒的吸潮及其液滴的扩展行为。实验结果表明, NaCl 液滴的吸潮水解过程主要受环境相对湿度的影响, 相对湿度越高, 水解越容易。在极化状态下, NaCl 液滴的扩展随极化电流的增加而线性加速。NaCl 液滴的扩展与碳钢大气腐蚀的电化学过程相互影响。一方面, NaCl 液滴扩展的动力来自于大气腐蚀过程所形成的腐蚀电流, 另一方面, NaCl 液滴的扩展加大了大气腐蚀过程的阴极面积, 进而加速了碳钢的腐蚀过程。

**关键词:** NaCl; 碳钢; 电化学极化; 大气腐蚀

**中图分类号:** O646.6

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-3096(2005)07-0017-04

金属腐蚀遍及国民经济和国防建设各个领域, 危害十分严重。在中国, 最近的调查结果显示<sup>[1]</sup>, 由于腐蚀造成的直接经济损失约为 2300 亿元, 间接经济损失约为 5000 亿元。其中, 材料的大气腐蚀所造成的损失约占全部腐蚀的一半, 所以研究金属的大气腐蚀规律及防护技术具有重要的意义。

影响大气腐蚀的因素复杂众多, 主要取决于金属材料种类及其表面状态, 环境湿度、温度等气候条件的影响, 以及大气中污染物质的影响。在一定的相对湿度下, 如果金属表面不均匀或沉积有可溶性盐粒, 则水蒸气优先在表面上的这些活性部位发生凝聚或吸附, 进而形成电解液膜或液滴, 这种液膜或液滴的存在加速了金属的大气腐蚀过程<sup>[2-6]</sup>。在近海大气中, 由于海盐粒子容易被风携带并沉降在暴露的金属表面上, 金属的腐蚀愈加严重, 其中 NaCl 盐粒的影响尤为严重。因此, 研究在金属表面上有关 NaCl 盐粒吸水行为及相应液滴扩展过程对深入了解海盐粒子如何加速金属的腐蚀具有重要的理论和实际意义。作者利用体视显微镜和电化学极化技术原位考察了 NaCl 盐粒的吸潮水解行为及相应液滴的扩展过程, 并探讨了 NaCl 液滴的扩展过程与大气腐蚀的电化学过程之间的关系。

## 1 材料与方法

实验中选取了尺寸为 10 mm × 10 mm × 3 mm A3 碳钢作为研究电极, 碳钢样品用水磨砂纸逐级打磨到

1200# 并抛光成镜面, 经丙酮超声清洗后吹干, 然后保存在真空干燥器中以备用。实验用盐粒为分析纯的 NaCl 粉末, 实验时用细丝把 NaCl 盐粒转移到碳钢表面上。原位图象的获取通过带 CCD 摄像头的体视显微镜来实现。相对湿度的控制是通过控制流过实验箱中的干、湿两路气体的流量来获得。电化学极化所用的电极其结构如图 1 所示。其中, 电极 1 和电极 2 均由 1Cr18Ni9Ti 不锈钢制成, 两电极之间用厚约 100 μm 绝缘聚脂薄膜隔开, 最后一起通过环氧树脂封装在套管中。两电极的底端通过引线与外部极化电路电连接。

## 2 结果和讨论

### 2.1 碳钢表面上 NaCl 液滴的形成和扩展

大气环境中, 在合适的相对湿度下, 当在 A3 碳钢表面上预先沉积有 NaCl 盐粒时, 则 NaCl 盐粒很快吸水成无色透明液滴并向四周扩展。NaCl 液滴的形成和扩展具有以下特征:

收稿日期: 2004-10-26; 修回日期: 2005-01-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50499336-2)

作者简介: 张际标(1971-), 男, 江西南康人, 博士研究生, 主要从事海洋环境金属腐蚀与防护, 电话: 0532-2898735, E-mail: zhangjibiao@ms.qdio.ac.cn

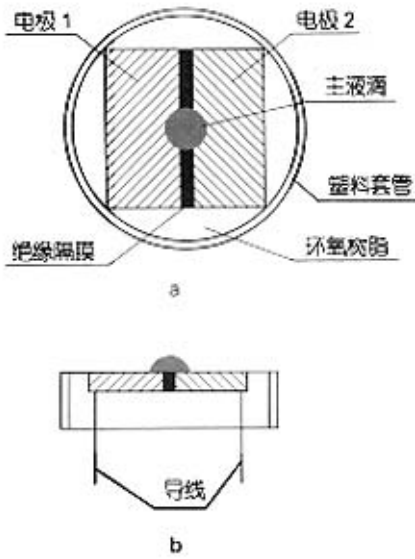


图 1 电化学极化用电极结构示意图

Fig. 1 Structure of electrodes for electrochemical polarization

a. 俯视图; b. 剖面图

a. planform chart; b. profile map

(1) 在一定的相对湿度下, NaCl 盐粒吸水形成透

明液滴所需的时间为一定值; 相对湿度不同时, 湿度越大所需时间越短。例如, 当实验箱中相对湿度为 90% 时, NaCl 盐粒在 1 min 内形成透明液滴, 而相对湿度为 80% 时则需超过 2 min。

(2) NaCl 盐粒吸水成透明液滴后, 吸水过程仍然继续, 液滴体积不断增大并开始向四周扩展。在一定的相对湿度下, NaCl 液滴扩展的速度开始较快, 然后逐渐减慢, 最后稳定在一个较恒定的值。当相对湿度不同时, NaCl 液滴扩展具体过程有所差异。高湿度下, NaCl 液滴的边界开始阶段呈现跳跃式推进, 后期整个边界缓慢前移。而低湿度下 NaCl 液滴在整个扩展过程中不出现跳跃式推进。

(3) 随着时间的延长, NaCl 液滴所覆盖的面积不断扩展, 液滴的颜色也发生变化。透明的 NaCl 液滴逐渐变浑浊, 颜色不断加深, 后来变成黄色的液滴。NaCl 液滴从无色到开始变黄的时间受相对湿度的影响, 相对湿度越大, 相应的时间越短。图 2 显示的是在相对湿度为 90%、温度为 25℃ 以及放大 20 倍时, NaCl 液滴的形成和扩展的照片。其中, 图 2(a) 为开始时 NaCl 盐粒的照片, 其它的为形成的 NaCl 液滴分别在 2、10 及 40 min 时的照片。图中结果清晰地显示了 NaCl 液滴扩展过程中的颜色变化, 这种颜色的变化再现了碳钢的腐蚀从引发到加速的具体过程, 这种加速过程可

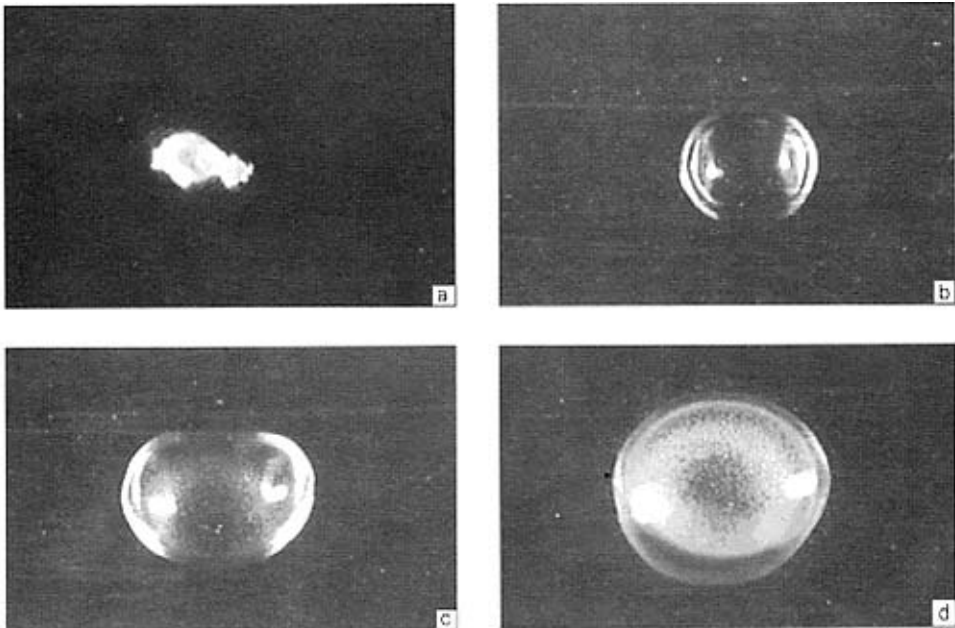


图 2 NaCl 液滴的形成和扩展照片 (20×)

Fig. 2 The picture of the formation and spreading of NaCl droplet (20×)

a. t = 0 min; b. t = 2 min; c. t = 10 min; d. t = 40 min

用著名的 Evans 环加以证明<sup>[2]</sup>。

## 2.2 极化状态下 NaCl 液滴的扩展行为

NaCl 盐粒在不锈钢等耐腐蚀金属表面上吸潮水解的行为与碳钢表面上的类似,其形成透明液滴的快慢也取决于环境中的相对湿度,但形成透明液滴后的扩展行为则与在碳钢表面上大不相同。一方面,无色透明的 NaCl 液滴在整个扩展过程中颜色不变,这意味着在所考察的实验周期内腐蚀过程没有发生。另一方面,透明的 NaCl 液滴扩展缓慢,如果相对湿度足够

低则基本不扩展。也就是说,腐蚀反应的发生促使 NaCl 液滴向前扩展的动力。基于此结果,可以利用电极结构如图 1 所示的极化装置来研究 NaCl 液滴颜色变化的原因及其扩展的动力,并探讨它们与大气腐蚀初期的电化学过程的相互关系,图 1 中的电极 1 和电极 2 均为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢电极。

电化学极化实验结果显示,在极化状态下,NaCl 液滴的颜色变化及其扩展过程与在碳钢表面上未极化的 NaCl 液滴的行为有所不同(图 3)。

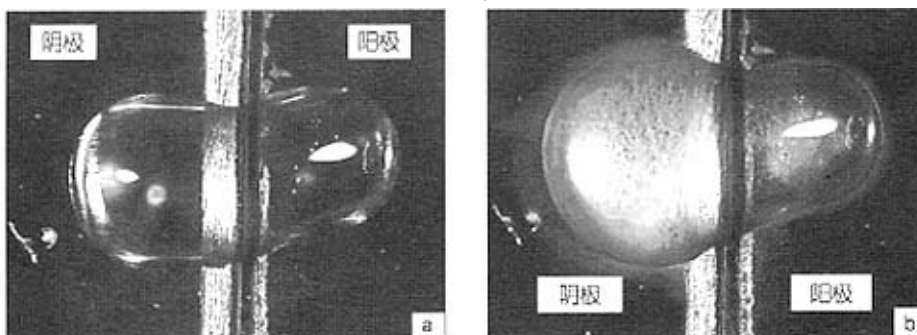


图 3 极化前后 NaCl 液滴照片(20×)

Fig. 3 The picture of NaCl droplet before and after polarization (20×)

a. 极化前; b. 极化后

a. before polarization; b. after polarization

(1) 在一定的相对湿度下,当对基本不再扩展的无色 NaCl 液滴进行极化,位于阴极区的液滴立刻开始向周围扩展,而位于阳极区的液滴则基本不发生扩展。

(2) 随着极化的进行,位于阴极区的无色透明液滴不断变浑浊,最后呈黄色,而位于阳极区的液滴颜色基本不变。

(3) 外加极化时,在一定的相对湿度下,NaCl 液滴从无色透明变为黄色的时间随极化电流的增加而缩短;同时,若以阴极区 NaCl 液滴覆盖区的面积变化代表 NaCl 液滴的扩展速度,则发现 NaCl 液滴的扩展速度随外加极化电流的增加,即流过电路中的极化电流越大,NaCl 液滴在阴极区的面积也越大。此外,在极化了一定的时间后,突然停止极化,则 NaCl 液滴的扩展也立刻停止,这说明流过电路中的极化电流是 NaCl 液滴扩展的最直接动力。这些结果表明,在碳钢表面上 NaCl 液滴的扩展与大气腐蚀的电化学过程密切相关,液滴扩展的动力主要来自于腐蚀过程发生后产生的腐蚀电流。

## 2.3 NaCl 液滴的扩展与碳钢的大气腐蚀过程

在大气环境中,NaCl 盐粒在金属表面上的吸湿行为以及相应液滴的扩展过程涉及的是一个动态的多相体系,并与环境中的相对湿度密切相关。在碳钢表面上,NaCl 盐粒形成液滴后的扩展与大气腐蚀的电化学过程密切相关。

一方面,NaCl 液滴扩展的动力来自于碳钢腐蚀的电化学过程。在大气环境中,在合适的相对湿度下,沉积在金属表面上的 NaCl 盐粒首先吸收环境中的水气而形成透明的 NaCl 液滴,其体积不断增大且开始扩展。此时若金属是耐腐蚀性的材料,则液滴的体积扩展到某个稳定的值后基本不再扩展,其浓度则接近于该温度和相对湿度下 NaCl 饱和溶液浓度。同时,对于耐腐蚀性能好的金属,由于腐蚀反应难发生,NaCl 液滴的颜色基本不发生变化。但是,在碳钢等易被腐蚀的金属表面上,氧浓差电池很容易形成,加速腐蚀反应的进行。即在 NaCl 液滴覆盖的中心区铁的阳极溶解反应( $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ )得以加速,液滴周围则发生氧的阴极还原反应( $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$ )。此腐蚀反应的不断进行,不仅导致了铁锈的形成,使 NaCl 液滴的颜色从无色逐渐变成黄色,而且加速了

NaCl 液滴的扩展速度。NaCl 液滴扩展加速的原因,一方面是由于氧的还原反应发生在液滴的边缘,促进了气相中氧和水在 NaCl 液滴周边的吸收,使 NaCl 液滴周边的体积加大,促使液滴的向外扩展。另一方面是由于,腐蚀反应的产物在液滴的中心区为  $\text{Fe}^{2+}$ ,而周边为  $\text{OH}^-$ ,由于静电吸引作用, $\text{Cl}^-$ 向液滴中心区迁移,而  $\text{Na}^+$ 聚集在液滴的边缘,使得液滴边缘区物质由 NaCl 变为 NaOH,并相应改变了位于边缘液滴的表面张力,也使液滴的边界不断向前推进。因此,正是基于上述两方面的联合作用,NaCl 液滴才得以不断地向前扩展。

另一方面,NaCl 液滴的扩展加速了碳钢的腐蚀过程。NaCl 液滴的扩展加大了氧发生阴极还原反应的面积,即相应的阴极反应得到了加强。阴极反应的加速促进了碳钢的阳极溶解反应,即碳钢的电化学腐蚀过程得到加强,而加速的电化学腐蚀过程又为 NaCl 液滴的扩展提供更大的动力,所以 NaCl 液滴的扩展与碳钢的电化学腐蚀过程之间是相互影响、相互促进的关系,在这种交互作用下,碳钢不断地被腐蚀。这就是在近海大气中海盐粒子加速金属材料腐蚀的主要原因。

### 3 结论

在大气环境中,NaCl 盐粒在金属表面上的吸潮和

扩展过程涉及的是一个复杂的多相体系。在碳钢等易被腐蚀的金属表面上,NaCl 液滴的扩展与金属的大气腐蚀电化学过程相互影响、相互促进。

#### 参考文献:

- 柯伟. 中国腐蚀调查报告[M]. 北京:化学工业出版社,2003. 30-31.
- [2] Evens U R. The Corrosion and Oxidation of metals [M]. London: Edward Arnold Ltd., 1960. 401-430.
- [3] Skerry B S, Johnson J B, Wood G C. Corrosion in smoke, hydrocarbon and  $\text{SO}_2$  Polluted atmospheres — I. General behavior of iron [J]. *Corrosion Science*, 1988, 28: 657-667.
- [4] Stratmann M, Streeckel H. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers [J]. *Corrosion Science*, 1990, 30: 681-696.
- [5] Zakipour S, Leygraf C. Quartz crystal microbalance applied to studies of atmospheric corrosion of metals [J]. *British Corrosion Journal*, 1992, 27(4): 295-298
- [6] Neufeld A K, Cole I S, Bond A M, *et al.* The initiation mechanism of corrosion of zinc by sodium chloride particle deposition [J]. *Corrosion Science*, 2002, 44: 555-572.

## The deliquescence and spreading of sea salt particles on carbon steel and atmospheric corrosion

ZHANG Ji-biao<sup>1,2</sup>, WANG Jia<sup>3,4</sup>, WANG Yan-hua<sup>1,2</sup>

(1. Institute of Oceanology, the Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. Ocean University of China, Qingdao 266003, China; 4. State Key Laboratory for Corrosion and Protection of Metals, Shenyang 110015, China)

Received: Oct., 26, 2004

Key words: NaCl; Carbon steel; Electrochemical polarization; Atmospheric corrosion

**Abstract:** The deliquescence and spreading of single NaCl particle on carbon steel was investigated in situ with stereomicroscopy and the electrochemical polarization. The experimental results showed that the relative humidity was an important factor for the deliquescence of NaCl, and the spreading of NaCl droplet became faster with the increasing of polarization current. Meanwhile, the spreading of NaCl droplet had a close relationship with the process of atmospheric corrosion. The corrosion current was the driving force for the color changing and the spreading of NaCl droplet on carbon steel, and the spreading of NaCl droplet also accelerated the corrosion of carbon steel.

本文编辑:张培新)