

锌在辽宁红沿河核电站的大气腐蚀研究

郝显赫, 王振尧, 汪川

(中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

摘要: 通过锌在红沿河核电站的大气暴露试验,研究了锌在红沿河地区 SO_2 , Cl^- 含量较高以及高湿的环境条件下的腐蚀规律。试验结果表明锌的腐蚀质量损失与暴露时间呈线性关系。利用扫描电子显微镜、Fourier变换红外光谱仪以及X射线衍射仪对锌表面腐蚀产物进行了分析,进一步分析了腐蚀质量损失与暴露时间呈线性关系的原因,并探讨了锌在 SO_2 , Cl^- 含量较高以及高湿的环境条件下的腐蚀机理。

关键词: 大气腐蚀; 锌; 红沿河核电站; Cl^- ; SO_2 ; 协同作用

中图分类号: TG172.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2012)03-0108-03

Atmospheric Corrosion of Zinc at Hongyanhe Nuclear Power Station

HAO Xian-he, WANG Zhen-yao, WANG Chuan

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research of Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The atmospheric corrosion law of zinc at Hongyanhe nuclear power station with high SO_2 concentration, high Cl^- concentration, and high humidity was studied through outdoor exposure test. The test results showed that the relationship between corrosion weight loss and exposure time of zinc is linear. Corrosion products of zinc surface were analyzed using scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Fourier infrared transform (FI-TR) spectrometer. The reason of corrosion weight loss increased with exposure time was further analyzed. The corrosion mechanism of zinc in high SO_2 concentration, high Cl^- concentration and high humidity atmospheric environment was discussed.

Key words: atmospheric corrosion; zinc; Hongyanhe nuclear power station; Cl^- ; SO_2 ; synergistic effect

锌在电位序中处于相对活性的位置,其腐蚀电位低于钢铁,常作为锌镀层对钢铁进行保护。辽宁红沿河核电站位于辽宁省大连市瓦房店市西端渤海辽东湾,北、西、南三面临海,东侧与陆地接壤,属季

风性大陆性气候,同时具有海洋性气候特点,夏季以偏南风为主,冬季以偏北风为主。红沿河地区大气中 SO_2 , Cl^- 含量较高、空气湿度比较大,金属材料的腐蚀相对比较严重。目前,锌的大气腐蚀研究都是在

收稿日期: 2012-01-19

基金项目: 沈阳市科学技术计划(F11-264-1-61)

作者简介: 郝显赫(1984—),男,辽宁大石桥人,工程师,主要研究方向为金属腐蚀与防护。

高SO₂含量或高Cl⁻含量的大气环境^[1-2]下进行的,文中对锌在红沿河核电站的大气腐蚀行为及腐蚀机理进行了研究。

1 试验

选用材料为Zn2板材,主要杂质见表1。样品尺寸为100 mm×50 mm×2 mm,经360#—500#砂纸打磨,蒸馏水冲洗,丙酮除油,干燥,精确称量到0.1 mg。对制备好的试样在红沿河核电站进行大气暴露试验,按GB/T 6464—1997进行投放试样,试验进行到6个月、10个月、21个月时分别取样分析。每组取3块试样测定腐蚀质量损失,用15% (质量分数,后同)氨水室温下浸泡、刷洗,去除腐蚀产物,同时用未腐蚀试样校正氨水对锌的腐蚀。

表1 锌试样主要杂质成分及质量分数
Table 1 Main impurities and mass fraction in zinc

%				
Fe	Cu	Pb	Sn	Ca
0.012	0.000 5	0.040	0.000 5	0.000 5

使用FEI Company Model XL30 ESEM FEG 环境扫描电子显微镜、Magna-560型傅里叶红外变换光谱仪(测量范围为400~4 000 cm⁻¹、精度为8 cm⁻¹)以及PW1700型X射线衍射仪(扫描速度为2(°)/min、扫描范围为15°~85°)对腐蚀产物进行分析。

2 结果与分析

2.1 试样质量损失分析

按照锌在大气中暴露的质量损失数据与暴露时间,在能够保持较高的相关系数的前提下拟合,结果如图1所示。图1为锌在红沿河的腐蚀质量损失与暴露时间关系的试验数据点和线性回归曲线,试验数据点与拟合曲线符合得较好。锌的腐蚀质量损失与暴露时间呈很好的线性关系,说明在试验期内锌的腐蚀率基本恒定。

2.2 腐蚀产物分析

使用扫描电子显微镜对暴露试样进行腐蚀产物

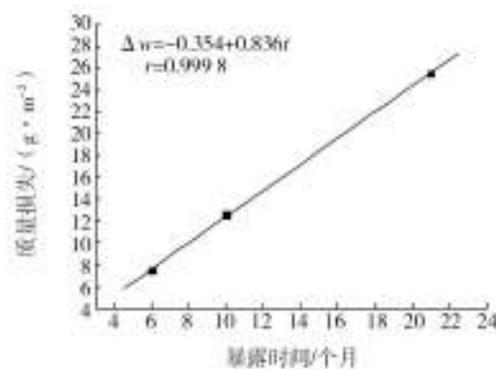


图1 锌暴露于红沿河核电站大气腐蚀质量损失与时间的关系
Fig. 1 Relationship between corrosion weight loss and exposure time of zinc exposed at Hongyanhe nuclear power station

形貌分析。图2a中,暴露6个月的试样表面产生许多针状腐蚀产物,针状腐蚀产物下锌氧化膜出现很多缝隙,对锌基体没有保护作用。图2b中,暴露10个月的试样表面腐蚀产物形成长条形结构,同时夹杂部分针状产物。图2c中,暴露21个月的试样表面腐蚀产物连接成块,但结构仍然很疏松,不能对基体起到保护作用。

对暴露试样进行能谱分析,锌暴露6个月、10个月、21个月的腐蚀产物中均有S与Cl元素,说明SO₂、Cl⁻都参与了锌的腐蚀过程。

利用Fourier变换红外光谱仪对6个月、10个月及21个月纯锌暴露试样进行产物分析^[4](如图3所示),结果表明:3 450 cm⁻¹附近强而宽的吸收峰对应为O—H伸缩振动,1 638.2 cm⁻¹处较强吸收峰对应为结晶H₂O变角振动,1 118.8 cm⁻¹处较强吸收峰对应为SO₄²⁻反对称伸缩振动,说明产物是由碱式水合硫酸锌组成。对锌试样同时进行X射线衍射分析(如图6所示),产物为Zn₁₂(SO₄)₃Cl₃(OH)₁₅·5H₂O。

结合以上分析可知,在暴露6个月时已经生成微量的Zn₁₂(SO₄)₃Cl₃(OH)₁₅·5H₂O,随着时间增加,腐蚀产物逐渐增多,最后形成块状。形成的腐蚀产物结构依旧不是致密的膜状结构,无法起到对基体锌的保护作用,因而腐蚀速率随时间变化呈线性关系。

3 腐蚀机理分析

依据试验分析结果,结合前人的研究成果^[5-10],推测锌在红沿河核电站大气腐蚀过程如下。

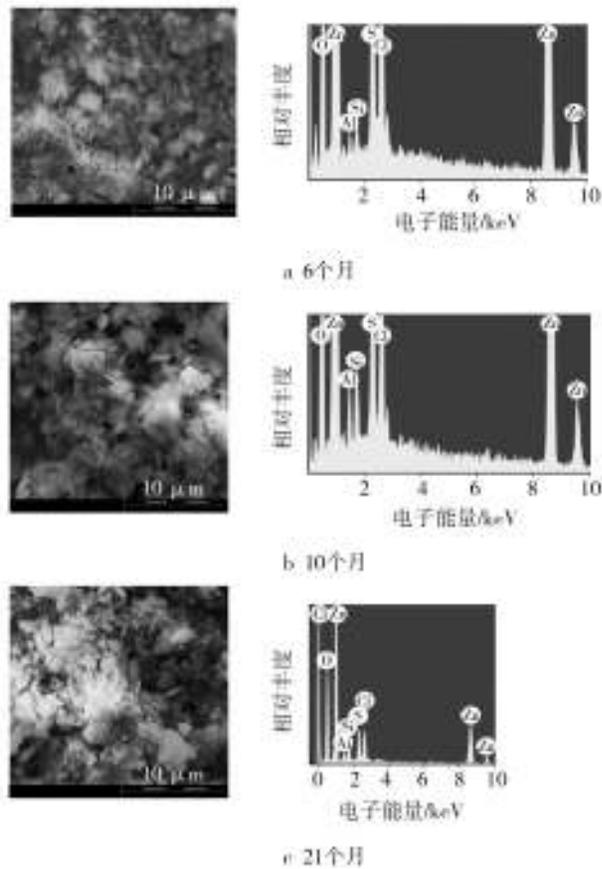


图2 锌在红沿河核电站暴露后腐蚀产物SEM照片和能谱
Fig. 2 SEM photo and energy spectrum of corrosion products of zinc after exposure at Hongyanhe nuclear power station

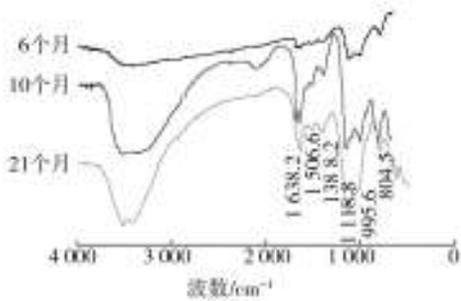
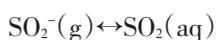
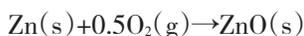


图3 锌在红沿河核电站暴露6个月、10个月、21个月腐蚀产物红外谱图
Fig. 3 FT-IR spectra of corrosion products of zinc after exposure at Hongyanhe nuclear power station for 6, 10, and 21 months

在SO₂, Cl⁻含量较高的湿空气中, Zn表面首先发生水的吸附和SO₂沉积, 逐渐形成电解质薄液膜。



$$\text{SO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HSO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$$

$$\text{HSO}_3^-(\text{aq}) + 0.5\text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$$
 酸性介质使锌氧化层发生溶解, $\text{ZnO(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ 向阴极作电迁移富集, 并在此与 $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$ 形成难溶物 $\text{Zn}_{12}(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_3(\text{OH})_{15} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $7.5\text{ZnO(s)} + 4.5\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 12.5\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}_{12}(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_3(\text{OH})_{15} \cdot 5\text{H}_2\text{O(s)}$ 。

在腐蚀进行过程中, Zn不断被氧气氧化成ZnO(s), 而生成的ZnO(s)又参与到下一步腐蚀中, 因而ZnO(s)含量很少, 所以图4中并没有发现ZnO的衍射峰。

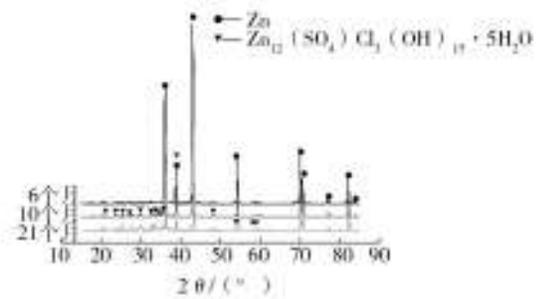


图4 锌在红沿河核电站暴露6个月、10个月、21个月腐蚀产物XRD图

Fig. 4 XRD spectra of corrosion products of zinc after exposure at Hongyanhe nuclear power station for 6, 10, and 21 months

整个腐蚀过程由SO₂⁻与Cl⁻协同参与, 由于锌表面无法形成致密结构腐蚀产物层, 故锌的腐蚀速率一直维持在一个基本恒定的状态。

4 结论

1) 在红沿河地区大气环境中, 锌的腐蚀产物以Zn₁₂(SO₄)₃Cl₃(OH)₁₅·5H₂O为主, SO₂与Cl⁻协同作用促进腐蚀过程。

2) 在红沿河地区大气环境中, 锌在腐蚀过程中形成结构疏松、不具保护作用的产物层, 且以均匀腐蚀为主。

参考文献:

[1] 王振尧, 郑逸苹, 刘寿荣. 锌在SO₂污染环境中的腐蚀规律[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1994, 8(2): 156—160.

(下转第124页)

参考文献:

[1] 吴仁荣. 船用离心泵的运行振动和减消措施[J]. 机电设备, 2004(6): 37—39.

[2] 王新海, 杜喆华, 穆岩, 等. 船用离心泵减振改进数值模拟分析研究[J]. 船舶工程, 2011(2): 125—129.

[3] 唐辉, 何枫. 离心泵内流场的数值模拟[J]. 水泵技术,

2002(3): 3—9.

[4] MIGUEL Asuaje, FARID Bakir, SMAINE Kouidri. Numerical Modelization of the Flow in Centrifugal Pump: Volute Influence in Velocity and Pressure Fields [J]. International Journal of Rotating Machinery, 2005(3): 244—255.

[5] 朱保林. 离心泵内流三维数值模拟[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2005.

(上接第 110 页)

[2] 舒德学, 杨晓然, 罗勇. 纯锌在热带海洋环境下的大气腐蚀行为及规律[J]. 装备环境工程, 2007, 4(3): 45—48.

[3] 王光雍, 王海江, 李兴濂, 等. 自然环境的腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996: 29—31.

[4] 翁诗甫. 傅里叶红外变换光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 291—342.

[5] 屈庆, 严川伟, 张蕾, 等. Zn 初期大气腐蚀中 NaCl 和 SO₂ 的协同效应[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1273—1276.

[6] 严川伟, 高天柱, 史志明, 等. NaCl 对含 SO₂ 环境中 Zn 大气腐蚀的影响[J]. 金属学报, 2000, 36(3): 272—274.

[7] 屈庆, 严川伟, 白玮, 等. SO₂ 存在下 NaCl 沉积量对 Zn 大气腐蚀的影响[J]. 金属学报, 2001, 37(1): 72—76.

[8] 屈庆, 严川伟, 曹楚南. 用石英晶体微天平研究 NaCl 对 Zn 大气腐蚀的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(3): 139—141.

[9] 屈庆, 严川伟, 万晔, 等. NaCl 沉积对 Zn 的大气腐蚀产物影响的 FTIR 光谱研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(1): 16—18.

[10] 严川伟, 史志明, 林海潮, 等. Zn 在 SO₂ 环境中大气腐蚀初期表面特性研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(3): 151—153.

(上接第 114 页)

而提高了试验效率, 缩短了产品研制周期, 在工程领域具有一定的借鉴价值。

参考文献:

[1] GB/T 14211—2010, 机械密封试验方法[S].

[2] ASME QME-1—2002, 核电厂用能动机械设备的资格鉴定[S].

[3] 周漪. 某弹用硅橡胶密封材料贮存寿命预测[J]. 装备环

境工程, 2010, 7(5): 65—68.

[4] ISO 11346:2004(E), Rubber, Vulcanized or Thermoplastic—Estimation of Life-time and Maximum Temperature of Use [S].

[5] 徐世君. 温度对机械密封的影响及分析方法[J]. 机械制造与研究, 2007, 36(5): 82—83, 88.

[6] ISO 2578—1993, Plastics—determination of Time-temperature Limits after Prolonged Exposure to Heat[S].

(上接第 117 页)

[6] 陈旭, 梁平, 李晓刚, 等. 管线钢应力腐蚀开裂的影响因素[J]. 装备环境工程, 2007, 4(3): 21—26.

[7] 林冠发, 相建民, 常泽亮, 等. 3 种 13Cr110 钢高温高压 CO₂ 腐蚀行为对比研究[J]. 装备环境工程, 2008, 5(5): 1—4.

[8] 王彬, 张静, 杜敏. 咪唑啉类缓蚀剂对含饱和 CO₂ 的模拟油田采出液中 Q235A 钢的缓蚀作用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(1): 16—20.

[9] 王任芳, 陈云, 许林, 等. 咪唑啉类缓蚀剂的合成及其缓蚀性能评价[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2006, 23(1): 39—40.

[10] 徐宝军, 滕洪丽, 王金波, 等. 咪唑啉衍生物缓蚀剂的研究[J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(8): 340—344.

[11] 黄红兵, 李辉, 谷坛, 等. 四川含硫气田缓蚀剂及应用技术研究[J]. 石油与天然气化工, 2002, 31(1): 54—58.

[12] 刘元清, 贾丽, 李志远, 等. 油田污水中咪唑啉缓蚀剂浓度检测技术研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2002, 19(4): 57—59.

[13] 于剑祥, 王林海, 魏强. 显色反应法的改进——海上油田高硬污水缓蚀剂浓度检测[J]. 中国海上油气, 2009, 21(4): 264—266.

[14] 焦其正, 付朝阳, 王丽荣, 等. 油气田用咪唑啉类缓蚀剂浓度的检测方法[J]. 天然气工业, 2006, 26(6): 131—133.