

镀锌扁钢电力接地材料在 NaCl 介质中的腐蚀特性

李 勇^{1*}, 吴高林¹, 邓帮飞¹, 杨 萍², 黎学明², 宗庆彬²

(1. 重庆电力科学试验研究院, 重庆 401123; 2. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400030)

摘要: 应用极化曲线、电化学阻抗谱和中性盐雾腐蚀试验法,研究电力接地材料镀锌扁钢在 5% NaCl 溶液中的腐蚀行为,扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)观察与表征镀锌扁钢样品腐蚀的表面形貌及其产物性质. 结果表明,在 20~60 ℃ 温度范围内,镀锌扁钢腐蚀电流随温度升高而增大,60 ℃ 时腐蚀速率达到 $0.8408 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (是 20 ℃ 腐蚀速率的 2.9 倍);延长腐蚀过程至 60 d 时,样品腐蚀速率达到最大值 ($1.95 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$),而后有下降趋势;在盐雾腐蚀过程中,扁钢的镀锌层先发生孔蚀,其后少量孔蚀变为坑蚀,其中白锈腐蚀产物为 ZnO 和 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,红锈腐蚀产物为 Fe^{+3}OOH 和 Fe_3O_4 ,并混有少量的 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

关键词: 电力接地材料; 镀锌扁钢; 腐蚀; 中性盐雾腐蚀试验

中图分类号: TG172.3;TG172.9

文献标识码: A

电力接地包括工作接地、防雷接地、保护接地,是电力系统的必备措施,是保证变电站安全运行的重要组成部分. 随着电力容量增大和电压等级升高,电力接地的安全性尤为重要^[1]. 如广西某电力公司 1 个 110 kV 变电站曾因变压器中性点接地线严重腐蚀,造成线路多处短路,并烧毁开关端子箱,使 1#、2#主变停止运行 3 h. 因此,为了电力系统安全经济运行,迫切需要解决接地装置腐蚀与防护问题^[2-6].

关于土壤环境中接地体的腐蚀研究,许崇武等^[7]考察了稀土钢材等防蚀材料的腐蚀行为,其耐蚀性是普通碳钢的 5~7 倍;闫爱军等^[8]研究表明,镀锌 Q235 钢腐蚀速率比无镀的下降约 2/3,防护性能较好. 而针对空气和土壤交界处接地引线的镀锌扁钢,其阳极受高压直流电作用,腐蚀尤为严重,目前研究也相对较少. 本文应用电化学方法和盐雾腐蚀试验研究接地扁钢在 NaCl 介质中的腐蚀行为及其作用机理.

1 实 验

1.1 材料与仪器

变电站接地材料为热浸镀锌扁钢(重庆电力科学试验研究院,厚度 40 μm ,规格 40 mm × 5 mm,

成分:0.14~0.22 C,0.30~0.65 Mn,≤0.30 Si,≤0.050 S,≤0.045 P). NaCl、NaOH、氨水、丙酮和无水乙醇等均为分析纯.

Autolab 电化学工作站 (PGSTAT30, 荷兰 Eco Chemie); YWX/Q750C 盐雾腐蚀试验箱(无锡苏南试验设备有限公司); XRD-6000 X 射线衍射仪(日本岛津); VEGA II LMU 扫描电子显微镜(捷克 TEACAN); RE-1C 型 Ag/AgCl 参比电极.

1.2 方 法

镀锌扁钢经丙酮除油、蒸馏水冲洗、乙醇脱水、干燥备用. 参照 GB/T10125-1997《人造气氛腐蚀试验盐雾试验》方法,将样品(尺寸 160 mm × 40 mm,边缘胶带保护)放入盐雾试验箱中,喷雾液为 NaCl 溶液 (5 ± 0.1)% (by mass),pH 值 7.0. 箱体温度 (35 ± 1) ℃,喷雾沉降量 1~2 mL/(80 cm² · h⁻¹),以连续喷雾方式测试样品雾蚀过程,分别经历 7、15、30 和 60 d 之后取出样品,由失重法计算其腐蚀速率,扫描电子显微镜(SEM)观察其表面形貌,X 射线衍射(XRD)分析其腐蚀产物. 按下式计算腐蚀速率:

$$v = \frac{W_0 - W_t}{S \times t} \quad (1)$$

收稿日期:2011-05-20,修订日期:2011-06-13 * 通讯作者, Tel: (86-23)63230660, E-mail: hvliyong@163.com

重庆市电力公司重点科技项目(2010 渝电科技 30#)、重庆市交通委员会科技计划项目、重庆市自然科学基金(2004BB6065)资助

式中: v 腐蚀速率($\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$), W_0 试样腐蚀前质量(mg), W_1 试样腐蚀后质量(mg), S 试样面积(cm^2), t 腐蚀试验时间(d).

以镀锌扁钢作工作电极(1 cm^2), 铂为辅助电极和 Ag/AgCl 为参比电极, 组成三电极体系. 由电化学工作站测定样品镀锌扁钢在 5% NaCl 溶液的 Tafel 曲线和电化学阻抗谱. Tafel 曲线电位扫描区间 $-1.3 \sim -0.7\text{ V}$, 扫描速率 10 mV/s . 电化学阻抗扰动信号 5 mV , 频率范围 $100\text{ mHz} \sim 1 \times 10^4\text{ Hz}$. 每测试点稳定 30 min .

2 结果与讨论

2.1 不同温度下镀锌扁钢的腐蚀速率

图 1 示出不同温度下镀锌扁钢在 5% NaCl 溶液中 Tafel 曲线, 相关的腐蚀参数列于表 1. 从图看出, 当腐蚀液温度由 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 镀锌扁钢的腐蚀电位负移, 极化电阻减小, 腐蚀电流由 $0.2806\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 升至 $0.8408\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 增加 2 倍. 在中性 NaCl 溶液中 Zn 阴极反应为吸氧($\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$), 阴极极化曲线呈现了该过程中扩散控制, 而阳极反应是 Zn 溶解($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$). 电解液温度升高, 反应活化能减小, 动力学反应加快, Zn 溶解增速, 致使腐蚀反应速率加快.

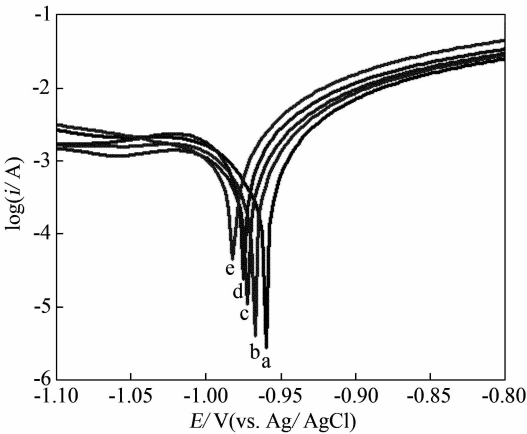


图 1 不同温度下镀锌扁钢电极 Tafel 曲线
Fig. 1 Tafel curves of the galvanized flat steel electrode at different temperatures
electrolyte: 5% NaCl solution; temperature/ $^\circ\text{C}$:
a. 20, b. 30, c. 40, d. 50, e. 60

此外, 在外加电场的作用下, 由于溶液中活性介质 Cl^- 离子吸附在镀锌材料表面, 形成腐蚀小孔, 随后腐蚀产物又堵塞小孔并覆盖材料表面. 当升高电解液温度, 分子运动加剧, 腐蚀产物迁移提

速, 使溶解性的腐蚀产物迅速扩散离开腐蚀区, 因而不形成能起微保护性的膜层^[9]. 腐蚀阻力减小, 致使腐蚀进一步加快.

表 1 不同温度下镀锌扁钢在 5% NaCl 溶液中的腐蚀参数 (由图 1、图 2 估算)

Tab. 1 Corrosion parameters of the galvanized flat steel in 5% NaCl solution at different temperatures (evaluated from Fig. 1 and Fig. 2)

$t/^\circ\text{C}$	E_{corr}/V	$i/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_p/\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$
20	-0.960	0.2806	36.69
30	-0.968	0.3603	22.46
40	-0.972	0.5800	19.18
50	-0.975	0.7294	17.78
60	-0.982	0.8048	13.43

图 2 给出不同温度下镀锌扁钢电极电化学阻抗抗图谱. 如图看出, 高频区的容抗弧主要包含了电极表面腐蚀产物及电荷转移的信息, 可看出镀锌扁钢在 5% NaCl 溶液中的腐蚀过程主要受电荷传递控制. 电解液温度升高, 阻抗弧半径减小, 电极腐蚀的电化学阻力减小, 镀锌扁钢的腐蚀速率加快, 这与电极 Tafel 直线外推所得结果一致.

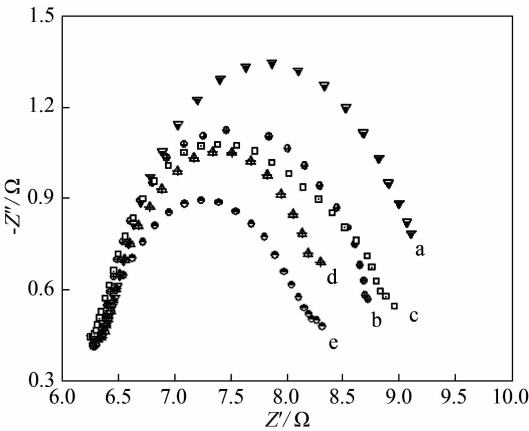


图 2 不同温度镀锌扁钢电极电化学阻抗谱图
Fig. 2 Electrochemical impedance spectra of galvanized flat steel electrode at different temperatures
electrolyte: 5% NaCl solution; temperature/ $^\circ\text{C}$:
a. 20, b. 30, c. 40, d. 50, e. 60

2.2 中性盐雾腐蚀 (NSST)

图 3 给出镀锌扁钢样品在 5% NaCl 盐雾下经

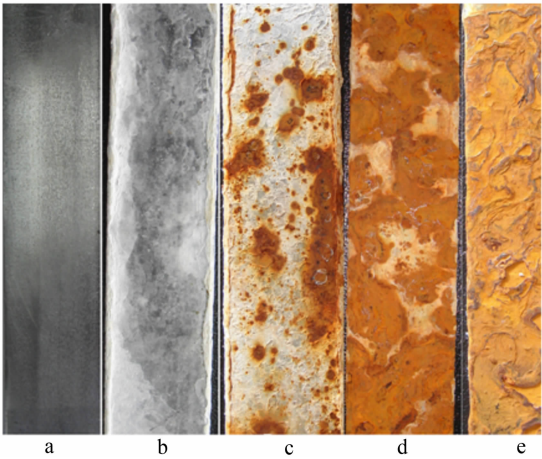


图 3 不同盐雾腐蚀时间镀锌扁钢样品的腐蚀实物照片
Fig. 3 Digital pictures of galvanized flat steel exposed to salt spray after different exposure time exposure time/d: a. 0, b. 7, c. 15, d. 30, e. 60

7、15、30 和 60 d 腐蚀后的实物照片. 可看出, 实验一开始(a), 样品较快失去原有的金属光泽, 表面均被白色腐蚀产物覆盖, 此过程腐蚀反应逐渐消耗了镀锌层; 7 d(b)之后, 样品出现颜色较深的红锈点, 腐蚀面较小, 呈不均匀分布, 此时镀锌层几乎失去保护作用, 并消耗锌铁合金层; 随着腐蚀时间延长, 锈层颜色逐渐加深, 腐蚀面不断扩大. 30 d(d)后, 样品表面基本上完全被红锈覆盖, 锈层呈现结块; 至 60 d(e)之后, 样品已形成致密锈层, 腐蚀速率减缓, 锌铁合金层已大部分被腐蚀并影响铁基体.

图 4 为镀锌扁钢腐蚀速率~时间曲线. 可以看出, 腐蚀速率随着时间延长呈快速上升而后缓慢下降趋势. 初始, 盐雾沉降在镀锌层表面形成液膜使镀锌层快速溶解, 呈现点蚀特征, 而后腐蚀逐渐加快; 15 d 后, 腐蚀速率为 $1.15 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, 由于锌铁合金层的存在, 腐蚀速率受阻、变缓^[10]. 此时, 又因镀锌层的损耗, 出现了以部分锌铁合金层为阴极, 锌层为阳极的电化学腐蚀并以径向方式扩展, 直至锌铁合金层耗尽前. 但此后腐蚀速率仍缓慢增加. 总体上看, 腐蚀速率还是随表面锈层量的富集而上升, 60 d 时腐蚀速率达到极值. 这是因为, 样品表面的锈层已积累到一定量, 较致密的锈层对腐蚀有一定的阻滞作用, 故而腐蚀速率开始下降. 锈层的生成可防止腐蚀介质 Cl^- 对样品基体的侵蚀, 也阻碍了样品基体金属离子向试验环境的扩散^[11], 从而降低了腐蚀速率.

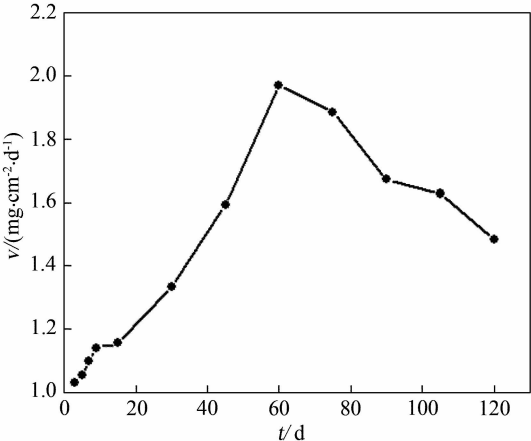


图 4 镀锌扁钢样品腐蚀速率~时间变化曲线
Fig. 4 Variations of the corrosion rate with exposure time for the galvanized flat steel in neutral salt spray test electrolyte: 5% NaCl solution

2.3 镀锌扁钢形貌表征

图 5 为镀锌扁钢样品在 5% NaCl 盐雾下经 7、15、30 和 60 d 盐雾腐蚀的 SEM 照片. 由图可知, 7 d 后, 由于主要腐蚀介质阴离子 Cl^- 在样品表面吸附, 使之形成许多不同孔径的腐蚀孔, 且孔内填满了腐蚀产物. 随着时间延长, Cl^- 不断渗入腐蚀孔内, 使孔不断向纵深扩展、增多, 而且形成的腐蚀孔径同时变大, 从而出现严重的局部腐蚀, 表面破坏程度进一步加重. 然而, 由于腐蚀产物在样品表面之富集, 形成较厚的锈层, 从而对样品腐蚀起着一定的阻滞作用. 60 d 后, 样品表面形成较大坑蚀, 腐蚀坑互相连通, 样品金属表面已趋于均匀腐蚀状态.

图 6 和图 7 分别示出镀锌扁钢样品在 5% NaCl 盐雾中暴露了 7 d 和 60 d 的 XRD 图谱. 可以看出, 经 7 d 与 60 d 腐蚀后, 样品的衍射峰位和峰强度均有很大差异.

7 d, 腐蚀样品在 31.746° 、 34.407° 、 36.215° 、 47.512° 、 56.601° 、 62.827° 和 67.949° 处显示强衍射峰, 与 ZnO 标准衍射谱相符 (PDF#36-1451), 表明主要锈蚀产物当为 ZnO. 在 11.259° 、 32.850° 和 33.553° 处的衍射峰与 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相符 (PDF#07-0155), 意味该腐蚀产物同时含有部分 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 60 d 后, 形成的主要腐蚀产物为 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}^{+3} \text{OOH}$, 其对应的衍射峰位于 30.139° 、 35.512° 、 43.144° 、 62.626° (PDF#65-3107) 和 14.171° 、 27.126° 、 36.365° 、 46.910° (PDF#

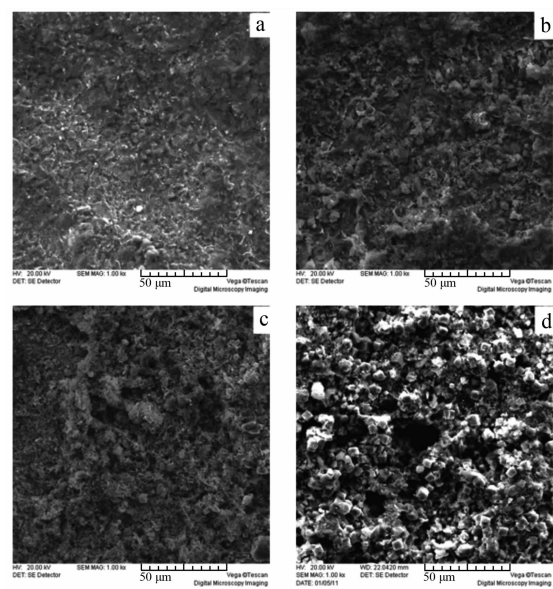


图5 镀锌扁钢样品不同盐雾腐蚀时间的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of galvanized flat steel in salt spray tests with different exposure time
Exposure time / d: a. 7, b. 15, c. 30, d. 60

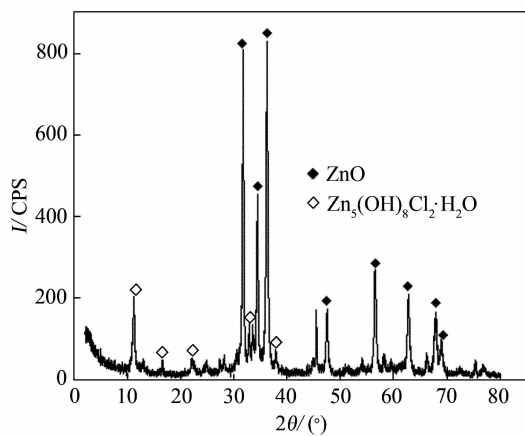


图6 盐雾腐蚀 7 d 镀锌扁钢腐蚀样品 XRD 图谱
Fig. 6 XRD spectrum for corrosion products of galvanized flat steel exposed to salt spray after 7 days

08-0098). 此外仍有少量的 $\text{Fe}^{+2}\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_4$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 对应的衍射峰处在 30.139° 、 35.461° 、 43.094° 、 56.952° (PDF #19-0629) 和 14.171° 、 27.126° 、 38.022° 、 46.860° (PDF #38-0032), 表明 Fe 基体已发生了腐蚀.

盐雾腐蚀 7 d 的样品尚未检测出 Fe 化合物, 即腐蚀反应仍发生在镀锌层, 基体因 Zn 层发生阳极腐蚀而得到保护. 此时, 样品腐蚀沿纵向深度扩展; 60 d 后, 样品出现大量 Fe_3O_4 和 Fe^{+3}OOH 铁氧化物, Zn 层已经部分耗尽, Fe 基体成为腐蚀阳极,

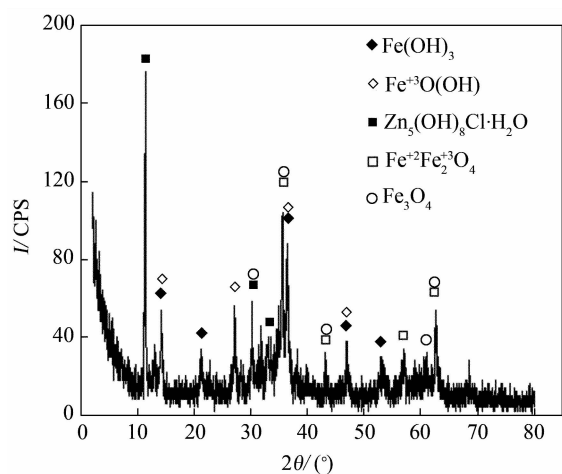


图7 盐雾腐蚀 60 d 镀锌扁钢腐蚀样品 XRD 图谱
Fig. 7 XRD spectrum of the corrosion products for galvanized flat steel exposed to salt spray after 60 days

且发生溶解, 腐蚀介质 Cl^- 通过扩散逐渐向基体内层迁移, Fe 基体严重腐蚀.

总之, 不同盐雾腐蚀阶段镀锌扁钢发生不同的反应, 导致了腐蚀产物组成和结构上的变化.

3 结 论

镀锌扁钢样品在 5% NaCl 盐雾条件下耐蚀性较差, 时间延长腐蚀加重; 经过 60 d, 腐蚀速率达到极值 ($1.9715 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$), 随之腐蚀速率呈下降趋势.

腐蚀速率与温度有关, 温度升高, 镀锌扁钢的自腐蚀电位负移, 极化电阻下降, 腐蚀速率加快.

镀锌扁钢在 5% NaCl 盐雾中发生孔蚀, 而后表面呈现坑蚀, 腐蚀产物填满蚀坑. 7 d 后主要腐蚀产物为 ZnO 和 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 60 d 后的主要腐蚀产物则为 Fe_3O_4 、 Fe^{+3}OOH 、 $\text{Fe}^{+2}\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_4$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

参考文献 (References):

- [1] Zheng Min-cong (郑敏聪), Chen Zi-nian (陈自年), Li Jian-hua (李建华). Research on corrosion characteristics of corrosion rule and anti-corrosion technology of grounding device for large substations [J]. East China Electric Power (华东电力), 2009, 37(9): 1463-1466.
- [2] Oguzie E E, Agochukwu I B, Onuchukwu A I. Monitoring the corrosion susceptibility of mild steel in varied soil textures by corrosion product count technique [J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 84(1): 1-6.
- [3] Ferreira C A M, Ponciano J A C, Vaitsman D S, et al.

- Evaluation of the corrosivity of the soil through its chemical composition[J]. Science of the Total Environment, 2007, 388(1/3):250-255.
- [4] Popovic L M. Comparative analysis of groun-ding systems formed by MV cable lines with either uninsulated or insulated metal sheath[J]. Electric Power Systems Research, 2011, 81(2):393-399.
- [5] Liang Cai-feng(梁彩凤). Atmospheric corrosion of steel in China[J]. Electrochemistry(电化学), 2001, 7(2):215-219.
- [6] Hu Jun, Zhang Rong, He Jin-liang, et al. Novel method of corrosion diagnosis for grounding grid[C]. Proceedings of Power Con,2000,3:1365-1370.
- [7] Xu Chong-wu(许崇武), Hu Xue-wen(胡学文). Investigation of anti-corrosive metallic material for earthing grid[J]. Power System Technology(电网技术), 2003, 27(8):77-79.
- [8] Yan Ai-jun(闫爱军), Chen Yi(陈沂), Feng La-jun(冯拉俊). Soil corrosion performance of several grounding net materials[J]. Corrosion Science and Protection Technology(腐蚀科学与防护技术), 2010, 22(3):197-199.
- [9] Hu Rong-gang(胡融刚), Du Rong-gui(杜荣归), Lin Chang-jian(林昌健). Corrosion behavior of reinforcing steel in concrete subjected to chloride contamination by EIS[J]. Electrochemistry(电化学), 2003, 9(2):189-195.
- [10] Ramezanzadeh B, Attar M M, Farzam M. Corrosion performance of a hot-dip galvanized steel treated by different kinds of conversion coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(3):874-884.
- [11] Melchers R E, Jeffrey R. Early corrosion of mild steel in seawater[J]. Corrosion Science, 2005, 47(7):1678-1693.

Corrosion Characteristics of Galvanized Flat Steel for Power Grounding in NaCl Medium

LI Yong^{1*}, WU Gao-lin¹, DENG Bang-fei¹, YANG Ping², LI Xue-ming²,
ZONG Qing-bin²

(1. Chongqing Electric Power & Research Institute, Chongqing 401123, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University,
Chongqing 400030, China)

Abstract: The corrosion behavior of power grounding galvanized flat steel was studied by polarization measurements, electrochemical impedance spectroscopy technique and neutral salt spray test in 5% NaCl solution. The surface morphologies of galvanized coating and structural properties of corrosion products were observed with scanning electron microscope and X-ray diffraction spectrometer, respectively. Results showed that under the temperatures of 20 ~ 60 °C, the corrosion currents of galvanized flat steel increased with the temperature rising. The corrosion rate at 60 °C was $0.8408 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, which is 2.9 times larger than that at 20 °C. The corrosion rate dropped after reaching the maximal value of $1.95 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ when the exposure time was 60 d. The major corrosion form of galvanized coating was pitting corrosion, then some corrosion pits was converted into etch pits. Main corrosion products of white rust were ZnO and $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, while those of red rust were Fe^{+3}OOH and Fe_3O_4 with a small amount of $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ being also detected.

Key words: grounding materials; galvanized flat steel; corrosion; neutral salt spray test