

国产热浸锌锚链的耐蚀性研究(II): 热浸锌材料的腐蚀性能*

马士德^{1,3} 孙森峰⁵ 刘欣⁴ 严清冉² 李丽娜² 许健平²
王启冉² 程坤⁴ 李博亮² 陈仁娟² 荀晓超² 段继周^{1①}

(1. 中国科学院海洋研究所 海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室, 青岛 266071; 2. 青岛东启机械设备有限公司, 青岛 266071; 3. 中国老教授协会海洋防腐防污专业委员会, 青岛 266071; 4. 青岛科技大学, 青岛 266042; 5. 青岛锚链股份有限公司, 青岛 266200)

摘要 本文以热浸锌处理的 CM 系列钢为研究对象, 通过盐雾处理进行了加速腐蚀试验, 利用电化学极化测试分析了材料的腐蚀机理, 利用扫描电镜和三维数字显微镜观察了材料的表面形貌。盐雾加速试验表明, 随着时间增长腐蚀速度降低, 主要是由于腐蚀产物膜抑制了腐蚀的阳极过程和阴极过程(产生钝化平台)。厌氧环境下的试验表明, 在细菌繁殖到达高峰时产生了钝化平台, 主要是形成致密、溶解度极小的 ZnS 腐蚀产物, 在电极表面形成连续完整的腐蚀产物膜。以 99.99% 纯锌为原料的热浸锌产品在港湾海洋环境中有着高的耐蚀性, 其原因是由于腐蚀产物及锌-铁合金层的保护作用。

关键词 热浸锌; 腐蚀; 电化学实验

中图分类号 TG174

doi: 10.12036/hyxxjk20170606001

锌的生产量和消耗量在世界上仅次于铁、铝、铜, 名列第四位, 近一半的消耗量用在钢铁的防腐上(章小鸽, 2008)。钢铁所具有的良好机械加工性能、可焊性能和相对低廉的价格使其被大量、广泛使用, 但其抗蚀性较差, 因而每年 1/3 的生产量因腐蚀而报废(杜元龙, 1997; 侯保荣, 1997); 而锌的耐蚀性在一般条

件下要远远高于钢铁, 在海洋大气环境中, 锌的腐蚀率仅为钢铁的 1/10(马士德, 1978; 顾国成和吴文森, 1987); 热浸锌技术能够使两种材料的优点有机结合。热浸锌技术于 1742 年在法国皇家协会被宣布, 1836 年成为法国一个专利(夏兰廷, 2003), 该技术的产物大多已商品化、标准化和商业化。当前热浸锌技术

* 资助项目: 国家自然科学基金(59471054, 59071040); 国家重点基础研究项目(2014CB643304)。马士德, 男, 研究员, 主要从事海洋腐蚀与污损及其控制研究, E-mail: qdmashide@163.com

① 通讯作者: 段继周, 男, 研究员, 主要从事海洋微生物腐蚀与生物污损机制及其防护研究, E-mail: duanjz@qdio.ac.cn

收稿日期: 2017-06-06, 收修改稿日期: 2017-09-25

主要是 Zn 的合金, 较为成熟的有 Zn-Al(50%) 和 Zn-Al(5%) 的热浸镀(孔纲等, 2002), 但工艺复杂并且成本高; 而以 99.99% 纯锌作为热浸锌原料则性价比高、工艺简单。国产锚链已远销欧洲、非洲和东南亚等地的海港、码头, 用于海洋开发中钢结构的链接及紧固。特钢 CM 系列作为海洋结构件的紧固材料, 在海洋环境中使用多年, 被证明是一个不错的选择。因此, 在激烈的商品竞争中迫切需要深入开展针对热浸锌锚链钢及热浸锌锚链的基础研究, 为保证商品质量构建坚实的理论基础。本文率先开展了热浸锌锚链的耐蚀性试验和海洋生物污损试验, 并对试验中发现的各种腐蚀现象进行了系统的分析, 为热浸锌锚链的实际服役寿命控制提供理论基础, 对热浸锌防护工艺的未来发展与改良具有指导意义。

1 材料与方法

1.1 试验材料及其加工处理

本文参照国标 GB/T 13912-2002 “金属覆盖层钢铁制件热浸镀锌层技术要求及实验方法”(中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 2002) 和 ISO 1460:2009 “Hot Galvanized Coating on Fabricated Iron and Steel articles-Specifications and Test methods”(ISO, 2009)。取特钢 CM490 棒材加工成尺寸为 30mm×5mm 圆片做为盐雾试验试片; 加工尺寸为 1.1304cm² 圆片试件做成电化学电极。特钢的化学成分见本刊中“国产热浸锌锚链的耐蚀性研究(I): 热浸锌锚链的海港试验” 1.1 部分。

1.2 盐雾试验

取 CM490 热浸锌试件编号并用尼龙紧缩带扣好, 吊挂于盐雾箱中, 盐雾控制条件为 5%NaCl 溶液喷雾, 恒温 35℃, 参照国标(国家技术监督部, 1991)取 100、200、400、500 和 1 000h 这 5 个周期为不同盐雾加速腐蚀时段, 每个周期将试件从盐雾箱取出, 拍照记录

表面状态后, 将试样平行样分为两组, 一组参照国标(GB/T 16545-1996)进行过硫酸铵酸洗实验, 去除腐蚀产物后观察; 另一组放入装有天然海水(1000mL)的自制电解槽中, 待电化学极化实验。

1.3 电化学极化实验

用 PARSTAT 电化学综合测试系统 (ParStat4000+, 美国普林斯顿) 进行电化学极化测量, 测量装置如图 1 所示。

电化学极化测量采用三电极体系, 参比电极为 Ag/AgCl(饱和 KCl) 电极; 辅助电极为钨-钛电极; 工作电极为热浸锌试样(圆形)。测试条件: 实验电极面积为 1.1304cm² (Φ 0.6cm) 测试范围为 -0.4V~0.4V(相对于开路电位); 扫描速度为 0.5mV/s。

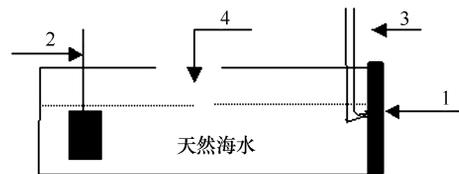


图 1 浸锌试件电化学试验装置(有机玻璃槽)示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrochemical test device (organic glass tank) of zinc immersion specimen
注: 图中箭头所指处, 1 为热浸锌电极, 2 为钨钛电极, 3 为盐桥, 4 为物流孔。

1.4 抗厌氧细菌腐蚀实验

从青岛海滨试验站的腐蚀装置中刮取厌氧状态的锈垢, 培养、分离, 再培养成试验菌落, 取硫酸盐还原细菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)菌液, 分别接入已消毒处理过的四个电化学电解池中(图 2)。

选用 PGC 培养基培养细菌, 将富集培养的厌氧细菌 SRB 按 10% 体积比接种于实验电解槽, 电解槽的体积为 500mL, 灭菌培养基 400mL, 用密封胶密封整个电解池系统。放在实验室暗处, 分别在 0、2、5 和 8 天四个时间段, 用 PARSTAT 电化学综合测试系统进行电

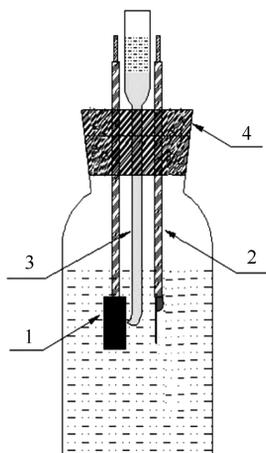


图2 热浸锌在厌氧细菌环境中电化学极化实验电解池装置

Fig. 2 Electrochemical polarization electrolytic tank device of hot galvanizing in the anaerobic bacteria environment (1-dip zinc electrode; 2-ruthenium titanium electrode; 3-salt bridge; 4-rubber plug, sealed to prevent the flow of electrolytic cells and external air)

注: 图中箭头所指处, 1 为浸锌电极, 2 为钌钛电极, 3 为盐桥, 4 为橡胶塞(密封杜绝电解槽与外界的空气的流动)。

化学极化测量, 装置设计如图 2 所示。测试条件: 实验电极面积为 1.1304cm^2 ; 测试范围为 $-0.4\text{V}\sim 0.4\text{V}$ (相对于开路电位); 扫描速度为

0.5mV/s ; 参比电极为饱和甘汞; 辅助电极为钌-钛电极; 工作电极为热浸锌试样(圆形)。PGC 培养基的配方: 每升海水含有 $0.5\text{g KH}_2\text{PO}_4$ 、 $1\text{g H}_4\text{Cl}$ 、 $0.06\text{g CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.06\text{g MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 6mL 70%乳酸钠、 1g 酵母膏、 $0.004\text{g FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 0.3g 柠檬酸钠。用 1mol/L NaOH 调节 pH 至 7.2 ± 0.1 , 待用物件均需在高压灭菌锅中高温(121°C)灭菌 20min 。

1.5 试验材料的三维形貌及微观表征

用三维数字显微镜(KH-1300, 日本浩视有限公司)对电化学极化的工作电极进行形貌测量。从盐雾试验圆片试件上切取 $10\times 10\text{mm}^2$ 的小试样, 镶嵌、抛光之后利用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM) (JSM-6700F, 日本电子株式会社)观察镀层形貌, 并进行 X 射线能谱分析。

2 结果与讨论

2.1 盐雾加速腐蚀试验及电化学极化测量

盐雾试验结果如图 3 所示, 电化学极化结果见图 4。

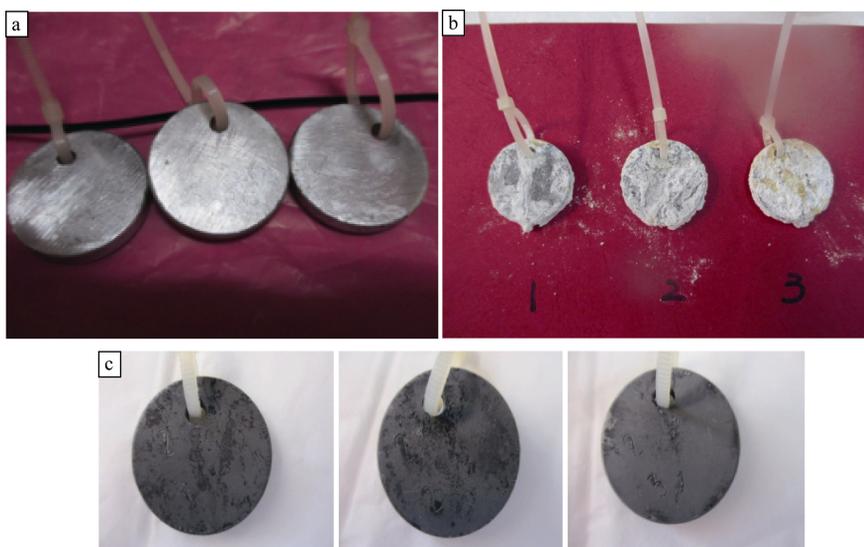


图3 盐雾试验前后试片对比照片

Fig. 3 Contrast test photograph before and after salt spray test(a.before salt spray test; b.after salt spray test; c.after acidification)

注: a. 盐雾实验之前; b. 盐雾实验之后; c. 酸化之后。

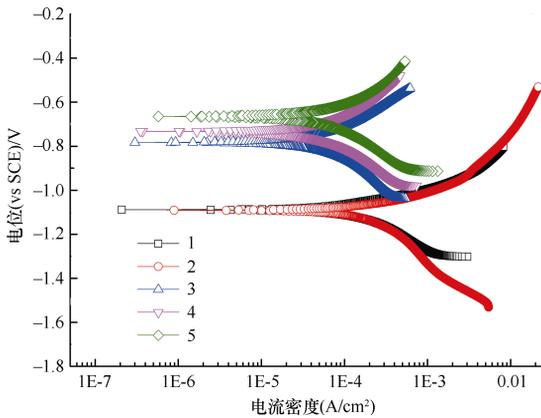


图4 热浸锌在盐雾试验后的极化曲线测量

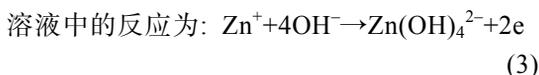
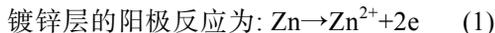
Fig. 4 The polarization curves measurement of hot-dip zinc after salt spray test

(1. after 100 h salt spray test; 2. after 200 h salt spray test; 3. after 400 h salt spray test; 4. after 500 h salt spray test; 5. after 1000 h salt spray test)

注: 1. 100h 盐雾试验后; 2. 200h 盐雾试验后; 3. 400h 盐雾试验后; 4. 500h 盐雾试验后; 5. 1000h 盐雾试验后。

从盐雾加速腐蚀试验前后对比看出: 盐雾腐蚀之前热浸锌圆片表面光滑, 可见金属光泽, 盐雾加速腐蚀之后表面有一薄层腐蚀产物, 酸化去除表层产物之后可以看出表面失光变色, 没有出现大面积的点蚀, 呈现均匀腐蚀形貌。

从试件在盐雾试验后的极化曲线测量结果看出, 5 条极化曲线可分为两组。第一组为 1、2 条, 两条极化曲线开路电位在 -1080mV 左右, 此阶段为镀锌层的腐蚀行为, 其他 3 条为锌的硫化物产物膜控制下的极化行为。有研究表明盐雾试验开始 200h 内的腐蚀速度为大气腐蚀速度的 200~1000 倍(Cheadle, 1987), 这是由于 Zn^{2+} 在溶液中形成了 sp^3 杂化四面体的络合物。



由于盐雾试验溶液为 5% 的 NaCl 溶液, 有配位更强的 Cl^- , 形成了 ZnCl_2 和 $\text{ZnCl}_2 \cdot$

$4\text{Zn}(\text{OH})_2$, 加之空气中 CO_2 的参与, 最终可形成 $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Mor et al., 1974)。这些腐蚀产物不断积累, 并起到一定的防腐蚀效果(马士德等, 2002)。因此, 随着时间的增加, 第 3、4、5 三条极化曲线开路电位较正, 分布在 $-800 \sim -600\text{mV}$ 之间, 相对第一组开路电位明显变正。

2.2 抗厌氧细菌腐蚀实验

SRB 试验结果如图 5 所示。从试验结果可知: 第 2 天呈现出和对照试验 0 天相似的曲线, 而第 5 和第 8 天阳极极化曲线有个较大“平台”出现。因为 SRB 通常从第 5 天开始为繁殖的高峰期, 同时大量的腐蚀产物 ZnS 出现并堆积在电极表面, 使阳极溶解受阻, 产生阳极钝化平台。

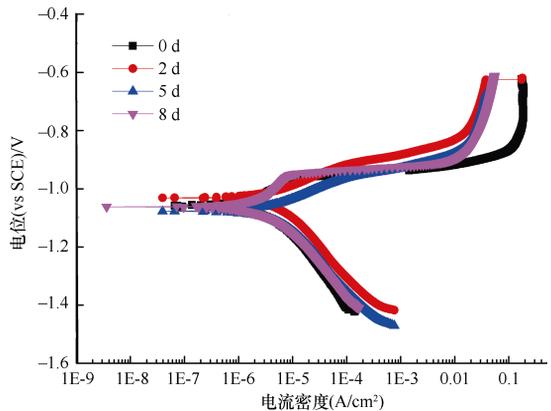


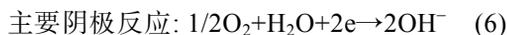
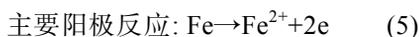
图5 热浸锌在 SRB 试验中不同时段开路电位和极化曲线

Fig. 5 The open circuit potential and polarization curves of hot galvanizing in the SRB test at different times

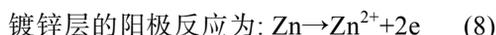
在海水中的链条通常是由电化学腐蚀破坏, 但不可忽视的是厌氧状态下的 SRB。港湾中的链条常被各类海洋污损生物附着, 在链条和污损生物中间的厌氧环境是 SRB 繁殖的最佳条件, 这种细菌活动时会产生 H_2S 。初期 H_2S 可促进镀锌层的腐蚀破坏:



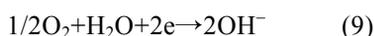
特钢 CM 在厌氧细菌环境中可能发生的电极反应为:



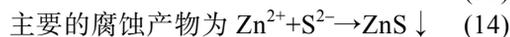
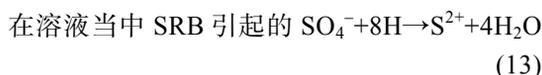
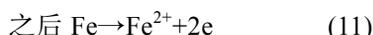
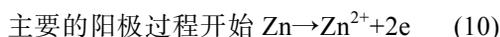
在酸性和厌氧局部环境的阴极过程:



特钢 CM 镀锌件主要的阴极反应为



在 SRB 作用下的电化学反应一般可表示为:



由于细菌培养基的加入引入了 PO_4^{3-} 离子, PO_4^{3-} 离子和 Zn^{2+} 离子产生磷化反应形成的腐蚀产物可抑制腐蚀的阳极过程和阴极过程(De Pauli et al., 1976, 1978; Wroblowa, 1990)。SRB 繁殖产生的 S^{2-} 可形成更加致密的腐蚀产物沉积在试件表面, 从一定程度上控制了腐蚀过程(钝化平台)。

2.3 表观形貌与微观结构分析

热浸锌在 SRB 腐蚀试验的工作电极利用三维数字显微镜对其形貌测量如图 6 所示。由图 6 可知电化学极化测量的工作表面是 ZnO 的晶体结构, ZnO 具有纤锌矿结构, Zn 原子呈 sp^3 杂化具有四面体价构, O^{2-} 离子的密排为六方结构, 晶形结构均匀, 但有缝隙(Yan et al., 1986), 在水中易发生腐蚀。

图 7 为热浸锌试样表面 SEM 微观形貌表征, 如图所示, 可见约 30~40 μm 后的热浸锌层厚度均匀、比较致密, 与基体的结合比较好, 未见明显裂纹、孔隙等缺陷(张顺等, 2016)。其能谱分析(energy dispersive spectrometer, EDS)元素线扫描结果表明, 试样表面形成了

两层产物层, 紧靠基体表面的产物层(A)内 Zn 与 O 的含量逐渐增加, Fe 的含量突降; 而外层产物层(B)中 Zn 与 O 的含量增加至最大值后略有下降并趋于稳定, 其中 O 的含量最多, Fe 的含量最少。可见, 热浸锌的产物层主要物相可能为 Fe、Zn 的氧化物(伍远辉等, 2006)。

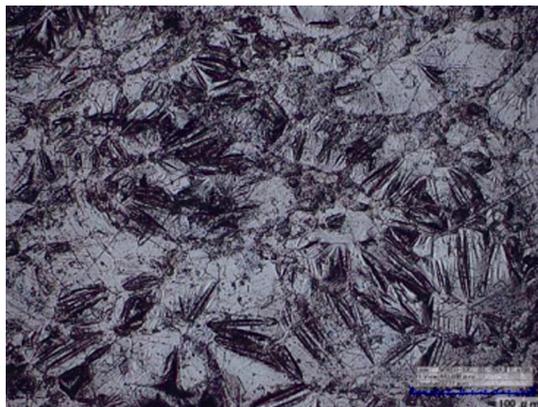


图 6 三维数字显微镜下形貌测量

Fig. 6 Topography measurement under 3D digital microscope

3 结论

(1) 国产热浸锌锚链钢的耐蚀性在于其表面有三道防护层, 第一层为表层 ZnO 的保护作用(大气中), 第二层为 Zn 层(在海水中电化学保护), 第三层为 Zn-Fe 合金层, 即在 Zn 和 Fe 中间形成的合金(连续致密起封闭作用)。本研究的海港试验中热浸锌锚链未出现锈点, 是这三道防护层发挥了腐蚀防护作用。

(2) 镀锌层在海水中的腐蚀受腐蚀产物控制, Zn^{2+} 离子在海水中与氯离子、碳酸盐、磷酸盐形成复杂致密的络合物, 这些络合物沉积在锌层表面, 抑制了锌腐蚀的阳极过程与阴极过程, 起到一定的保护作用, 其中 Zn^{2+} 离子与 S^{2-} 离子形成的腐蚀产物层最为致密, 可以抑制厌氧菌的腐蚀。

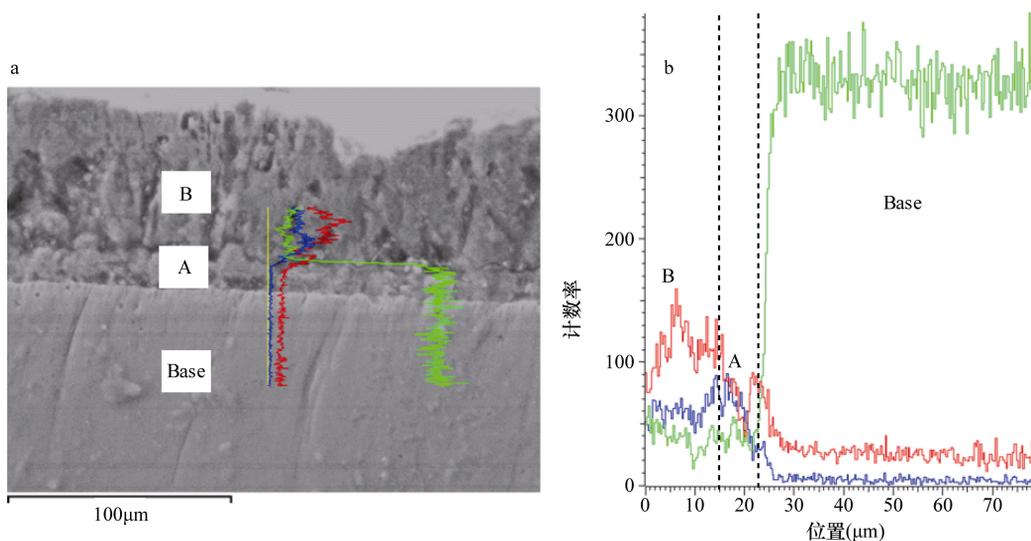


图 7 热浸锌层的 SEM 微观形貌(a)及 EDS 元素分析(b)

Fig. 7 SEM microscopic morphology analysis (a) and EDS element analysis (b) of hot dip galvanized layer
注: A 表示紧靠基体表面的产物层, B 表示外层产物层, Base 表示基体。

参 考 文 献

马士德, 1978. 海洋腐蚀与防护. 海洋科学, 2(2): 53—56

马士德, 段继周, 孙丽娟等, 2002. 海土腐蚀研究. 海峡两岸材料腐蚀与防护研讨会论文集

马士德, 段继周, 李伟华等, 2006. 南海油田 w12-1 平台水下钢结构腐蚀与防护检测情况讨论. 全面腐蚀控制, 20(2): 26—28

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 2002. GB/T 13912-2002, 金属覆盖层 钢铁制件热浸镀锌层 技术要求及试验方法. 北京: 中国标准出版社

孔 纲, 卢锦堂, 陈锦虹等, 2002. 热浸锌浴中少量铝对镀层性能的影响. 材料保护, 35(7): 17—19

伍远辉, 孙 成, 勾 华, 2006. 热浸锌层在污水中腐蚀行为的研究. 腐蚀与防护, 27(8): 379—381, 403

张 顺, 王玉星, 张 凯, 2016. 热浸锌钢板锌层厚度研究. 电镀与精饰, 38(4): 40—43

杜元龙, 1997. 金属的腐蚀与防护技术. 吉林工学院学报, 18(2): 1—4

国家技术监督部. 1991. GB/T 1771-1991, 色漆和清漆 耐中性盐雾性能的测定. 北京: 中国标准出版社

侯保荣, 1997. 海洋腐蚀与防护. 北京: 科学出版社, 2(2): 53—56

夏兰廷朱相荣, 2003. 金属材料的海洋腐蚀与防护. 北京: 冶金工业出版社, 249—253

顾国成, 吴文森, 1987. 钢铁材料的防蚀涂层. 北京: 科学技术出版社, 58

章小鸽, 2008. 锌的腐蚀与电化学. 北京: 冶金工业出版社, 1

De Pauli C D, Derosa O A H, Giordano M C, 1976. Effect of phosphate ions on zinc dissolution in alkaline solutions. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 73(1): 105—108

De Pauli C P D, Derosa O A H, Giordano M C, 1978. Zinc dissolution and passivation in buffered phosphate solutions: Part I. A comparative study with sodium hydroxide solutions. Journal of Electroanalytical Chemistry & Interfacial Electrochemistry, 86(12): 335—348

ISO. 2009. ISO 1461: 2009, Hot dip galvanized coatings on fabricated iron and steel articles—specifications and test methods, International Organization For Standardization

Mor E D, Beccaria A M, Poggi G, 1974. Behaviour of Zinc in Sea Water in the Presence of Sulphides. British Corrosion Journal, 9(1): 53—56

Wroblowa H S, Qaderi S B, 1990. The mechanism of oxygen reduction on zinc. Journal of Electroanalytical Chemistry & Interfacial Electrochemistry, 295(1-2): 153—161

Yan M F, 1986. Zinc oxide in Encyclopedia of Materials Science and Engineering, 7

Cheadle B A, Coleman C E, Ambler J F R, 1987.
Prevention of Delayed Hydride Cracking in

Zirconium Alloys. Journal of Nuclear Materials,
396 (396): 130—143

Research on the Corrosion Resistance of Domestic Hot-Dip Galvanized Chain (II): Corrosion Resistance of Hot-Dip Galvanized Material

MA Shi-De^{1,3}, SUN Sen-Feng⁵, LIU Xin⁴, YAN Qing-Ran², LI Li-Na²,
XU Jian-Ping², WANG Qi-Ran², CHENG Kun⁴, LI Bo-Liang², CHEN Ren-Juan²,
GOU Xiao-Chao², DUAN Ji-Zhou^{1*}

(1. Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Bio-fouling, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Qingdao Dongqi Mechanical Equipment Co., Ltd, Qingdao 266071, China; 3. China Association of Professors of the Old Marine Anti-fouling and Anti-fouling Specialized Committee, Qingdao 266071, China; 4. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 5. Qingdao Chain Co., Ltd, Qingdao 266200, China)

* Corresponding author, E-mail: duanjz@qdio.ac.cn

Abstract In this paper, a hot-dip zinc specimen of CM series steel was used as the test material. First, for the accelerated salt spray corrosion test, the hot-dip zinc was sprayed with a 5% NaCl solution at a constant temperature of 35°C and photographs were clicked to record the state of the surface. Next, an electrochemical polarization test was performed in a seawater electrolyte, and the zinc coating was observed using SEM to investigate the corrosion mechanism. In addition, the morphology of the hot-dip zinc material was observed using a three-dimensional digital microscope and a further electrochemical polarization experiment was performed in an anaerobic bacterial environment. The results of the accelerated salt spray test indicated that the corrosion rate decreased with an increase in time; this occurred mainly because the corrosion product film inhibited the corrosion anode and cathode processes (passivation platform). Experiments under anaerobic conditions showed that the passivation platform was formed when the bacteria grew to their peak. This was mainly due to the formation of dense ZnS corrosion products on the electrode surface as these products formed a continuous and complete corrosion product film. Hot-dipped zinc products containing 99.99% pure zinc as the raw material show high corrosion resistance in the marine environment because of the protection of the corrosion products and the zinc-iron alloy layer. The salt spray and electrochemical polarization tests can be used as quick methods to evaluate the corrosion resistance of zinc coatings.

Key words hot-dip galvanized; corrosion; electrochemical experiments