

常用牺牲阳极合金在 NaCl 溶液中的 接触腐蚀行为^①

战广深

(大连理工大学化工学院, 大连 116012)

摘 要 研究了作为牺牲阳极材料的 Mg-Al-Zn-Mn、Al-Zn-In-Sr-Mg 和 Zn-Al-Cd 合金与 A3 钢偶接时, 溶液中 Cl^- 浓度和电偶对中阴阳极面积比变化对三种合金接触腐蚀行为的影响。偶对阳极电偶电流密度 j_g 随 Cl^- 浓度增大而增大, j_g 与面积比成正比关系。偶对电偶电势 E_g 随 Cl^- 浓度增大和面积比减小向负向变化。当偶对中阴极金属材料为 302 不锈钢和紫铜时, j_g 随 Cl^- 浓度增大有不同的变化趋势。

关键词 牺牲阳极 合金 接触腐蚀 氯离子 浓度

镁基、铝基和锌基合金是工程上常用的牺牲阳极材料。目前, 有关阳极电化学性能的研究工作进行得较多^[1-4]。但是, 对它们与异种金属偶接时, 介质中活性阴离子(如 Cl^-) 浓度对合金溶解性能的影响, 以及浓度变化时电偶对中阴极金属材料和阴阳极面积比等因素的协同影响则研究较少。本文通过测定 Mg-Al-Zn-Mn、Al-Zn-In-Sr-Mg 和 Zn-Al-Cd 合金与 A3 钢等金属组成的电偶对在多种条件下的电偶电流密度和电偶电势, 研究了溶液中 Cl^- 浓度和阴阳极面积比的变化, 以及偶对中不同阴极材料对三种合金接触腐蚀行为的影响。

1 实验

1.1 实验材料

三种牺牲阳极合金的化学成分见表 1。阳极试样的有效工作面积 1 cm^2 , 非工作面用电木粉镶嵌。阴极试样非工作面用石蜡涂封, 其中 A3 钢试样的有效工作面积为 5、10 和 15 cm^2 三种, 不锈钢和紫铜试样的工作面积均为 10 cm^2 。

1.2 实验溶液

NaCl 溶液用分析纯试剂和二次去离子水配制, 浓度分别为 0.001、0.010、0.100 以及 0.619 mol/L (相当于质量分数 3.5%)。采用敞开体系, 实验温度为 $15\pm1\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3 实验方法

用水砂纸将阴极和阳极试样的工作面逐级打磨至 600[#], 无水乙醇脱酯, 去离子水冲洗, 吹干后立即浸入实验溶液中。静置 15 min 后测量腐蚀电势 E_{corr} , 阴阳极偶接 24 h 后用零阻电流表测量电偶电流 I_g (阳极的电偶电流密度 j_g 在数值上与之相等), 同时测量电偶电势。

实验结果取三个平行试样的平均值。文中的电势值均相对于饱和甘汞电极。

2 结果与讨论

2.1 Cl^- 浓度对 j_g 的影响

图 1 为三种合金与 A3 钢以 1:10 的面积比偶接时, j_g 与 Cl^- 浓度的关系曲线。由图可见, 三种偶对阳极的 j_g 值均随 Cl^- 浓度增大而增大, 但阳极材料不同时, j_g 增大的幅值不

① 收稿日期: 1996-01-24; 修回日期: 1996-06-07 战广深, 男, 46 岁, 副教授

表 1 阳极材料的化学成分 (%)

合金	Mg	Al	Zn	Mn	In	Si	Cd	Fe	Cu	Ni	Pb
Mg-Al-Zn-Mn	余量	5.6~6.7	2.3~3.5	0.15~0.60	-	0.01	-	0.005	0.002	0.003	-
Al-Zn-In-Sr-Mg	0.8	余量	4.7~6.0	-	0.025~0.030	0.1	-	0.14	0.002	-	-
Zn-Al-Cd	-	0.3~0.6	余量	-	-	<0.125	0.05~0.15	<0.005	<0.005	-	<0.006

同。在不同浓度区间, 三种合金的 j_g 值有不同的排列顺序。 Cl^- 浓度较低时, 三种合金与 A3 钢偶接时的 j_g 值按下列顺序减小: $\text{Mg} > \text{Zn} > \text{Al}$; Cl^- 浓度较高时则为: $\text{Mg} > \text{Al} > \text{Zn}$ 。

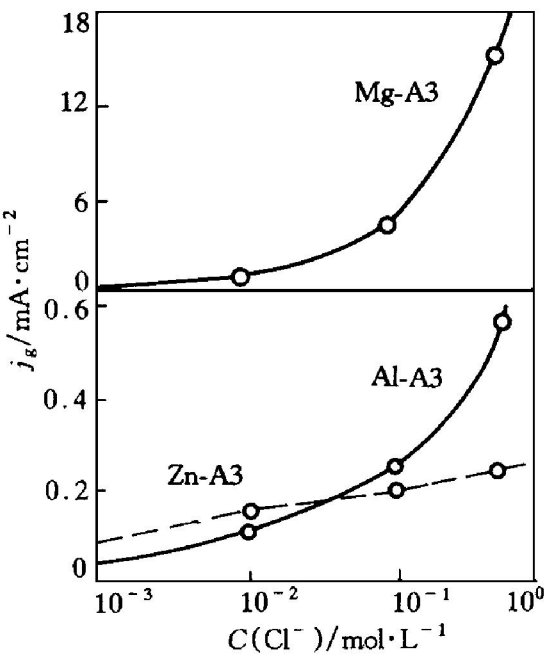


图 1 三种阳极合金与 A3 钢偶接时 j_g 与 Cl^- 浓度的关系

2.2 面积比对 j_g 的影响

在偶接前金属表面的还原反应由氧扩散过程控制的条件下, 偶接后电偶对中阳极金属 (M) 的电偶电流密度正比于阴阳极面积比 A_c/A_a [5, 6], 其关系式为:

$$j_g^M = j_{L, O_2} A_c/A_a = j_{corr}^M A_c/A_a \tag{1}$$

式中 j_{L, O_2} 为氧的极限扩散电流密度, j_{corr}^M 为阳极金属偶接前的腐蚀电流密度, 二者在数值上相等。式 (1) 表明: 当氧的极限扩散电流密度一定时, 面积比愈大, 阳极金属的电偶电流密度愈大; 当面积比一定时, 氧的极限扩散电流密度愈大, 阳极金属的电偶电流密度愈大。图 2 示出了两种浓度下三种合金 j_g 与 A_c/A_a

的关系曲线, 显然, j_g 与 A_c/A_a 所具有的线性关系与式 (1) 相符。在相同 Cl^- 浓度下, 阴阳极面积比愈大, j_g 值愈大。由于三种合金阳极溶解活性不同, 三种偶对曲线的斜率有明显的差别。对同一合金, 当 Cl^- 浓度增大时, 由于合金的腐蚀电流密度增大, 即氧扩散控制条件下的极限扩散电流密度增大, 偶对曲线的斜率也增大。可见, 图中曲线的斜率与同一浓度下不同合金的溶解活性和同一合金在不同浓度下的溶解速率有关。

如果三种合金偶接后的阳极溶解速率用 j_a 表示, 根据汇集原理 [5, 6], 其相应的表达式为:

$$j_a = j_{L, O_2} (1 + A_c/A_a) = j_{corr} (1 + A_c/A_a) \tag{2}$$

由式 (1) 和式 (2), 可得到偶接后阳极溶解速率与电偶电流密度的关系式为:

$$j_a = j_g (1 + A_c/A_a) \tag{3}$$

可见, j_a 与 j_g 之间存在线性关系。当电偶对中阴极面积远大于阳极面积 ($A_c/A_a \gg 1$) 时, 有:

$$j_a \approx j_g \tag{4}$$

根据式 (3) 或式 (4), 由实测的 j_g 值及 A_c/A_a 值, 可以推算出 j_a 值。显然, 实测电偶电流密度的大小直接反映了合金偶接后阳极溶解速率的大小。

2.3 Cl^- 浓度和面积比对 E_g 的影响

不同浓度不同面积比下测得的三种电偶对的电偶电势列于表 2。

由表可见, 当面积比一定时, 随着溶液中 Cl^- 浓度的增大, 各偶对的 E_g 值均向负向变化, 低浓度区的变化尤为剧烈。当 Cl^- 浓度一定时, 阴阳极面积比愈大, E_g 值愈正。在低浓度区, 同种偶对在同一浓度三种面积比下测得的 E_g 间的差值较大, 但随着溶液中 Cl^- 浓度的增大, 差值呈减小的趋势。

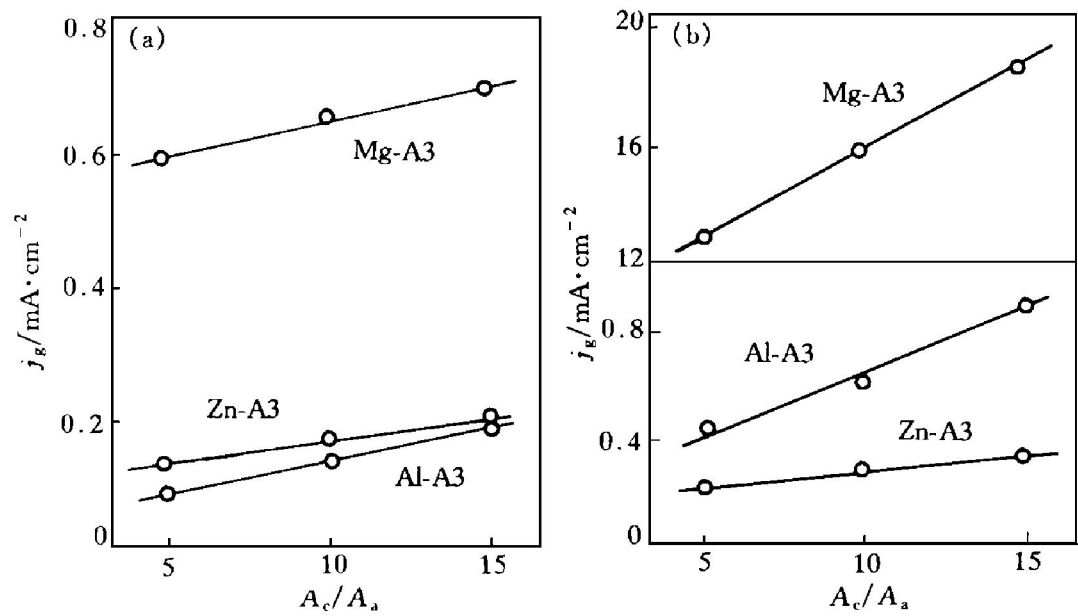


图 2 j_g 与 A_c/A_a 的关系
(a) -0.010 mol/L ; (b) -0.619 mol/L

比较同一浓度及同一面积比下三种偶对的 E_g 值可以发现, Mg-A3 偶对的 E_g 值总是最小, 而 Zn-A3 偶对的 E_g 值除了在 Cl^- 浓度为 0.010 mol/L 时略小于 Al-A3 偶对外, 在其他情况下均为最大。显然, 不同电偶对 E_g 值的这种差别与组成偶对的两种金属间的有效电势差大小以及偶对阳极的溶解速率有关。

由表 2 还可以看出, 当溶液中 Cl^- 浓度为 0.001 mol/L 时, Al-A3 偶对和 Zn-A3 偶对在三种面积比下测得的 E_g 值均大于 -780 mV (A3 钢的保护电势), Mg-A3 偶对的 E_g 值则在阴阳极面积比为 15 时大于 -780 mV 。对上述条件下各偶对偶接 24h 后的 A3 钢试样表面进行形貌观察也发现有明显的锈斑, 表明 A3 钢未得到有效的保护。

2.4 阴极材料不同时 j_g 与 Cl^- 浓度的关系

三种合金与不锈钢和紫铜偶接时, j_g 与 Cl^- 浓度的关系曲线如图 3、图 4 所示。由图可见, 除了锌合金与不锈钢偶接时, 当 Cl^- 浓度高于 0.010 mol/L 时, 其 j_g 值随 Cl^- 浓度增大变化很小外, 各种偶对的 j_g 值均随 Cl^- 浓度的增大而增大。比较图 1、图 3 和图 4 发现: 浓度变化对 Mg-Al-Zn-Mn 合金的 j_g 值影响最大;

由于组成偶对的阳极合金和阴极金属材料不同, 各偶对 j_g 值随 Cl^- 浓度增大变化的幅值不同; 在各种偶对中, 只有镁合金与三种阴极金属材料偶接时, j_g 值随着 Cl^- 浓度增大有相同的变化趋势, 且 j_g 值在整个浓度区间有相同的排列顺序: $\text{A3} > \text{S.S.} > \text{Cu}$ 。

表 2 不同浓度不同面积比下的电偶电势 (mV)

电偶对	$C(\text{NaCl})$ $/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	A_a/A_c		
		1: 5	1: 10	1: 15
Mg-A3	0.001	- 1033	- 882	- 715
	0.010	- 1191	- 1151	- 1101
	0.100	- 1304	- 1247	- 1217
	0.619	- 1314	- 1297	- 1267
Al-A3	0.001	- 767	- 726	- 736
	0.010	- 888	- 873	- 850
	0.100	- 1065	- 1055	- 1038
	0.619	- 1101	- 1100	- 1086
Zn-A3	0.001	- 709	- 685	- 625
	0.010	- 913	- 901	- 880
	0.100	- 977	- 1006	- 995
	0.619	- 1021	- 1022	- 1018

各种阳极和阴极材料腐蚀电势与溶液中 Cl^- 浓度的关系如图 5 所示。除不锈钢的腐蚀电势在 Cl^- 浓度高于 0.010 mol/L 时向正向变化外, 其他金属或合金的腐蚀电势均随着 Cl^- 浓度的增大而向负向变化, 且存在近似的线性

关系。图中的结果表明, 三种阳极材料与紫铜和 A3 钢的起始电势差在整个浓度范围内基本不变, 镁合金与紫铜和 A3 钢的起始电势差最大, 铝合金次之, 锌合金最小。

综合上述讨论结果可以看出, 在一定的浓度区间, 相关偶对阳极电偶电流密度的排序与

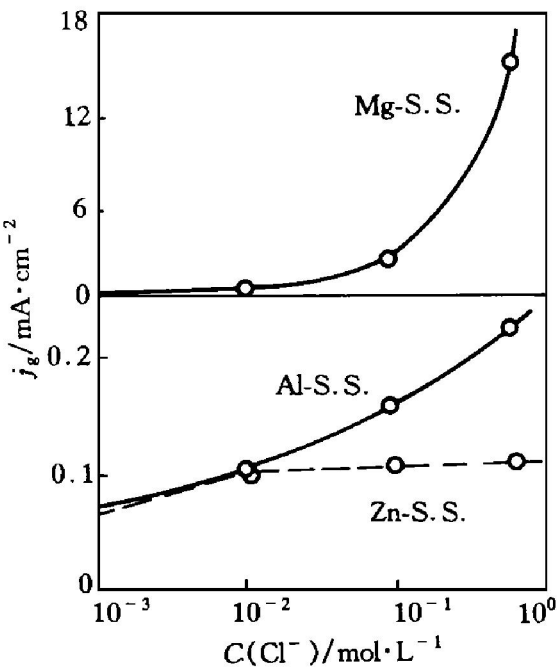


图 3 三种阳极合金与不锈钢偶接时 j_g 与 Cl^- 浓度的关系

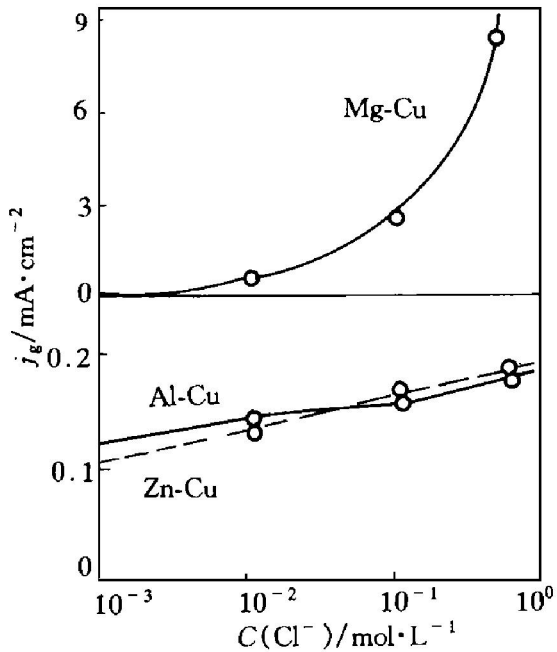


图 4 三种阳极合金与紫铜偶接时 j_g 与 Cl^- 浓度的关系

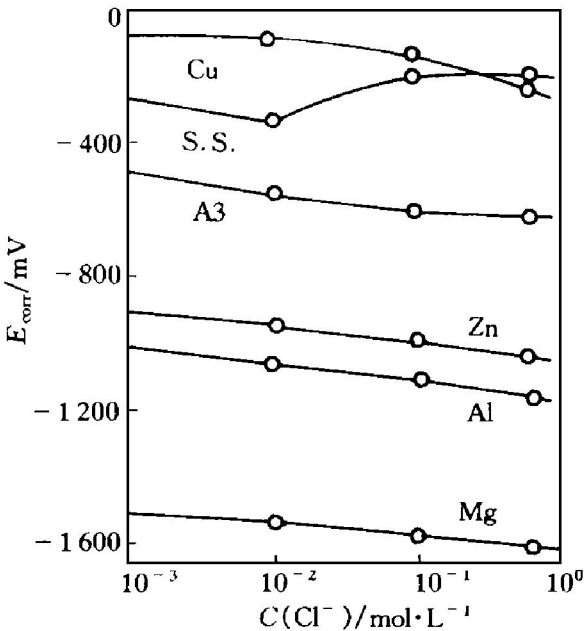


图 5 E_{corr} 与 Cl^- 浓度的关系

阴阳极起始电势差的排序并不一致。在同一浓度下, 阳极合金与三种阴极材料起始电势差的大小与相应的偶对阳极电偶电流密度的大小并无相关性。这表明, 不同金属或合金腐蚀电势的相对值只能用来预测接触腐蚀电池电流流动的方向(电池中两金属的极性), 而不能简单地用于评定发生接触腐蚀的强度。

3 结论

- (1) 大多数电偶对阳极电偶电流密度均随溶液中 Cl^- 浓度的增大而增大。三种阳极合金中, 浓度变化对 Mg-Al-Zn-Mn 合金的电偶电流密度影响最大。改变偶对中的阴极金属材料时, 阳极电偶电流密度随 Cl^- 浓度的增大有不同的变化趋势。
- (2) 偶对阳极电偶电流密度与阴阳极面积成正比关系, 两者关系曲线的斜率与同一浓度下不同合金的溶解活性和同一合金在不同浓度下的溶解速率有关。
- (3) 偶对电偶电势随溶液中 Cl^- 浓度的增大和偶对阴阳极面积比的减小向负向变化。

参考文献

- 1 大里一夫等. 防食技术, 1984, 33(8): 439.
- 2 孙鹤建等. 中国腐蚀与防护学报, 1987, 7(2): 115.
- 3 Ashworth V *et al.* Brit Corros J, 1979, 14(1): 46.
- 4 火时中. 电化学保护. 北京: 化学工业出版社, 1988: 30–53.
- 5 Mensfeld F *et al.* Corros Sci, 1975, 15(4): 239.
- 6 曹楚南. 腐蚀电化学原理. 北京: 化学工业出版社, 1985: 155–157.

GALVANIC CORROSION BEHAVIOR OF ALLOYS GENERALLY USED FOR SACRIFICIAL ANODE IN NaCl SOLUTION

Zhan Guangshen

College of Chemical Engineering,

Dalian University of Technology, Dalian 116012

ABSTRACT The effects of Cl^- concentration and area ratio A_c/A_a have been studied on galvanic corrosion behavior of Mg-Al-Zn-Mn, Al-Zn-In-Si-Mg and Zn-Al-Cd alloys coupled to A3. Results showed that the galvanic current density j_g increases with increasing Cl^- concentration, and j_g is directly proportional to A_c/A_a . The galvanic potential E_g changes in the negative direction with increasing Cl^- concentration and decreasing A_c/A_a . The change of j_g varies with increasing Cl^- concentration for anode alloys coupled to 302 stainless steel and copper.

Key words sacrificial anode alloy galvanic corrosion chlorion concentration

(编辑 李 军)