

模拟酸雨淋溶下黄壤中锌的腐蚀行为研究

伍远辉, 罗宿星, 勾华

(遵义师范学院 化学系, 遵义 563002)

[摘要] 用极化曲线法和电化学阻抗法,研究了模拟酸雨淋溶下黄壤中锌的腐蚀行为。结果表明:模拟酸雨对黄壤土中锌的腐蚀影响显著,锌的腐蚀速率随着淋溶模拟酸雨 pH 值的减小而增加;随着腐蚀时间的延长,黄壤土中锌的腐蚀速率增大;锌在腐蚀初期的电化学阻抗谱表现为单容抗弧,随着淋入模拟酸雨量的增加,其电化学阻抗谱表现为双容抗弧,锌的腐蚀过程受活化极化控制。

[关键词] 酸雨; 土壤; 锌; 腐蚀

[中图分类号] TG172.4

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)02-0012-04

Study on the Corrosion Behaviors of Zinc in Yellow Soil Leached with Simulated Acid Rain

WU Yuan-hui, LUO Su-xing, GOU Hua

(Department of Chemistry, Zunyi Normal College, Zunyi 56300, China)

[Abstract] The corrosion behaviors of zinc in yellow soil leached with simulated acid rain(SAR) were studied by means of polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy(EIS). The results indicated that SAR obviously affected the corrosion behavior of zinc in the yellow soil. The corrosion rate of the zinc increased with decreasing SAR pH. The corrosion tendency of the soil obviously increased with the leaching time of the SAR. In initial stage of the corrosion, a capacitive loop was observed in EIS, and there were two capacitive semicircles after burying for 32 days, and the control step for corrosion of zinc in the yellow soil was activation polarization process.

[Key words] acid rain; soil; zinc; corrosion

酸雨已成为一个全球性的环境问题,我国酸雨区面积已占国土面积的 30%,东南部的大部分地区成为酸雨区,南方还出现了大片 $\text{pH} < 4.5$ 的重酸雨区^[1]。土壤是酸雨的主要接受体,当酸雨输入超过土壤的缓冲能力时,土壤的 pH 值降低而呈现酸化。我国南方土壤本来多呈酸性,再经酸雨冲刷,加速了土壤的酸化过程。

贵州是我国酸雨污染最严重的地区之一,其典型的土壤类型为黄壤。腐蚀工作者对酸雨的腐蚀做了大量的研究工作,如在酸雨作用下,材料在大气中的腐蚀以及材料在模拟酸雨溶液中的腐蚀等,但关于模拟酸雨对黄壤土中材料腐蚀行为影响的研究还未见报道。镀锌作为防护技术,广泛应用于土壤和大气中。笔者选用黄壤土,研究了模拟酸雨淋溶下黄壤中锌的腐蚀行为。

1 实验

1.1 实验材料

实验选用工业纯锌,其化学成分(以质量分数计)为:Fe 0.012%,Pb 0.040%,Cu 0.005%,Sn 低于 0.005%,Zn 余量。用环氧树脂将实验用锌板封装制成工作面积为 1.0 cm^2 的研究电极,实验前,工作面用 SiC 水磨砂纸逐级打磨至 800#,经蒸馏水清洗,丙酮除油,最后再用蒸馏水冲洗并吹干备用。

1.2 模拟酸雨淋溶液

根据贵州酸雨的综合情况,采用分析纯试剂及二次蒸馏水配制模拟酸雨淋溶液,模拟酸雨的组成如下:
 SO_4^{2-} 56.62 mg/L, NO_3^- 4.15 mg/L, Cl^- 0.34 mg/L, NH_4^+ 5.08 mg/L, Ca^{2+} 2.10 mg/L, K^+ 0.13 mg/L,

[收稿日期] 2011-12-28; **[修回日期]** 2012-02-10

[基金项目] 贵州省高层次人才科研条件特助经费项目(TZJF-2010 年-009 号);贵州省教育厅自然科学研究重点资助项目(黔教科 20090050);遵义市“15851 人才工程”经费资助项目(2011 年 03 号)

[作者简介] 伍远辉(1973—),男,湖北荆州人,博士,教授,主要从事材料腐蚀与防护及应用电化学的教学及研究。

Na^+ 0.09 mg/L, 模拟酸雨淋溶液的 pH 值通过加入硫酸依次调为 5.6, 4.5, 3.5, 2.5。

1.3 实验土样

实验采用遵义的黄壤土, 土样先经干燥, 然后放入烘箱中烘干(105 ℃, 6 h), 研磨后, 用 10 目筛子过筛, 分别用 pH 为 5.6, 4.5, 3.5 和 2.5 的模拟酸雨淋溶液混合均匀, 使土壤含水量饱和, 最后分别装入自行设计的模拟酸雨淋溶加速试验装置中(见图 1)^[2]。为了让土壤有一定的反应时间, 实验采用间歇淋入法, 每 2 天往黄壤土中淋入相当于 250 mm 降水量的酸雨 1 次。

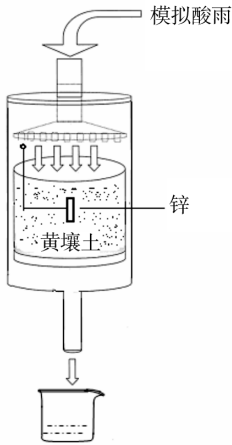


图 1 模拟酸雨淋溶试验装置

Fig. 1 Leaching experiment device of SAR

1.4 电化学测试

实验在室温下进行, 电化学测试采用经典的三电极体系, 锌为工作电极, 饱和的硫酸铜电极、石墨电极分别作为参比电极和对电极。电化学阻抗和极化曲线测试采用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI760D 电化学工作站。EIS 测试在开路条件下进行, 所施加的交流扰动信号幅值为 10 mV, 频率范围为 $10^5 \sim 0.005$ Hz, 用 ZSimpWin 软件对测量结果进行等效电路拟合, 求出对应的电化学参数。极化曲线测量的扫描速度为 0.166 mV/s, 扫描范围为 $-200 \sim 200$ mV(相对自腐蚀电位)。

2 实验结果与讨论

2.1 极化曲线测试

锌在不同 pH 值模拟酸雨淋溶的黄壤土中埋设第 1 天和 32 天的极化曲线见图 2。可以看出, 阳极极化曲线没有出现平台, 即没有明显的钝化发生, 锌表现出活化溶解状态; 阴极 Tafel 斜率比阳极 Tafel 斜率大, 说明锌的腐蚀过程为阴极控制。用 PowerSuite 电化学软件对图 2 中的极化曲线进行拟合, 得到锌的 J_{corr} (腐蚀电流密度)、 E_{corr} (腐蚀电位) 随淋溶酸雨 pH

值的变化情况, 见表 1。从表 1 可见, 当酸雨的 pH 值从 2.5 增加到 5.6 时, 锌电极埋设第 1 天, 锌腐蚀的 J_{corr} 从 $18.27 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 减小到 $7.57 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 锌电极埋设第 32 天, 锌的 J_{corr} 从 $50.77 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 减小到 $17.65 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。这说明当模拟淋溶酸雨的酸度增加时, 黄壤中的锌腐蚀加剧。

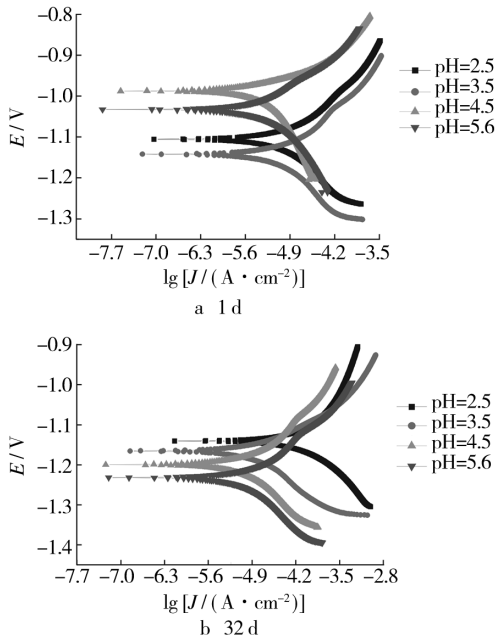


图 2 锌在黄壤中腐蚀不同时间的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of zinc in yellow soil at different corrosion time

表 1 锌的 J_{corr} 和 E_{corr} 与酸雨 pH 的关系
Tab. 1 J_{corr} and E_{corr} variation of zinc with SAR pH

pH	1 d		32 d	
	J_{corr} / $(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_{corr} / V	J_{corr} / $(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_{corr} / V
2.5	18.27	-1.105	50.77	-1.140
3.5	15.70	-1.142	26.26	-1.165
4.5	9.30	-0.987	19.98	-1.199
5.6	7.57	-1.033	17.65	-1.232

随着模拟酸雨 pH 值的降低, 土壤中锌电极腐蚀的阴极过程由原先起主导作用的 O_2 去极化反应, 逐渐被 H^+ 的去极化所取代, 锌电极的阳极溶解加速; 同时, 淋溶酸雨的 pH 值减小, 土壤中盐基离子的释放量增大^[3], 土壤中导电离子浓度增加, 所以土壤腐蚀性增强。由表 1 还可以看出, 在淋溶相同酸度模拟酸雨的黄壤中, 锌在后期的腐蚀速率比初期快。这是因为黄壤土对模拟酸雨中的硫酸根和硝酸根有强的吸附作用, 从而导致土壤中硫酸根、硝酸根等离子的浓度增加, 所以锌的腐蚀速率增加。

2.2 电化学阻抗测试

从图 3a 可以看出, 锌埋设 1 天时, EIS 阻抗复平

面曲线都表现为一个时间常数的单容抗弧,容抗弧的圆心偏离实轴,说明存在一定的弥散效应,这是由于锌表面生成的腐蚀产物与土粒粘附,使电极表面变得粗糙,导致双电层电容的变化和电场的不均匀,所以锌电极的双电层电容的频响特性与纯电容发生偏离^[4]。容抗弧象征着电极表面与土壤间双电层的充放电弛豫过程。锌在黄壤中的阻抗谱没有出现半无限扩散导致的 Warburg 阻抗,这表明虽然锌电极表面有中间产物和腐蚀产物生成,但是这些腐蚀产物不足以阻滞腐蚀反应的传质过程。随着淋溶酸雨 pH 值的增大,表示活化反应控制的容抗弧半圆半径逐渐减小,说明电极反应阻力减小,腐蚀速率增加。

锌在淋溶不同 pH 值酸雨的黄壤中埋设 32 天的电化学阻抗谱见图 3b。可以看出,锌的阻抗由高频区的容抗弧和低频区的容抗弧组成,表现为具有 2 个电容性的时间常数,说明锌电极在交变电场中有 2 个充放电的弛豫过程。容抗弧的低频区反映的是锌电极反应的信息,而容抗弧的高频区反映了锌电极表面腐蚀产物的信息。当模拟酸雨的酸性增强时,低频区阻抗谱容抗弧的半径减小,意味着电极体系阻抗值降低,说明锌腐蚀反应的阻力变小,锌的腐蚀加快。锌的阻抗谱出现双容抗弧特征表明,随着黄壤土中淋入的酸雨量增加,在腐蚀后期,锌电极表面吸附了酸雨中的硫酸根、硝酸根等阴离子而生成吸附性的产物膜^[5]。

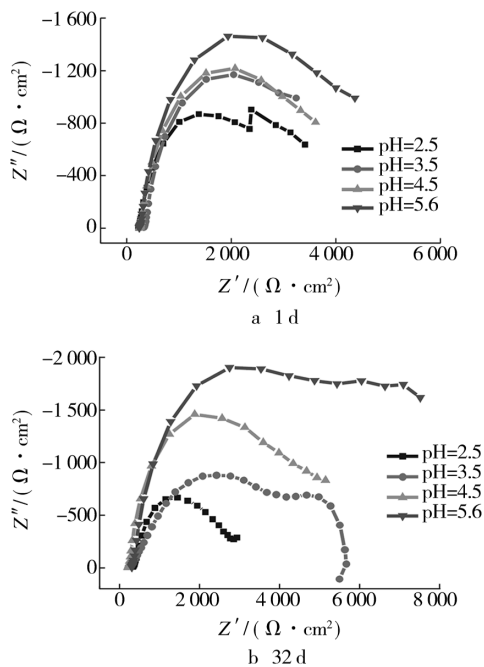


图 3 锌在土壤中埋设不同时间的 EIS 阻抗复平面曲线

Fig. 3 EIS of zinc in the soil at different time

图 4a 为锌试样在土壤中埋设 1 天的 EIS 等效电路。图 4a 中, R_s 为饱和 Cu/CuSO₄ 电极至锌电极之间土壤的电阻, R_t 为电荷转移电阻, Q 为常相位角元

件,其阻抗表达式为^[6]:

$$Z = R_s + \frac{R_t}{1 + R_t Y_0 (\omega j)^n} \quad (1)$$

式中: ω 为角频率; $j = (-1)^{1/2}$; Y_0 和 n 是表示 Q 的参数,其中 Y_0 是描述与电容 C 发生偏离的物理量, n 为与容抗弥散效应有关的指数(取决于电极表面的粗糙程度与电流分布)。

图 4b 为锌试样在土壤中埋设 32 天的 EIS 等效电路。图 4b 中, R_t 为试样表面腐蚀产物和土壤组成的结合层电阻, Q_1 是试样表面结合层电容, Q_2 是双电层电容,其它量同图 4a,其阻抗表达式为:

$$Z = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_t + \frac{1}{\frac{1}{Y_{02}} (\omega j)^{n_2}}} + Y_{01} (\omega j)^{n_1}} \quad (2)$$

式中: Y_{01} , n_1 和 Y_{02} , n_2 是分别表示 Q_1 , Q_2 的参数,其中 Y_{01} , Y_{02} 是描述与电容发生偏离的物理量, n_1 和 n_2 为与容抗弥散效应有关的指数,其它量与(1)式相同。

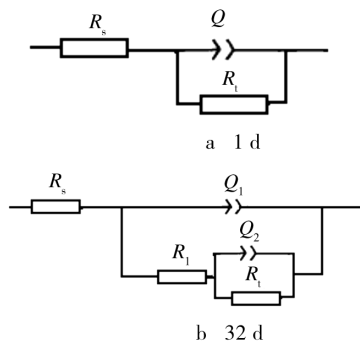


图 4 图 3 中 EIS 的等效电路图

Fig. 4 Equivalent circuit plots for the EIS in Fig. 3

利用图 4 的等效电路,用 Zsimpwin 软件分别对图 3 中的电化学阻抗谱进行拟合,拟合结果见表 2。从表 2 可以看出,当酸雨的 pH 值减小时,黄壤土中锌的电荷转移电阻 R_t 减小,电化学反应过程所受的阻力减小,锌的腐蚀加剧。当黄壤土淋入同一 pH 值的模拟酸雨时,随着腐蚀时间的延长,锌的电荷转移电阻减小,表明锌在后期(第 32 天)的腐蚀速率比初期(第 1 天)快,这与动电位扫描极化曲线的分析结果一致。

3 结论

1) 模拟酸雨对黄壤土中锌的腐蚀影响显著,锌在酸雨淋溶的土壤中腐蚀速率增加。

2) 当模拟酸雨的 pH 值减小时,锌在黄壤土中的腐蚀电流密度增大,电荷转移电阻减小,电化学反应过程所受的阻力减小,锌的腐蚀加快。

表 2 锌在土壤中埋设不同时间的电化学阻抗谱拟合结果
Tab.2 Fitted results for EIS of zinc after different time

埋设时 间/d	pH	R_s $/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Y_{01} $/(S^a \cdot \Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	R_t $/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	R_1 $/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Y_{02} $/(S^a \cdot \Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	n_2
1	2.5	328.4	8.81×10^{-4}	0.518	1 980			
	3.5	251.8	1.30×10^{-3}	0.530	2 320			
	4.5	226.4	1.87×10^{-4}	0.917	3 135			
	5.6	265.9	9.59×10^{-5}	0.915	4 466			
32	2.5	300.8	2.67×10^{-5}	0.482	906	4 492	1.72×10^{-4}	1
	3.5	323.2	8.25×10^{-5}	0.869	1 867	1 176	6.48×10^{-4}	0.418
	4.5	221.1	8.70×10^{-4}	0.564	2 504	3 526	1.26×10^{-4}	0.926
	5.6	306.7	5.49×10^{-3}	0.544	3 073	6 934	8.73×10^{-5}	0.912

3) 随着腐蚀时间的延长,黄壤土中锌的腐蚀速率增大,锌的腐蚀过程受活化极化控制。

4) 腐蚀初期,锌的电化学阻抗谱表现为单容抗弧,模拟的等效电路具有的电路描述码(CDC)为:R(QR);随着淋入模拟酸雨溶液的增加,锌的电化学阻抗谱的低频端也出现了一容抗弧,表现为 2 个时间常数的双容抗弧,模拟的等效电路的 CDC 为:R{Q[R(QR)]}。

[参 考 文 献]

[1] 许新辉,郜洪文.中国南方酸雨的分布特征及其成因分析[J].四川环境,2011,30(4):135-139.

[2] WU Y H, LIU T M, SUN C, et al. Effects of Simulated

Acid Rain on Corrosion Behaviors of Q235 Steel in Acidic Soil[J]. Corrosion Engineering Science and Technology, 2010,45(2): 136-141.

[3] 俞元春,丁爱芳,胡筋,等.模拟酸雨对土壤酸化和盐基迁移的影响[J].南京林业大学学报(自然科学版),2001,25(2):39-42.

[4] 胡会利,李宁.电化学测量[M].北京:国防工业出版社,2007.

[5] BRUNORO G,FRIGNANI A,COLLEDAN A,et al. Organic Films for Protection of Copper and Bronze Against Acid Rain Corrosion[J]. Corrosion Science,2003,45(10): 2219-2231.

[6] 曹楚南,张鉴清.电化学阻抗谱导论[M].北京:科学出版社,2002.

第十一届中国表面工程·电镀与精饰年会
2012 中国·重庆第八届表面工程技术学术论坛(正式通知)

2012 中国(重庆)国际表面工程技术大会(以下简称会议)拟于 2012 年 4 月 19~22 日在重庆市能源职业学院召开。现将有关事项通知如下:

一、会议主题

- 1. 中国表面工程技术发展趋势论坛。
- 2. 围绕表面处理行业特点,组织电子电镀、装备及汽车摩托车、航空航天领域表面处理、表面处理新工艺、新技术、表面处理法律、标准法规、清洁生产、企业管理及创新等一系列高端技术报告。

二、论坛议题

中国表面工程技术发展论坛;电子电镀及线路板表面处理技术论坛;装备及汽车摩托车表面处理技术论坛;航空航天领域表面处理工艺技术论坛;表面处理新工艺、新技术论坛;表面处理法律法规、标准规范、清洁生产、企业管理及创新。

三、组织形式

提交的学术论文经专家评审通过后正式出版,并将遴选部分优秀论文进行现场交流。请各表面工程行业专家学者积极征集论文并组织科研人员及有关专家学者报名参会。

四、收费标准

1. 会务费:600 元/每人(含资料费);住宿、交通自理。住宿:320 元/标间·天(四星级),210 元/标间·天(三星级)。

- 2. 技术与产品发布:1500 元/10 分钟;技术与产品资料发放:500 元/单位;会场内条幅:500 元/条。
- 3. 论文集广告:跨彩页(两页)2500 元;内彩页 1500 元;黑白页 1000 元。
- 4. 一次性广告费 4000 元,可享受:易拉宝 1 个、彩色条幅 1 个、中国表面工程协会/重庆表面工程技术学会网站推广 1 年、论文彩页广告、1/4 版面的黑白广告。
- 5. 赞助费:20000 元起,除可享受第 7 条服务外,还可在会上作专题推广,但只作技术工艺介绍,不可有广告嫌疑。

六、联系方式

1. 重庆表面工程技术学会秘书处
联系人:吴宏(13896106040,023-68681328)
苏贵丽(023-65730060)
传真:023-68854138 电话:023-68681338
网址:www.sfacq.cn 论文投递邮箱:ldhgh@126.com

2. 中国表面工程协会电镀分会
联系人:马玉山(13651073163),孙长兰(18611820911)
电话/传真:010-68718246,68715114
网址:www.zgdd.org 电子邮箱:zgddxh@126.com

3. 汇款信息 开户行:重庆银行高新支行
账户名:重庆表面工程技术学会 账号:330101040010339