

2007-11-28

Electrochemical Behavior of Zinc Alloy Anode in Ca(OH)₂ Solutions of Different pH

Peng-ying REN

Ji-quan HE

Recommended Citation

Peng-ying REN, Ji-quan HE. Electrochemical Behavior of Zinc Alloy Anode in Ca(OH)₂ Solutions of Different pH[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2007 , 13(4): 398-402.

DOI: 10.61558/2993-074X.1841

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol13/iss4/8>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2007)04-0398-05

锌合金阳极在不同 pH 值 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的电化学行为

任鹏英^{*}, 何积铨

(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 应用恒电位法测定锌合金阳极在不同 pH 值的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的极化曲线, X 射线衍射分析了该锌合金阳极的腐蚀产物. 实验表明: 在不同 pH 值的碱性溶液中锌合金阳极表现出完全不同的电化学行为: 在不稳定钝化区内出现了 3 个零电流电位; 根据锌合金阳极在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中极化曲线测定了活化区内各不同 pH 值下的零电流电位、腐蚀电流密度, 以及钝化区间内的维钝电流密度、钝化膜破裂电位等电化学参数; 绘制电位-pH 图, 并与纯锌水系的电位-pH 图进行比较.

关键词: 锌; 活化; 钝化; pH 值; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液; 腐蚀产物

中图分类号: TG174.3⁺6

文献标识码: A

作为牺牲阳极材料, 以锌、铝、镉为主要成分的锌合金(阳极材料)完全可以用于保护混凝土结构, 但至今关于它的电化学性能表征及应用研究很少. 为使这一合金材料能够在混凝土环境中更好的利用, 有必要对该材料在碱性环境中的电化学行为进行全面研究.

1 实验设置

实验材料为市售的标准锌合金阳极, 其主要化学成分如表 1. 试样工作面积为 $3\text{cm} \times 3\text{cm}$, 先用环氧树脂加 6%~7% 的乙二胺将样品非工作面及连接线密封; 然后依次用 150 号 400 号 600 号 800 号及 1000 号砂纸将试样的工作表面打磨平整, 无水乙醇/丙酮擦拭干净, 备用.

实验溶液为模拟混凝土孔隙液(主要成分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$), 溶液 pH 值用 HNO_3 和 NaOH 调节^[1]. 标定使用的 pH 计为 pHB-3 型, 精度 0.1 级.

电化学实验使用 PS-168A 型电化学测量系统. 试验装置如图 1 所示, 工作电极即待测的锌合金阳极材料, 参比电极为饱和甘汞电极(文中所用的电位均相对于 SCE), 辅助电极为碳棒. 采用控电位法, 测定锌合金阳极在一系列不同 pH 值的

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的极化曲线, 扫描电位区间 $-1600 \sim 200\text{mV}$, 由阴极极化正向起扫, 扫描速率 $10\text{mV}/\text{min}$. 极化曲线测试后, 锌合金阳极表面生成的腐蚀产物由 X 射线衍射分析(型号: Rigaku D_{MAX} RB 12kW 旋转阳极衍射仪).

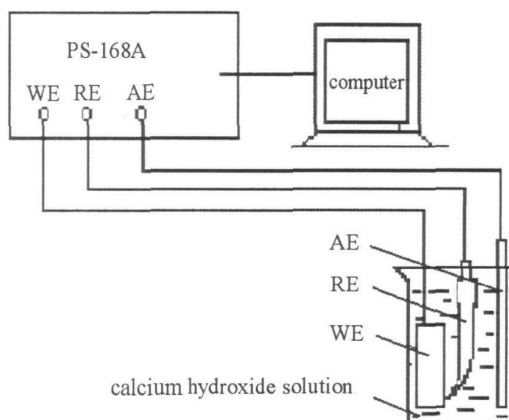


图 1 电化学测试装置示意图

Fig 1 Schematic diagram of the electrochemical experiment
WE) work electrode RE) reference electrode AE)
assistant electrode

表 1 锌合金阳极材料的化学成分

Tab 1 Chemical components of the zinc alloy anode

Chemical element	Al	Cd	Fe	Cu	Pb	Si	Zn
Content (by mass)	0.3~0.6	0.05~0.12	≤ 0.005	≤ 0.005	≤ 0.005	≤ 0.125	remnant

2 结果及讨论

2.1 极化曲线测定

图 2~图 5 分别是上述锌合金阳极在不同 pH 值的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中控电位极化曲线测定结果, 各 pH 值测试平行试样 6~8 个. 由图可见, 溶液 pH 值对该合金阳极零电流电位以及活化、钝化区间变化的影响.

1) 据图 2 在 $\text{pH}=8\sim 10$ 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中,

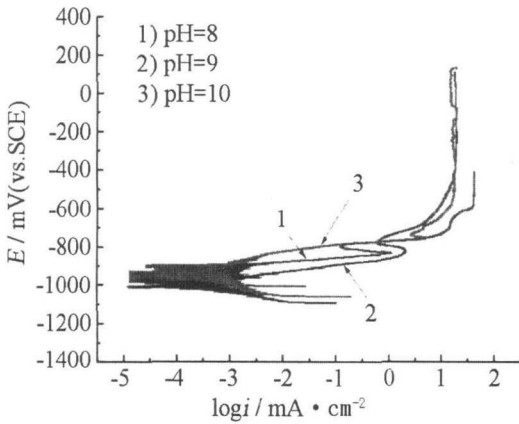


图 2 锌合金阳极在 $\text{pH}=8\sim 11$ 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的极化曲线

Fig. 2 The polarization curves of zinc alloy anodes in $\text{pH}=8\sim 10$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions

锌合金阳极的零电流电位处在 $-1010\sim -850$ mV 之间, 相对较正, 平行试样之间数值变化较大; 极化电流持续增大, 基本没有钝化区, 呈现良好的活化腐蚀状态.

2) 在 $\text{pH}=11\sim 12$ 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中 (见图 3), 锌合金阳极的零电流电位为 $-950\sim -750$ mV, 与图 2 相比有所正移, 但平行试样之间数值相差更大, 且重现性不好; 同样没有钝化过程, 处于活

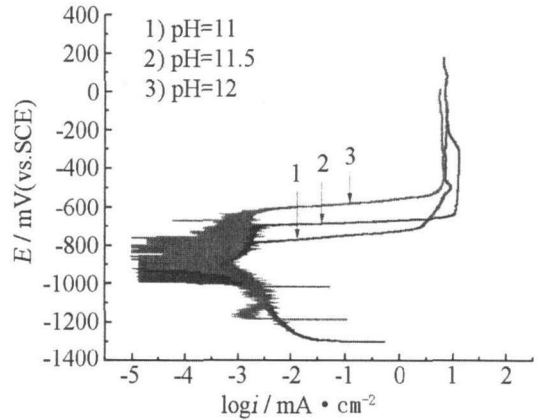


图 3 锌合金阳极在 $\text{pH}=11\sim 12$ 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的极化曲线

Fig. 3 The polarization curves of zinc alloy anodes in $\text{pH}=11\sim 12$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions

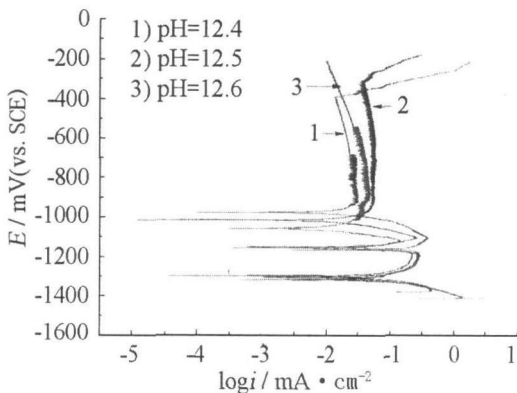


图 4 锌合金阳极在不稳定钝化 pH 值区域内的极化曲线

Fig. 4 The polarization curves of zinc alloy anodes in unstable passivation pH area

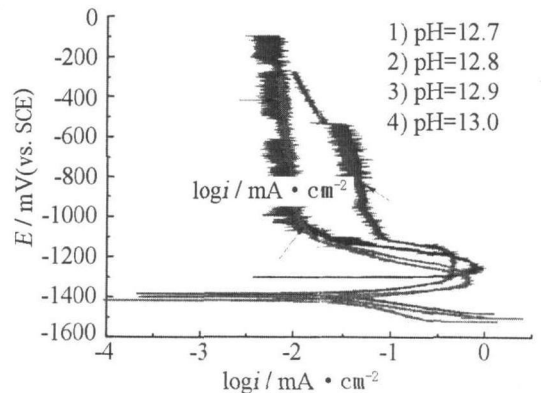


图 5 锌合金阳极在稳定钝化 pH 值区域内的极化曲线

Fig. 5 The polarization curves of zinc alloy in stable passivation pH area

化状态.

3)图 4 示明,在 $\text{pH} = 12.4 \sim 12.6$ 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中,锌合金阳极出现 3 个零电流电位且平行数据相差很小,钝化极不稳定,但基本仍处于钝化状态,而且钝化的电位区间很宽,维钝电流密度也比较大,约 $32 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. 但当极化电位处于 -300 mV 以上时,由于该锌合金表面的钝化膜有可能产生破裂,因而出现了活化的趋势. 还须指出锌合金阳极在这一 pH 区间内,其零电流电位有随 pH 增加而逐渐负移的倾向,相关数值变化范围在 -1000 mV 附近. 4)对 $\text{pH} \geq 12.7$ 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液(见图 5),该锌合金阳极零电流电位非常负,约 -1400 mV ,重合性最好,而且没有出现多个零电流电位现象,其钝化区较长,钝化稳定,并显示一个活化/钝化转变峰.

2.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液 pH 值对锌合金阳极活化、钝化的影响

图 2~图 5 同时表明,在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中锌合金阳极的电化学行为基本表现为活化、不稳定钝化及稳定钝化 3 个状态. 因此可将实验的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液 pH 值范围大致划为 3 个区域:完全活化区、不稳定钝化区和稳定钝化区. 即如图 2、3 所示,当溶液 pH 值小于 12 时,锌合金阳极处于活化状态,但其腐蚀电流则随着溶液 pH 值的增加而逐渐减小. 如图 4、图 5 显示,在高碱性环境中,锌合金阳极表面出现了不同程度的钝化. 在 $\text{pH} = 12.4 \sim$

12.6 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中,该阳极在电位较正的区域出现了钝化状态,并随 pH 值的增加,钝化膜破裂电位逐渐正移,钝化电位区域逐渐扩大;此外,图 4 中出现了 3 个零电流电位的现象正好说明该锌合金阳极活化/钝化转变比较频繁,钝化不稳定,这可能与腐蚀产物及碱性环境的介质性质有关. 当介质的碱性进一步增加 ($\text{pH} > 12.7$) 时,3 个零电流电位的现象又消失,钝化区的电位区间显著加大,但维钝电流密度却明显下降. 例如,在 $\text{pH} = 13$ 时,钝化电位区域超过 1100 mV .

根据上述极化曲线平行测试的平均结果可得出:锌合金阳极的钝化区间随 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液碱性增加而增加,这与纯锌在各种缓冲溶液中的腐蚀变化规律相同^[2];而且锌合金阳极的维钝电流也比较大(约 $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上);但随 pH 值的增加逐渐减小. 文献 [2] 得出纯锌在 $\text{pH} = 9.18$ 的溶液中其钝化区间是从 $-280 \sim 140 \text{ mV}$,维钝电流密度达到 $110 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 左右. 而本文的实验显示,锌阳极合金在 $\text{pH} = 9$ 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中处于活化状态.

2.3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中锌合金阳极电位 ~ pH 值图

在影响金属及合金钝性和活性的许多因素中,金属或者合金的电位和介质的 pH 值通常起着极其重要的作用,因此电位 ~ pH 图被广泛用于金属腐蚀与防护的研究中.

图 6、图 7 是根据上述实验测定的锌合金阳极

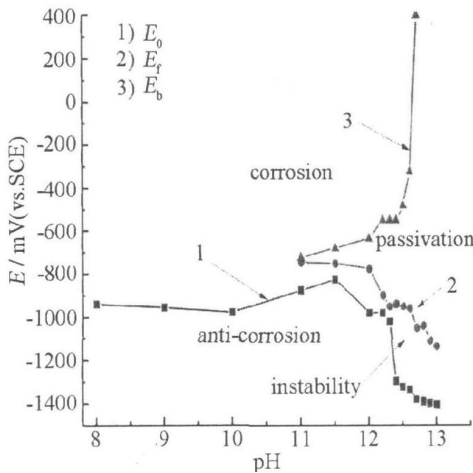


图 6 锌合金阳极在不同 pH 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的电位 ~ pH 值图

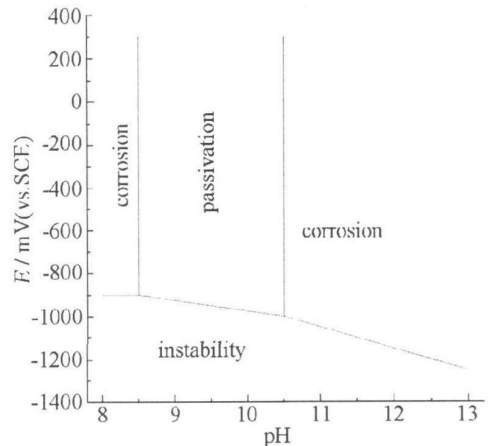


图 7 $\text{Zn-H}_2\text{O}$ 系电位 ~ pH 图^[3]

Fig 7 The potential-pH chart for Zn-H₂O system

Fig 6 The potential-pH chart for zinc in alloy anodes different pH $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions

在不同 pH 值 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的零电流电位、活化钝化转变电位以及钝化膜破裂电位而绘制的电位 \sim pH 值图 (图 6), (图中 E_0 , E_p , E_b 依次表示零电流电位, 活化钝化转变电位和钝化膜破裂电位), 并与纯 $\text{Zn}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的电位 \sim pH 值图 (图 7) 作比较. 由图 6 可见, 该电位 \sim pH 值图存在 4 个区域, 即:

腐蚀区: 腐蚀产物是疏松的, 比较容易脱落;

免蚀区: 锌阳极合金处于热力学稳定状态, 故合金不发生腐蚀;

钝化区: 生成具有保护性的致密产物膜, 处于热力学稳定状态, 故锌阳极合金腐蚀不明显;

不稳定区: 该区域内腐蚀电流密度呈增大趋势, 是锌合金阳极活化、钝化转变频繁之处.

据图, 即可以从理论上预测锌阳极合金的腐蚀倾向和选择控制腐蚀的途径^[4-5].

对比图 6、图 7 可见, 锌合金阳极在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的腐蚀行为 (图 6) 与纯锌 \sim 水体系 (图 7) 中的纯锌腐蚀行为存在很大区别: 1) 在 pH 值为 8 \sim 12 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中锌合金阳极是活化腐蚀的; 而根据文献 [6], 纯锌的腐蚀过程受介质中存在的阴离子本性影响很大, 在没有还原剂或钝化剂的情况下, 纯锌在水溶液中的腐蚀主要决定于溶液的 pH 值. 在 pH = 8 \sim 12 的水溶液中其腐蚀速率相当慢, 几乎处于钝化状态, 原因即在于它的表面上形成钝化产物. 2) 纯锌在 pH 值小于 8 或者大于 12 的水溶液中, 由于表面不易生成保护性的膜, 故腐蚀增大. 而锌合金阳极在 pH = 12 以上的溶液中则处于钝化状态. 3) 当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液的 pH 达到 12.5 左右时, 合金阳极虽然钝化, 但却不稳定, 并且出现了多个零电流电位. 以上这些差别可能是由于锌合金中加入一些活性合金元素, 如 Al, Si, Cd 等^[4], 以致在碱性介质浸蚀过程中, 生成比较疏松、较易脱落的腐蚀产物锌氧化物或其氢氧化物膜, 从而使阳极表面始终暴露在碱性溶液中, 造成持续不断的被腐蚀^[4]. 但另一方面, 腐蚀电流密度随溶液碱性增加逐渐减小, 说明对锌合金阳极活化溶解的阻碍作用随 pH 值的增加而逐渐加大.

2.4 锌合金阳极的腐蚀产物

图 8 示出上述锌合金阳极在不同 pH 值区段的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中经控电位极化后生成的腐蚀产物的 X 射线衍射图谱. 据图可证实, 合金阳极的腐

蚀产物主要包含 ZnO 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$; 其中也夹杂了收集腐蚀产物时混入的 CaCO_3 和 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

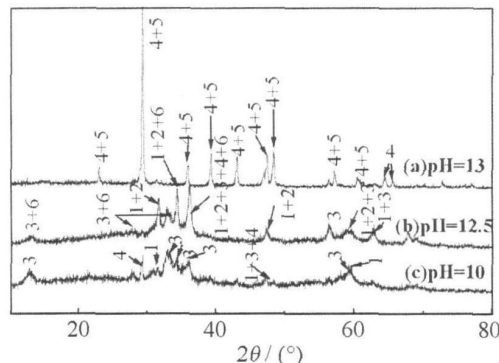


图 8 锌合金阳极在不同 pH 值的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中腐蚀产物的 XRD 图谱

Fig 8 XRD patterns of the corrosion products of zinc alloy anodes in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions with different pH value

- 1) ZnO ; 2) $\text{Zn}(\text{OH})_2$; 3) $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$;
4) CaCO_3 ; 5) NaNO_3 ; 6) $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

图 8 显示, 1) 在 pH = 10 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液 (a) 中, 腐蚀产物主要是 ZnO 和微量 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$; 这些都是上述锌合金阳极在这一腐蚀介质中完全活化的腐蚀产物; 但对纯锌则其活化的腐蚀产物是 Zn^{2+} (酸溶液) 和 ZnO_2^{2-} (碱溶液); 文献 [2] 指出, 纯锌在 pH = 9.18 缓冲溶液 (四硼酸钠盐) 中生成了致密的氢氧化膜, 从而阻碍了它的腐蚀. 2) 在 pH = 12.5 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液 (b) 中, 即如以上所述, 此时锌合金阳极出现多个零电流电位, 而其腐蚀产物主要有 ZnO 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 以及少量的 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$; 参照文献 [7] 镀锌钢筋的锌合金在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液 (pH 约 12.6) 中的腐蚀也是生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 ZnO , 并且同样处于不稳定钝化状态, 由此可见锌合金阳极的活化和钝化与产物的形式有关. 3) 在稳定钝化区域内, 即 pH = 13 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液 (c) 中基本上检测不出脱落的腐蚀产物; 而对纯锌则其钝化区处在 pH 值 8 \sim 11 之间, 生成的腐蚀产物是 $\text{Zn}(\text{OH})_2$. 综上分析可知, 在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中锌合金阳极活化、钝化的转变和区别是其有无生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 而 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的生成可能是使锌合金阳极进入钝化的诱因. 此外, 在相同 pH 值范围内锌合金阳极腐蚀产物之所以与

纯锌的不同,应当与合金的组成、结构有关.

3 结 论

1) 锌合金阳极在 $\text{pH}=8.0\sim 12$ 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中处于活化状态,在 $\text{pH}\geq 12.7$ 时处于稳定钝化,当 pH 值处于 12 至 12.7 之间时锌合金阳极逐渐由活化向钝化转变,但钝化状态不稳定. 锌合金阳极在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中活化腐蚀的产物为 ZnO 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$.

2) 电位 $\sim \text{pH}$ 图说明: 锌合金阳极在中度碱性环境中不发生钝化,从而扩大了锌合金作为牺牲阳极在混凝土碱性环境中的应用范围.

3) 在 $\text{pH}=8\sim 10$ 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中锌合金阳极零电流电位较负且重现性差;溶液 $\text{pH}=11\sim 12$ 时,零电流电位有所正移,重现性较好; pH 大于 12.7,零电流电位急剧负移,重现性最好.

4) 在 pH 值约为 12.4 \sim 12.6 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中,锌合金阳极进入活化与钝化相互转变状态,极化曲线重现性较好且出现 3 个零电流电位,表明钝化状态不稳定,原因有待进一步研究.

参考文献 (References):

[1] LU Dao-rong(鲁道荣), DENG Jun-he(邓君和), YOU Yu-yuan(尤聿媛). The effect of chlorine ions on corrosion of carbonize steel in simulated concrete pore solution [J]. Journal of Hefei University (Natural Sciences), 2006, 10 (16): 3-7.

[2] ZHUANG Zhi-ping(庄志萍), REN Yu-lan(任玉兰), LIU Li(刘丽). Determination of polarization curve of zinc and application experiment [J]. Chemistry and Adhesion (in Chinese), 2006, 28 (3): 206-210.

[3] ZHANG Ying-jie(张英杰), FAN Yun-ying(范云鹰), YANG Xian-wan(杨显万). Current status of electrode-positated metal-based composite coatings [J]. Nonferrous Metals (in Chinese), 2004, 56 (3): 96-100.

[4] YANG Xi-zhen(杨熙珍), YANG Wu(杨武). Electrochemistry and thermodynamics of metal corrosion the application of potential-pH Chart [M]. Beijing Chemical Industry Press 1991. 107-109.

[5] WEI Bao-ming(魏宝明). Metal corrosion theoretics and application [M]. Beijing Chemical Industry Press 1984. 102-112.

[6] ZHANG Xiao-ge(章小鸽). Zinc and corrosion of zinc [J]. Corrosion and Protection (in Chinese), 2006, 27 (2): 101-108.

[7] Ramirez E, Gonz B, lez J A, Bautista A. The protective efficiency of galvanizing against corrosion of steel in mortar and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturated solutions containing chlorides [J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26 (10): 1525-1536.

Electrochemical Behavior of Zinc Alloy Anode in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Solutions of Different pH

REN Peng-ying*, HE Ji-quan

(Material Science and Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The polarization curves of zinc alloy anodes in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions have been measured by potentiodynamic method and the composition of corrosion products were examined by X-ray diffraction (XRD). The experimental results indicated that not only the electrochemical behavior of zinc alloy anodes were absolutely different in every alkaline solutions but also many electrochemical parameters were determined such as zero current potential (E_0), the density of corrosion current (i_{corr}), passive current density (i_p), breakdown potential (E_b), and so on. There were three zero current potential when zinc alloy anodes in some $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions which made passive state unstable. The graphs of $E\sim \text{pH}$ about zinc alloy anodes dipped in different $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions were drawn and compared with the potential-pH chart for $\text{Zn-H}_2\text{O}$ system.

Key words: zinc; activation; passivation; pH; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions; corrosion products