

新疆伊犁特克斯河山口水库中的材料制品 腐蚀研究

王占华¹, 宋江义², 张小阳¹

(1.水利部水工金属结构质量检验检测中心, 郑州 450044;

2.新疆水利水电勘测设计研究院, 乌鲁木齐 830000)

摘要: 目的 了解不同涂层体系及金属材料在新疆伊犁特克斯流域的腐蚀行为, 为特克斯河流域水利开发提供设计依据。**方法** 通过实地投放金属涂层制品、涂层体系及金属材料, 并按周期取样观察对比。**结果** 获得了8种金属涂层、14种金属与封闭涂层、5种富锌涂料体系、10种复合涂层体系、2种碳钢材料和5种不同不锈钢和碳钢面积比偶合件0.5, 2a的试验结果。**结论** 喷锌层是该水库中最适合的金属涂层; 环氧封闭是表现最好的封闭涂层; 环氧富锌是最好的富锌底漆; 氯化橡胶、环氧沥青、环氧面漆、无溶剂耐磨环氧表面良好, 适合用作面漆; 脂肪族聚氨酯面漆、氟碳面漆不适合用于水下; 可复涂聚氨酯用作面漆应视涂层体系谨慎使用; 碳钢腐蚀速率和不锈钢与碳钢偶合件面积比之间存在显性的线性关系, 不锈钢比例越大, 碳钢腐蚀速度越快; 镀锌层对钢丝绳有明显的保护作用, 比未镀锌钢丝绳腐蚀较轻。

关键词: 特克斯河山口水库; 涂层; 金属材料; 腐蚀; 不锈钢与碳钢焊接偶合件

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.02.014

中图分类号: TJ04; TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)02-0072-05

Corrosion of Materials and Coatings in the Xinjiang Yili Tekes River Shankou Reservoir

WANG Zhan-hua¹, SONG Jiang-yi², ZHANG Xiao-yang²

(1. National Center of Quality Inspection & Testing for Hydro-Steel Structure, Ministry of Water Resource, Zhengzhou 450044, China;

2. Institute of Hydro-Power Investigation & Design of Xinjiang Province, Urumqi, 830000, China)

ABSTRACT: Object To understand the corrosion characteristics of coating systems and metals in the Xinjiang Yili Tekes River to help design for water conservancy development of the Tekes River. **Methods** Samples of metal coating product, coating system and metal material were put at site to sample, observe and compare in different periods. **Results** Test results on eight metal coatings, fourteen metal coatings with sealing, five zinc rich coatings, ten composite coatings, two carbon steel and five couples of stainless steel and carbon steel in half year and two years were obtained. **Conclusion** Zinc coating is the best metal coating; epoxy sealer is the best sealer for metal coating; zinc rich epoxy is the best zinc rich coating; chlorinated rubber, epoxy asphalt, epoxy finish paint, solvent-free wear-resisting epoxy are suitable for using as top coatings; aliphatic polyurethane paint, fluorocarbon paint are not fit for using in water; recoatable polyurethane coating shall be used prudently according to the base coating; corrosion rate of carbon steel increases with the increase of stainless steel area, and typical linear relationship exists between corrosion rate of carbon and ratio of carbon area and stainless steel area; the larger the proportion of stainless steel, the faster the corrosion rate of carbon steel; the galvanized layer obviously protects wire rope. The corrosion of galvanized steel wire rope is less severe than that of ungalvanized steel wire rope.

收稿日期: 2016-10-30; 修订日期: 2016-11-03

作者简介: 王占华(1977—), 男, 河南长垣人, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为淡水环境中的腐蚀与防护。

通讯作者: 张小阳(1968—), 男, 河南商丘人, 教授级高级工程师, 主要研究方向为淡水环境中的腐蚀与防护。

KEY WORDS: Tekes River Shankou Reservoir; coatings; metal; corrosion; couple of stainless steel and carbon-steel;

“国家材料环境腐蚀平台”是我国材料环境腐蚀数据积累的重要平台。几年来,“国家材料环境腐蚀平台”各个试验站通过材料投放开展了大量材料环境试验^[1-3],积累的环境腐蚀数据和阶段研究成果在国家重大建设防腐设计和选材、防腐规范与标准制订、企业材料生产工艺的改进、产品质量的提高、以及新材料的研发等方面发挥了作用。郑州黄河淡水试验站是平台的重要组成部分,承担着我国淡水环境中材料环境腐蚀数据的积累任务。几年来试验站陆续开展了在三门峡水库、新疆“635”水库、江苏小洋口入海口及扬州江都闸开展了材料环境腐蚀试验^[4-8],为水利水电金属结构防腐行业标准制修订提供了依据。为了满足特克斯河流域水利水电工程建设需要,郑州黄河淡水试验站和新疆水利水电勘测规划研究院合作进行了“新疆淡水流域自然环境材料腐蚀试验”项目,在新疆伊犁特克斯河山口水库开展了材料环境腐蚀试验。根据试验设计,山口水库共投放涂层材料试样 37 种,金属材料试样 2 种,不锈钢与碳钢不同面积比偶合件试样 5 种,钢丝绳和镀锌钢丝绳对比各 1 种。试验取样周期为 0.5, 1, 2, 4 a,由于客观条件和原因,取样周期发生了变化。2014 年度完成了伊犁特克斯河山口水库中材料制品 0.5, 2 a 取样,现将 0.5, 2 a 试验结果总结分析如下。

1 试验

1.1 试验环境及水质

伊犁特克斯山口水库位于伊犁巩留县,水质常年比较稳定,山口水库一年度周期水质数据见表 1。

表 1 伊犁特克斯河山口水库水质数据分析结果

日期	pH值	电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	溶解氧/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氯离子/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	硫酸根/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	水溶物/ ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)
2012.9.4	7.73	328	10.59	7.4	41	0.218
2012.10.9	7.18	337	12.06	8.4	43	0.224
2012.11.5	7.58	331	11.25	7.7	42	0.218
2012.12.14	6.64	341	10.17	11.6	3	0.225
2013.1.3	6.84	369	9.96	4.8	33	0.244
2013.2.5	7.66	366	14.74	10	47	0.242
2013.3.8	6.76	327	16.29	6.8	3	0.216
2013.4.10	7.44	359	13.16	9	54	0.238
2013.5.7	6.49	308	10.65	17.9	3	0.204
2013.6.18	6.71	333	10.07	3.6	33	0.222
2013.7.9	7.04	304	11.81	6	50	0.202
2013.8.21	7.83	306	11.84	5.8	51	0.204
2013.9.17	8.01	342	11.51	5.1	60	0.227

从表 1 数据可以看出,水库中水质相对较稳定。pH 值在 6.64 ~ 8.01 之间,基本属于中性范围。电导率较低,变化也较小,常年在 304 ~ 369 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间。溶解氧则保持在 9.96 ~ 16.69 mg/L 范围内。氯离子和硫酸根虽然不同月份变化较大,但总体含量较低。水溶物则更稳定,始终在 0.204 ~ 0.244 mg/mL 范围内。总体来说,不同季节水质对材料腐蚀影响差别不大。

1.2 试样制备及试验方案

试验方案考察各种涂料涂层的保护性能和金属材料自然腐蚀速率。金属涂层包括锌、铝、锌铝合金、Ac 铝、锌铝假合金、铝镁合金、先喷锌后喷铝、先喷铝后喷锌等,厚度均为 120 μm ,喷涂采用电弧喷涂方式。金属涂层加封孔涂层试样选择的金属涂层包括喷锌、喷铝,厚度为 120 μm ,封孔涂料包括磷化底漆、环氧封闭、环氧云铁、氯化橡胶、环氧沥青等,封孔涂料厚度均为 80 μm 。富锌涂料包括环氧富锌、无机富锌(硅酸锂型)、无机富锌(磷酸锂型)等,涂料厚度均为 80 μm 。涂层及复合涂层系统中,金属涂层包括喷锌、喷铝等,厚度为 120 μm ,中间漆为环氧云铁,面漆包括可复涂聚氨酯、氯化橡胶、脂肪族聚氨酯面漆、环氧沥青、环氧面漆、氟碳面漆、无溶剂耐磨环氧等。考察金属自然腐蚀速率的碳钢材料为 16Mn, Q235B, 304 不锈钢与 Q235B 碳钢不同面积比偶合件。

试样规格安装按照 GB 5776^[9]要求,由水利水电三门峡防腐工程有限公司统一进行制作,涂料由某厂家统一提供。涂层试样表面预处理清洁度达到 GB 8923.1^[10]中规定的 Sa2^{1/2},粗糙度等级达到 GB/T 13288.1^[11]规定的中级。每个试样通过打孔进行唯一性标识,然后用铜棒固定在金属构架上,试样与试样之间、试样与铜棒之间用塑料套管绝缘。取样后的涂层试样进行定期观察拍照,金属试样按 GB 16545^[12]标准规定的方法进行处理。

2 结果与讨论

2.1 金属涂层

表 2 中列出了几种纯金属涂层 0.5, 2 a 的腐蚀情况。从试验结果可以看出,喷锌层与先喷铝后喷锌涂层表面无明显变化,但试验 2 a 后观察到先喷铝后喷锌表面仍覆盖有锌层,其更多的表现为锌的

性能,其效果还有待通过长期试验进行观察。其余喷铝、锌铝合金、喷 Ac 铝、锌铝假合金、铝镁合金、先喷锌后喷铝等含铝金属涂层均在 2 a 后出现了白色析出物。锌涂层在淡水环境中发生电化学反应形成的腐蚀产物能够顺利从涂层表面脱落,可以对钢铁提供持续的电化学保护作用。含铝涂层表面形成了完整致密的氧化膜,山口水库中氯离子含量较低,不能持续破坏铝表面的钝化膜,因此,形成的腐蚀产物不易从涂层表面脱落,造成表面有很多的白色析出物,所以含铝涂层不适合在山口水库中应用。

表 2 金属涂层试验结果

涂层类别	腐蚀状况描述	
	0.5 a	2 a
喷锌	无明显变化	无明显变化
喷铝	较多析出,有锈蚀发生	较多析出,有锈蚀发生
锌铝合金	无明显变化	有点状白色析出
喷Ac铝	有少量点状白色析出	有少量点状白色析出物
锌铝假合金	有少量点状白色析出	密集白色析出物
铝镁合金	有少量点状白色析出	有较多白色析出物
先喷锌后喷铝	无明显变化	很多白色析出物
先喷铝后喷锌	无明显变化	无明显变化

2.2 金属涂层+封孔涂层

表 3 列出了金属涂层+封孔涂料 0.5, 2 a 的试验结果。可以看出,喷锌与磷化底漆、环氧清漆、环氧云铁、氯化橡胶、环氧沥青封孔涂料之间具有良好的配合,2 a 后涂层表面均无明显的变化。喷铝使用磷化底漆、环氧云铁、氯化橡胶、环氧沥青封孔及 Ac 铝使用环氧云铁封孔时,2 a 后均出现了明显白色析出物,但二者用环氧清漆封闭时,喷铝 2 a 未出现明显变化,喷 Ac 铝出现变色但未有白色析出物,说明环氧封闭封孔效果较其他涂料好。这是因为金属涂层喷涂后一般都有 15%~18%的孔隙率,涂层中含有大量的空气,封闭涂料必须具有良好的渗透性能。相比其他涂层,环氧清漆和磷化底漆的渗透性更好。环氧清漆和磷化底漆相比和其他涂层配合时具有更好的层间结合力,因此,工程施工宜优先选择环氧清漆。喷锌与喷铝涂层使用火焰喷涂时,0.5, 2 a 后表面均无明显变化,与电弧喷涂结果相同,说明热喷涂方式在两年试验期内对涂层腐蚀无明显影响。

表 3 金属涂层+封孔涂料试验结果

涂层类别	腐蚀状况描述	
	0.5 a	2 a
喷锌+磷化底漆	无明显变化	无明显变化
喷铝+磷化底漆	无明显变化	有少量点状白色析出物
喷锌+环氧封闭	无明显变化	无明显变化
喷铝+环氧封闭	无明显变化	无明显变化
喷锌+环氧云铁	无明显变化	无明显变化
喷铝+环氧云铁	无明显变化	有少量点状白色析出物
喷锌(火焰喷涂)+环氧封闭	无明显变化	无明显变化
喷铝(火焰喷涂)+环氧封闭	无明显变化	无明显变化
喷锌+氯化橡胶	无明显变化	无明显变化
喷铝+氯化橡胶	有少量点状白色析出	有少量点状白色析出
喷锌+环氧沥青	无明显变化	无明显变化
喷铝+环氧沥青	无明显变化	边缘有白色析出物
喷Ac铝+环氧云铁封闭	有少量点状白色析出	有少量点状白色析出
喷Ac铝+环氧封闭	无明显变化	变色

2.3 富锌涂料+中间漆

表 4 列出了几种富锌涂料半年和二年的腐蚀情况。可以看出,富锌涂料中环氧富锌表现最好,2 a 后无明显变化,硅酸锂型无机富锌和磷酸盐型无机富锌 0.5 a 未出现明显变化,但 2 a 后边缘开始出现锈蚀现象,效果没有环氧富锌好。无机富锌与环氧云铁中间漆配合时,2 a 后也出现了边缘生锈,表现与单纯的无机富锌相似。环氧富锌与环氧云铁配合时,2 a 后表面无明显变化,其配合性也较好。环氧富锌由于其成分环氧树脂与聚酰氨树脂进行固化反应形成的漆膜比无机富锌致密性好,物理屏蔽性能大大提高,防腐效果更好。无机富锌形成的涂层一般微观多孔、屏蔽性能差、电化学极化率增大,容易造成涂层过早失效、涂层较厚时有裂纹倾向,硅酸盐涂料还存在稳定性差的特点,形成的涂层容易凝胶,导致效果更差。

表 4 富锌涂料+中间漆试验结果

涂层类别	腐蚀状况描述	
	0.5 a	2 a
无机富锌(硅酸锂型)	无明显变化	边缘生锈
无机富锌(磷酸盐型)	无明显变化	边缘生锈
环氧富锌	无明显变化	无明显变化
无机富锌(硅酸锂型)+环氧云铁	无明显变化	边缘生锈
环氧富锌+环氧云铁	无明显变化	无明显变化

2.4 涂层及复合涂层体系

表 5 列出了几种涂层体系的面漆 0.5, 2 a 的腐蚀情况。可以看出, 可复涂聚氨酯下面有喷 Ac 铝+环氧封闭、喷锌+环氧封闭时, 其涂层表面出现变色现象。下面有环氧富锌底漆时, 表面无明显变化, 但直接覆盖在环氧云铁表面时出现起泡现象, 说明底涂层会对可复涂聚氨酯有一定的影响。根据以前其他项目的试验结果^[3], 不推荐水下环境使用可复涂聚氨酯面漆。氯化橡胶、环氧沥青、环氧面漆、无溶剂耐磨环氧 2 a 后涂层均无明显变化, 适合用于水下。氟碳面漆、脂肪族聚氨酯面漆则出现了密集起泡, 不适合在水下环境应用。氯化橡胶涂层具有分子量小、分子间隙小、水和氧气渗透率低的特点, 使其水下应用效果较好。环氧沥青、环氧面漆、无溶剂耐磨环氧则是由于和固化剂进行固化反应时交联度高, 苯环结构使得其涂膜致密性好, 在水下应用时具有很好的防水作用。聚氨酯涂料则由于其分子结构容易遇水发生水解反应产生二氧化碳气体, 在涂层表面容易产生气泡。氟碳涂层中氟树脂含量是影响其耐蚀性的重要成分, 此外, 在水下耐蚀性则与水质环境有很大的关系, 施工质量好坏会影响其涂层表面是否产生气泡等缺陷。

表 5 复合涂层体系试验结果

涂层类别	腐蚀状况描述	
	0.5 a	2 a
环氧云铁+可复涂丙烯酸聚氨酯面漆	无明显变化	起泡
环氧富锌底漆+环氧云铁中间漆+可复涂聚丙烯酸氨酯面漆	无明显变化	无明显变化
环氧云铁+氯化橡胶	无明显变化	无明显变化
环氧云铁+脂肪族聚氨酯面漆	密集起泡	密集起泡
环氧云铁+环氧沥青	无明显变化	无明显变化
环氧云铁+环氧面漆	无明显变化	无明显变化
环氧云铁+氟碳涂料	密集小泡	密集起泡
无溶剂耐磨环氧	无明显变化	无明显变化
喷Ac铝+环氧封闭+环氧云铁+可复涂丙烯酸聚氨酯	无明显变化	变色
喷Zn+环氧封闭+环氧云铁+可复涂丙烯酸聚氨酯	无明显变化	变色

2.5 金属材料

表 6 列出了金属材料 16Mn, Q235B, 304 不锈钢与 Q235B 碳钢偶合件 0.5, 2 a 经计算后的腐蚀速率数据。

从表 6 可以看出以下几点。

1) 16Mn 与 Q235B 相比, 0.5 a 时其腐蚀速率比 Q235B 略低, 但相差不大。随着时间延长, 其腐蚀速率越来越接近。与周学杰等在长江中试验的结果相

表 6 金属材料 0.5, 2 a 腐蚀数据

材料类别	腐蚀速率/(g·dm ⁻² ·a ⁻¹)		0.5 a腐蚀速率/2 a腐蚀速率	
	0.5 a	2 a		
16Mn	2.51	1.11	2.26	
Q235B	2.88	1.21	2.38	
0.5	4.01	1.76	2.28	
304不锈钢 与Q235B 碳钢面积 比	1	5.20	2.17	2.40
	2	6.98	2.81	2.48
	3	8.63	3.38	2.55
	4	10.29	4.12	2.50

比, 两种碳钢材料腐蚀速率较低。腐蚀速率差异与试验流速有关, 由于长江水具有一定的流速, 试样表面的氧气相对比较充足, 而山口水库中的水体相对静止, 试样表面附近氧气消耗后补充速度较慢。

2) 材料 0.5 a 腐蚀速率/2 a 腐蚀速率比值相差很小, 表明碳钢材料在伊犁山口水库中的腐蚀随时间延长其变化规律基本一致, 都随着腐蚀产物的增加, 阻碍了腐蚀的进一步发生, 导致腐蚀速率越来越低。

3) 不锈钢和碳钢焊接偶合件碳钢部分腐蚀速率表明, 不锈钢占比越大, 碳钢腐蚀速率显著增加。碳钢腐蚀速率与阴阳极面积比值经偶合计算显示出二者之间存在显性的线性关系。0.5 a 时腐蚀数据偶合结果为 $y=1.08301x+3.129$, 相关性系数 R^2 为 0.9954; 2 a 腐蚀数据偶合结果为 $y=0.6949x+1.3588$, 相关性系数 R^2 为 0.9919。该结果与黄桂桥等^[13]在武汉长江水里面现场试验结果相比, 线性关系更加显著。这可能是因为山口水库中水质非常较好, 试样表面比较干净, 而在长江水中试验时, 试样表面有藻类等微生物附着所致。因此, 在工程实际中应减少不锈钢与碳钢偶合情况的出现, 实在无法避免时, 应通过结构设计尽量减少不锈钢的面积比例, 避免大阴极小阳极现象发生。

表 7 列出了钢丝绳 0.5, 2 a 以长度为单位计算的腐蚀速率情况。

表 7 钢丝绳 0.5, 2 a 腐蚀速率数据

材料类别	腐蚀速率/(g·cm ⁻¹ ·a ⁻¹)		0.5 a 速率/2 a 速率
	0.5 a	2 a	
未镀锌钢丝绳 (φ20 mm)	0.29	0.09	3.22
镀锌钢丝绳 (φ30 mm)	0.22	0.06	3.67

从表 7 可以看出, 镀锌钢丝绳 0.5, 2 a 腐蚀速率均比同期未镀锌钢丝绳低, 且镀锌钢丝绳表面未见钢丝锈蚀, 说明镀锌层对钢丝绳保护作用明显。因此, 工程设计时, 应尽量选择镀锌钢丝绳。随着时间的延

长, 腐蚀产物增加阻止了腐蚀的进一步发生, 其腐蚀速率也大大降低。

3 结 论

从上述分析可知, 通过材料及制品在新疆伊犁特克斯流域环境中的腐蚀试验可以得出以下结论。

1) 金属结构表面防护体系选用金属涂层时喷锌效果最好, 含铝涂层不适合用于该流域水环境。

2) 选择金属涂层的封闭涂层时, 环氧封闭涂料效果最好, 应优先选择。

3) 选择富锌底漆时, 应选择环氧富锌, 无机富锌效果较差。

4) 选择涂层体系面漆时, 氯化橡胶、环氧沥青、环氧面漆、无溶剂耐磨环氧表现良好, 均可应用; 氟碳面漆、脂肪族聚氨酯面漆表面起泡, 不适合用于水下; 可复涂聚氨酯面漆与涂层体系有关, 容易出现变色或起泡, 应慎重选用。

5) 16Mn 与 Q235B 腐蚀状况类似, 在该水质环境中腐蚀速率比较接近。

Q235B 与 304 不锈钢焊接偶合试件中, 碳钢部分的腐蚀速率随着阴阳极面积比值增大而增大。与阴阳极面积比值之间具有显性的线性关系, 半年时线性关系为 $y=1.08301x+3.129$, 相关性系数 R^2 为 0.9954, 二年时线性关系为 $y=0.6949x+1.3588$, 相关性系数 R^2 为 0.9919。工程实际中应减少大阴极小阳极偶合现象的发生。

镀锌钢丝绳腐蚀速率较未镀锌钢丝绳腐蚀速率明显降低, 镀锌层对钢丝绳的保护效果明显, 工程设计应尽量选择镀锌钢丝绳。

参考文献:

[1] 杜翠薇, 刘智勇, 梁平, 等. 不同组织 X70 钢在库尔

勒含饱和水土壤中的短期腐行为[J]. 金属热处理, 2008, 33(6): 80—84.

[2] 冯佃臣, 宋义全, 李涛, 等. X70 管线钢在内蒙古土壤中的腐蚀研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(1): 78—80.

[3] 李慧艳, 方月华, 肖葵, 等. 干热大气环境中涂层材料失效行为研究进展[J]. 科技导报, 2012, 30(34): 76—79.

[4] 张小阳, 王占华, 张志修. 材料及防护涂层在淡水环境中的腐蚀试验研究[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(5): 240—243.

[5] 张小阳, 关新成, 王占华. 金属材料及防护涂层在两种淡水环境中的腐蚀试验研究[J]. 水利规划与设计, 2006(5): 38—41.

[6] 王占华, 张小阳, 杨建良. 金属材料及防护涂层在淡水环境中的腐蚀试验研究及应用(一)[J]. 水利技术监督, 2009, 17(1): 45—47.

[7] 王占华, 张小阳, 杨建良. 金属材料及防护涂层在淡水环境中的腐蚀试验研究及应用(二)[J]. 水利技术监督, 2009, 17(2): 15—18.

[8] 王占华, 吴舒海, 王守香, 等. 江苏淮河流域水利工程腐蚀与防护方案应用研究[J]. 水利技术监督, 2016(5): 30—33.

[9] GB/T 5776—2005, 金属和合金的腐蚀 金属和合金在表层海水中暴露和评定的导则[S].

[10] GB/T 8923.1—2011, 涂覆涂料前钢材表面处理 表面清洁度的目视评定 第 1 部分: 未涂覆过的钢材表面和全面清除原有涂层后的钢材表面的锈蚀等级[S].

[11] GB/T 13288.1—2008, 涂覆涂料前钢材表面处理 喷射清理后的钢材表面粗糙度特性 第一部分: 用于评定喷射清理后钢材表面粗糙度的 ISO 表面粗糙度比较样块的技术要求和定义[S].

[12] 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].

[13] 黄桂桥, 杨朝晖, 周学杰, 等. 钢铁材料在武汉长江中的现场腐蚀试验结果[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(10): 675—677.