

热镀锌层在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的腐蚀行为

卢锦堂, 汪燃原, 孔纲

(华南理工大学, 广州 510640)

[摘要] 热浸镀锌是保护混凝土钢筋的有效措施之一。用饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液模拟混凝土孔隙液, 研究热镀锌层在该模拟液中的腐蚀行为。采用电化学测试、SEM、EDS 和 XRD 手段分别分析了试样在不同浸泡阶段的电化学参数、表面微观形貌以及腐蚀产物的化学成分和相组成, 结果表明: 在浸泡腐蚀过程中, 锌晶粒的晶界处优先出现腐蚀小孔, 然后在小孔附近开始生成锌酸钙晶体 $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 随着锌酸钙晶体不断生长, 逐渐覆盖锌层表面, 形成耐蚀性逐渐增强的保护层。当锌基底被锌酸钙晶体完全覆盖后, 腐蚀电流密度 J_{corr} 降至临界钝化值附近, 锌层处于钝化状态。

[关键词] 热镀锌; 混凝土模拟液; 腐蚀产物; 电化学

[中图分类号] TG172.5

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)01-0030-04

Corrosion Behavior of Hot Dip Galvanized Coating in Saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Solution

LU Jin-tang, WANG Ran-yuan, KONG Gang

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

[Abstract] Hot-dip galvanizing is one of the efficient measures to protect rebar in concrete. The hot dip galvanized samples were immersed into the saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution, which was adopted as pore concrete simulating solutions, with different immersion time, and tested by the electrochemical measurement. The micro-structure on the surface of the samples were observed by scanning electron microscopy (SEM), the chemical composition and phases of the corrosion products were analyzed by energy dispersive spectrometry (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The results show that, during the immersion process, some tiny holes are occurred along the zinc grain boundary with the corrosion reaction between zinc and the solution at the initial time, then the calcium hydroxyzincate $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CaHZn) crystal are formed near the tiny holes and grown steadily, while the anti-corrosion of the products film is increasing accordingly. When the calcium hydroxyzincate crystal film covers the surface of the samples, the zinc coating is passivated and the corrosion current density is almost similar to passivation threshold.

[Key words] Hot-dip galvanizing; Simulated concrete pore solution; Corrosion products; Electrochemical measurement

21 世纪钢筋混凝土结构的广泛应用凸显了钢筋锈蚀的问题。钢筋在使用过程中, 周围环境的腐蚀介质, 尤其是 CO_2 和 Cl^- 会向混凝土内部渗透扩散, 进而改变混凝土的性质和内埋钢筋的工作环境^[1-2], 引发钢筋混凝土结构的破坏和钢筋的锈蚀, 从而减小了结构的安全储备, 使混凝土保护层发生变形甚至开裂脱落, 造成安全隐患, 甚至导致伤亡事故^[3-4]。热镀锌作为防止混凝土中钢筋锈蚀的保护手段之一, 越来越受到关注。这是由于镀锌过程中锌液与钢筋表层发生冶金反应, 生成牢固的覆盖层, 从而隔绝外部腐蚀环

境; 同时, 锌层可以作为牺牲阳极对钢基体提供电化学保护, 在锌浴中添加如 Ni, Mn, Al, Mg, 稀土等合金元素可以比较方便地进一步提升和优化锌层的耐腐蚀性能^[5-6]; 此外, 工业上热镀锌操作工艺简单, 生产效率高。在实际情况下, 钢筋混凝土结构和组成十分复杂, 实验中常用主要含 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的模拟混凝土孔隙液作为介质来研究钢筋在混凝土中的腐蚀机理^[7]。目前, 关于普通钢筋在模拟孔隙液中的腐蚀研究较多, 而针对热浸镀锌钢筋在这方面的研究则很少^[8-10]。本文研究了热镀锌层在模拟混凝土孔隙液[饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

[收稿日期] 2009-08-11

[基金项目] 国际锌协会项目 (IZA056)

[作者简介] 卢锦堂 (1947-), 男, 广东广州人, 教授, 博士生导师, 主要从事热镀锌防护工艺研究。

溶液]中的腐蚀行为。

1 试 验

1.1 试样制备

基材选择 50 mm×40 mm×0.8 mm 的 Q235 钢板,经过热碱脱脂→酸洗除锈→漂洗→浸助镀剂→烘干预热后,浸入 450 ℃熔融锌浴中浸镀 1 min,缓慢提出后水冷并自然晾干,得到多个热镀锌试样备用。助镀剂是将 150 g NH_4Cl 和 150 g ZnCl_2 溶解于 1 L 水溶液中均匀搅拌而成,助镀温度 60 ℃,时间 1 min。采用 STH-1 型涂层测厚仪测得镀层厚度为 50~60 μm 。

1.2 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液的配制

用分析纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和蒸馏水配制饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液,在盛有澄清 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液的烧杯底部沉淀少许 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以维持溶液的饱和性,配制完成后,静置 24 h 后再使用。测得溶液的 pH 值为 12.5。

1.3 测试方法

制备多个热镀锌试样,经无水乙醇擦洗、蒸馏水冲洗,各试样在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中分别浸泡一定的时间后取出,用蒸馏水冲掉表面残液,自然晾干。

对浸泡后的试样分别进行电化学测试和表面微观分析。电化学测试在 CHI604B 型电化学工作站上进行,采用三电极体系,辅助电极为 10 cm^2 的圆形铂电极,参比电极为饱和甘汞电极,工作电极为暴露面尺寸为 10 mm×10 mm 的试样,测试溶液为澄清的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液。测试时,在室温、不除气的条件下,待腐蚀电位稳定后再开始测量。极化曲线测量的扫描速率为 1 mV/s,交流阻抗谱(EIS)测量所用正弦波激励信号幅值为 $\pm 10\text{mV}$,频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz。用电化学工作站自带软件处理极化曲线,求出腐蚀电流密度 J_{corr} 。

用 LEO1530VP 型场发射扫描电子显微镜(SEM,德国 LEO 公司)观察试样表面形貌;用 Inca300 能谱仪(EDS,英国 Oxford 公司)分析试样表面成分;用 Dmax/III A 全自动 X 射线衍射仪(日本理学公司)进行 XRD 物相分析,参数为:Cu-K α 靶,石墨单色器,30 kV,30 mA。

2 结果与讨论

2.1 试样腐蚀形貌

浸泡初期,试样光亮的镀锌层表面局部出现灰色斑点,其余部分宏观仍呈现银白色并具有金属光泽;随

着浸泡时间延长,灰斑尺寸增大,数量增多,部分灰斑扩展并开始与相邻的灰斑连接成片;经过大约 100 h,成片的灰斑已经逐渐占据试样的整个表面。

SEM 观察发现,灰斑中有粗大的片状和密集的羽毛状 2 种形态,见图 1。EDS 分析表明,除氢以外,它们的化学成分(原子数分数)相近:片状产物中,Zn 为 14.83%,O 为 77.70%,Ca 为 7.470%;羽毛状产物中,Zn 为 12.76%,O 为 81.29%,Ca 为 5.950%,初步可以推断 2 种不同形貌的物质为相同的腐蚀产物。形成 2 种形态的原因是片状腐蚀产物与锌层表面的相对方位不同:当腐蚀产物片沿近似平行于锌层表面的方向生长时,呈多边形的片状;当腐蚀产物片与锌层表面呈大角度时,呈现狭窄的羽毛状。

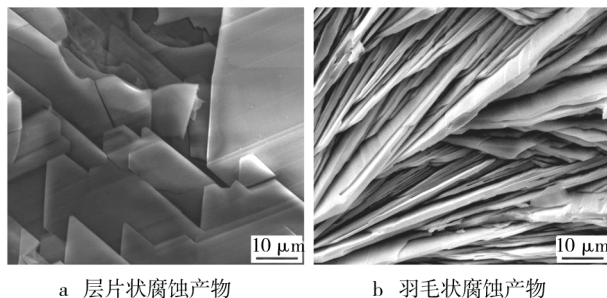


图 1 腐蚀产物生长的不同形态
Fig. 1 Different microstructure of corrosion product

在经过短时间(3h)浸泡的试样表面,肉眼可见光亮的未被腐蚀产物覆盖的地方,经 SEM 观察,发现表面已经开始出现孔蚀的现象,且产生的孔洞倾向于分布在锌晶粒的晶界处,见图 2a。孔洞会随着时间的增加而变大,见图 2b,直至从中生成微小的片状物,见图 2c,这些片状物是图 1 中 2 种形态的初始状态。继续

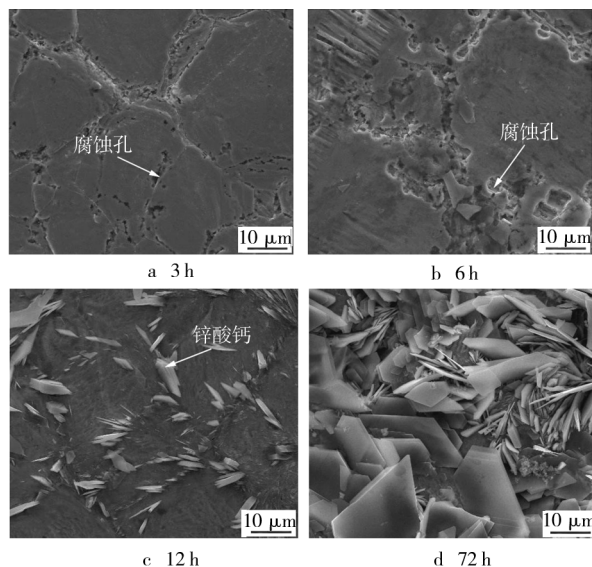


图 2 浸泡不同时间的试样表面微观形貌
Fig. 2 Microstructure of the surface on HDG sample treated with different dipping time

浸泡,在这些小孔处生成的片状晶体会不断长大、增加,逐渐覆盖整个试样表面,见图 2d。

表 1 是图 2 中各箭头所指位置的 EDS 数据。由表 1 可见,图 2a、图 2b 中的微孔处成分为 Zn,表明小孔是由锌层被溶液腐蚀后所形成的。图 2c 中箭头所指的片状物质各元素相应的原子数分数与图 1 中的片状腐蚀产物一致,而锌酸钙 $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中 Zn、O、Ca 的原子数分数分别为 18.18%,72.73%,9.090%,从而推测片状腐蚀产物可能为锌酸钙。对图 2c 的试样进行 XRD 分析,结果见图 3,该试样表面除 Zn 和少量 ZnO 外,还含有锌酸钙,进一步证明了微观形貌中发现的腐蚀产物晶体为锌酸钙晶体。

表 1 图 2 所示箭头处各微区的 EDS 分析结果
Tab.1 EDS results of certain highlighted micro area in fig.2

测试点位置	原子数分数/%		
	Zn	O	Ca
图 2a 晶界处微孔	100.0	0	0
图 2b 晶界处微孔	100.0	0	0
图 2c 堆积的片状物质	16.02	76.18	7.80

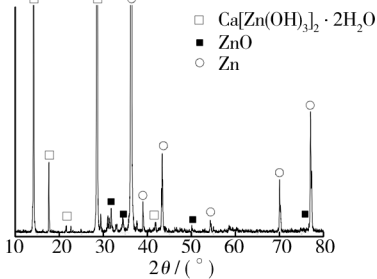
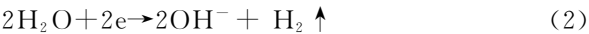
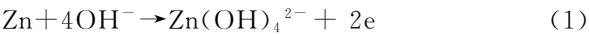
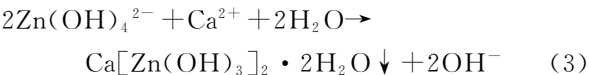


图 3 试样浸泡 12 h 后表面的 XRD 分析
Fig.3 XRD results about the surface
of sample dipping for 12 hours

从浸锌的过程来看,热镀锌层是试样从锌浴中提升时,表面粘附的一层液态锌凝固而成,呈现多晶体形态,表面的晶界是由各个多晶体晶粒生长碰撞连接而成,具有较高的活性,所以晶界会优先发生腐蚀反应而产生微小孔洞。热镀锌层浸泡在高碱性的过饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中,首先发生电化学腐蚀,腐蚀反应如下:



(1)式为阳极反应,(2)式为阴极反应。在锌层表面阳极活性区(包括锌晶粒的晶界处)形成 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 浓度较高的微区, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 与溶液中的 Ca^{2+} 反应生成以锌酸钙 $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为主的腐蚀产物^[11]:



实际上,只有在 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 浓度较高处(如腐蚀小孔附近)较容易优先生成锌酸钙晶胚,并形成继续长大的晶核,随着浸泡时间延长,锌酸钙最终将覆盖全部锌层。

2.2 试样腐蚀电化学行为及耐蚀性

2.2.1 开路电位-时间关系曲线

试样在浸泡过程中表面生成腐蚀产物保护膜时,开路电位的变化能反映膜层的生长情况。图 4 是试样在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中浸泡不同时间后,开路电位随时间变化的曲线。由于生长过程中腐蚀产物膜层的不均匀性,数据点有些分散,但拟合的曲线图仍能反映出膜层的生长过程。由图 4 可见,在浸泡初期,开路电位迅速升高,经 50~100 h 后升至 $-0.6 \sim -0.8 \text{ V}$,并保持稳定。结合微观形貌可知,在浸泡过程中,随着锌酸钙晶体逐渐生长,试样的开路腐蚀电位不断正移;当锌酸钙晶体完全覆盖锌基体时,开路电位趋于恒定。

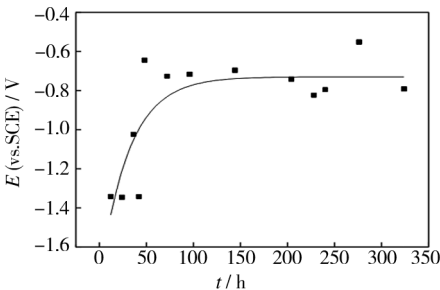


图 4 开路电位 E 与浸泡时间 t 的关系
Fig.4 Relationship curve between open
circuit potential and dipping time

2.2.2 EIS 的低频端 $\lg|Z|$ -时间关系曲线

EIS 中 Bode 图的阻抗-频率($\lg|Z|$ - f)关系曲线中,低频端的阻抗 $\lg|Z|$ 值的大小可间接反映膜层的耐蚀性能^[12], $\lg|Z|$ 越大,耐蚀性越好。浸泡不同时间的试样的 $\lg|Z|$ 值与时间的关系曲线见图 5。从图 5 可以看出, $\lg|Z|$ 值随时间变化的趋势是逐渐增大到趋于稳定,同图 4 的变化趋势吻合,说明浸泡过程中反应生成的腐蚀产物锌酸钙晶体具有保护作用,在 50~

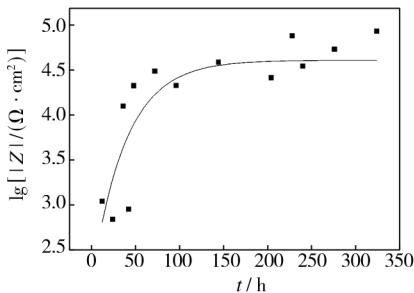


图 5 EIS 的低频端阻抗 $\lg|Z|$ 值与浸泡时间 t 的关系
Fig.5 Relationship curve between low-frequency impedance $\lg|Z|$
of electrochemical impedance spectroscopy(EIS) and dipping time

100 h 时,保护作用达到最大并保持稳定;同时,从图 5 纵坐标的值可知,阻抗模值增加了约 1.5~2 个数量级,说明了锌酸钙产物的防护效果非常明显。

2.2.3 腐蚀电流密度-时间关系曲线

腐蚀电流密度可以定量反映膜层的耐腐蚀性能。图 6 是对浸泡不同时间后的试样进行塔菲尔极化测试,拟合出的腐蚀电流密度与浸泡时间的关系曲线。从图 6 可以看出,在浸泡过程中,腐蚀电流逐渐减小,耐蚀性逐渐增强,50~100 h 后,腐蚀电流密度在 $10^{-0.5} \sim 10^{-1.5} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之间,接近钢筋的临界电流钝化值($10^{-1} \mu\text{A}/\text{cm}^2$,又称为混凝土钢筋的钝化临界值^[11]),说明此时腐蚀产物对基体已经产生了钝化保护作用,可以为基体提供安全稳定的防护。

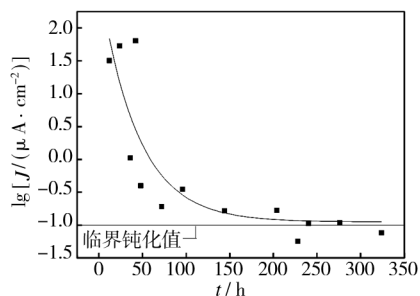


图 6 腐蚀电流密度 J 与浸泡时间 t 的关系
Fig. 6 Relationship curve between corrosion current density and dipping time

根据上述结果,在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的介质环境中,热镀锌层表面可以生成稳定且具有保护性的锌酸钙晶体,使镀层进入钝态,防止锌在该碱性环境中进一步腐蚀。而当由于混凝土中发生碳化作用降低了介质的 pH 值,或因 Cl^- 入侵改变了介质环境,具有保护性的锌酸钙能否继续稳定地生成是决定热镀锌层在该环境中耐腐蚀性好坏的关键。

3 结 论

1) 在 pH 值为 12.5 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中,热浸镀锌层表面首先腐蚀并形成腐蚀小孔,锌的晶界是优先腐蚀的部位;随后锌酸钙在小孔附近形核并长大,逐渐覆盖整个锌层表面。

2) 锌酸钙作为物理屏障,其覆盖程度决定其保护性能。随着锌酸钙的生长,覆盖程度增加,试样的腐蚀电位正移,EIS 的低频阻抗升高,腐蚀电流减小; 经过

100 h 浸泡,锌酸钙在试样表面接近完全覆盖后,试样的腐蚀电流降至 $10^{-1} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (即临界钝化值)附近,锌层处于钝化状态。

[参 考 文 献]

- [1] Manna. Effect of steel substrate for phosphate treatment: an option to simulate TMT rebar surface[J]. Corrosion Science, 2009, 51(3):451-457.
- [2] Mohamed Al-Mehthela, Salah Al-Dulaijanb, Saleh H Al-Idi, et al. Performance of generic and proprietary corrosion inhibitors in chloride contaminated silica fume cement concrete[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(5):1 768-1 774.
- [3] 汪燃原,孔纲,卢锦堂. 混凝土中热镀锌钢筋的研究及应用[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(10):22-25.
- [4] 蒋元铜,韩素芳. 混凝土病害与修补加固[M]. 北京:海洋出版社, 1996.
- [5] 卢锦堂,许乔瑜,孔纲. 热镀锌技术与应用[M]. 北京:机械工业出版社, 2006.
- [6] 桂艳. 热浸 Zn-Ti 合金镀层的耐腐蚀性能[J]. 表面技术, 2008, 37(5):33-35.
- [7] 刘玉,杜荣归,李彦,等. 模拟混凝土孔隙液中钢筋腐蚀的氯离子临界浓度测试[J]. 分析化学, 2006, 34(6): 825-828.
- [8] 龚利华,诸伶俐. 不锈钢在模拟混凝土孔隙液中的腐蚀行为研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 11 (6): 397-400.
- [9] Saremi M, Mahallati E. A study on chloride-depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32 (12): 1 915-1 921.
- [10] Oimellese M, Berra M, Bolzoni F. Corrosion inhibitors for chlorides induced corrosion in reinforced concrete structures[J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36 (3):536-547.
- [11] Carmen Andrade, Cruz Alonso. Galvanized Steel Reinforcement in Concrete[M]. Oxford:Elsevier, 2004 .
- [12] 曹楚南,张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京:科学出版社, 2004.