

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2010.02.006

热喷 Zn 涂层浪花飞溅区腐蚀的室内模拟研究*

陈家才, 王旭东, 孙冬柏, 孟惠民, 俞宏英, 张连飞

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 海盐粒子浓度大、干湿交替频繁、海水冲击是浪花飞溅区腐蚀的 3 个关键性因素。文中以热喷 Zn 涂层为研究对象, 设计了 4 种循环腐蚀试验制度: ① 盐雾-驻留循环; ② 盐雾-驻留-飞溅循环; ③ 盐雾-干燥循环; ④ 盐雾-干燥-飞溅循环, 采用失重测量和电化学测量分别研究了涂层在这 4 种模拟环境下的腐蚀行为及规律, 并应用加速转换因子法及灰关联分析对各循环腐蚀试验制度下的加速性、模拟性进行了研究, 并为此设计了一个飞溅模拟研究装置以实现浪花飞溅冲击的模拟。试验结果表明: 盐雾+驻留循环造成涂层的腐蚀最严重; 盐雾+驻留+飞溅循环则能较好的模拟浪花飞溅区的腐蚀情况, 可实现室内的热喷 Zn 涂层在浪花飞溅区腐蚀的模拟。

关键词: 热喷涂; Zn 涂层; 浪花飞溅区; 灰关联分析

中图分类号: TG174.41

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)02-0030-06

Laboratory Simulation Study on the Corrosion in Splash Zone of the Thermal Sprayed Zn Coating

CHEN Jia-cai, SUN Dong-bai, WANG Xu-dong, MENG Hui-min, YU Hong-ying, ZHANG Lian-fei

(School of Materials Science and Engineering University of Science and Technology Beijing, Beijing 10083)

Abstract: Thermal spraying Zn coating for marine environment, especially in splash zone, are degraded due to different type of weathering parameters, mainly high salt particle concentration, frequently dry/wet and seawater splash three key factors. In this experimentation, the corrosion behavior of thermal spraying Zn coating in the simulate corrosion environment of splash zone have been studied by 4 different cyclic corrosion test systems: salt spray-dwell, salt spray-dwell - splash, salt spray-dry and salt spray-dry - splash cycle test. Acceleration and simulation of thermal spraying Zn coating in 4 cyclic corrosion test systems by Acceleration Shift Factor and grey relational space analysis were investigation. The experiment results show that the methods are effective and feasible. The salt spray-dwell-splash cycle test was one of a good method to simulate corrosion environment of splash zone in accordance with grey relational grade and experiment results. Meanwhile, a splash simulation test unit have been designed and made.

Key words: thermal spraying; Zn coating; splash zone; grey relational grade analysis

0 引 言

在海洋环境中, 海水飞溅区是海水各区带里最为严酷的腐蚀区域^[1-2]。在此区域, 材料表面积聚的盐粒子浓度远大于海洋大气区, 并且受到几乎连续不断地充分充气的海水周期性润湿, 处于频繁的干湿交替状态, 再加上海水的冲击、阳光、风吹等协同作用, 从而产生最严重的腐蚀^[2-4]。研究表明^[5], 我国的工程结构材料的年直接腐蚀损失为 2288 亿

元, 约占国民经济总值的 5%。其中, 海洋腐蚀造成的损失又约占总损失的 1/3。

为提高钢结构在浪花飞溅区的耐腐蚀能力, 普遍采用的方法是进行表面涂覆涂层。其中, 热喷涂 Zn 及其合金涂层已在桥梁、闸门、海下油管、近海钢桩、储油罐、船舶、海上钻井平台等大型钢铁构件的防腐工程中取得较多的应用效果。但是, 由于浪花飞溅区腐蚀的环境影响因素众多, 因素间交互作用复杂, 国内外针对涂层在浪花飞溅区腐蚀的模拟试验及评价方法还不系统、规范。因此, 文中通过 4 种循环腐蚀试验制度模拟浪花飞溅区的环境

收稿日期: 2009-12-15; 修回日期: 2010-03-12

基金项目: *国家科技支撑计划 (2007BAB27B05)

作者简介: 陈家才(1976—), 男(汉), 贵州盘县人, 博士生。

特征,应用失重和腐蚀电位的加速转换因子和灰关联分析法研究热喷Zn涂层在浪花飞溅区的腐蚀行为和规律,以实现室内热喷Zn涂层在浪花飞溅区腐蚀的加速模拟试验方法的研究。

1 材料与试验方法

1.1 材料

试验用基材为Q235钢,其化学成分如表1所示。试样尺寸为:70 mm×150 mm×2 mm。试样表面采用粒径为0.08~1.5 mm的铜矿砂喷砂预处理,直至钢材表面无灰尘,无油脂、污垢、锈斑等污染。喷砂处理后的基材表面达到Sa3级。热喷Zn涂层采用火焰喷涂法制备,喷涂工艺如表2所示。喷涂用Zn采用符合GB 470标准的Φ3.0线材。涂层厚度为150 μm±10 μm。

表 1 Q235钢基材的化学成分(质量分数/%)

Tab.1 Chemical components of the matrix (w/%)

元素	Fe	C	Si	Mn	Ti	其余
含量	98.75	0.16	0.3	0.5	0.0514	<0.05

表 2 热喷涂工艺参数

Tab.2 Technologic parameters of thermal spray

工艺参数	$P_{\text{氧气}}$ /MPa	$P_{\text{乙炔}}$ /MPa	$P_{\text{空气}}$ /MPa	$d_{\text{喷涂距离}}$ /mm
数值	0.23~0.25	0.10~0.13	0.45	100~150

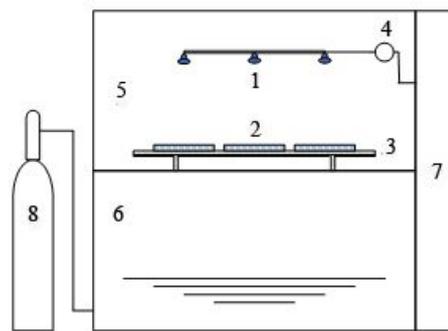
1.2 试验方法

1.2.1 试验设备

试验使用 Q-Fog CCT-600 循环盐雾腐蚀试验机以实现间歇盐雾和驻留功能,模拟浪花飞溅区的高浓度盐雾环境;使用 101-A 型电热恒温鼓风干燥箱以实现干燥功能,与循环盐雾腐蚀试验机结合模拟高浓度盐雾和干湿交替功能;使用自行设计的飞溅模拟研究装置以实现浪花的飞溅功能,以模拟现场暴露试验时一定载荷条件下的飞溅环境。

浪花飞溅模拟试验装置如图 1 所示。通过控制箱的控制,以实现一定氧含量溶液的不同飞溅角度、不同飞溅载荷、不同飞溅时间的功能。

腐蚀后的试样使用 AEU-220 型精密电子数显天平进行失重称量;使用 CHI600B 型电化学工作站对试样进行极化曲线测量。



1.角度可调喷淋头 2.试样 3.试样架 4.防腐蚀溶液泵
5.试验箱 6.溶液箱 7.控制箱 8.氧气瓶

图 1.浪花飞溅模拟试验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of splash simulation test unit

1.2.2 试验过程

基于材料在浪花飞溅区发生严重腐蚀的3个关键性因素:高浓度海盐粒子、频繁的干湿交替以及海水冲击,设计出4种循环腐蚀试验,分别对热喷Zn涂层进行室内加速腐蚀模拟研究。其具体制度和过程参数如表3所示。

表 3 四种循环腐蚀试验制度

Tab.3 4 cycle corrosion test systems

循环	试验制度	试验过程
1	盐雾-驻留 循环	盐雾 8 h(35 °C, 3.5 %)+ 驻留 16h(35 °C)为 1 个循环
2	盐雾-驻留- 飞溅循环	盐雾 8 h(35 °C, 3.5 %)+驻留 16 h(35 °C)+ 飞溅(30 s, 0.02 MPa)为 1 个循环
3	盐雾-干燥 循环	盐雾 8 h(35 °C, 3.5 %)+ 干燥 16 h(35 °C)为 1 个循环
4	盐雾-干燥- 飞溅循环	盐雾 8 h(35 °C, 3.5 %)+干燥 16 h(35 °C)+ 飞溅(30 s, 0.02 MPa)为 1 个循环

2 试验结果

2.1 失重测试

热喷 Zn 涂层分别在 4 种不同的循环腐蚀制度下腐蚀 25、32、57 和 86 个循环后,不同循环周期的单位面积质量损失如表 4 所示。

2.2 电化学测试

热喷Zn涂层分别在4种不同的循环腐蚀制度下腐蚀11、20、40和86个循环后,不同循环周期的极化曲线如图2~图5所示。不同循环周期的腐蚀电位如表5所示。

表 4 四种循环腐蚀试验制度下各循环周期的失重变化

Tab.4 Mass loss of Zn coatings under 4 cyclic corrosion test systems at different period

试验制度	单位面积质量损失/(g/m ²)			
	25 个 循环	32 个 循环	57 个 循环	86 个 循环
盐雾-驻留 循环	136.55	147.13	200.17	253.17
盐雾-驻留 -飞溅循环	37.46	41.30	56.88	90.33
盐雾-干燥 循环	118.57	118.04	147.74	190.77
盐雾-干燥 -飞溅循环	28.97	28.14	41.95	65.84

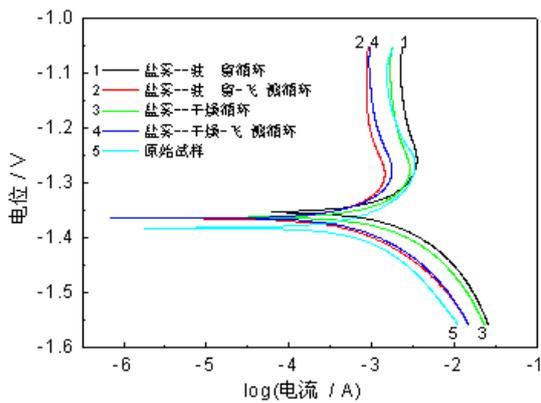


图 2. 四种循环腐蚀试验制度第 11 个的极化曲线
Fig.2 Polarization curve of No. 11 cycle periods under 4 cyclic corrosion test systems

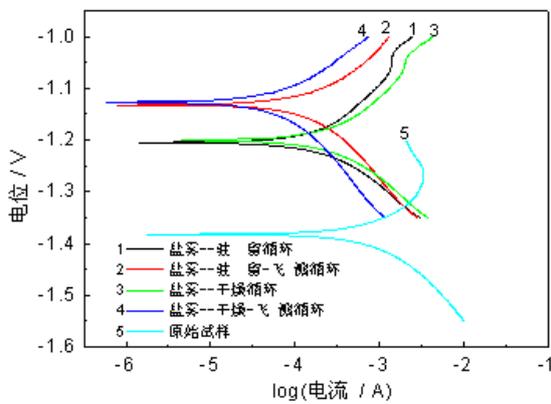


图 3. 四种循环腐蚀试验制度第 20 个循环周期的极化曲线
Fig.3 Polarization curve of No. 20 cycle periods under 4 cyclic corrosion test systems

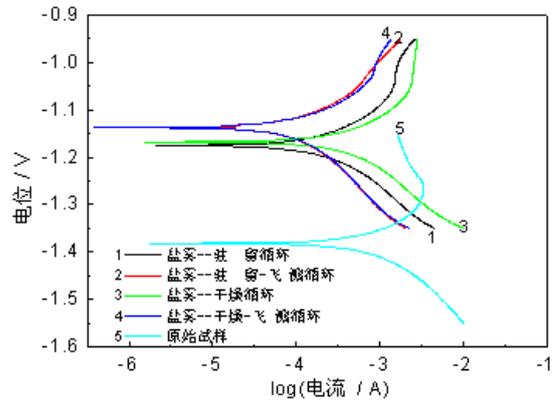


图 4. 四种循环腐蚀试验制度第 40 个循环周期的极化曲线
Fig.4 Polarization curve of No. 40 cycle periods under 4 cyclic corrosion test systems

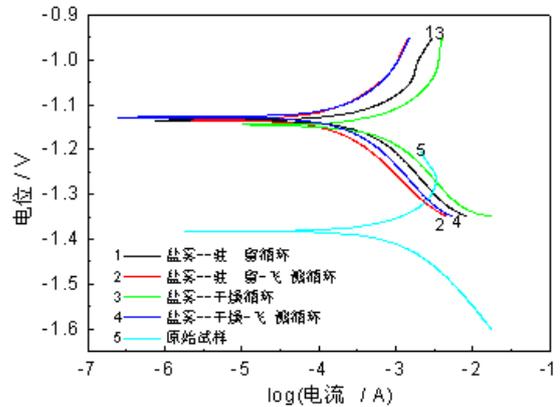


图 5 四种循环腐蚀试验制度第 86 个循环周期的极化曲线
Fig.5 Polarization curve of No. 86 cycle periods under 4 cyclic corrosion test systems

表 5 四组循环腐蚀试验制度下的热喷Zn涂层在不同周期的腐蚀电位

Tab.5 Potential of Zn coatings under 4 cyclic corrosion tests at different period

试验制度	腐蚀电位/V			
	11 个 循环	20 个 循环	40 个 循环	86 个 循环
盐雾-驻留 循环	-1.354	-1.205	-1.174	-1.135
盐雾-驻留- 飞溅循环	-1.366	-1.133	-1.137	-1.135
盐雾-干燥 循环	-1.363	-1.201	-1.168	-1.145
盐雾-干燥- 飞溅循环	-1.364	-1.127	-1.137	-1.128

3 分析与讨论

3.1 腐蚀动力学分析

图6是4种循环腐蚀试验制度下各循环周期的失重变化(点表示各试验数据,实线表示线性拟和结果)。由图6可知:热喷Zn涂层在4种循环腐蚀试验制度下的腐蚀失重均随时间的延长呈线性增大的趋势。与如图7所示的喷Zn涂层在青岛海水试验网站飞溅区暴露试验的腐蚀规律^[6]相符。试验表明:各循环腐蚀试验制度均能够对浪花飞溅区这一特定腐蚀环境进行模拟。但是不同循环腐蚀试验制度下热喷Zn涂层单位时间内的腐蚀失重各不相同,即不同的循环腐蚀试验制度具有不同的加速性。

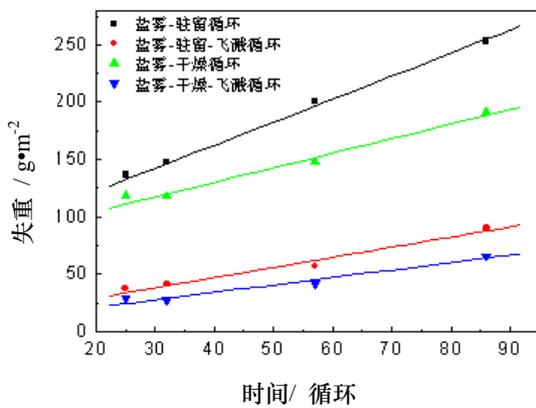


图 6 热喷 Zn 涂层在四组循环腐蚀试验下的失重变化。点-试验数据,实线-拟合结果

Fig.6 Mass loss of Zn coatings under 4 cyclic corrosion test systems. Scatters-experimental data; Solid lines- fitting results

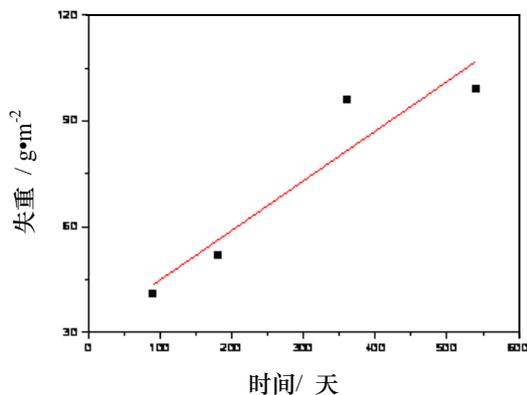


图 7 喷 Zn 涂层在青岛海水试验网站飞溅区暴露试验的失重变化^[6]。点-试验数据,实线-拟合结果

Fig.7 Mass loss of Zn coatings exposed to seawater splash zone of Qingdao. Scatters-experimental data; Solid lines-fitting results

图 8 是 4 种循环腐蚀试验制度下各循环周期的腐蚀电位随时间变化曲线。由图可知,盐雾-驻留循环和盐雾-干燥循环的腐蚀电位随时间变化规律相同,盐雾-驻留-飞溅循环和盐雾-干燥-飞溅循环的腐蚀电位随时间变化趋势也一致。但两种变化趋势又存在不同。主要表现在前者在前 20 周期前上升趋势较快,随后变缓,但一直呈上升趋势。而后者在 20 周期达到一个极大值,随后缓慢下降,到 86 周期基本保持平稳。这与图 9^[7]所示的热喷 Zn 涂层在青岛海水试验网站现场暴露试验的腐蚀电位变化曲线相对比可知:加飞溅循环的循环腐蚀试验制度与现场暴露试验的腐蚀电位变化趋势相一致。这是由于喷 Zn 涂层微观上存在很多孔隙,腐蚀初期腐蚀介质通过孔隙很快扩散到涂层内部及基体金属表面,在这一过程中,扩散电流较大,导致初始腐蚀电流较大;随着腐蚀的进行,腐蚀产物开始阻塞孔隙,致使腐蚀介质扩散变慢,扩散电流减小,腐蚀电流随之变小;当孔隙被阻塞完后,腐蚀介质扩散趋于稳定,腐蚀过程趋于稳定。

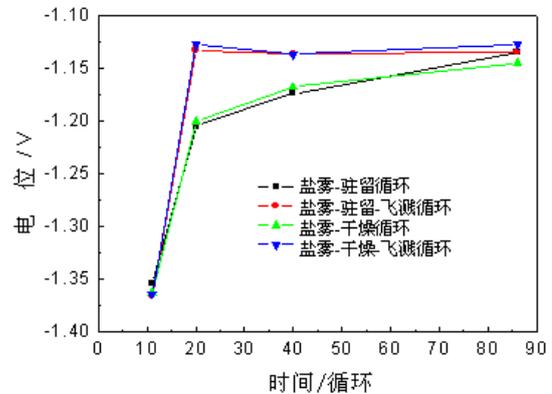


图 8 四种循环腐蚀试验制度下各循环周期的腐蚀电位随时间变化曲线

Fig.8 Potential of Zn coatings under 4 cyclic corrosion test systems at different period

3.2 加速性分析

加速转换因子(Acceleration Shift Factor, ASF)法是对某种材料在进行某个室内加速腐蚀试验时,计算其腐蚀性能相当于现场暴露试验的腐蚀性能随时间变化的加速倍率的有效方法。ASF法计算加速试验的加速倍率时一般通过对室内外两条时间响应曲线进行拟合,其中时间为横轴,腐蚀性能参数为纵轴,并在曲线上取若干个腐蚀性能值,得到

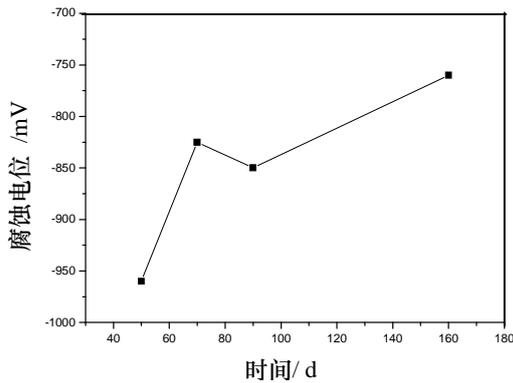


图9 热喷 Zn 涂层青岛飞溅区现场暴露试验的腐蚀电位随时间的变化^[7]

Fig.9 Potential of Zn coatings exposed to seawater splash zone of Qingdao

相对应的几个加速试验时间和室外暴露时间,并由室内腐蚀性能参数拟合方程的斜率与室外腐蚀性能参数拟合方程的斜率得到加速倍率。

因此,对喷Zn涂层青岛海水试验网站飞溅区暴露试验的失重变化(图9)进行线性拟合,得到如表6所示的拟合方程。又由于热喷Zn涂层在4种循环腐蚀试验制度下的腐蚀失重均随时间的延长呈线性增大。则应用ASF法通过计算不同试验制度下的喷Zn涂层的失重变化拟合方程的斜率与喷Zn涂层青岛海水试验网站飞溅区暴露试验的失重方程斜率的比值就能够得到4种循环腐蚀加速试验制度下的加速倍率,拟合结果及加速倍率如表6所示。

图10为4种循环腐蚀试验制度的加速倍率图,由图10可清楚的看出,喷Zn涂层在4种循环腐蚀试验制度下的腐蚀加速快慢为:循环1>循环3>循环2>循环4。

由图10还可以看出,4种循环腐蚀试验制度中加入飞溅模拟循环,在加速性上反而比没有飞溅模拟循环的低,这是由于浪花飞溅模拟的飞溅作用,并没有破坏已经生成的锈层,从而促使加速性提高,而是对喷Zn涂层表面聚集的腐蚀性盐粒子有冲刷作用,清洁了试样表面,在一定程度上减缓了涂层试样的腐蚀,而致使4种循环腐蚀试验制度中加入飞溅模拟循环的循环制度在加速性上并不理想。

3.3 模拟性分析

灰关联分析^[8]是从不完全的信息中,对所研究的各因素通过一定的数据处理,在随机的因素序列中找出它们的关联性,得到主要影响因素。再根据

表6 现场暴露试验及循环腐蚀试验制度下喷 Zn 涂层失重变化拟合结果

Tab.6 The results of mass loss data fitting of Zn coatings exposed to seawater splash zone and cyclic corrosion test systems

试验制度	拟合结果	加速倍率
青岛飞溅区 暴露试验	$W= 30.79661+0.14087t$, 拟合置信度 $R=0.8339$	
盐雾-驻留循环	$W= 82.55195+2.004 \cdot t$	$n \approx 14$
盐雾-驻留- 飞溅循环	$W= 11.35155+0.88948 \cdot t$	$n \approx 6$
盐雾-干燥循环	$W= 79.18952+1.27272 \cdot t$	$n \approx 9$
盐雾-干燥- 飞溅循环	$W= 8.27602+0.64924 \cdot t$	$n \approx 5$

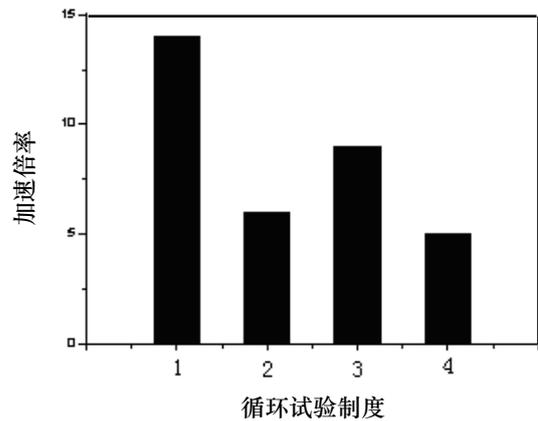


图10 4种循环腐蚀试验制度的加速倍率示意图

Fig.10 Comparison of the accelerated ratio of the 4 cyclic corrosion test systems

因素之间的发展趋势的相似或相异程度来衡量因素间接近的程度。

研究分别以飞溅区现场暴露试验的腐蚀电位和失重数据列 $X_0(k)$ 为母序列来计算4种循环腐蚀试验制度的腐蚀电位和失重数据列 $X_1(k)$ 、 $X_2(k)$ 、 $X_3(k)$ 、 $X_4(k)$ 与 $X_0(k)$ 的灰关联度。 $X_1(k)$ 、 $X_2(k)$ 、 $X_3(k)$ 和 $X_4(k)$ 分别表示盐雾-驻留循环、盐雾-驻留-飞溅循环、盐雾-干燥循环、盐雾-干燥-飞溅循环的腐蚀电位和失重数据列。其中,由两级最小差:

$$\text{Min}_i \text{Min}_k \Delta_i(k) \text{ 和 两级最大差: } \text{Max}_i \text{Max}_k \Delta_i(k) \text{ (} \Delta_i(k)=|X_0(k) - X_i(k)| \text{) 的值,再依据:}$$

$$\xi_i(k) = \frac{\text{Min}_i \text{Min}_k \Delta_i(k) + 0.5 \text{Max}_i \text{Max}_k \Delta_i(k)}{\Delta_i(k) + 0.5 \text{Max}_i \text{Max}_k \Delta_i(k)}$$

就可得到 4 种循环腐蚀试验制度的灰关联系数 $\xi_i(k)$; 最后利用平均值法即求得 4 组加速试验的灰关联系数 γ_i 。热喷 Zn 涂层在 4 种循环腐蚀试验制度下的灰关联系数计算值如表 7 所示。

表 7 喷 Zn 涂层在四种循环腐蚀试验制度下的灰关联系数
Tab.7 Grey relational grade value of Zn coatings under 4 cyclic corrosion test systems

试验制度	灰关联系数 γ_i	
	腐蚀电位/V	单位面积质量损失/g·dm ²
盐雾-驻留循环	0.8592	0.4086
盐雾-驻留-飞溅循环	0.9029	0.8884
盐雾-干燥循环	0.8572	0.5479
盐雾-干燥-飞溅循环	0.9089	0.7630

图 11 为喷 Zn 涂层在 4 种循环腐蚀试验制度下的模拟性对比示意图, 由图 11 可知, 喷 Zn 涂层在 4 种循环腐蚀试验制度下的模拟性顺序按腐蚀电位为: 循环 4 > 循环 2 > 循环 1 > 循环 3; 按单位面积质量损失为: 循环 2 > 循环 4 > 循环 3 > 循环 1。由喷 Zn 涂层在 4 种循环腐蚀试验制度下的模拟性对比可以看出, 由于制度中加入了飞溅循环, 喷 Zn 涂层浪

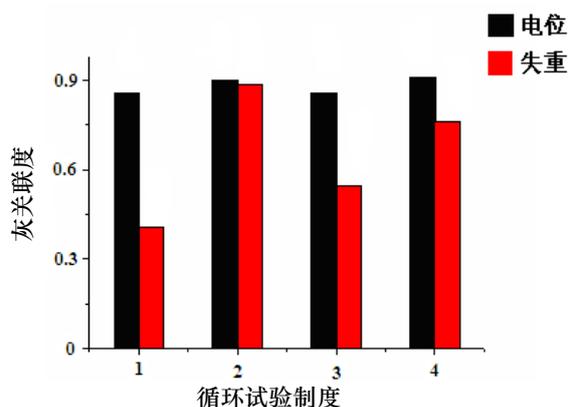


图 11 4 种循环腐蚀试验制度的模拟性对比示意图
Fig.11 Comparison of the simulating capacities of the 4 cyclic corrosion test systems

花飞溅区的室内模拟得到了很大的提高。特别是按单位面积质量损失计算得到的灰关联系数变化就清晰的看到 4 种循环腐蚀试验制度下的模拟性差距, 因此, 飞溅循环带来的冲击作用以及干湿变化在这 4 种循环腐蚀试验制度中具有重要的作用。此

外, 自行设计的浪花飞溅模拟研究装置能够保证和提高浪花飞溅区的室内模拟能力, 为今后进一步深入的相关研究提供了设备基础。

4 结 论

(1) 自行设计的浪花飞溅模拟研究装置能够提高室内浪花飞溅区加速模拟腐蚀试验的模拟能力。

(2) 热喷 Zn 涂层在 4 种循环腐蚀试验制度下的腐蚀均表现出质量损失随时间呈线性规律变化, 这与锌涂层在青岛现场暴露中的腐蚀规律一致。

(3) 4 种循环腐蚀试验制度的模拟能力为: 盐雾-驻留-飞溅循环 > 盐雾-干燥-飞溅循环 > 盐雾-干燥循环 > 盐雾-驻留循环。但同时, 由于浪花飞溅模拟研究装置的飞溅作用, 一定程度上减缓了涂层试样的腐蚀, 致使 4 种循环腐蚀试验制度在加速性上表现为: 盐雾-驻留循环 > 盐雾-干燥循环 > 盐雾-驻留-飞溅循环 > 盐雾-干燥-飞溅循环。

(4) 综合考虑 4 种循环腐蚀试验制度的模拟性和加速性, 盐雾-驻留-飞溅循环在 4 种循环腐蚀试验制度中是室内模拟飞溅区涂层加速腐蚀的最佳试验方法。

参考文献:

- [1] Zen K. Corrosion and life cycle management of port structures [J]. Corros.Sci., 2005, 47(10): 2353-2360
- [2] Hou B R, Duan J Z, ZHANG J L, et al. Tests for hanging steel specimens in seawater [J]. Materials Performance, 2002, 41(10): 45-48.
- [3] Hou B R, Zhang J, Duan J Z, et al. Corrosion of thermally sprayed zinc and aluminium coatings in simulated splash and tidal zone conditions [J]. Corrosion Engineering(Science and Technology), 2003, 38(2): 157-160
- [4] Harris G M, Lorenz A. New coatings for the corrosion protection of steel pipelures and pilings in severely aggressive environments [J]. Corros. Sci., 1993, 35 (5/8): 1417-1423
- [5] 柯伟. 中国腐蚀调查报告 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [6] 李焰, 刑少华, 李鑫, 等. 热浸度层在青岛站的海水腐蚀行为对(III)——飞溅区 [J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(9): 1527-1535. (下转第 41 页)