

# Effect of Peracetic Acid Passivation on Corrosion Resistance of ADC12 Aluminum

Si Ma, Tangman Lv, Shengtao Zhang, Jia Zheng

Chemistry and Chemical Engineering College, Chongqing University, Chongqing  
Email: masi223@163.com

Received: Sep. 13<sup>th</sup>, 2013; revised: Oct. 7<sup>th</sup>, 2013; accepted: Oct. 24<sup>th</sup>, 2013

Copyright © 2013 Si Ma et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

**Abstract:** The passivation effect of peracetic acid on the corrosion of ADC12 aluminum has been investigated through potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and the reaction mechanism has been explored. The results show that peracetic acid has effect on corrosion resistance of ADC12 aluminum. Polarization measurements suggest that after passivation, the corrosion rate of the electrode in acid rain solution from high to low is mass fraction of 2%, 1.5%, 1%, 3%.

**Keywords:** Peracetic Acid; ADC12 Aluminum Alloy; Polarization Curve; The EIS

## 过氧乙酸对 ADC12 铝合金钝化行为的研究

马 斯, 吕堂满, 张胜涛, 郑 嘉

重庆大学化学化工学院, 重庆  
Email: masi223@163.com

收稿日期: 2013 年 9 月 13 日; 修回日期: 2013 年 10 月 7 日; 录用日期: 2013 年 10 月 24 日

**摘 要:** 本文通过极化曲线、交流阻抗比较分析不同质量分数过氧乙酸对 ADC12 铝合金抗腐蚀能力, 并讨论其抗腐蚀机理。实验结果表明, 过氧乙酸对 ADC12 铝合金表现出钝化效果, 极化曲线测试结果同时表明不同质量分数的过氧乙酸对 ADC12 铝合金在酸雨介质中的钝化效果由高到低依次为 2%, 1.5%, 1%, 3%。

**关键词:** 过氧乙酸; ADC12 铝合金; 极化曲线; EIS

### 1. 引言

目前, 应用最为广泛的铝及其合金的化学转化膜(通常, 把金属表面与介质作用生成的较厚的非电子导体膜称为化学转化膜)大都是铬酸盐膜, 但铬酸盐毒性高<sup>[1]</sup>, 环境污染较大且易致癌。因此, 力求找到使用简单、用量少、成本低、低毒甚至无毒, 绿色环保且钝化性能高的代铬钝化剂具有十分重要的意义<sup>[2]</sup>。本文选用 ADC12 铝合金为研究材料, 腐蚀介质为酸雨溶液, 应用动电位极化技术、交流阻抗谱方法研究不同质量分数过氧乙酸<sup>[3]</sup>对 ADC12 铝合金电极在腐蚀中的钝化作用, 并探讨其钝化机理。

### 2. 实验方法

#### 2.1. 电化学测试技术

电化学测试<sup>[4,5]</sup>采用三电极电解池。研究电极为 10 mm × 10 mm ADC12 铝合金, 电极的工作面依次用 400#~2000#砂纸逐级打磨至光滑, 再依次用蒸馏水无水乙醇丙酮擦净烘干后, 放置干燥器中备用。电化学测试采用上海辰华电化学工作站 CHI660D 进行电化学测试, 采用标准三电极测试体系<sup>[6]</sup>。辅助电极为铂金电极, 饱和甘汞电极做参比电极。极化曲线扫速 2 mV/s, 扫描范围为开路稳定值±250 mv。电化学交流阻抗谱是在开路稳定后进行, 频率范围为  $1.0 \times 10^6$

$\sim 1.0 \times 10^{-1}$  Hz, 扰动信号幅值为 50 mV。腐蚀介质为 pH 为 5.95 的重庆市近五年酸雨模拟溶液<sup>[7]</sup>。pH 值通过 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节。其组分见表 1。

### 2.2. 失重实验

失重实验参照 GB10124-88 执行<sup>[8]</sup>。  
失重实验腐蚀速率的计算公式如下：

$$v = \frac{W_0 - W_1}{S \cdot t} \quad (1)$$

式(1)v为腐蚀速率,  $\text{mg} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ ;  $W_0$ 为失重前质量, mg;  $W_1$ 为失重后质量, mg;  $S$ 为试样表面积,  $\text{cm}^2$ ;  $t$ 为试样腐蚀时间,  $h$ 。

缓蚀效率  $\eta\%$ 采用下面公式计算：

$$\eta\% = \frac{v_0 - v_1}{v_0} \times 100 \quad (2)$$

式(2) $v_0$ 为空白试样的腐蚀速率,  $v_1$ 为添加缓蚀剂后试样的腐蚀速率。

## 3. 实验数据及结果讨论

### 3.1. 极化曲线分析

在温度为室温(25℃)条件下, 将研究电极分别置于不同质量分数过氧乙酸溶液中, 钝化时间 3 min, 干燥后测试其在腐蚀介质中的极化曲线<sup>[9,10]</sup>。所得数据如图 1, 表 2。

由图 1 知, 对比空白体系, 经过氧乙酸钝化后, 腐蚀电流均减小。并且在质量分数为 2%时, 腐蚀电流最小, 而增加过氧乙酸浓度, 腐蚀电流并没有继续减小而是增大, 说明其反应存在极值效应, 同时分析其原因也可能是当过氧乙酸质量分数增加到一定, 继续增加其浓度会加速其分解速率, 使其钝化效果下降。结合表 2 可以知道, 研究电极的阴极斜率基本趋势变化不大, 但是阳极斜率随着过氧乙酸浓度的增加增大, 说明经过氧乙酸钝化后其表面膜结构发生了变化, 从而改变了研究电极在腐蚀介质的电化学反应。

### 3.2. 交流阻抗分析

实验研究了室温下过氧乙酸质量分数为 0%, 1%, 1.5%, 2%, 3%钝化液对 ADC12 铝合金的钝化行为。

Table 1. The composition of simulated acid rain (mg/L)  
表 1. 模拟酸雨成分(mg/L)

离子	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
浓度	21.94	4.85	1.68	0.48	5.67	0.35	3.1	1.03	0.54

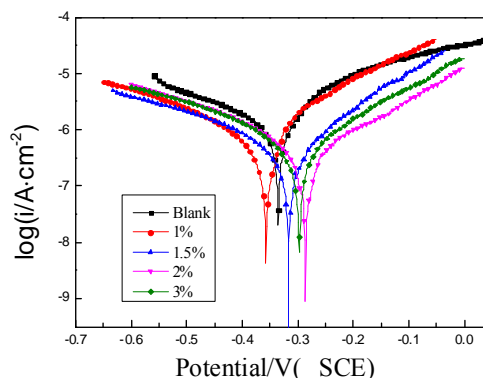


Figure 1. The polarization curves of ADC12 aluminum passivated by peracetic acid with different mass fraction  
图 1. 经不同质量分数 C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H 钝化后的 ADC12 铝合金在酸雨中的极化曲线

Table 2. The tafel parameters of ADC12 aluminum passivated by peracetic acid with different mass fraction  
表 2. 经不同质量分数过氧乙酸钝化后的 ADC12 铝合金在酸雨溶液中的极化曲线相关参数

C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H	E <sub>corr</sub>	I <sub>corr</sub>	$\eta$
W/%	V(vs.SCE)	( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	(%)
Blank	-0.335	1.3910	-
1.0	-0.357	0.3531	75.05
1.5	-0.316	0.2695	80.63
2.0	-0.286	0.2145	84.58
3.0	-0.297	0.3812	72.60

参照第二章 2.3.2 的方法进行电化学阻抗谱测试, 其结果见图 2, 所得数据见表 3, 图 3 为其拟合电路。

分析图 2、3 及表 3 可知, 不同质量分数过氧乙酸对 ADC12 铝合金均表现出钝化效果, 具体表现在其阻抗谱图对比未经钝化阻抗谱图半径明显增大, 弧面积增大明显。比较分析不同质量分数过氧乙酸, 质量分数为 2%时钝化效果最好, 达到 92.2%; 质量分数增加到 3%时, 钝化效果只有 83.7%, 增加过氧乙酸浓度其钝化效果不仅没有增加反而减小, 说明其钝化效果存在极值效应, 浓度过高过低都不能表现出最佳钝化效果。

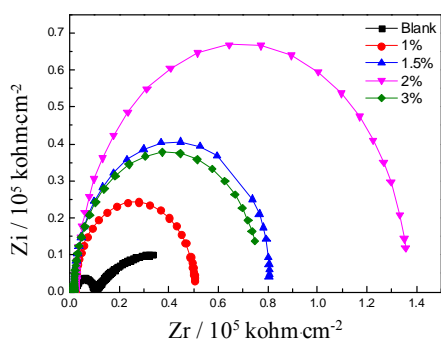


Figure 2. EIS plot for ADC12 aluminum in acid rain after passivated by peracetic acid with different mass fraction  
图 2. 不同质量分数过氧乙酸钝化液钝化后的 ADC12 铝合金在酸雨溶液中的 EIS 图

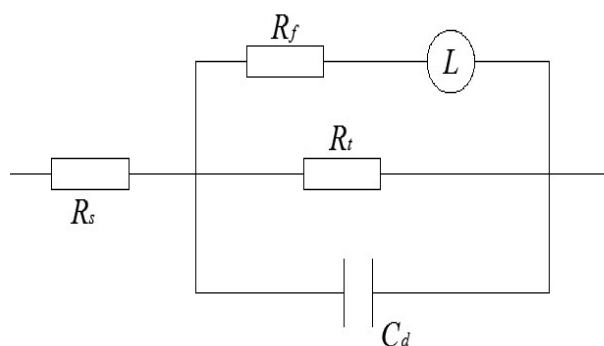


Figure 3. The corresponding equivalent circuits for peracetic acid with different mass fraction  
图 3. 不同质量分数过氧乙酸钝化液钝化后的电化学等效电路图

Table 3. Impedance parameters of ADC12 aluminum passivated by peracetic acid with different mass fraction  
表 3. 经不同质量分数过氧乙酸钝化后的 ADC12 铝合金在酸雨溶液中的交流阻抗相关参数

C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H	Rs	Rct	L	R <sub>f</sub>	C <sub>d</sub>	h
W/%	(Ω·cm <sup>2</sup> )	(Ω·cm <sup>2</sup> )	Y/(μF·cm <sup>-2</sup> )	(KΩ·cm <sup>2</sup> )	(KΩ·cm <sup>2</sup> )	(%)
blank	469.2	799	-	1.671 × 10 <sup>4</sup>	8.722 × 10 <sup>-5</sup>	-
1.0	1513	6050	1.70 × 10 <sup>-5</sup>	476.2	8.737 × 10 <sup>4</sup>	86.8
1.5	1493	7032	1.59 × 10 <sup>-5</sup>	1840	9.698 × 10 <sup>4</sup>	88.6
2.0	2647	10,351	1.32 × 10 <sup>-5</sup>	1650	9.139 × 10 <sup>4</sup>	92.2
3.0	1096	4906	1.65 × 10 <sup>-9</sup>	3695	1.214 × 10 <sup>4</sup>	83.7

### 3.3. 不同质量分数过氧乙酸失重比较

在室温条件下, 比较了不同质量分数过氧乙酸对 ADC12 铝合金试样的抗腐蚀效果, 将铝合金试样分别置于钝化溶液中钝化三分钟, 再浸入 pH = 5.0 的酸雨溶液中, 浸泡时间为 10 天。失重实验数据见表 4。

由表 4 知, 比较铝合金经不同质量分数过氧乙酸钝化后在酸雨溶液中的抗腐蚀效果, 质量分数为 2% 的过氧乙酸效果最佳, 铝合金经其钝化后在腐蚀介质的腐蚀速度最小, 说明抗腐蚀能力最强。

### 3.4. 酸雨及过氧乙酸对 ADC12 铝合金的钝化机理探究

过氧乙酸是一种应用较多的典型强氧化剂, 溶于水、醇、醚、硫酸。根据文献[11]提出的冷轧钢铁在过氧乙酸水溶液中的反应机理, 推断金属铝在过氧乙酸溶液中的反应可能如下:

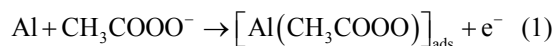
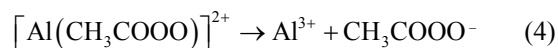
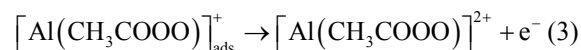
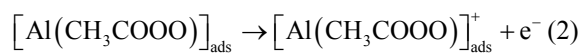
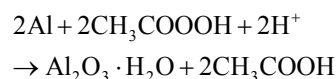


Table 4. Weight loss datas of ADC12 aluminum in acid rain after passivated by peracetic acid with different mass fraction  
表 4. 经不同质量分数过氧乙酸钝化后在酸雨介质中的失重数据

W (%)	ΔW (g)	v (g·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	IE (%)
Blank	0.0162	4.83 × 10 <sup>-4</sup>	-
1.5%	0.0037	1.10 × 10 <sup>-4</sup>	77.22
1.5%	0.0033	0.98 × 10 <sup>-4</sup>	79.71
2.0%	0.0021	0.63 × 10 <sup>-4</sup>	86.95
3.0%	0.0041	1.22 × 10 <sup>-4</sup>	74.74



最终由于过氧乙酸的强氧化性, 将金属铝氧化成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



由于铝的钝化倾向大,铝和氧的亲合力很强,它在 Fotely<sup>[12]</sup>曾提出了铝合金通常发生局部腐蚀涉及的四个步骤,结合实验,在模拟酸雨溶液中,ADC12 铝合金的腐蚀可能包含如下过程:酸雨中的离子如( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ )及溶解氧在铝合金表面氧化膜上的竞争吸附过程,这种吸附主要发生在氧化膜的缺陷处,吸附的离子与氧化膜发生化学反应,氧化膜由于化学反应溶解而减薄,这种氧化膜溶解也是局部增强的;在局部的氧化膜减至足够薄时,高活性的铝基体发生溶解释放电子而产生铝离子,铝离子与吸附物形成中间体后脱附进入大量溶液中。

当研究电极浸入过氧乙酸水溶液后,由于其强烈的氧化性,能氧化金属表面的金属铝(由于合金中含有其他金属元素,故也可能存在少了的其它氧化物),在金属表面形成致密性好的氧化层,从而阻止酸雨腐蚀介质在金属表面的吸附及对金属内部的腐蚀。

#### 4. 结论

本文通过极化曲线、交流阻抗比较分析不同质量分数过氧乙酸对 ADC12 铝合金抗腐蚀能力,并讨论其抗腐蚀机理。分析得出经质量分数为 2%的过氧乙

酸溶液钝化后,铝合金在酸雨介质中的腐蚀电流最小,阻抗值最大,说明质量分数为 2%的过氧乙酸溶液的效果最佳。

#### 参考文献 (References)

- [1] 付荣 (2004) 金属铬酸盐化学转化处理的替代技术. *汽车工艺与材料*, **7**, 71-73.
- [2] 唐维学 (2010) 环境友好型铝合金表面钝化技术进展. *腐蚀与防护*, **31**, 272-275.
- [3] 王幼萍 (1996) 过氧乙酸溶液稳定性的研究. *现代应用化学*, **13**, 42-43.
- [4] 藤崎昭等著 (1995) 陈震等译. 电化学测试方法. 北京大学出版社, 北京.
- [5] 曹楚南, 张鉴清 (2002) 电化学阻抗谱导论. 科学出版社, 北京.
- [6] 查全性 (1983) 电极过程动力学导论. 科学出版社, 北京.
- [7] 向斌, 胡婷婷, 廖世国等 (2009) AM60B 镁合金在模拟酸雨溶液中的腐蚀行为研究. *材料保护*, **43**, 65-67.
- [8] 金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法. GB 10124-88.
- [9] 黄桂桥 (2002) 铝合金在海洋环境中的腐蚀研究(II). *腐蚀与防护*, **23**, 47-50.
- [10] 姜波, 张建斌, 张建鹏 (2010) 低质量分数双氧水钝化技术. *清洗世界*, **26**, 15-17.
- [11] Qu, Q., Jiang, S., Li, L., Bai, W. and Zhou, J. (2008) Corrosion behavior of cold rolled steeling peracetic acid solutions. *Corrosion Science*, **50**, 35-40.
- [12] 安百刚等 (2003) LY12 铝合金在模拟酸雨溶液中的阻抗谱研究. *中国腐蚀与防护学报*, **23**, 167-170.