

融雪剂对不同金属腐蚀影响研究

李海青^{1,2}, 任晓灵^{1,2}, 刘媛^{1,2}, 杨莹^{1,2}, 李剑颖^{1,2}, 蔡晓博^{1,2}

(1.北京市城市管理研究院, 北京 100028; 2.生活垃圾检测分析与评价北京市重点实验室, 北京 100028)

摘要:为研究融雪剂对不同金属的腐蚀特性,通过旋转挂片实验和干湿交替周期浸润实验两种方法对金属腐蚀速率进行了分析。以 20# 碳钢片、铝合金片、镀锌金属片作为代表,考察了氯盐和乙酸盐融雪剂在 5 种不同浓度、不同温度时对金属的腐蚀情况。结果表明:铝合金抗腐蚀性能优于 20# 碳钢和镀锌金属,乙酸盐融雪剂对 20# 碳钢金属的腐蚀程度远低于氯盐融雪剂;实验温度 40℃ 时融雪剂对铝合金金属、20# 碳钢和镀锌金属的腐蚀速率约是 23℃ 时的 1.5 倍;干湿交替法测得的 20# 碳钢腐蚀结果(>0.6 mm/a)高于旋转挂片法的结果(<0.4 mm/a)。金属被腐蚀主要原因是发生吸氧后的电化学反应产生金属氧化物。

关键词:融雪剂 腐蚀速率 金属 氯盐 乙酸盐

中图分类号:TG172

文献标识码:A

文章编号:1004-7050(2023)02-0013-03

融雪剂主要作用为城市道路、高速公路、机场、港口、桥梁等除雪化冰。但是,融雪剂大量的使用会对环境产生一定的负面影响,其中对钢筋以及其他金属的锈蚀尤为严重^[1-2]。目前有不少学者研究了融雪剂的碳钢腐蚀,刘婧^[3]研究了几种融雪剂对金属材料的腐蚀程度影响;陈宗伟^[4]对公路融雪剂碳钢腐蚀性检测方法及缓蚀工艺进行了研究;李雯雯^[5]研究了不同因素对公路用撒播融雪剂碳钢腐蚀的影响。但是,针对不同的融雪剂对不同的金属腐蚀影响因素研究较少,因此针对不同种类融雪剂对典型的金属腐蚀速率影响是非常必要的。本文重点就是在不同试验温度下研究典型的氯盐和非氯盐融雪剂对 20# 碳钢、铝合金、镀锌金属腐蚀影响。选择合适的融雪剂对金属腐蚀较小,减少使用融雪剂的负面影响。

1 实验部分

1.1 金属腐蚀实验方案

分别采用 5%、10%、15%、20%、25% 质量浓度的氯化钠、氯化钙、氯化镁、乙酸钾、乙酸钙溶液,比较不同融雪剂对金属腐蚀性的影响,另一方面改变实验温度(23℃ 和 40℃),不同材质金属挂片等操作,通过旋转挂片法和干湿交替周期浸润法分析融雪剂对金属的腐蚀速率。

1.2 金属腐蚀速率测定方法

1.2.1 周期浸润实验方法

待融雪剂试液达到指定温度时,挂入实验用试片,启动仪器,使试片按 85 r/min±2 r/min 的旋转速度转动,48 h 干湿交替每一循环周期 30 min,其中浸润时间是 15 min,循环 96 次。实验仪器见图 1、图 2。

根据实验情况,适时补加实验水样或水,使液面保持在刻线处。

当运转时间达到指定时间时,停止试片转动,取



图1 旋转挂片腐蚀实验仪 图2 周期浸润腐蚀实验箱
出试片并进行外观观察并记录。

将试片用毛刷刷洗干净,然后在酸洗溶液中清洗 30 s 左右,取出迅速用自来水冲洗后,立即浸入酸溶液中约 30 s,取出,用水冲洗,用滤纸擦拭并吸干,在无水乙醇中浸泡约 3 min,置于干净滤纸上,用滤纸吸干,置于干燥器中 4 h 以上,称量(精确到 0.2 mg)。同时做试片的酸洗空白实验,以校正酸洗失重。

实验结果以腐蚀速率 R 按公式(1)计算得出:

$$R = \frac{8.76 \times 10^7 \times (M - M_0)}{STD} \quad (1)$$

式中: R 为腐蚀速率,mm/a; M 为实验前的试样质量,g; M_0 为试验后的试样质量,g; S 为试样的总面积,cm²; T 为实验时间,h; D 为材料的密度,kg/m³; M_0 为浸泡后试样质量,g; M_k 为空白损失量,g; 8.76×10^7 为换算系数。

1.2.2 旋转挂片腐蚀实验方法

用滤纸将试片防锈油脂擦拭干净,然后分别在丙酮和无水乙醇中用脱脂棉擦洗,每 10 片试片使用不少于 50 mL 上述试剂,擦洗干净后,用滤纸吸干,置于干燥器中 4 h,称量(精确到 0.2 mg),这一步骤同干湿交替法。

待融雪剂溶液达到指定温度时,挂入实验用金属试片,一直保持试片浸润在实液中,启动旋转系统,使试片按规定转速转动,实验开始计时 48 h。

收稿日期:2022-07-13

作者简介:李海青,女,1984 年出生,毕业于苏州大学,硕士学位,高级工程师,从事环境检测分析、固废污染分析评价工作。

其他步骤及计算同 1.2.1 周期浸润法。

2 结果与分析

2.1 不同融雪剂对金属腐蚀结果分析

不同浓度融雪剂对金属腐蚀速率影响如图 3~图 5, 随着融雪剂溶液质量分数的增加, 不同融雪剂对碳钢的腐蚀速率总体是降低的。因为溶液浓度增加时, 溶液中溶解氧的浓度逐渐减少, 见图 6, 溶液中溶解氧的阴极去极作用对腐蚀起着决定性的作用, 随着盐浓度增加, 氧的阴极去极化过程将随浓度的降低而大大受滞, 导致腐蚀速度减小^[6]。乙酸盐对碳钢腐蚀的速率 ($<0.012 \text{ mm/a}$) 约是氯盐融雪剂 ($>0.30 \text{ mm/a}$) 的 1/25, 乙酸盐融雪剂其腐蚀性明显低于其他化冰盐类融雪剂。氯盐类融雪剂对碳钢以及镀锌金属的腐蚀性均较强, 这是因为融雪剂中的 Cl^- 离子进入了金属界面强化了腐蚀介质的通道, 降低了界面上阴、阳极间的欧姆电阻, 加速了腐蚀的进程; 此外, Cl^- 对金属表面钝化膜的破坏首先发生在局部点上, 使这些点露出铁基体, 与大面积尚完好的钝化膜区域之间构成电位差 (铁基体作为阳极而受腐蚀, 大面积钝化膜区作为阴极), 形成“腐蚀电池”, 由于阴极面积大, 阳极面积小, 在腐蚀电池的作用下, 腐蚀发展迅速。当 Cl^- 在金属表面腐蚀形成“蚀坑”后, 铁基体在电介质作用下失去电子成为 Fe^{2+} , Cl^- 会参与“搬运” Fe^{2+} 而本身并不被消耗, 从而形成重复腐蚀的过程^[7-8]。

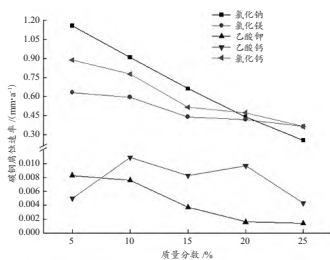


图 3 不同盐溶液对 20# 碳钢腐蚀比较

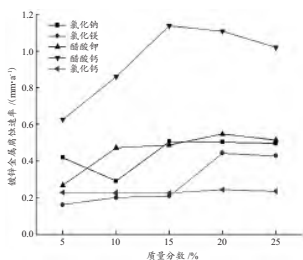


图 4 不同盐溶液对 镀锌金属腐蚀比较

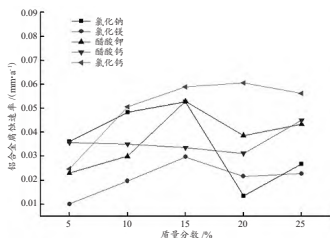


图 5 不同盐溶液对 铝合金金属腐蚀比较

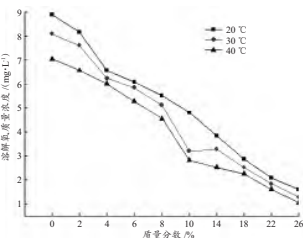


图 6 不同质量分数氯化钠 溶解氧质量浓度

从不同金属被腐蚀程度看, 所有融雪剂对铝合金的腐蚀速率均低于 0.09 mm/a , 而对镀锌金属的腐蚀速率基本大于 0.20 mm/a , 氯盐融雪剂对碳钢腐蚀速率均大于 0.3 mm/a 。从以上结果可以得出: 铝合金抗腐蚀性能高于 20# 碳钢和镀锌金属, 乙酸盐融雪剂对金属的腐蚀程度远远低于氯盐融雪剂。

2.2 不同实验温度对金属腐蚀结果分析

从图 7~图 9 可以看出, 氯盐融雪剂在 40°C 实验条件下, 20# 碳钢、镀锌金属和铝合金的腐蚀速率约是 23°C 时的 1.5 倍。从热力学上分析, 温度的升高可以加快腐蚀反应, 从腐蚀动力学上分析, 温度升高直接影响挂片腐蚀的阳极行为, 温度升高, 挂片腐蚀电位正移, 使得钝化难以维持, 从而加剧腐蚀, 温度的升高加速了对去极化有促进作用的离子运动速率^[9]。因此温度由 23°C 上升到 40°C , 腐蚀速率随着温度的升高而增大。

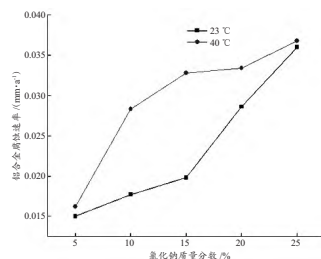


图 7 不同温度时氯化钠 溶液对铝合金腐蚀

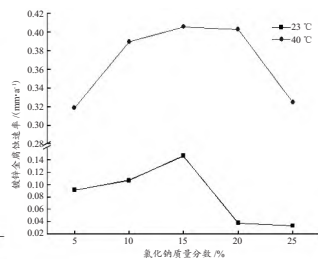


图 8 不同温度时氯化钠 溶液对镀锌金属腐蚀

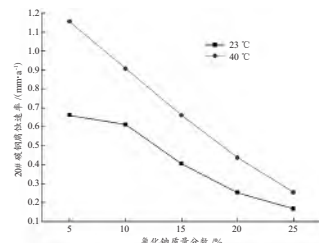


图 9 不同温度时氯化钠溶液对 20# 碳钢腐蚀

2.3 两种不同实验方法对 20# 碳钢腐蚀结果分析

从图 10 看出, 旋转挂片法和干湿交替周期浸润法两种方法同时测定氯化钠融雪剂对 20# 碳钢腐蚀性, 结果差异较大。周期浸润法的腐蚀速率均高于 0.6 mm/a , 而旋转挂片法的腐蚀速率均低于 0.4 mm/a 。因为周期干湿交替环境对碳钢腐蚀起到了显著的加速作用, 干湿交替环境下干湿比的不同, 是导致锈层性质和干燥效果差异的主要原因, 有文献^[10]研究干湿交替条件下的碳钢腐蚀速率至少约是全浸条件下的 3 倍。

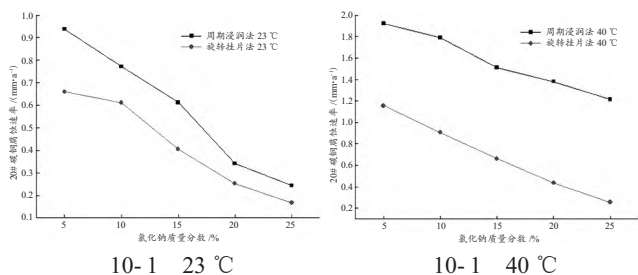


图 10 周期浸润法和旋转挂片法比较 20# 碳钢腐蚀

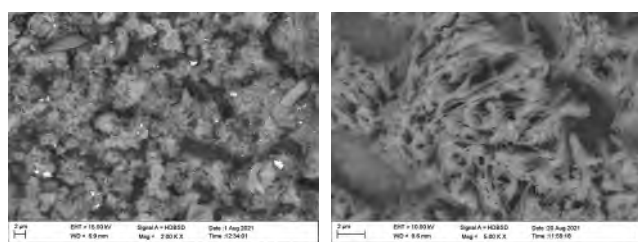
2.4 金属腐蚀后 SEM 图锈层的表面形貌分析

不同金属被不同的融雪剂腐蚀后形貌是不一样的。结果见下页图 11~图 12。不同金属腐蚀表面宏观

形貌见图 13。铝合金金属经过融雪剂浸泡 48 h 后,在宏观上可以观察到其表面蚀点较小,腐蚀后表面颜色较浅;通过图 11-1、11-2 微观形貌可以看出,铝合金表面锈层为疏松的絮状产物,团簇与团簇之间比较稀疏,产物尺寸较小,分布不均匀,可能是铝的氧化物。铝合金的点蚀可分为两个阶段,即点蚀成核阶段和点蚀生长阶段。点蚀成核的原因主要有两种,即吸附理论和氯离子渗透机制。一旦点蚀坑形成后就会迅速发展,这主要是点蚀坑内部发生了自我催化过程:蚀坑外表面是阴极发生吸氧反应[式(1)]:

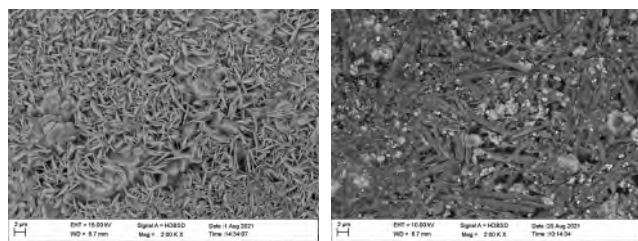


点蚀坑内部金属发生阳极反应(即铝的溶解)[式(2)]:



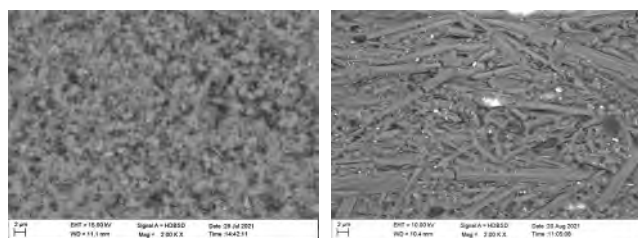
11-1 铝合金——氯化钠
融雪剂腐蚀

11-2 铝合金——乙酸钾
融雪剂腐蚀



11-3 镀锌金属——氯化钠
融雪剂腐蚀

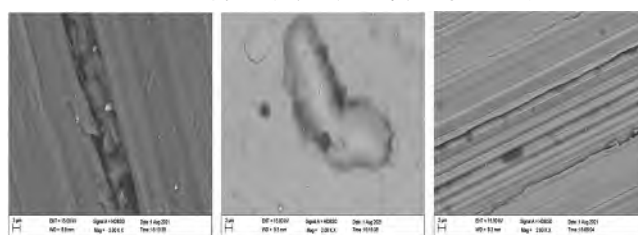
11-4 镀锌金属——乙酸钾
融雪剂腐蚀



11-5 20# 碳钢——氯化钠
融雪剂腐蚀

11-6 20# 碳钢——乙酸钾
融雪剂腐蚀

图 11 不同金属腐蚀锈层的表面微观形貌



12-1 原金属——
铝合金

12-2 原金属——
镀锌金属

12-3 原金属——
20# 碳钢

图 12 不同原金属表面微观形貌

生成的 OH^- 与 Al^{3+} 反应形成氢氧化铝,进而形成氧化铝,氧化铝堆积在孔口,使得腐蚀坑内部形成闭塞区,进而形成氧浓差电池,导致腐蚀坑加速发展^[11]。

图 11-3、图 11-4 是镀锌金属被腐蚀后的微观形貌图,从图中可以看出,镀锌金属锈层主要由团簇生长的花瓣状和棒状物质组成,它们紧密生长在一起,有利于增强锈层的稳定性。镀锌板融雪剂溶液中,镀锌板中的 Zn 首先会和溶液中的 O_2 反应生成 ZnO 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ^[12]。从图 13 镀锌金属腐蚀宏观照片可以看出,镀锌板的腐蚀是以产生白色锌的氧化物开始的。由于锌的表面被氧化形成凹凸不平,有很多细小的锌的颗粒;由于颗粒很小,光被完全吸收(形成漫反射),故看上去颜色变暗,变成灰黑色。腐蚀发生后,试样表面逐渐出现不连续黑色斑点,中间区域腐蚀较为严重,边缘次之。

图 13 可以看到金属板表面呈现出红棕色的铁锈,锈层较厚。图 11-5、11-6 是碳钢腐蚀后的微观形貌,团簇絮状物和条形蚯蚓状物质分布在碳钢表面,锈层呈疏松多孔状,腐蚀膜层的腐蚀产物主要由 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 Fe_3O_4 等物质组成^[13]。



13-1 腐蚀前后的 20# 碳钢
13-2 腐蚀前后的 镀锌金属
13-3 腐蚀前后的 铝合金金属

图 13 不同金属腐蚀表面宏观形貌

3 结论

1) 无论氯盐融雪剂还是乙酸盐融雪剂对金属都有一定的腐蚀性,但是铝合金抗腐蚀性能优于 20# 碳钢和镀锌金属,镀锌金属的抗腐蚀性能最弱,乙酸盐融雪剂对碳钢金属的腐蚀程度远远低于氯盐融雪剂。

2) 环境温度对金属腐蚀速率影响较为显著,40℃ 时融雪剂对铝合金金属、20# 碳钢和镀锌金属的腐蚀性速率至少是 23℃ 时的 1.5 倍。

3) 干湿环境变化对金属腐蚀速率同样有影响,干湿交替周期浸润法测得的 20# 碳钢腐蚀速率(>0.6 mm/a) 高于旋转挂片法测得值(<0.4 mm/a)。

参考文献

- [1] 盖晓连,邵连河.融雪剂对水泥混凝土路面的破坏机理及防治[J].黑龙江工程学院学报(自然科学版),2012,26(2):40-42.
- [2] 许贵生.水泥混凝土盐冻腐蚀机理及改善措施分析[J].内蒙古公路与运输,2015,12(1):17-19.
- [3] 刘靖,刘恒明,朱莹.几种融雪剂对金属材料的腐蚀性研究[J].广东化工,2015,42(23):16-18.
- [4] 陈宗伟,张立塔,赫思龙,等.公路融雪剂碳钢腐蚀性检测方法及

(下转第 30 页)

- science, 2007, 32(3): 352-418.
- [2] Chang C J, Tzeng H Y. Preparation and properties of waterborne dual curable monomers and cured hybrid polymers for ink-jet applications [J]. Polymer, 2006, 47(26): 8536-8547.
- [3] Rahman M M, Kim H D. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amount of ionic groups (I) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(6): 5684-5691.
- [4] Perez-Liminana M A, Ará n-Á l s F, Torró -Palau A M, et al. Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2005, 25(6): 507-517.
- [5] 夏正斌, 李伟, 宁蕾, 等. 环氧树脂用量对水性聚氨酯胶膜结晶性能的影响 [J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2012, 40(5): 58-64.
- [6] Mondal S, Hu J L. Structural characterization and mass transfer properties of dense segmented polyurethane membrane: Influence of hard segment and soft segment crystal melting temperature [J]. Polymer Engineering & Science, 2008, 48(2): 5684-5691.
- [7] Korley L S T J, Pate B D, Thomas E L, et al. Effect of the degree of soft and hard segment ordering on the morphology and mechanical behavior of semicrystalline segmented polyurethanes [J]. Polymer, 2006, 47(9): 3073-3082.
- [8] 傅敏, 狄志刚, 朱晓丰, 等. 高性能透明聚氨酯弹性树脂的合成研究 [J]. 聚氨酯工业, 2009(1): 25-28.
- [9] 章鹏, 戴家兵, 鲍俊杰. 软段对水性聚氨酯木器涂料性能的影响 [J]. 中国涂料, 2008(7): 39-42.
- [10] 高静, 马兴元, 段月, 等. 硬段含量对合成革用无溶剂聚氨酯性能的影响 [J]. 中国皮革, 2018, 47(1): 30-34.
- [11] 宁继鑫, 王小君, 余冬梅, 等. 扩链剂种类对聚酯型水性聚氨酯结晶性的影响 [J]. 聚氨酯工业, 2016, 31(4): 13-16.
- [12] 邓威, 傅和青, 黄洪. DMPA 含量对具有软段结晶性水性聚氨酯性能的影响 [J]. 包装工程, 2012(3): 51-54.

Research Progress on Crystallization Properties of Waterborne Polyurethane

Hao Jing

(Shanxi Research Institute of Applied Chemistry (Co., Ltd.), Taiyuan Shanxi 030027)

Abstract: This paper analyzes the principle of crystallization of waterborne polyurethane, presents several factors affecting the crystallization properties of waterborne polyurethane and carries on the analysis and study of each factor, summarizes the commonly used characterization of crystallization properties of waterborne polyurethane analysis, reveals the structure and crystallization properties of the waterborne polyurethane and the connection between the material application performance, and provides reference for the development of high-performance waterborne polyurethane materials.

Key words: waterborne polyurethane(WPU); crystalline; soft segment; hard segment; chain extender

(上接第 15 页)

- 缓蚀工艺研究 [J]. 公路, 2011(12): 177-181.
- [5] 李雯雯, 薛忠军, 王春明, 等. 不同因素对公路用撒播融雪剂破钢腐蚀影响的试验研究 [J]. 公路, 2021, 66(3): 318-322.
- [6] 师素粉, 夏兰廷, 李宏战, 等. 盐溶液浓度对铸钢腐蚀性能的影响 [J]. 铸造, 2008, 57(8): 823-825.
- [7] 穆鑫, 魏洁, 董俊华, 等. 低碳钢在模拟潮差区的腐蚀行为的电化学研究 [J]. 金属学报, 2012, 48(4): 420-426.
- [8] 夏妍, 曹发和, 常林荣, 等. 锈层下碳钢和耐候钢的微区和宏观腐蚀电化学行为 [J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(5): 1246-1253.
- [9] 游明锐, 金平, 谭晓明, 等. 温度和氯离子浓度对 30CrMnSiNiA 腐蚀速率的影响研究 [J]. 装备环境工程, 2017(9): 93-98.
- [10] 张庆普, 杨海洋, 王佳, 等. 干湿交替环境状态对碳钢海洋腐蚀行为的影响 [J]. 表面技术, 2020, 49(7): 222-229.
- [11] 周缤. 6082 铝合金应力腐蚀行为及机理研究 [D]. 吉林: 长春理工大学, 2020.
- [12] 陈彤, 谈天, 洪毅成, 等. 输电网镀锌金属部件的腐蚀与防护 [C] // 2014 年中国电机工程学会年会论文集, 2014: 1-10.
- [13] 王贝, 许立宁, 李东阳, 等. O_2/CO_2 共存环境下缓蚀剂抑制碳钢腐蚀的机理研究 [J]. 材料工程, 2017, 45(5): 38-45.

Research on the Corrosion Rate of Snowmelt Agent to Different Metals

Li Haiqing^{1,2}, Ren Xiaoling^{1,2}, Liu Yuan^{1,2}, Yang Ying^{1,2}, Li Jianying^{1,2}, Cai Xiaobo^{1,2}

(1.Beijing Municipal Institute of City Management, Beijing; 2.Beijing Key Laboratory of Municipal Solid Waste Detection Analysis and Evaluation, Beijing 100028)

Abstract: In order to study the corrosion characteristics of snow melting agents to different metals, the corrosion rates of metals were analyzed by two methods: rotary coupon corrosion test and dry-wet alternating corrosion test. 20# carbon steel sheet, aluminum alloy sheet and galvanized metal sheet were used as samples. The corrosion of chloride and acetate snow melting agents on different metals in five different concentrations and temperatures were investigated. The results show that the corrosion resistance of aluminum alloy is better than that of 20# carbon steel and galvanized metal, and the corrosion rate of acetate snow melting agent to 20# carbon steel metal is much lower than that of chloride snow melting agent; the corrosion rate of snow melting agent to aluminum alloy metal, 20# carbon steel and galvanized metal at 40 °C is about 1.5 times higher than that at 23 °C. The corrosion rate of 20# carbon steel measured by dry wet alternate test (>0.6 mm/a) were higher than that measured by rotary coupon corrosion test (<0.4 mm/a). The main reason for metal corrosion is the electrochemical reaction after oxygen absorption to produce metal oxides.

Key words: snowmelt agent; corrosion rate; metal; chloride salt; acetate salt