

含镀层合金钢循环盐雾加速腐蚀行为与机理研究

赵鹏飞¹, 郭文营¹, 陶阳¹, 文磊², 吴俊升², 魏小琴³

(1. 航天科工防御技术研究试验中心, 北京 100854; 2. 北京科技大学, 北京 100083; 3. 西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要: **目的** 研究含镀层合金钢在室内模拟及强化腐蚀环境下的腐蚀行为与机理, 建立快速评价含镀层钢腐蚀寿命的加速试验方法。**方法** 利用设计的室内加速腐蚀环境试验谱, 通过实施模拟海洋大气环境效应的循环盐雾加速腐蚀试验, 采用外观检查、SEM、XRD 及电化学测试等手段, 表征了暴露不同周期样品的腐蚀失重、腐蚀形貌、腐蚀产物成分、极化曲线及阻抗谱等腐蚀性能, 分析和归纳了含镀层合金钢的加速腐蚀行为和电化学机理。**结果** 随着腐蚀暴露时间的延长, 含镀层合金钢样品的腐蚀失重动力学符合幂函数规律, 腐蚀速率呈现先减小后增大再减小的变化趋势。表面形貌从镀层腐蚀产物逐渐过渡为基体金属锈层, 成分从羟基氯化锌、羟基氧化锌逐渐过渡为羟基氧化铁为主。极化曲线拟合的腐蚀电流密度呈现围绕中枢值上下波动的变化趋势, 腐蚀电位则呈现波动上升趋势。电化学阻抗谱的容抗弧从 1 个变化为 2 个, 后期容抗弧中低频区出现的直线显示出 Warburg 阻抗的典型特征。**结论** 循环盐雾环境对含镀层合金钢腐蚀的加速效果显著, 从腐蚀动力学、腐蚀产物形貌及成分、电化学机理等角度, 能够比较全面地表征含镀层合金钢的加速腐蚀行为与机理, 为进一步研究加速腐蚀试验的模拟性和相关性提供条件。

关键词: 含镀层合金钢; 循环盐雾试验; 腐蚀行为与机理; 电化学测试

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)04-0236-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.04.024

Accelerated Corrosion Behavior and Mechanism of Coated Alloy Steel by Cyclic Salt-spray Test

ZHAO Peng-fei¹, GUO Wen-ying¹, TAO Yang¹, WEN Lei², WU Jun-sheng², WEI Xiao-qin³

(1. Aerospace Science & Industry Corp Defense Technology R&T Center, Beijing 100854, China;
2. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 3. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: This paper aims to study the corrosion behavior and mechanism of coated alloy steel under the laboratory simulation and strengthened corrosion environment, and establish the accelerated test methods for evaluating the corrosion life of coated steel. Utilizing the designed test spectrum of accelerated corrosion environment in laboratory simulation, cyclic

收稿日期: 2021-04-10; 修订日期: 2021-08-12

Received: 2021-04-10; Revised: 2021-08-12

基金项目: 技术基础科研项目 (JSHS2016204B002)

Fund: Technical Basic Scientific Research Projects (JSHS2016204B002)

作者简介: 赵鹏飞 (1985—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为装备环境与可靠性工程技术、环境与力学耦合失效研究。

Biography: ZHAO Peng-fei (1985—), Male, Ph. D., Senior engineer, Research focus: environment and reliability technology of materiel, environmental-mechanical coupling failure.

引文格式: 赵鹏飞, 郭文营, 陶阳, 等. 含镀层合金钢循环盐雾加速腐蚀行为与机理研究[J]. 表面技术, 2022, 51(4): 236-246.

ZHAO Peng-fei, GUO Wen-ying, TAO Yang, et al. Accelerated Corrosion Behavior and Mechanism of Coated Alloy Steel by Cyclic Salt-spray Test[J]. Surface Technology, 2022, 51(4): 236-246.

salt-spray accelerated corrosion tests were performed to simulate the marine atmospheric environment effect. By such instruments as appearance inspection, SEM, XRD, electrochemical measurement etc., the corrosion performance of specimens with different exposure time, such as corrosion weight loss, corrosion morphology, corrosion product composition, polarization curves and impedance spectroscopy were characterized. Accelerated corrosion behavior and mechanism of coated alloy steel were analyzed and concluded. As the corrosion exposure time progresses, corrosion weight loss of the coated alloy steel specimen conformed to the power function law, the corrosion rate decreased, increased and decreased. The surface morphology transited gradually from corrosion products of the coating layer to the rust layer of substrate metal, and the main chemical constituents of corrosion products from hydroxy-zinc-chloride and zinc-hydroxide to iron-hydroxide gradually. The corrosion current density fitted by polarization curves fluctuated around the average value, and the corrosion potential fluctuated upwards. Capacitive loops of electrochemical impedance spectroscopy varied from one to two, and the low and medium frequency of capacitive loops appeared a straight line representing typical characteristics of Warburg impedance. Therefore conclusions are obtained as follows, the accelerated effect is significant for the coated alloy steel corrosion by cyclic salt-spray test, the corrosion behavior and mechanism of coated alloy steel are more comprehensively characterized from such aspects as corrosion kinetics, morphology and constitutes of corrosion products, and electrochemical mechanism to provide conditions for further investigating the simulation and correlation of accelerated corrosion test.

KEY WORDS: coated alloy steel; cyclic salt-spray test; corrosion behavior and mechanism; electrochemical measurement

研究数据显示^[1-3], 由腐蚀造成的材料直接损失相当严重, 全世界每年由于腐蚀而报废的钢铁高达总产量的 1/3, 其中约有 1/3 不能回收利用。腐蚀在吞噬大量金属材料的同时, 还会造成装备的跑、冒、滴、漏等故障。武器装备的腐蚀防护失效是长期困扰各国军队的主要问题之一, 因武器在各种苛刻环境中的腐蚀失效问题造成装备彻底丧失战斗力的例子不胜枚举。合金钢因其强度高、塑性好等优点, 被广泛应用于重型机械、航空发动机、火箭发动机等领域, 如曲轴、叶片、起落架、发动机壳体、吊挂接头等重要零部件。同时由于锌、锌铝材料具有较高的化学活性和价格低廉, 经常被用于牺牲阳极镀层对合金钢基体进行保护^[4-7]。含镀层钢在各种自然大气环境、工作环境中的腐蚀行为及其损伤规律日益得到工程技术人员的重视, 并在服役环境和室内模拟环境下开展了一系列研究^[8-13]。

李言涛等^[9]综述了国内外几十年来在不同海水环境中对热喷涂锌铝及其合金涂层的防护性能和机理研究现状, 指出锌铝及其合金涂层具有优良的长效防护性能, 锌铝涂层既保留了锌的电化学特点, 又具有铝的化学稳定性能。Qu 等^[10]研究了纯锌在 SO_2 环境下的腐蚀行为, 发现沉积的 NaCl 颗粒会明显加快锌的腐蚀速率, 且 SO_2 和 NaCl 会协同促进锌的腐蚀过程。Fuente 等^[11]研究了锌在不同大气自然环境中长时间暴露的腐蚀行为, 发现锌的腐蚀失重动力学符合线性变化规律, 锌的腐蚀行为在海洋、工业污染、城市等大气环境下存在显著差别, 锌在海洋大气环境下形成的腐蚀产物成分以 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 为主。Falk 等^[12]研究了 CO_2 和 NaCl 环境因素对锌大气腐蚀行为的影响, 发现 CO_2 通过液膜中和降低锌的

腐蚀速度, 促进了 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的生成, 同时由于海洋大气环境作用过程的复杂性, 锌在室内模拟条件下的腐蚀行为与自然环境试验结果存在较大差异。

目前, 虽然自然环境投放试验^[13]仍是研究和评价装备结构材料耐大气腐蚀的基本方法, 但多数装备设计寿命一般长达 10 a 以上, 直接开展模拟装备服役自然环境的常规暴露试验, 时间及经费代价巨大且效费比不高。因此, 很有必要发展实验室条件下的人工加速试验, 如浸润试验^[14]、盐雾试验^[15]、污染气氛试验^[16]等, 加速试验的室内外模拟性和相关性无疑是试验设计和评价的关键因素^[17]。但目前很多加速腐蚀试验研究主要集中于定性研究金属材料的腐蚀规律, 在制定腐蚀环境试验条件时没有考虑装备产品实际经历的环境剖面及环境因素作用过程, 同时在全面表征和评价室内外试验相关性方面还存在不足, 导致装备加速腐蚀行为与外场使用腐蚀规律存在较多的不一致现象, 加速验证效果往往不尽如人意。本文基于模拟装备使用海洋大气环境效应的加速腐蚀试验谱研究^[18], 通过实施循环盐雾加速腐蚀试验, 采用失重、扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 及电化学测试等手段, 从腐蚀动力学规律、腐蚀产物形貌及成分、电化学特性和机理等方面对含镀层合金钢腐蚀行为与机理进行了全面表征, 为进一步研究装备材料加速腐蚀试验的模拟性及相关性提供参考。

1 试验

1.1 样品

试验用样品为表面带镀层的合金钢, 基材为 40CrNiMoA 裸材。表 1 为合金钢的化学成分。首先

将合金钢板切成 100 mm×50 mm×4 mm 的试样,将表面用 80#—2 000#的水磨砂纸依次打磨并进行抛光处理,直至表面没有划痕、裂纹等缺陷。用无水乙醇对试样表面油污和杂质进行清洗,并在干热气流中烘干。其次对合金钢表面进行电镀和彩虹色处理,镀覆标记为 Ep·Zn8~12·c2C。然后使用电子秤对试样进行称量(精确到 0.1 mg)。本次试验定期取样检测周期为 6 次,每组平行试样数量为 1 件,原始样品预留 1 件,则投入的样品数量为 25 件。

表 1 试验样品基材成分
Tab.1 Chemical composition of specimen substrate

Material mark	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Fe
40CrNiMoA	0.37~0.44	0.17~0.37	0.50~0.80	0.60~0.90	0.15~0.25	1.25~1.65	Remaining amount

1.2 加速腐蚀试验

依据某装备含镀层合金钢结构的使用环境及加速腐蚀试验谱设计过程^[18],本次试验采取酸性盐雾干湿循环的加速腐蚀方法,试验条件设置为:(1)腐蚀溶液为 5%NaCl+0.05%Na₂SO₄+0.05%CaCl₂(质量分数)的混合溶液;(2)盐雾喷淋,温度为(40±1)℃,持续 4 h,盐溶液沉降率为 1~3 mL/(80 cm²·h);(3)干燥过程,温度为(60±1)℃,相对湿度<30%,持续 4 h;(4)循环周期为 8 h,干湿过程转化时间不大于 0.5 h。试验条件施加顺序示意图如图 1 所示。

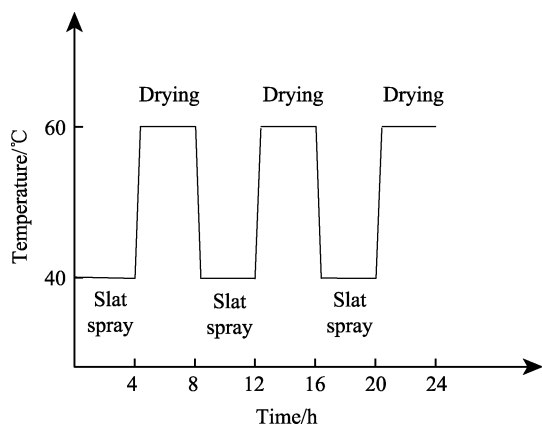


图 1 加速腐蚀试验条件施加顺序示意图
Fig.1 Schematic diagram of application sequence of accelerated corrosion test conditions

采用高级循环腐蚀环境箱(法国, ATLAS CCX2000)施加酸性盐雾干湿循环的腐蚀环境,试验过程中按照确定的试验条件和施加顺序(见图 1)循环地对镀层样品施加腐蚀破坏作用,并分别在 5、10、20、40、60、80 d 的试验时间节点进行取样和腐蚀性能检测,以便于掌握材料的腐蚀行为及腐蚀破坏规律。定期取出的样品在清洗前先在室内条件下自然干

燥 1 h,然后用温度不超过 40℃的流动水对样品进行小心清洗,以去除样品表面残留的盐分,接着用干热气流进行烘干处理。

1.3 腐蚀性能测试

试验过程中定期取出的 4 件带有腐蚀产物的样品,其中 3 件用于腐蚀失重分析,1 件利用线切割加工出若干 10 mm×10 mm 的小试片进行形貌及成分分析和电化学测试。

1.3.1 腐蚀失重分析

采用配制的专用除锈剂按照 GB/T 16545—1996^[19]确定的方法对试样表面的腐蚀产物进行清除,清水冲洗后使用无水乙醇进行浸泡,取出后立即使用干热气流进行烘干,并放入电子秤中进行称量。通过试样腐蚀试验前后的质量对比和失重曲线拟合,获得含镀层样品的腐蚀动力学规律和变化关系方程。

国内外学者通过合金钢和铝合金等材料大气暴晒试验研究^[20-22],积累了大量的大气腐蚀暴露试验数据。经回归分析证明,合金钢和铝合金的大气腐蚀动力学遵循幂函数规律见式(1)。

$$D = At^n \quad (1)$$

式中: D 为腐蚀失重(或深度); t 为暴露时间; A 为第 1 年的腐蚀速率; n 为常数,数值越小说明钢的耐腐蚀性能越好。

1.3.2 腐蚀形貌观测

采用数码照相机观察腐蚀试样的宏观形貌,并进行外观检查和宏观拍照。用金相显微镜和扫描电镜(SEM)观察样品腐蚀后的表面微观形貌,并结合 EDS 能谱仪定性分析腐蚀产物的化学成分。

1.3.3 腐蚀产物成分分析

利用旋转阳极 X 射线衍射仪分析试样腐蚀产物的相结构,衍射条件: Cu 靶的 $K\alpha_1$ 为辐射源,管压为 40 kV,电流为 150 mA,扫描范围 2θ 为 $10^\circ \sim 100^\circ$,步宽为 0.02° ,扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$ 。

1.3.4 电化学测试

将切取的小试片背面焊接铜导线并使用环氧树脂胶密封。电化学测试溶液依据典型的海洋大气环境条件及多种金属材料海洋大气腐蚀分析结果配制而成,主要成分为 0.1% NaCl、0.05% Na₂SO₄ 和 0.05% CaCl₂(质量分数),模拟溶液所用 NaCl、Na₂SO₄ 和 CaCl₂ 均为分析纯。

电化学测试采用三电极系统,辅助电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),利用 PARSTAT MC 多通道电化学设备进行测试。极化曲线的测试采用动电位扫描的方法,扫描速率为 1 mV/s,对极化曲线的数据用 Tafel 公式进行拟合。交流阻抗测试参数为:加载交流扰动电压 10 mV,正弦波频率 100 kHz~10 mHz。对交流阻抗数据用 ZView 软件进行参数拟

合, 所有测试均在实验室常态下进行。

2 结果与讨论

2.1 加速腐蚀行为

2.1.1 腐蚀动力学

含镀层合金钢样品在加速腐蚀环境中暴露不同时间的腐蚀失重和腐蚀速率数据如表 2 所示, 随腐蚀暴露时间的变化曲线如图 2 所示。比较图 2a 和图 2b 可以看出, 含镀层合金钢的加速腐蚀暴露过程大致可以分为 3 个阶段: 第 1 阶段 (5~10 d), 腐蚀失重趋势增加缓慢且腐蚀速率出现短暂下降, 表明腐蚀初期镀层对基体形成了较好的保护作用, 与表面阳极性镀层及铬酸盐产生的电化学防护机理有关; 第 2 阶段 (10~60 d), 腐蚀失重趋势及腐蚀速率逐渐增加, 表明随着暴露时间延长基体表面的镀层发生全面腐蚀, 并随疏松的锈层逐渐剥落而失去保护作用, 露出的基体表面在 Cl^- 、 H^+ 等腐蚀性介质作用下, 电化学反应阻力迅速减小; 第 3 阶段 (60~80 d), 腐蚀失重趋势继续增加, 但腐蚀速率开始逐步减缓, 这主要与锈层逐渐增厚及稳定的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 成分比例增加有关, 导

致腐蚀性介质与基体的接触面积逐渐减少, 电化学反应阻力增大。

根据含镀层合金钢腐蚀失重变化趋势, 利用式 (1) 对腐蚀失重趋势进行拟合, 拟合曲线和形状参数分别如图 2c 和表 3 所示, 符合幂函数变化关系。可以看出, 含镀层样品在暴露过程中的 n 值大于 1, 表示加速腐蚀环境恶劣, 腐蚀整体呈现不断加速的过程。即使镀层在腐蚀初期起到一定的保护作用, 但对于整个腐蚀过程, 表面锈层对基体形成保护作用的趋势较弱, 锈层对基体的保护作用在腐蚀后期逐步显现。随着暴露时间的延长, 样品腐蚀很可能达到相对稳定和缓慢的阶段, 腐蚀失重幂指数 n 降低至 1 以下。

表 2 含镀层合金钢样品在加速腐蚀环境中暴露不同时间的腐蚀数据

Tab.2 Corrosion data of coated alloy steel specimen with different exposure time in accelerated corrosion environment

Parameters	5 d	10 d	20 d	40 d	60 d	80 d
Weight loss/ ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	5.09	7.99	39.16	213.0	393.26	505.48
Corrosion rate/ ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)	1.018	0.799	1.958	5.325	6.554	6.32

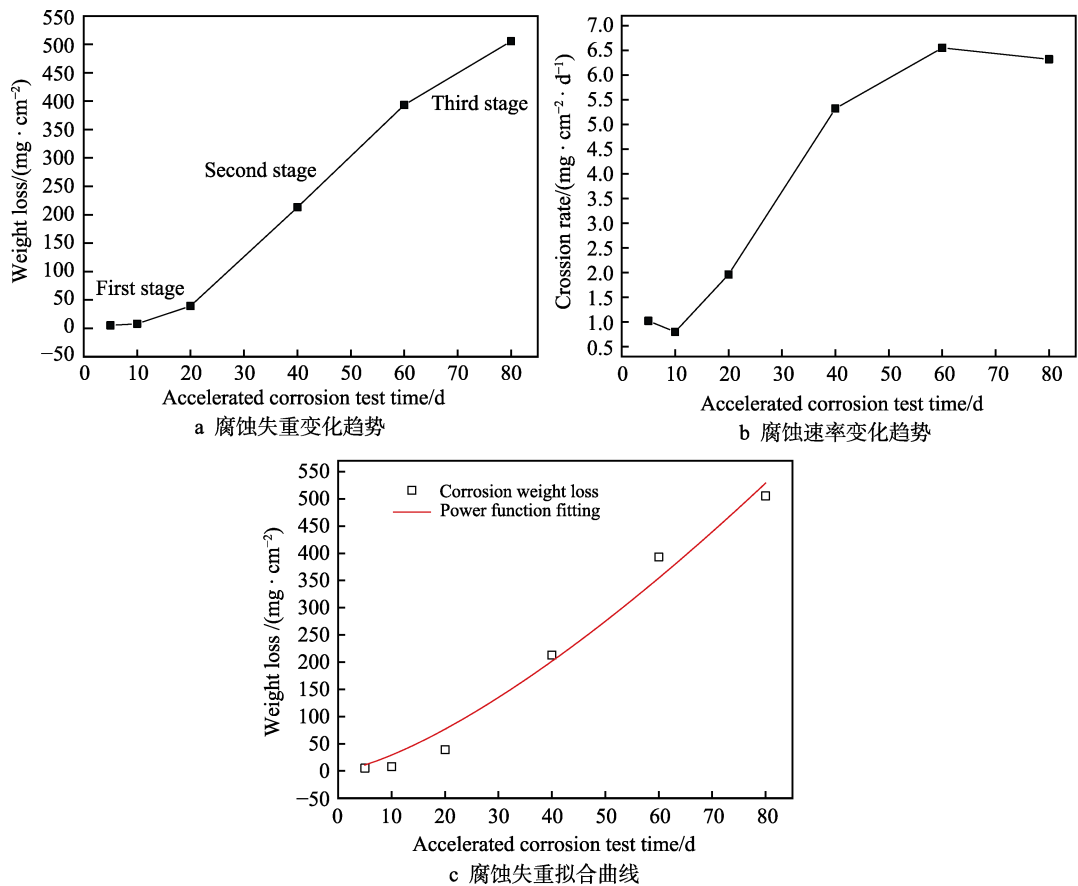


图 2 含镀层合金钢样品在加速腐蚀环境中暴露的腐蚀动力学分析

Fig.2 Corrosion kinetics analysis of coated alloy steel specimen exposed in accelerated corrosion environment: a) weight loss variation trend; b) corrosion rate variation trend; c) segmentation fitting curves of weight loss

表 3 含镀层合金钢样品在加速腐蚀环境中
暴露的腐蚀失重拟合结果

Tab.3 Fitting results of weight loss of coated alloy steel specimen exposed in accelerated corrosion environment

Exposure period/d	Fitting method	A	n	R^2
5~80	Power function	1.194	1.391	0.978

2.1.2 腐蚀形貌

图 3 为含镀层合金钢样品加速腐蚀暴露不同时间后的腐蚀产物形貌。图 4 为图 3 中腐蚀产物标识区域的 EDS 图谱。通过观察比较可以看出, 暴露至 5 d 时, 样品表面除了均匀覆盖有以镀层锌、铬氧化物为主的灰白色腐蚀产物外, 其他区域保留了原有的材料色彩和光泽, 样品背面几乎没有受到腐蚀的影响。暴露至 10 d 时, 镀层腐蚀产物已经扩大至整个样品表

面, 局部镀层腐蚀产物开始脱落, 露出的基体开始腐蚀并生成棕黄色锈层, 与白色镀层腐蚀产物形成混合、夹杂的形貌, 样品失去镀层材料原有的色彩和光泽。暴露至 20 d 时, 除了局部夹杂白色镀层腐蚀物外, 大部分表面已经被基体腐蚀生成的锈层所混合和替代, 同时混合锈层在 Cl^- 等腐蚀介质作用下发生疏松开裂和脱落, 露出棕红色的底部锈层。暴露 40~80 d 时, 镀层腐蚀产物剥落完毕, 棕黄色锈层重新生成并扩展至整个表面, 随着暴露时间的延长, 锈层颜色逐渐加深且厚度逐渐增大, 到后期锈层局部出现颗粒状腐蚀产物和鼓泡现象, 从侧面看锈层/基体界面出现比较明显的分层裂纹, 如图 5 所示。

腐蚀产物 EDS 分析的元素含量随暴露时间的变化情况如表 4 所示, 可以看出, 未腐蚀样品表面以锌镀层和铬酸盐为主, 腐蚀过程中由镀层腐蚀产物逐渐

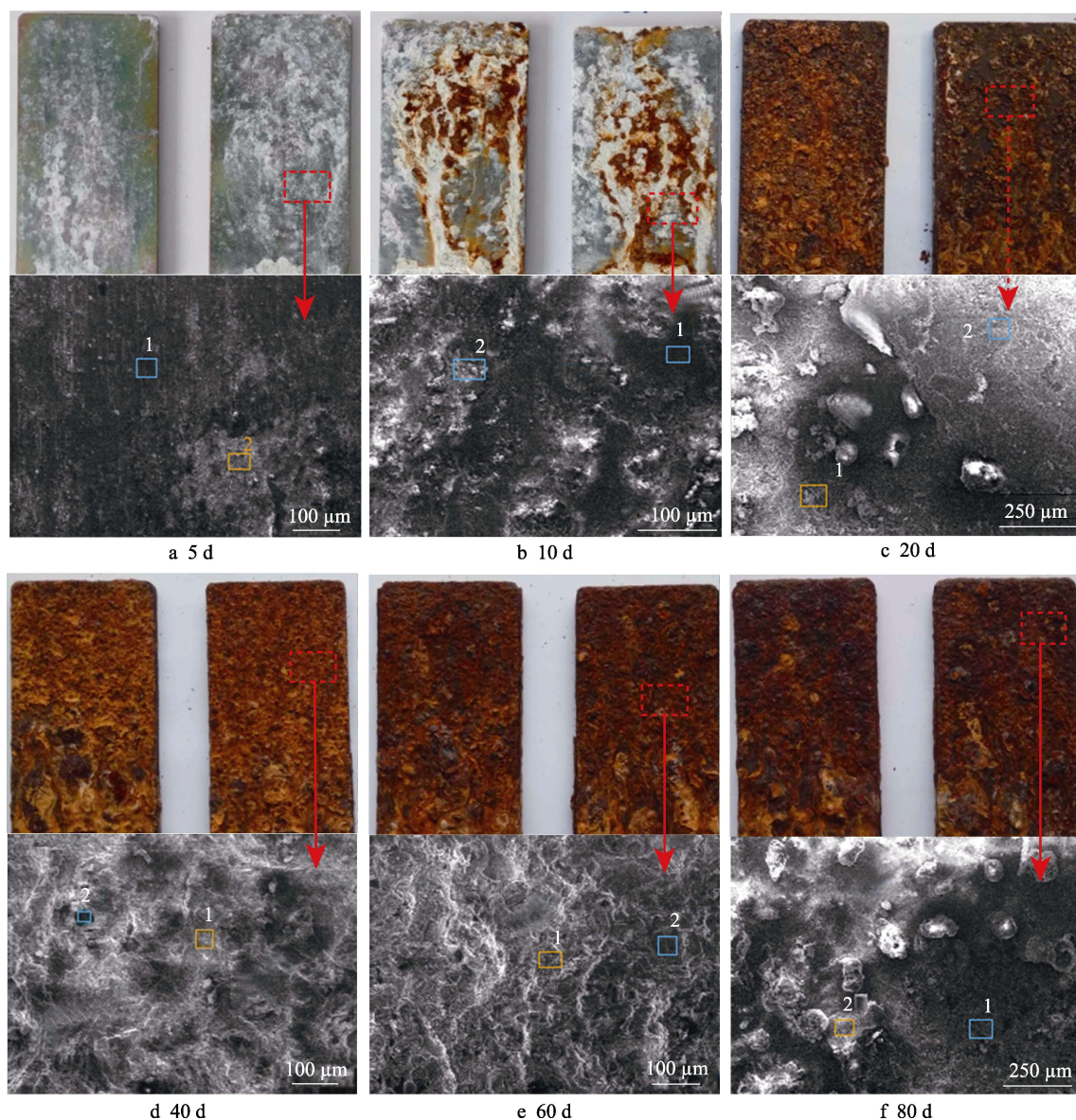


图 3 含镀层合金钢样品加速腐蚀暴露不同时间后的腐蚀产物形貌

Fig.3 Corrosion products morphology and EDS spectrum of coated alloy steel specimen with different exposure time in accelerated corrosion environment

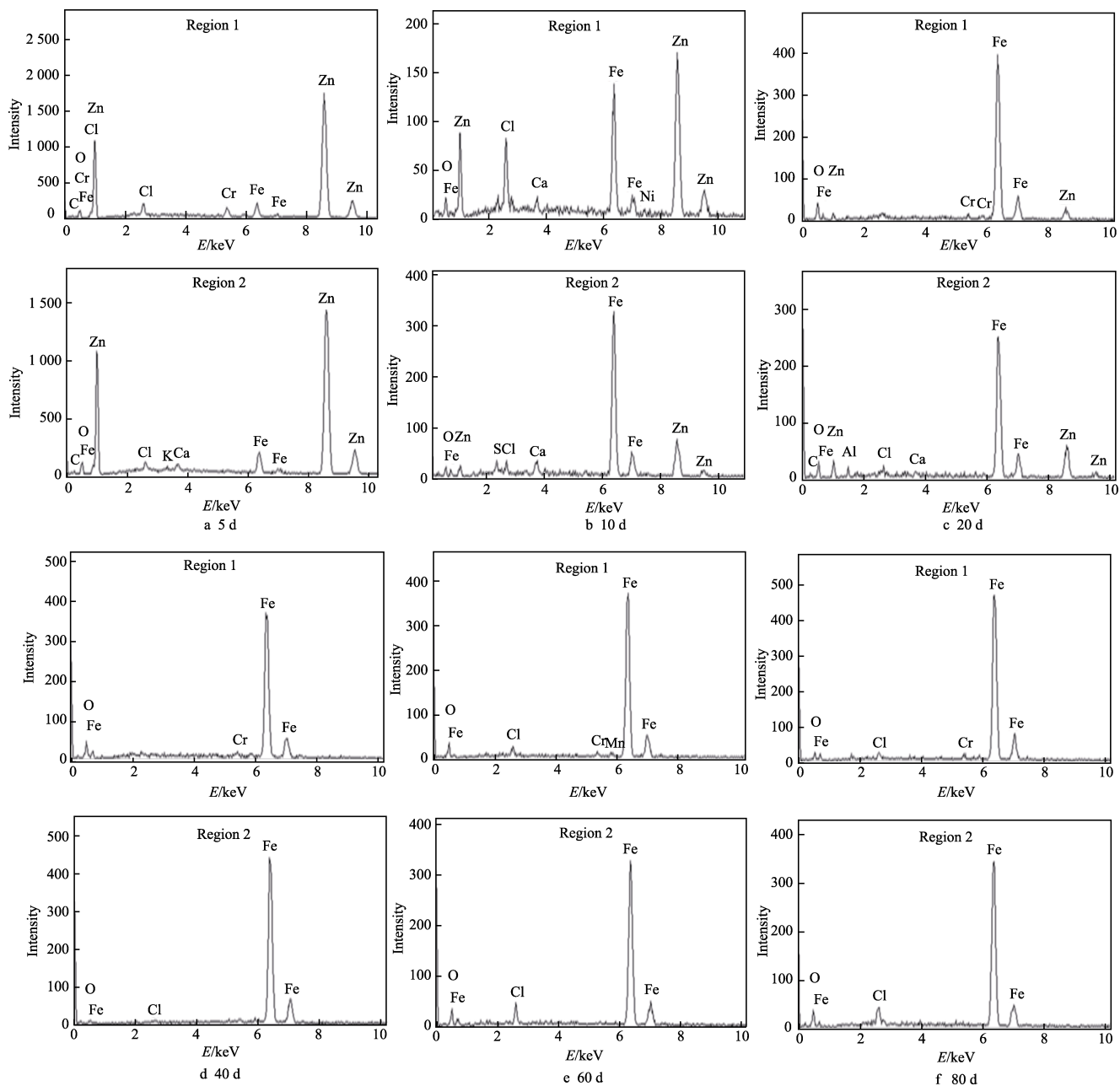


图 4 含镀层合金钢样品加速腐蚀暴露不同时间后的腐蚀产物 EDS 图谱

Fig.4 EDS spectrum of coated alloy steel specimen with different exposure time in accelerated corrosion environment

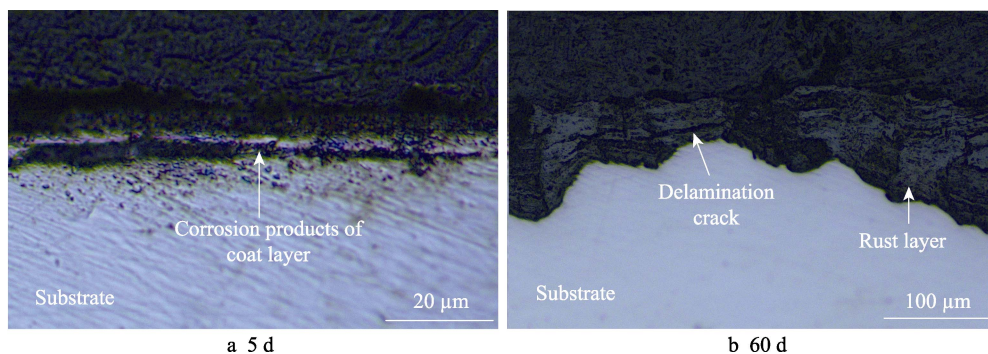


图 5 含镀层合金钢样品加速腐蚀暴露不同时间的截面腐蚀产物形貌

Fig.5 Sectional corrosion products morphology of coated alloy steel specimen after typical exposure periods in accelerated corrosion environment

表4 含镀层合金钢样品腐蚀产物的元素原子数分数
Tab.4 Elemental atom percentage of corrosion products of coated alloy steel

Exposure time/d	O	Fe	Cr	Zn	Cl	Ca
0 (Original state)	11.44	5.17	1.96	81.43	—	—
5 (Region 1)	26.02	3.56	0.38	57.14	12.36	0.53
10 (Region 2)	21.04	17.03	0.76	50.73	8.93	1.52
20 (Region 1)	26.28	65.92	0.82	6.98	—	—
40 (Region 1)	25.89	69.41	1.17	—	3.53	—
60 (Region 2)	22.11	73.82	—	—	4.07	—
80 (Region 2)	24.88	70.65	—	—	4.48	—

过渡为基体锈层。暴露 5~10 d 时, 样品表面主要覆盖以 ZnO 为主的镀层腐蚀产物, 同时镀层腐蚀产物出现局部脱落, 基体 Fe 氧化物锈层开始逐步生成。暴露 20~60 d 时, 样品表面镀层腐蚀产物基本剥落完毕, 并被后来生成的锈层所替代, Fe 氧化物的含量随着锈层厚度的增加而逐渐升高。暴露至 80 d 时, 锈层 Fe 元素含量出现下降, 这应该与锈层的局部脱落现象有关。这些分析结果与腐蚀产物的形貌观测结果基本一致。此外, 腐蚀产物含有一定比例的 Cl、Ca 等元素, 这主要来自于试验过程中喷淋盐溶液的沉积。Cl 元素含量随暴露时间的延长而逐渐降低, 说明前期镀层或其腐蚀物对 Cl 可能有较强的吸附作用, 并随着锈层成分从锌氧化物向铁氧化物的转变而逐渐降低。

2.1.3 腐蚀产物成分

图 6 是含镀层合金钢样品加速腐蚀暴露期间形成腐蚀产物成分的 XRD 分析结果。从图 6 中可以看出, 样品表面腐蚀产物整体呈现“镀层腐蚀产物生成

及局部剥落 (5 d) → 基体锈层开始生成并与镀层腐蚀产物混合 (10 d) → 镀层腐蚀产物逐渐被基体锈层替代 (20 d) → 基体锈层逐渐增厚 (40~80 d)” 的变化过程。暴露至 5 d 时, 腐蚀产物以 Zn 镀层及羟基氯化锌 $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]$ 为主, 羟基氯化锌为锌镀层在海洋大气环境下的主要腐蚀产物^[11-12]。暴露至 10 d 时, 腐蚀产物以 Fe、羟基氧化铁 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ 及羟基氧化锌 $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ 为主, 此时镀层已经发生全面腐蚀, 且局部羟基氧化锌产物剥落, 露出基体金属并形成了钢锌电偶腐蚀对, 进一步促进 Zn 镀层腐蚀。同时, 基体在腐蚀介质的侵蚀下发生锈蚀, 使样品表面呈现多种腐蚀产物混合的成分和形态。暴露 20~60 d 时, 腐蚀产物以羟基氧化铁为主, 表明镀层已经全部腐蚀且腐蚀产物剥离完毕, 被基体腐蚀生成的锈层所替代。Fe(OH)₃ 峰的强度值随暴露时间的延长基本保持不变, 说明锈层对基体进一步腐蚀起到了一定的保护作用, 成分可能以稳定的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 为主。暴露至 80 d 时, 腐蚀产物成分保持不变但峰强度值增大, 表明锈

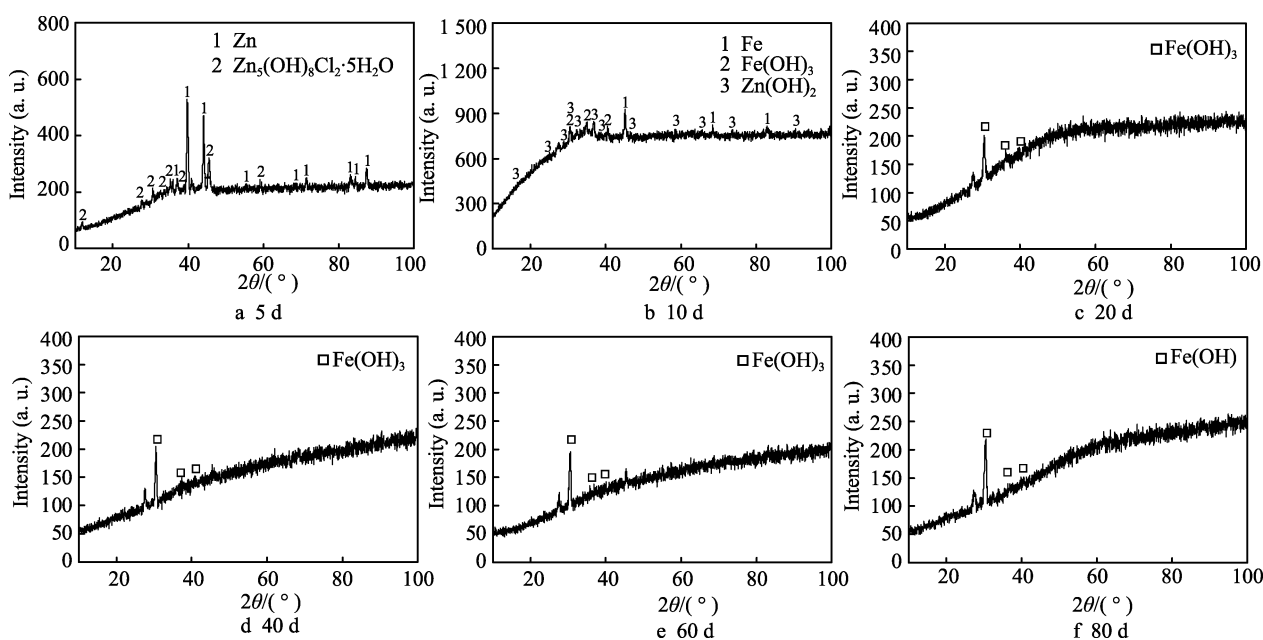


图6 含镀层合金钢样品加速腐蚀暴露不同时间后腐蚀产物的 XRD 结果

Fig.6 Corrosion products XRD results of coated alloy steel specimen with different exposure time in accelerated corrosion environment

层在腐蚀介质的持续作用下逐渐增厚。

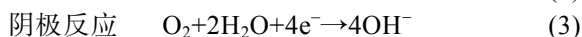
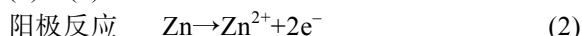
因此, 由腐蚀产物成分及含量变化过程推断出的含镀层合金钢腐蚀行为及演变过程, 与基于腐蚀产物宏观形貌变化趋势的分析结果一致, 可以结合其电化学及化学反应过程, 对含镀层合金钢的腐蚀机理和规律进行解释。

2.2 加速腐蚀机理

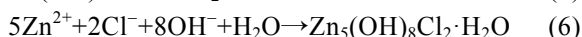
2.2.1 腐蚀机理分析

含镀层合金钢在模拟海洋大气环境中的腐蚀主要包括镀层腐蚀和基体腐蚀 2 个过程, 其中基体腐蚀与常见结构钢^[23-25]的腐蚀机理及过程大致相似。由于 Zn 镀层与钢基体相比电位更负, 分别构成腐蚀电池的阳极和阴极, 阳极镀层的 Zn 离子转移到腐蚀介质中并释放出电子, 产生腐蚀; 腐蚀的阴极过程表现为氧的去极化^[3], 即腐蚀介质中的氧化剂吸收阳极释放出的电子过程。前期镀层的腐蚀过程主要包括以下 3 个阶段。

第 1 阶段 (0~5 d), 沉积大量 Cl^- 的镀层表面在形成连续薄液膜后, 阳极区发生 Zn 的活性溶解, 阴极区发生氧的还原反应且局部变碱性, 化学反应过程见式(2)~(3)。

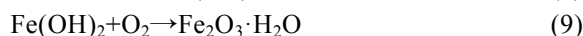
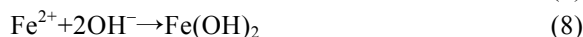


阳极区生成的 Zn^{2+} 向阴极移动, 与阴极区生成的 OH^- 发生反应, 化学反应过程见式(4)~(6)。



第 2 阶段 (5~10 d), 镀层受到腐蚀介质的持续溶解和破坏, 且局部腐蚀产物脱落, 露出基体的部分发生锈蚀, 外观形貌表现为白色镀层氧化物 $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ 与棕黄色基体锈层 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ 的混合腐蚀产物。通常情况下由于盐雾腐蚀环境中含有少量的 CO_2 , 腐蚀产生

的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 或 ZnO 将与 CO_2 反应生成 Zn 的碳酸盐, 但碳酸盐在酸性腐蚀溶液作用下, 碳酸盐与 HCl 主要生成羟基氯化锌 $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 和羟基氧化锌 $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$, 化学反应过程见式(7)~(10)。



镀层初始腐蚀速率较快的原因主要与电极表面活性程度高有关。随着腐蚀反应的进行, 腐蚀产物的溶解与扩散将受到抑制。当腐蚀产物 $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉积在镀层表面后, 减少了电极表面的活性点, 腐蚀速率开始降低。这些机理与样品腐蚀动力学过程分析结果一致, 即暴露 10 d 时腐蚀失重虽然继续增加, 但腐蚀速率出现短暂下降的现象。

第 3 阶段 (10~20 d), 此时 Zn 作为牺牲镀层对基体提供阴极保护作用, 但形成的 Fe-Zn 电偶腐蚀对将进一步促进镀层腐蚀, 表现为样品腐蚀速率迅速上升。随着暴露时间的延长, 虽然大量镀层腐蚀产物堆积在电极表面, 会改变液膜的传导性质, 一定程度上降低了基体的腐蚀速率, 但镀层腐蚀产物的剥落逐渐削弱了其对基体的保护作用。暴露至 20 d 时, 镀层腐蚀产物几乎全部剥落, 基体发生全面的均匀腐蚀, 并形成连续的棕黄色锈层 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, 腐蚀过程完成从镀层腐蚀为主到基体腐蚀的更替。

2.2.2 电化学机理

2.2.2.1 极化曲线

图 7a 为经过不同暴露时间的含镀层合金钢样品在海洋大气模拟溶液中的极化曲线。对极化曲线进行 Tafel 曲线拟合, 结果如表 5 所示, 其中 E_{corr} 为腐蚀电位, J_{corr} 为腐蚀电流密度, b_a 为阳极 Tafel 斜率, b_c 为阴极 Tafel 斜率。 E_{corr} 和 J_{corr} 随暴露时间的变化趋势如图 7b 所示。随着暴露时间的延长, 样品腐

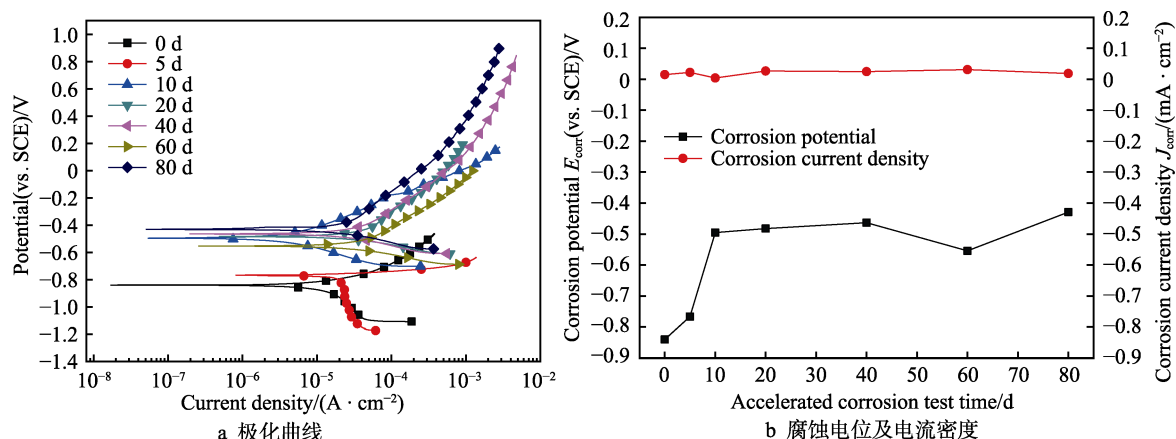


图 7 含镀层合金钢样品加速腐蚀暴露不同时间后的极化曲线分析

Fig.7 Polarization curves analysis of coated alloy steel specimen with different exposure time in accelerated corrosion environment: a) polarization curves; b) corrosion potential and current density

表 5 极化曲线拟合结果
Tab.5 Fitting results of polarization curves

Exposure time/d	E_{corr} (vs. SCE)/V	J_{corr} ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	b_c ($\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)	b_a ($\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)
0	-0.840	14.779	556.1	172.8
5	-0.766	22.012	2309.0	45.1
10	-0.495	4.044	168.4	204
20	-0.482	26.557	107.4	200.5
40	-0.463	24.430	134.7	238.7
60	-0.554	30.868	117.3	220.0
80	-0.429	18.5	128.3	291.8

电流密度整体呈现围绕中枢值上下波动的变化趋势,表示样品的耐蚀性在整个腐蚀过程中比较稳定;腐蚀电位整体呈现波动上升的变化趋势,表示样品表面的稳定性随暴露时间的延长而波动增加,这与样品腐蚀产物层的演化过程关系密切。

未经腐蚀和暴露 5 d 的样品阴极均表现为吸氧反应,受溶解氧的扩散控制;阳极均为镀锌层的溶解反应,受电荷转移控制。2 种样品的腐蚀电位与其他暴露时间的样品的腐蚀电位相比更负,且存在明显的梯度差别,如图 7a 所示,这表明镀层作为牺牲阳极在腐蚀初期对基体形成了较好的保护作用。在暴露初期 (0~10 d),腐蚀电流密度略微增加后迅速下降,同时腐蚀电位快速上升,这与镀层开始腐蚀及逐渐形成镀层腐蚀产物有关;至暴露中期 (10~60 d),腐蚀电流密度整体比较稳定,同时腐蚀电位先保持稳定而后下降,这与该阶段样品表面形成腐蚀产物的性质比较稳定有关,腐蚀电位的下降可能与锈层局部脱落有关;至暴露后期 (60~80 d),样品表面腐蚀电流密度略微减小且腐蚀电位快速增加,这与基体锈层逐渐增厚和致密化有关,阻碍了腐蚀介质进一步渗透和基体的阳极溶解反应。

2.2.2.2 阻抗谱

图 8 为经过不同暴露时间后的含镀层合金钢样品在海洋大气模拟溶液中的电化学阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) Nyquist 曲线。从图 8 中可以看出,未经腐蚀和暴露 5 d 的样品在 Nyquist 图上表现为 1 个容抗弧,样品表现出较高的耐蚀性,说明镀层在腐蚀初期对基体产生了较好的保护作用。暴露 10~20 d 后,样品的容抗弧逐渐增大,在 Nyquist 图上表现为高频区的 1 个小容抗弧和中低频区的 1 个大容抗弧。暴露 40~80 d 后,样品 Nyquist 图中低频区开始出现 1 条直线,这属于 Warburg 阻抗的典型特征^[24],表示出强烈的扩散作用。采用图 9 所示的等效电路对图 8 的 EIS 曲线进行拟合,其中 R_s 表示溶液电阻, CPE_1 表示腐蚀产物膜的电容, R_f 表示腐蚀产物电阻, CPE_2 表示双电层电容, R_t 表示电荷转移电阻。当 EIS 频率 ω 趋于 0 时,可以得到极化电阻 $R_p = R_f + R_t$ 。

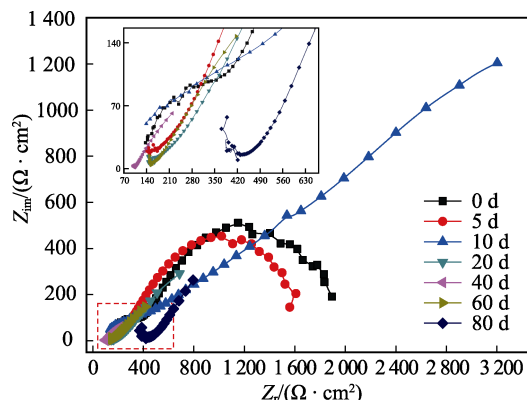


图 8 含镀层合金钢样品加速腐蚀暴露不同时间后的电化学阻抗谱

Fig.8 EIS of coated alloy steel specimen with different exposure time in accelerated corrosion environment

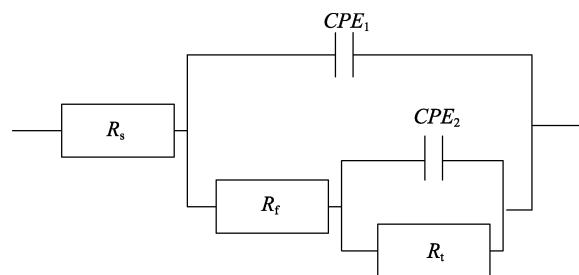


图 9 拟合 EIS 数据的等效电路图

Fig.9 Equivalent circuit model of fitting EIS data

含镀层合金钢样品的 EIS 拟合结果如表 6 所示,可以看出,未经腐蚀样品的极化电阻值较大,电极反应受电荷转移步骤控制。随着暴露时间的延长,腐蚀产物膜电阻 R_f 呈现增大—减小—再增大—再减小的变化趋势,表明样品抗腐蚀能力先增加—后下降—再增加—再下降,这与样品表面“镀层腐蚀产物—镀层腐蚀产物脱落—基体锈层形成—锈层局部开裂”的变化过程密切相关。极化电阻 R_p 整体呈现增大—减小—再增大—再减小的变化趋势,表明样品的耐蚀性先增加—后下降—再增加—再下降,这与腐蚀产物演化过程反映的样品耐腐蚀能力的变化趋势一致。

表 6 等效电路中各参数的拟合结果
Tab.6 Fitting results of parameters in equivalent circuit model

Exposure time/d	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	R_f ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
0	107.1	1.61×10^{-5}	373.1	6.45×10^{-5}	1926.1
5	128.7	1.15×10^{-4}	157.4	3.05×10^{-4}	1655.4
10	6.616	1.34×10^{-4}	666.2	4.94×10^{-4}	1492.8
20	123.0	1.47×10^{-3}	135.2	4.34×10^{-3}	9.53×10^9
40	1.14×10^{-2}	8.39×10^{-6}	102.5	1.87×10^{-2}	804.3
60	149.5	7.74×10^{-3}	5549	1.17×10^{-13}	1.04×10^{15}
80	6.35×10^{-6}	3.45×10^{-5}	472.7	7.65×10^{-3}	8.58×10^9

3 结论

1) 循环盐雾试验可以较好地模拟装备海洋大气环境效应及表面干湿循环的作用过程, 与周期浸润腐蚀试验等方式相比, 具有环境模拟性好及腐蚀特征复现性好等优势。

2) 含镀层合金钢腐蚀失重动力学符合幂函数规律, 腐蚀速率呈现先降低后增加再下降的变化趋势; 腐蚀产物呈现“镀层腐蚀产物生成、局部剥落→基体锈层生成→镀层/基体腐蚀产物混合→基体锈层生长、覆盖和增厚”的变化过程, 成分从羟基氯化锌、羟基氧化锌逐渐过渡为羟基氧化铁为主; 极化曲线拟合的腐蚀电流密度呈现围绕中枢值上下波动的变化趋势, 腐蚀电位则呈现波动上升趋势; 电化学阻抗谱的容抗弧从 1 个变化为 2 个, 后期容抗弧中低频区的直线表示出 Warburg 阻抗的典型特征和强烈的扩散作用。

3) 循环盐雾环境对含镀层合金钢腐蚀的加速效果显著, 能够从腐蚀动力学、腐蚀产物形貌及成分、电化学机理等方面, 比较全面地表征含镀层合金钢的加速腐蚀行为与机理, 为进一步研究加速腐蚀试验的模拟性和相关性提供条件。

参考文献:

- [1] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
CAO Chu-nan. Natural Environmental Corrosion of Chinese Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [2] 柯伟. 中国腐蚀调查报告[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
KE Wei. Corrosion Investigation Report in China[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [3] 李晓刚, 董超芳, 肖葵. 西沙海洋大气环境下典型材料腐蚀/老化行为与机理[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
LI Xiao-gang, DONG Chao-fang, XIAO Kui. The Behavior and Mechanism of Corrosion/Aging of Typical Materials in the Atmospheric Environment of Xisha Ocean[M]. Beijing: Science Press, 2014.
- [4] 屠振密. 电镀锌与锌合金的特性应用及发展[J]. 材料保护, 2000, 33(1): 37-42, 4.
TU Zhen-mi. Characteristics, Applications and Developments of Electroplated Zn Alloy Deposits[J]. Materials Protection, 2000, 33(1): 37-42, 4.
- [5] SOUTO R M, FERNÁNDEZ-MÉRIDA L, GONZÁLEZ S, et al. Comparative EIS Study of Different Zn-Based Intermediate Metallic Layers in Coil-Coated Steels[J]. Corrosion Science, 2006, 48(5): 1182-1192.
- [6] 孔爱民. 热喷铝防腐技术在海洋平台防腐中的应用研究[J]. 全面腐蚀控制, 2008, 22(4): 32-34.
KONG Ai-min. Application Study of TSA Anticorrosion Technology in the Offshore Platform[J]. Total Corrosion Control, 2008, 22(4): 32-34.
- [7] 王德奎, 沈承金, 贾志永. 钢桥面沥青混凝土铺装层下热喷锌涂层的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(9): 445-448.
WANG De-kui, SHEN Cheng-jin, JIA Zhi-yong. Corrosive Behavior of Thermal Sprayed Zinc Coating under Asphalt Concrete Coat on Steelbridge Deck[J]. Corrosion & Protection, 2007, 28(9): 445-448.
- [8] CHEN Y Y, CHUNG S C, SHIH H C. Studies on the Initial Stages of Zinc Atmospheric Corrosion in the Presence of Chloride[J]. Corrosion Science, 2006, 48(11): 3547-3564.
- [9] 李言涛, 侯保荣. 海洋环境下热喷涂锌、铝及其合金涂层防腐机理研究概况[J]. 材料保护, 2005, 38(9): 30-34.
LI Yan-tao, HOU Bao-rong. Anticorrosion Mechanism of Thermal Spraying Coatings of Zinc and Aluminum and of Alloys Made of the Same in Marine Environment: A Review[J]. Materials Protection, 2005, 38(9): 30-34.
- [10] QU Qing, YAN Chuan-wei, WAN Ye, et al. Effects of NaCl and SO₂ on the Initial Atmospheric Corrosion of Zinc[J]. Corrosion Science, 2002, 44(12): 2789-2803.
- [11] DE LA FUENTE D, CASTAÑO J G, MORCILLO M. Long-Term Atmospheric Corrosion of Zinc[J]. Corrosion Science, 2007, 49(3): 1420-1436.
- [12] FALK T, SVENSSON J E, JOHANSSON L G. The Influence of CO₂ and NaCl on the Atmospheric Corrosion of Zinc: A Laboratory Study[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(9): 2993-2999.
- [13] 赵朋飞, 张生鹏, 翟疆, 等. 航天导弹装备自然环境试验方法探讨[J]. 装备环境工程, 2017, 14(11): 37-43.
ZHAO Peng-fei, ZHANG Sheng-peng, ZHAI Jiang, et al. Testing Methods for Space Missile Materiel in Natural-Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2017, 14(11): 37-43.
- [14] 蔡健平, 汤智慧, 张晓云, 等. CET-2000 综合环境试验机及其应用前景[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(6): 411-412.
CAI Jian-ping, TANG Zhi-hui, ZHANG Xiao-yun, et al. CET-2000 Comprehensive Environmental Tester and Its Application[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2004, 16(6): 411-412.
- [15] 孙志华, 李金桂, 李牧铮. 碳钢大气腐蚀加速试验研究[J]. 材料工程, 1996, 24(7): 26-28.
SUN Zhi-hua, LI Jin-gui, LI Mu-zheng. Investigation on Atmospheric Corrosion Accelerated-Test of Carbon Steel[J]. Journal of Materials Engineering, 1996, 24(7): 26-28.
- [16] 陈惠玲, 魏雨. 碳钢在含 SO₂ 环境大气中腐蚀机理的研究[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(6): 284-286.
CHEN Hui-ling, WEI Yu. Mechanism of Industrial Atmospheric Corrosion for Carbon Steel[J]. Corrosion & Protection, 2006, 27(6): 284-286.
- [17] 陈鸿川, 于国才, 王振尧. 常用材料大气暴露与室内加速试验相关性研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1991,

- 3(3): 34-37, 24.
CHEN Hong-chuan, YU Guo-cai, WANG Zhen-yao. Correlation between Indoor and Outdoor Atmospheric Test for Materials[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1991, 3(3): 34-37, 24.
- [18] 赵朋飞, 苏晓庆, 吴俊升. 典型岛礁大气环境室内加速腐蚀试验谱研究[J]. 装备环境工程, 2019, 16(12): 14-21.
ZHAO Peng-fei, SU Xiao-qing, WU Jun-sheng. Accelerated Corrosion Test Spectrum of Typical Reef Atmospheric Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(12): 14-21.
- [19] GB/T 16545—1996, 金属和合金的腐蚀 腐蚀试样上腐蚀产物的清除[S].
GB/T 16545—1996, Corrosion of Metals and Alloys—Removal of Corrosion Products from Corrosion Test Specimens[S].
- [20] LEGAULT R A, PREBAN A G. Kinetics of the Atmospheric Corrosion of Low-Alloy Steels in an Industrial Environment[J]. Corrosion, 1975, 31(4): 117-122.
- [21] FRANKENTHAL R P, MILNER P C, SICONOLFI D J. Long-Term Atmospheric Oxidation of High Purity Iron[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1985, 132(5): 1019-1021.
- [22] MISAWA T, KYUNO T, SUËTAKA W, et al. The Mechanism of Atmospheric Rusting and the Effect of Cu and P on the Rust Formation of Low Alloy Steels[J]. Corrosion Science, 1971, 11(1): 35-48.
- [23] 刘安强. 碳钢在西沙海洋大气环境下的腐蚀机理[D]. 北京: 北京科技大学, 2012.
LIU An-qiang. Corrosion Mechanisms of Carbon Steel in the Atmospheric Environment of Xisha Ocean[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2012.
- [24] 李晓刚, 肖葵, 程学群, 等. 海洋大气环境腐蚀寿命[M]. 北京: 科学出版社, 2016.
LI Xiao-gang, XIAO Kui, CHENG Xue-qun, et al. The Corrosion Life of the Oceanic Atmosphere Environment[M]. Beijing: Science Press, 2016.
- [25] 陈惠玲, 李晓娟, 魏雨. 碳钢在含氯离子环境中腐蚀机理的研究[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(1): 17-19.
CHEN Hui-ling, LI Xiao-juan, WEI Yu. Corrosion Mechanism of Carbon Steel in Chloride Solution[J]. Corrosion & Protection, 2007, 28(1): 17-19.

责任编辑: 万长清

(上接第 193 页)

- [24] 张鸣伦, 王丹, 王兴发, 等. 海水环境中 Cl^- 浓度对 316L 不锈钢腐蚀行为的影响[J]. 材料保护, 2019, 52(1): 34-39.
ZHANG Ming-lun, WANG Dan, WANG Xing-fa, et al. Influence of Cl^- Concentrations on the Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel in Ocean Environment[J]. Materials Protection, 2019, 52(1): 34-39.
- [25] 王竹, 冯喆, 张雷, 等. 电化学方法在不锈钢腐蚀研究中的应用现状及发展趋势[J]. 工程科学学报, 2020, 42(5): 549-556.
WANG Zhu, FENG Zhe, ZHANG Lei, et al. Current Application and Development Trend in Electrochemical Measurement Methods for the Corrosion Study of Stainless Steels[J]. Chinese Journal of Engineering, 2020, 42(5): 549-556.
- [26] 李晓刚, 董超芳, 肖葵. 金属大气腐蚀初期行为与机理[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
LI Xiao-gang, DONG Chao-fang, XIAO Kui. The Initial Behavior and Behavior of Metal Atmospheric Corrosion[M]. Beijing: Science Press, 2009.
- [27] 黄永昌, 张建旗. 现代材料腐蚀与防护[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2012.
HUANG Yong-chang, ZHANG Jian-qi. Modern materials corrosion and protection[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2012.
- [28] 姚琼, 陈俊航, 宋玉红, 等. 不锈钢波纹管在海洋大气环境下的腐蚀失效分析[J]. 装备环境工程, 2020, 17(12): 86-94.
YAO Qiong, CHEN Jun-hang, SONG Yu-hong, et al. Corrosion Failure of Stainless Steel Bellows in Marine Atmosphere[J]. Equipment Environmental Engineering, 2020, 17(12): 86-94.
- [29] 彭文山, 侯健, 郭为民, 等. 西沙海洋大气环境中典型材料腐蚀形貌识别[J]. 装备环境工程, 2019, 16(7): 1-7.
PENG Wen-shan, HOU Jian, GUO Wei-min, et al. Corrosion Morphology Identification of Typical Materials in Xisha Marine Atmospheric Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(7): 1-7.
- [30] 胡玉婷, 董鹏飞, 蒋立, 等. 海洋大气环境下 TC4 钛合金与 316L 不锈钢铆接件腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2020, 40(2): 167-174.
HU Yu-ting, DONG Peng-fei, JIANG Li, et al. Corrosion Behavior of Riveted Joints of TC4 Ti-Alloy and 316L Stainless Steel in Simulated Marine Atmosphere[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2020, 40(2): 167-174.
- [31] EVANS U R, KING C V. The Corrosion and Oxidation of Metals[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1919, 108(4): 94C.
- [32] MATSUSHIMA I, UENO T. On the Protective Nature of Atmosph Rust on Low-Alloy Steel[J]. Corrosion Science, 1971, 11(3): 129-129.
- [33] MOUTARLIER V, GIGANDET M P, NORMAND B, et al. EIS Characterisation of Anodic Films Formed on 2024 Aluminium Alloy, in Sulphuric Acid Containing Molybdate or Permanganate Species[J]. Corrosion Science, 2005, 47(4): 937-951.

责任编辑: 万长清