

Journal of Electrochemistry

Volume 19
Issue 5 *Special Issue of Environmental
Electrochemistry (II)* (Editor: Professor LIN Hai-
bo)

2013-10-28

Corrosion Behavior of Zinc Covered with Thin Electrolyte Layers under External Electric Field

Xu-jie YUAN

Jun-xi ZHANG

*Key Laboratory of Shanghai Colleges and Universities for Electric Power Corrosion Control and Applied
Electrochemistry, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China,;*
zhangjunxi@shiep.edu.cn

Shi-ming ZHANG

Tian TAN

Qi-meng CHEN

Recommended Citation

Xu-jie YUAN, Jun-xi ZHANG, Shi-ming ZHANG, Tian TAN, Qi-meng CHEN. Corrosion Behavior of Zinc Covered with Thin Electrolyte Layers under External Electric Field[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013 , 19(5): 430-436.

DOI: 10.61558/2993-074X.2133

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss5/6>

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.

电场作用下金属锌在薄液膜下的 腐蚀电化学研究

原徐杰^{1,2}, 张俊喜^{1*}, 陈启萌¹, 张世明¹, 谈天¹

(1. 上海电力学院 上海高校电厂腐蚀防护与应用电化学重点实验室, 上海 200090;

2. 上海中挪海事技术有限公司, 上海 201417)

摘要: 采用薄液膜实验装置, 测量了外加直流电场作用下锌在薄液膜体系中的腐蚀电位、阴极极化电流以及阴极极化曲线等. 研究了外加直流电场对锌在薄液膜下腐蚀行为的影响. 结果表明, 外电场的作用可以使锌电极的腐蚀电位负移, 也可以使锌电极在阴极极化条件下的阴极电流增加. 分析结果表明, 外电场与薄液膜体系中锌电极电化学过程中的相关因素发生了协同作用, 改变了锌电极的阴极过程.

关键词: 外加直流电场; 锌; 薄液膜; 大气腐蚀

中图分类号: O646.6

文献标识码: A

随着我国经济建设的高速发展, 电力负荷大幅增加, 输电网资产管理问题日益突出, 其中输电线路的寿命管理问题尤为突出. 输电线路作为电力工业的重要基础设施, 其安全可靠直接关系输电网的安全运行. 输电线路中铁塔的大气腐蚀与人们的生产生活环境密切相关, 并直接影响着输电系统的可靠性和安全性^[1].

输电杆塔处于大气环境中, 检修记录分析结果表明, 杆塔钢结构在大气中的腐蚀与常规的结构钢的大气腐蚀有较大的差异. 主要表现为腐蚀部位发生于杆塔上部, 即输电线周围. 对比杆塔腐蚀环境与常规钢结构的大气腐蚀环境发现, 除了常规的温度、湿度和环境污染等因素外, 还有一个特殊的因素, 即电场环境.

自上世纪70年代, 国内外已开展了许多交变电场环境下金属在土壤中的腐蚀研究^[2-6]. 由高压输电线所产生的强烈的交流/直流干扰会使临近埋地的金属构筑物上产生感应电压并引起交流腐蚀. 已有研究表明, 交流电场具有类似于氯离子的作用, 降低金属材料的钝化能力, 从而加速金属的腐蚀^[7-8].

金属的大气腐蚀是发生于薄液膜下的一个电化学过程. 目前, 利用电化学手段并借助于薄液膜实验装置模拟研究金属的大气腐蚀已成为室内模

拟研究大气腐蚀行为的一种重要方法, 国内外已开展大量的相关工作^[9-11]. 但迄今为止, 仍没有在薄液膜下外加电场对金属大气腐蚀行为影响的相关报道.

输电杆塔结构以热镀锌钢为材料, 在服役过程中杆塔表面的腐蚀以镀锌层的腐蚀为主. 本文根据输电杆塔的服役环境, 利用薄液膜实验装置, 采用电化学方法研究了外加直流电场强度 $200 \text{ kV} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $400 \text{ kV} \cdot \text{m}^{-1}$ 对金属锌在薄液膜下的腐蚀行为影响.

1 实验

1.1 试剂与仪器

本实验所用试剂主要包括丙酮、酒精、NaCl (均为分析纯). 所用仪器包括直流高电压试验电源 LSL-AI (天津蓝丝莱电子科技有限公司) 和电化学工作站 CHI 660c (上海辰华仪器有限公司).

1.2 样品与实验

将锌棒 (99.95%) 加工成 $\phi 8 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的圆柱体电极, 并将其嵌入到尼龙套管中进行封装, 端面工作面积为 0.502 cm^2 , 另一端面用导线连接. 实验前, 每个电极依次采用 400# ~ 1200# 砂纸进行逐级打磨, 然后用刚玉微粉抛光至镜面. 采用丙酮

除油,再用酒精和去离子水淋洗,用电吹风吹干备用。

薄液膜实验装置示意图如图1所示。为了研究外加直流电场对金属锌在薄液膜下腐蚀行为的影响,在文献^[12]的基础上,本实验采用两支距离为5 cm的不锈钢板作为外加电场电极,其中一支极板与锌电极一起接地以模拟输电杆塔的接地环境,另外一支不锈钢板连接直流电源,可分别引入10 kV和20 kV的直流电压获得电场强度为 $200 \text{ kV}\cdot\text{m}^{-1}$ 和 $400 \text{ kV}\cdot\text{m}^{-1}$ 的直流电场。为保持液膜的稳定性,在电化学测试时,将电化学池放入一个附有水平台的干燥器中,并且在其内放置一个装有实验溶液的烧杯。

薄液膜下的电化学测试主要包括腐蚀电位和阴极极化电流测试。电化学测试系统为三电极体系。薄液膜溶液为0.35%(by mass)的NaCl溶液。锌工作电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,铂丝圈作为辅助电极(图1B)。在测量外加电场对腐蚀电位的影响时,将不同强度的外电场施加到腐蚀电位稳定后的锌电极体系中(从约1800 s开始),记录腐蚀电位的变化。同样,在测量外电场对阴极极化电流的影响时,首先将锌电极从腐蚀电位阴极极化至-1.35 V,待电流稳定后(约30 s),将外电场施加到锌电极体系中,测量阴极极化电流的变化。

所有电化学实验在室温($(25\pm 1)^\circ\text{C}$)下进行,所有电极电位均相对于饱和甘汞电极(SCE)。

2 结果与讨论

2.1 外电场的影响

1) 外电场对锌在薄液膜下腐蚀电位的影响

图2为待金属锌在薄液膜下的腐蚀电位稳定

后,分别施加直流电场为 $200 \text{ kV}\cdot\text{m}^{-1}$ 和 $400 \text{ kV}\cdot\text{m}^{-1}$ 的电场后腐蚀电位的变化。在外电场作用下,薄液膜体系中的锌电极的腐蚀电位会发生一定幅度的负移,从其负移的趋势来看,在外电压接通瞬间,锌电极的电极电位随即发生负移,随后又逐渐缓慢回升。同时也可以看出,随着外加电场强度的增加,腐蚀电位负移幅度也相应增大。

表1列出了加入外加直流电场后的腐蚀电位及其负移幅值(ΔE_{corr})随液膜厚度和电场强度的变化关系。图3A为锌的腐蚀电位随液膜厚度的变化曲线,从中可以看出,锌的腐蚀电位随薄液膜厚度不同而变化。当液膜厚度较小时,由于阳极溶解产物无法进入液相溶液中而在表面形成沉积层,阻碍了电极过程的进行,这一状态随着电极表面液膜厚度的降低而加强。因此,随着液膜厚度的减小,腐蚀电位值呈正移趋势,也即薄液膜体系中锌电极的腐蚀电位开始随着液膜厚度的增加而降低。而在液膜厚度达到 $400 \mu\text{m}$ 后腐蚀电位又随着液膜厚度的增加而增加。这是因为,随着液膜厚度的增加,阳极过程的产物可溶解于液膜中,缓解了由于电极表面沉积物对阳极过程的影响,而随着液膜厚度增加,溶解氧到达电极表面的扩散过程逐渐转化为速率控制步骤,电极的腐蚀电位则由阳极极化与阴极扩散控制所决定,其电极电位会逐渐正移^[13-14]。

图3B为待腐蚀电位稳定后,加入外电场后 ΔE_{corr} 随液膜厚度的变化关系。可以发现,在外电场的作用下, ΔE_{corr} 开始随液膜厚度增加而逐渐增加,但在达到 $400 \mu\text{m}$ 后又随着液膜厚度的增加而减小。从电场强度的影响来看,在相同的液膜厚度下, ΔE_{corr} 随外电场强度的增加而增加。

2) 外电场对锌电极阴极极化电流的影响

图4是锌电极在不同液膜厚度下的阴极极化

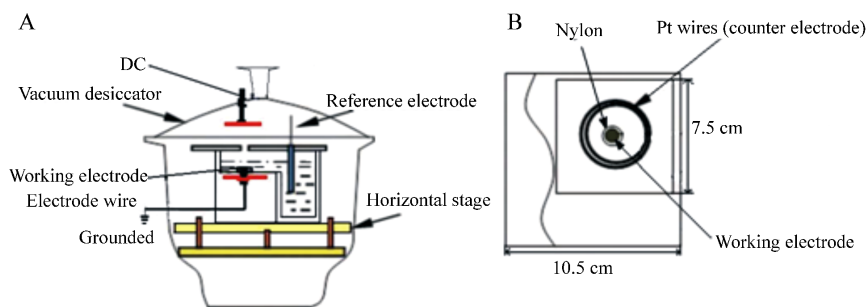


图1 外电场作用下薄液膜腐蚀实验装置图

Fig. 1 Schematic diagrams of the experiment arrangement for TELs corrosion tests under external electric field: A. Transverse cross-sectional view; B. Top view of electrochemical cell

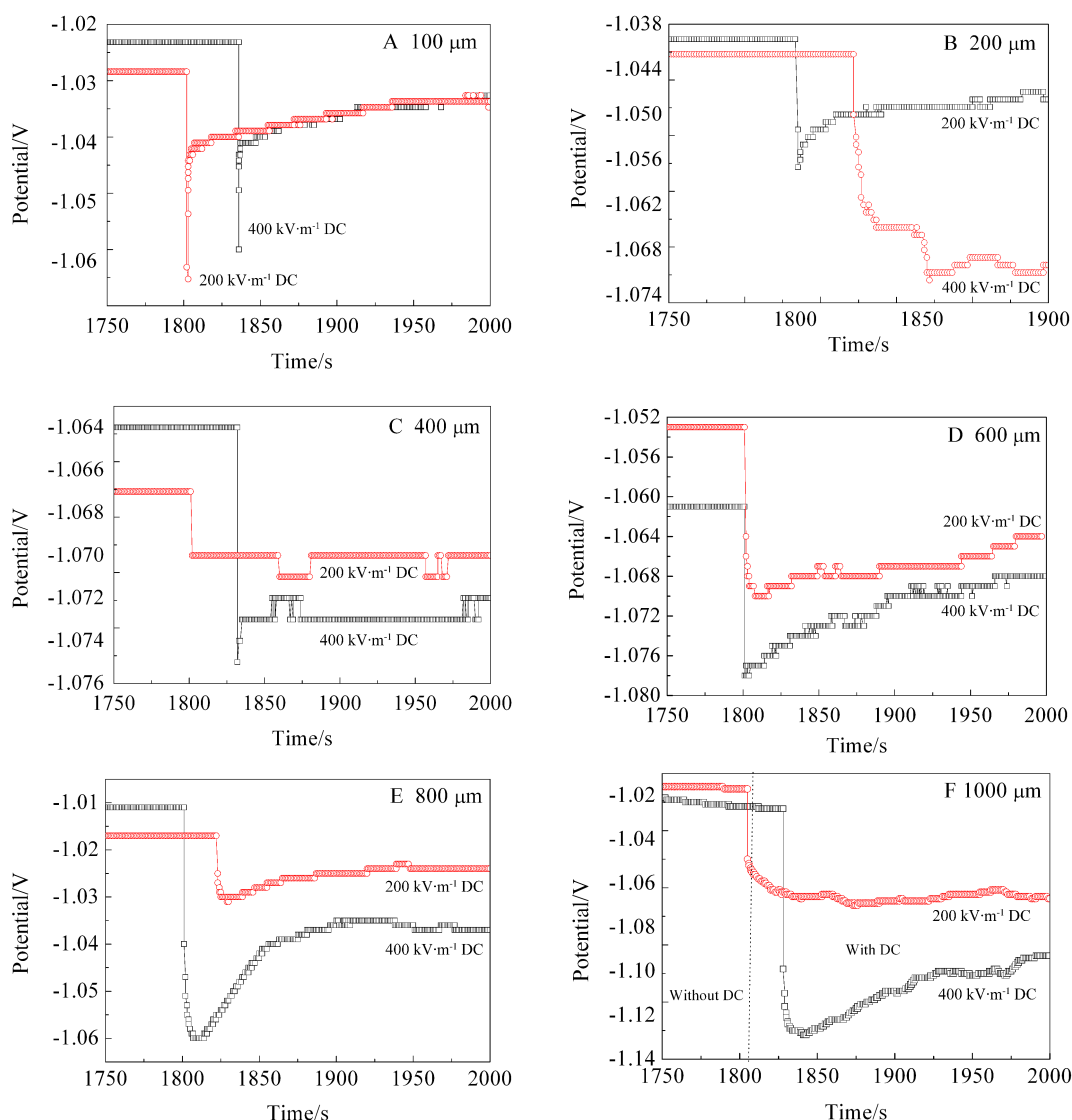


图 2 直流电场作用下锌在不同液膜厚度下的腐蚀电位变化

Fig. 2 Variations of corrosion potential (E_{corr}) for zinc with various thicknesses of TELs under the application of external electric field

表 1 直流电场作用下锌在薄液膜下的腐蚀电位变化

Tab. 1 Variations of corrosion potential (E_{corr}) for zinc covered with TELs under DC external electric field

TELs/ μm	100	200	400	600	800	1000
$E_{corr}/\text{V}(\text{vs. SCE})$	-1.028	-1.041	-1.068	-1.061	-1.017	-1.014
200 $\text{kV}\cdot\text{m}^{-1}$ DC $\Delta E/\text{mV}$	-36	-17.2	-3	-16.8	-14.2	-47.7
400 $\text{kV}\cdot\text{m}^{-1}$ DC $\Delta E/\text{mV}$	-35	-29	-10.8	-17.7	-48.9	-101.9

电流达到稳定后施加不同直流外电场后阴极极化电流的响应曲线. 从图 4 中可以发现稳定后的阴极极化电流在外电场的作用下发生了变化. 当外电场施加瞬间, 阴极电流小幅增加, 随后又伴随着一个较大的电流脉冲. 同时可看出, 阴极电流的变化随

液膜厚度以及外电场的强度不同而变化. 表 2 列出了加入电场后的增大的电流幅值.

图 5A 为阴极极化电流极其变化值随液膜厚度的变化关系. 从图 5 中可以看出, 稳定后的阴极极化电流随液膜的厚度而变化, 在液膜厚度小于

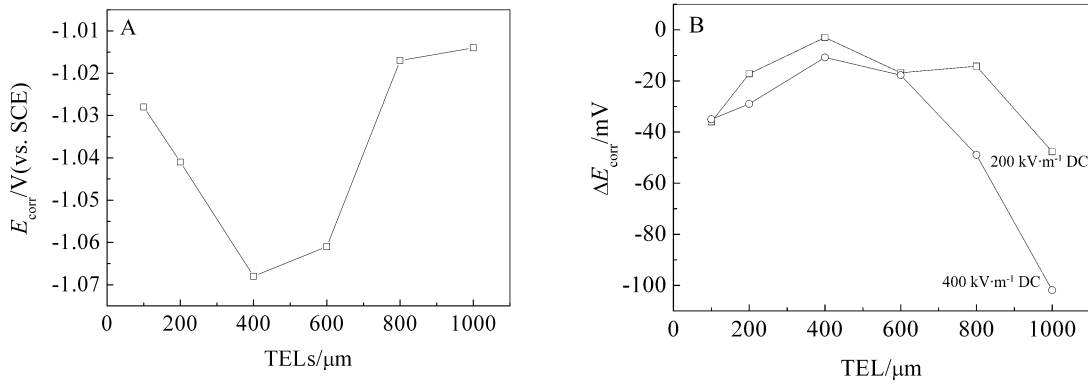


图 3 锌的腐蚀电位与不同厚度液膜的变化关系 (A); 施加直流电场后锌的 ΔE_{corr} 随液膜厚度的变化关系 (B)

Fig. 3 Variations of E_{corr} with various thicknesses of TELs (A) and ΔE_{corr} with thicknesses of TELs (B) for zinc under DC external electric field

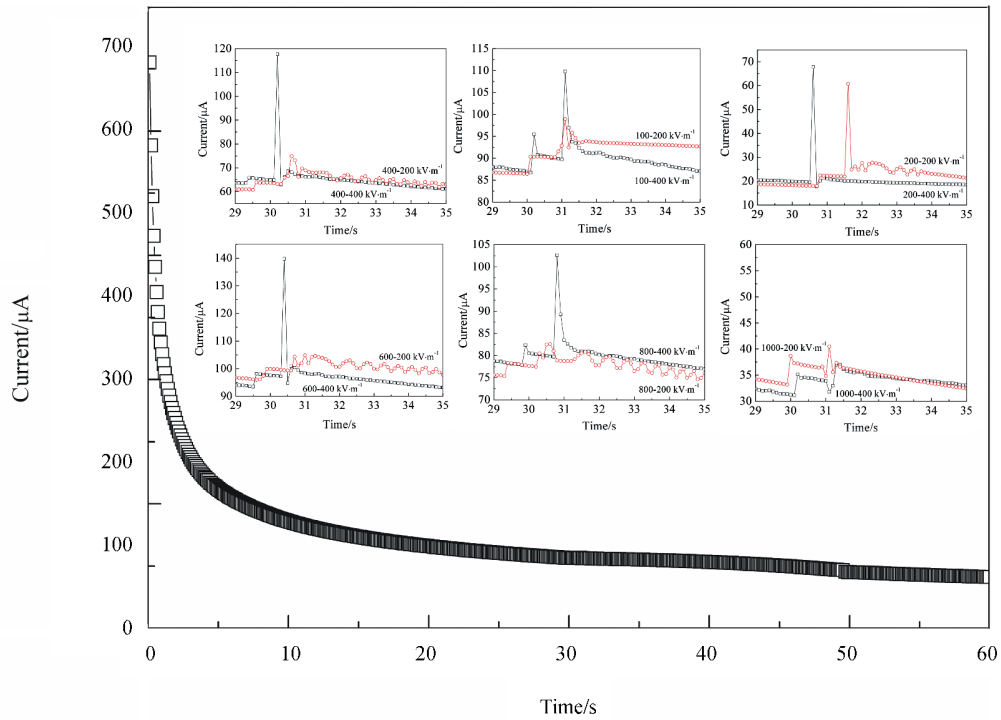


图 4 直流电场作用下锌在不同液膜厚度下的暂态电流响应曲线

Fig. 4 Cathodic polarization current-time curves for zinc covered with TELs under different DC electric fields

表 2 直流电场作用下锌在薄液膜下的阶跃电流变化

Tab. 2 Variations of transient current for zinc covered with TELs under DC electric field

TELs/ μm		100	200	400	600	800	1000
Blank	$\Delta I/10^5 \text{ A}$	0.7424	2.478	13.010	8.333	8.012	7.741
200 $\text{kV}\cdot\text{m}^{-1}$ DC	$\Delta I/10^5 \text{ A}$	1.2506	4.284	1.42	0.83	0.715	0.73
400 $\text{kV}\cdot\text{m}^{-1}$ DC	$\Delta I/10^5 \text{ A}$	2.305	4.82	5.412	4.631	2.471	0.587

400 μm 时, 阴极极化电流会随着液膜厚度的增大而增大, 当液膜厚度大于 400 μm 时, 阴极极化电流反而随着液膜厚度的增大而减小^[15].

图 5B 为阴极极化电流达到稳定后, 加入不同电场后的 ΔI 随液膜厚度的变化曲线. 从图中可以看出, 随着液膜厚度的增大, ΔI 先增大后减小,

而且 400 kV 的外电场下的 ΔI 更大。

2.2 外电场作用下锌的电化学腐蚀

在薄液膜的条件下,锌的腐蚀过程包括锌的阳极溶解过程和以溶解氧还原为主的去极化过程. 这主要表现在两个方面:一方面,氧气的扩散由本体中的二维扩散转为一维扩散,大大加快了溶解氧传输到金属表面的速率,提高了阴极反应速率;另一方面,部分腐蚀产物沉淀到电极表面,从而一定程度上阻碍腐蚀过程的进行。

对比文献^[6],为了更好地模拟了输电杆塔的接地环境,在本研究中将工作电极接地,同时使得外加电场是垂直作用于工作电极的表面. 当电极处于接地状态时,施加外电场后,电极表面的电荷密度会相应增加,这一过程类似于一个阴极极化过程,而此时电极/溶液界面的双电层在电极侧电荷密度增加后溶液侧的离子电荷也会相应发生富集,使电极电位发生负移(如图 6)。

在外电场建立后,由不锈钢极板产生的电场可以看作是以空气作为介质的电场和以薄液膜作为介质的两个电场串联而成. 根据电学原理,在电场

作用下,根据等式(1)可以获得作用在薄液膜上的电场强度 $E_{out}^{[17]}$:

$$E_{out} = \frac{E_{extra}}{\epsilon_r d + (1 - \epsilon_r) t} \tag{1}$$

式中, E_{extra} 为施加在两个金属极板之间的电压, ϵ_r 为 NaCl 溶液的介电常数, d 为两个金属板之间的距离, t 为 NaCl 溶液的厚度;

由式(1)可知,在电压一定的情况下,作用在溶液上的场强随液膜厚度增大而减小,那么对电极/溶液界面的双电层的影响也相应减小. 因此, ΔE_{corr} 随液膜厚度的增加而减小。

同时,液膜厚度对液膜中离子的迁移量和迁移速度均有一定的影响,液膜厚度较大,可实现液膜中离子的较快的迁移. 则在外电场作用下,当电极表面电荷密度增加时,液膜中的离子可以快速地向电极/溶液界面迁移,使得双电层的结构发生变化. 因此,电极电位对外电场的响应随液膜厚度增加而增加。

在上述两个因素的共同作用下,外电场的作用导致的电极电位的变化值随液膜厚度变化出现了

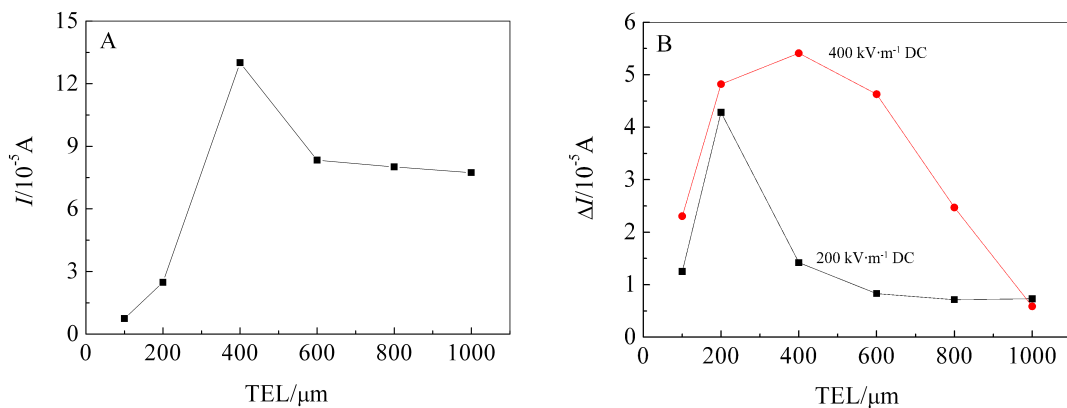


图 5 施加外电场前(A)后(B)锌电极的阴极电流及其变化幅值随液膜厚度的变化关系

Fig. 5 Variations of cathodic polarization current (I) or change in polarization current (ΔI) with thickness of TELs for zinc before (A) and after (B) DC external electric field

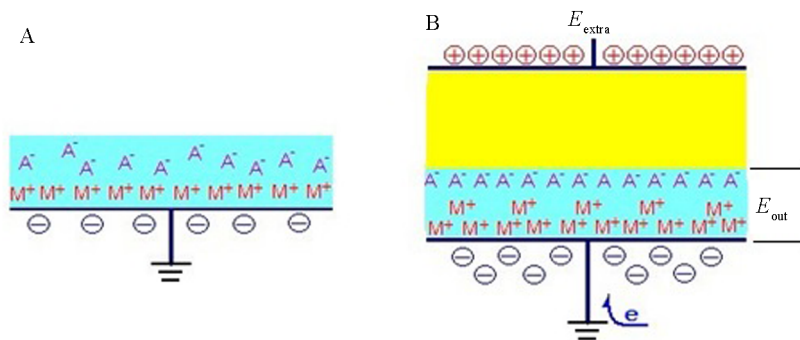


图 6 双电层模型 A. 无电场; B. 存在外电场

Fig. 6 The model of electric double layers in the absence (A) and presence (B) of an external electric field

峰值,即在 400 μm 处出现了最小值。

在外电场作用下,电极电位发生了负移,有利于溶解氧的阴极还原过程,但是该还原过程仍与液膜厚度和传质过程有关。在液膜比较薄的情况下,阴极过程的还原产物使电极表面的组成和结构发生变化,阴极还原产生的 OH^- 离子使电极表面的 pH 值升高,同时,吸附在电极表面的 OH^- 离子与 Zn^{2+} 离子形成的膜抑制了阴极过程的进行。因此,当液膜厚度很小时,即使外电场的引入会促进阴极过程的进行,但其增幅值不大。只有随着液膜厚度增加,阴极还原产物可溶入液膜中,对电极表面的组成与结构影响较小时,阴极电流才可能增大;而当液膜厚度增加至一定值时,阴极过程受扩散控制,这时外电场的引入对其影响仍较小,而且随着液膜厚度增加,这一现象越发明显。

3 结 论

外电场的作用可以使薄液膜下锌的腐蚀电位负移,也可以使锌电极的阴极极化电流增加,二者变化幅度随液膜厚度不同而异。且随着外电场强度增加,其阴极极化电流变化幅值相应增大。

外电场对锌电极的影响主要是通过电场的作用使得锌电极表面的电荷密度增加,同时使液膜中产生了电场,进而改变了电极的双电层结构,使电极过程发生改变。研究表明,外电场对电极过程的影响中,与电极体系的液膜厚度、溶解氧的扩散等产生了协同作用,加速锌腐蚀的阴极过程。

外电场对电极过程的影响有一个复杂的作用机制,涉及到电极/溶液界面、溶解氧和相关离子的传递以及表面产物的形成和结构等,还有待进一步深入研究。

参考文献(References):

- [1] Chen Y(陈云), Qiang C M(强春媚), Wang G G(王国刚), et al. Corrosion and protection of transmission towers[J]. Electric Power Construction(电力建设), 2010, 31(8): 55-58.
- [2] Chin D T. Corrosion by alternating current polarization of mild steel in neutral electrolytes[J]. Corrosion, 1979, 35(8): 1714-1983.
- [3] Muralidharan S, Kim D K, Ha T H, et al. Influence of alternating, direct and superimposed alternating and direct current on the corrosion of mild steel in marine environments[J]. Desalination, 2007, 216(1/3):103-115.
- [4] Kim D K, Muralidharan S, Ha T H, et al. Electrochemical studies on the alternating current corrosion of mild steel under cathodic protection condition in marine environments[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(25): 5259-5267.
- [5] Radeka R, Barisin D. Influence of frequency of alternating current on corrosion of steel in seawater[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 1980, 27: 13-19.
- [6] Wendt J L, Chin D T. The a.c. corrosion of stainless steel—II. The breakdown of passivity of ss304 in neutral aqueous solutions[J]. Corrosion Science, 1985, 25(10): 889-900.
- [7] Goidanich S, Lazzari L, Ormellesse M. AC corrosion - Part 1: Effects on overpotentials of anodic and cathodic processes[J]. Corrosion Science, 2010, 52(2): 491-497.
- [8] Sara G, Marco O. A theoretical study of AC-induced corrosion considering diffusion phenomena[J]. Corrosion Science, 2010, 40(2): 491-497.
- [9] Gamal A E, Nishikata A, Tsuru T. AC impedance study on corrosion of 55% Al Zn alloy coated steel under thin electrolyte layers[J]. Corrosion Science, 1999, 42(7): 1509-1521.
- [10] Zhang S H. Anodic processes on iron covered by thin dilute electrolyte layers anodic polarisation[J]. Corrosion Science, 1994, 36(8): 1289-1307.
- [11] Nishikata A, Ichihara Y, Tsuru T. Electrochemical impedance spectroscopy of metals covered with a thin electrolyte layer[J]. Electrochim Acta, 1996, 41(7): 1057-1062.
- [12] Cheng Y L, Zhang Z, Cao F H, et al. A study of the corrosion of aluminum alloy 2024-T3 under thin electrolyte layers[J]. Corrosion Science, 2004, 46(7): 1649-1667.
- [13] Li M C, Jiang L L, Zhang W Q, et al. Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline zinc[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2007, 11(5): 1319-1325.
- [14] Cao C N(曹楚南). Principles of electrochemistry of corrosion (3rd Ed.)[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2008: 74.
- [15] Tang X(唐晓), Wang J(王佳), Li Y K(李亚坤), et al. Corrosion behavior of stainless steel under NaCl electrolyte thin film [J]. Corrosion science and protection technology(腐蚀科学与防护技术), 2009, 21(3): 227-229.
- [16] Huang H, Guo X, Zhang G, et al. The effects of temperature and electric field on atmospheric corrosion behaviour of PCB-Cu under absorbed thin electrolyte layer[J]. Corrosion Science, 2011, 53(5): 1700-1707.
- [17] Gao D Y(高鼎拥). The calculation of electric strength in dielectric[J]. Yuxi College Journal(玉溪师专学院学报), 1986, (8): 82-86.

Corrosion Behavior of Zinc Covered with Thin Electrolyte Layers under External Electric Field

YUAN Xu-jie^{1,2}, ZHANG Jun-xi^{1*}, CHEN Qi-meng¹, ZHANG Shi-ming¹, TAN Tian¹

(1. Key Laboratory of Shanghai Colleges and Universities for Electric Power Corrosion Control and Applied Electrochemistry, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China; 2. CCS-DNV Technology Institute, Shanghai 201417, China)

Abstract: The corrosion behavior of zinc covered with thin electrolyte layers (TELS) under an application of external electric field was investigated by performing corrosion potential and cathodic polarization current measurements. The results showed that the E_{corr} and i_c values first increased and then decreased with the increase of electrolyte layer thickness. Pure zinc exhibited the maximum corrosion potential as the TELs increased to 400 μm under the controls of cathodic process and corrosion products. The application of external electric field resulted in either a negative shift in corrosion potential of zinc or an increase of cathodic current. The effect of external electric field on the electrode process was discussed in this paper.

Key words: external DC electric field; zinc; TELs; atmospheric corrosion