



# 亚硝酸-硝酸钠-水体系对金属材料的腐蚀行为

左中伟, 崔志华, 潘 骏, 贺青川

(浙江理工大学, a. 生态染整技术教育部工程研究中心; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室;  
c. 机电产品可靠性分析与测试国家地方联合工程研究中心, 杭州 310018)

**摘 要:** 建立一种亚硝酸-硝酸钠-水模拟体系, 研究该体系对铝合金 5A06、不锈钢 0Cr18Ni9、铝锂合金 1420 三种金属材料的腐蚀行为, 明确该体系中各因素对金属材料腐蚀行为的影响规律。设定不同的模拟体系浓度, 定期对金属材料进行质量测定, 并用三维视频显微镜记录其表面形貌变化。结果发现: 亚硝酸-硝酸钠-水模拟体系对铝合金 5A06、铝锂合金 1420 具有明显的腐蚀性; 金属在该模拟体系作用下质量持续下降, 但在一段时间后不再变化, 金属表面出现腐蚀性坑洞与腐蚀斑迹; 该模拟体系对不锈钢 0Cr18Ni9 几乎没有腐蚀; 硝酸钠-水溶液会使铝合金 5A06、铝锂合金 1420 材料表面形成氧化膜而增加其质量, 一段时间后质量不再增加, 说明硝酸钠对这两种金属只有氧化作用而无剥蚀行为, 因而亚硝酸-硝酸钠-水模拟体系可近似等同于亚硝酸-水腐蚀体系; 在亚硝酸浓度较低的情况下 ( $\leq 167 \text{ mol/L}$ ), 铝合金 5A06 和铝锂合金 1420 在亚硝酸-硝酸钠-水模拟体系中符合近似线性的腐蚀加速规律。

**关键词:** 亚硝酸; 腐蚀行为; 模拟体系; 铝合金 5A06; 铝锂合金 1420

中图分类号: TG113.23

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)05-0419-09

## Corrosion behavior of nitrous acid-sodium nitrate-water system on metallic materials

ZUO Zhongwei, CUI Zhihua, PAN Jun, HE Qingchuan

(a. Engineering Research Center for Eco-Dyeing and Finishing of Textiles, Ministry of Education;  
b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; c. National and Local Joint Engineering Research Center of Reliability Analysis and Testing for Mechanical and Electrical Products, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** The nitrous acid-sodium nitrate-water system was established to investigate corrosion behavior of the system on three metal materials: aluminum alloy 5A06, stainless steel 0Cr18Ni9 and aluminum-lithium alloy 1420, and to determine the influence rule of corrosion behavior of each factor in the system on metal materials. The different simulation system concentrations were set, and mass determination was conducted regularly for metal materials. Besides, the apparent morphology changes of metal materials were recorded with 3D video microscope. The results showed the nitrous acid-sodium nitrate-water simulation system was obviously corrosive to aluminum alloy 5A06 and aluminum-lithium alloy 1420. The metal mass continued to decrease under the action of the simulation system, but no longer changed after a period of time. Besides, corrosive holes and corrosion stains on the metal surface appeared. The simulation system almost had no corrosion to stainless steel 0Cr18Ni9. Further research found that

收稿日期: 2019-01-15 网络出版日期: 2019-06-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51673176)

作者简介: 左中伟(1994-), 男, 安徽合肥人, 硕士研究生, 主要从事新型染整化学品及绿色合成方面的研究。

通信作者: 崔志华, E-mail: zhhcui@zstu.edu.cn

sodium nitrate-water solution could make aluminum alloy 5A06 and aluminum-lithium alloy 1420 form an oxide film on the surface of materials to increase its mass. After a period of time, the mass no longer increased, indicating that sodium nitrate only oxidizes the two metals and has no corrosive behavior. Therefore, the nitrous acid-sodium nitrate-water simulation system can be approximately equivalent to the nitrous acid-water corrosion system. In the case of low nitrite concentration ( $\leq 0.167 \text{ mol/L}$ ), the aluminum alloy 5A06 and the aluminum-lithium alloy 1420 accords with an approximately linear corrosion acceleration law.

**Key words:** nitrite acid; corrosion behavior; simulation system; aluminum alloy 5A06; aluminum lithium alloy 1420

## 0 引言

四氧化二氮( $\text{N}_2\text{O}_4$ ),常温常压下为无色气体,具有强氧化性和腐蚀性,易分解为具有神经麻醉作用的毒性红棕色气体  $\text{NO}_2$ ,属于 A 级无机剧毒物品。纯净的  $\text{N}_2\text{O}_4$  是非电解质,对于金属的腐蚀极其微弱。但由于工业制成的  $\text{N}_2\text{O}_4$  不可能达到完全纯净的程度,总是含有少量水(0.1%~0.4%), $\text{N}_2\text{O}_4$  与水反应会生成具有强氧化性和腐蚀性的硝酸( $\text{HNO}_3$ )和亚硝酸( $\text{HNO}_2$ ),从而加速了  $\text{N}_2\text{O}_4$  对金属材料的腐蚀。因此,在生产与使用中必须考虑  $\text{N}_2\text{O}_4$  对贮存金属材料的腐蚀问题<sup>[1]</sup>。

不锈钢、铝合金、铝锂合金是常见的几种耐腐蚀金属材料,广泛应用于机械制造与航空工业等方面<sup>[2-5]</sup>。早在 1961 年,White 等<sup>[6]</sup>研究了不锈钢、铝合金以及特种橡胶等材料在  $\text{N}_2\text{O}_4$  中的腐蚀行为,试验周期达 5~10 年。该研究采用完全模拟实际条件的方法,所得数据真实可靠,但实验的周期过长,研究效率低下。周鑫等<sup>[7]</sup>公开了镍基高温合金 GH4169 在四氧化二氮介质环境中的浸泡腐蚀试验结果。研究表明,1 年时间浸泡并未对 GH4169 材料产生明显腐蚀,说明过短的浸泡周期无法获得良好的实验结果。为了缩短实验周期,AFRPL<sup>[8]</sup>采用电化学方法研究了多种金属材料在  $\text{N}_2\text{O}_4$  中的相容性,通过向  $\text{N}_2\text{O}_4$  中加入一定量的水形成高浓度的  $\text{HNO}_3$ ,研究了  $\text{HNO}_3$ - $\text{N}_2\text{O}_4$  体系的电化学现象。实验结果表明,随着水分含量增加,体系的内阻减小,金属材料的腐蚀加剧,说明借助电化学方法可加速  $\text{N}_2\text{O}_4$  对金属材料的腐蚀速率,提高

研究效率。

$\text{N}_2\text{O}_4$  水解生成的硝酸和亚硝酸的酸性与氧化性是金属材料发生腐蚀的主要原因。关于硝酸对金属材料的腐蚀行为研究的成果较多,通常认为具有强氧化性的硝酸能够使金属材料表面形成钝化层,延缓腐蚀速率,但也可能进一步溶解钝化层,造成深度腐蚀<sup>[9-12]</sup>。亚硝酸是一种弱酸,由于稳定性差无法以纯净物的形式存在,通常由亚硝酸盐和强酸配制而成,因此纯净的亚硝酸或其水溶液对金属材料的腐蚀研究却并不多见。考虑到亚硝酸的不稳定性,在实验室中直接研究其对金属材料的腐蚀行为具有一定难度,本文尝试在密封系统中将等物质的量的硝酸与亚硝酸钠反应生成亚硝酸和硝酸钠混合体系( $\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{NaNO}_3$ ),该体系构造了类似亚硝酸-水的腐蚀环境;以不锈钢 0Cr18Ni9、铝合金 5A06、铝锂合金 1420 为腐蚀对象,研究亚硝酸-硝酸钠-水体系对这 3 种金属材料的腐蚀行为,从腐蚀过程中总结规律,建立一套适用于亚硝酸对这 3 种金属材料的加速腐蚀模型,为  $\text{N}_2\text{O}_4$ -水体系生成的硝酸-亚硝酸对金属材料的腐蚀行为研究提供模拟加速腐蚀方法支撑。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

金属材料:铝合金 5A06(上海必宣金属材料有限公司);不锈钢 0Cr18Ni9(昆山旷远金属有限公司);铝锂合金 1420(广东亿达金属材料有限公司)。3 种金属材料的化学成分如表 1、表 2 和表 3 所示。

表 1 铝合金 5A06 的化学成分

Al	Mg	Mn	Si	Zn	Cu	Ti	Be	Fe
91.1950~92.9799	5.8000~6.8000	0.5000~0.8000	$\leq 0.4000$	$\leq 0.2000$	$\leq 0.1000$	0.0200~0.1000	0.0001~0.0050	0~0.4000

表2 不锈钢 0Cr18Ni9 的化学成分

Fe	Cr	Ni	Mn	Si	C	S	P
66.3450~71.8450	17.0000~20.0000	8.0000~10.5000	≤2.0000	≤1.0000	≤0.0800	≤0.0300	≤0.0450

表3 铝锂合金 1420 的化学成分

Al	Mg	Li	Zr	Ti	Fe	Cu	Si	Na
92.2194	5.3000	2.1200	0.1100	0.1000	0.0700	0.0500	0.0300	0.0006

化学试剂:硝酸(65%,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司),亚硝酸钠( $\text{NaNO}_2$ ,分析纯,杭州高晶精细化工有限公司),硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ ,分析纯,无锡市展望化工试剂有限公司)。

设备与仪器:100 mL 水热反应釜(上海一凯仪器设备有限公司);HIROX KH-7700 三维(3D)视频显微镜(美国科视达公司)。

## 1.2 腐蚀实验方案

### 1.2.1 硝酸钠对金属材料的腐蚀行为

称取 0.85 g(0.1 mol)的硝酸钠,用 60 mL 的去离子水稀释溶解,与打磨称重好的金属材料一同投入到 100 mL 的水热反应釜中,定期取样进行质量测定,并用 3D 视频显微镜记录表面形貌,观察硝酸钠对金属表面形貌的腐蚀影响。

### 1.2.2 水对合金材料的腐蚀行为

将打磨称重好的 3 种金属材料分别与 60 mL 去离子水投入到 100 mL 的水热反应釜中,定期对金属材料进行质量测定,并用 3D 视频显微镜观测表面形貌,研究水对金属材料表面的腐蚀影响。

### 1.2.3 亚硝酸-硝酸钠-水体系对于金属材料的腐蚀行为

设立 8 组不同的底物浓度,亚硝酸的有效浓度分别为 1.667、0.834、0.417、0.167、0.083、0.050、0.017、0.008 mol/L,按照  $n_{\text{硝酸}}:n_{\text{亚硝酸钠}}=1:1$  的投料比投料,选取 8 块铝合金材料对应 8 组不同的浓度,分别编号为 L-1、L-2、L-3、L-4、L-5、L-6、L-7、L-8;对应 3 组浓度:1.667、0.167、0.017 mol/L,不锈钢、铝锂合金分别取 3 块材料,编号记为 B-1、B-2、B-3、LL-1、LL-2、LL-3,将打磨称重记录好的投入到水热反应釜中避光密封保存,定期对金属材料进行质量测定,并用 3D 显微镜观测表面形貌。

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 质量损失率

将浸泡在水热反应釜中的样品定期取出,冲洗干净,使用百万分之一天平进行称量,以腐蚀时间为横坐标、质量损失率为纵坐标作图,质量损失率  $\omega$  按式(1)计算:

$$\omega/\% = \frac{m_0 - m_i}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

其中: $m_i$  为处理之后样品的质量,mg; $m_0$  为金属初始质量,mg。

### 1.3.2 金属材料表面形貌测试

使用 3D 视频显微镜来表征金属材料的表面形态变化,分别进行 50 倍和 400 倍的拍摄,并对比拍摄结果。

## 1.4 加速试验的理论依据

### 1.4.1 金属质量损失率的拟合方程

可以用回归方程(2)描述损失率  $\lambda$  的变化规律:

$$\lambda = at^{\alpha} + b \quad (2)$$

其中: $\lambda$  表示损失率,%; $t$  表示时间,d; $a$ 、 $b$ 、 $\alpha$  为回归系数, $a$  为线性方程的斜率, $b$  为截距, $\alpha$  为常数。

在估计参数  $a$ 、 $b$ 、 $\alpha$  时,可分两部进行。先将  $\alpha$  认为常数,然后可利用最小二乘法对实验数据处理,便可估计出  $a$ 、 $b$  的值。假设在第  $j$  ( $1, 2, \dots, m$ ) 种试剂浓度测试数据为  $(t_{1,j}, \lambda_{1,j})$ ,  $(t_{2,j}, \lambda_{2,j})$ ,  $\dots$ ,  $(t_{N,j}, \lambda_{N,j})$ ,根据最小二乘法原理:

$$\sum_{i=1}^N (\hat{a}_j \lambda_{i,j} + \hat{b}_j - t_{i,j})^2 = \min(a_j, b_j) \sum_{i=1}^N (a_j \lambda_{i,j} + b_j - t_{i,j}) \quad (3)$$

$$x_i = t_i^{\alpha},$$

其中: $(t_{i,j}, \lambda_{i,j})$  为在  $j$  ( $1, 2, \dots, m$ ) 种试剂浓度下测得的数据。 $\hat{a}$  和  $\hat{b}$  为  $a$ 、 $b$  的估计值,可用式(4)和(5)计算:

$$a_j = \frac{\sum_{i=1}^N x_{i,j} \lambda_{i,j} - \frac{\sum_{i=1}^N x_{i,j} \sum_{i=1}^N \lambda_{i,j}}{N}}{\sum_{i=1}^N \lambda_{i,j}^2 - \frac{(\sum_{i=1}^N \lambda_{i,j})^2}{N}} \quad (4)$$

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^N x_{i,j}}{N} - a \frac{\sum_{i=1}^N \lambda_{i,j}}{N} = \bar{x}_j - a \bar{\lambda}_j \quad (5)$$

针对每种浓度(各应力)下数据,每给定一个  $\alpha$ ,

便可获得一组  $a$ ,  $b$  的估计值。为获得最佳  $\alpha$ , 利用逐次逼近搜索法, 找到各浓度下最小回归分析残差平方和  $R$ , 如式(6)所示, 即:

$$R = \min \left\{ \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^N (\hat{a}_j \cdot t_{i,j}^a + \hat{b}_j - \lambda_{i,j})^2 \right\} \quad (6)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 硝酸钠对腐蚀体系的影响

为研究硝酸钠在亚硝酸-硝酸钠-水体系中的作用, 单独研究硝酸钠对不同金属材料(铝合金 5A06、不锈钢 0Cr18Ni9 和铝锂合金 1420)的腐蚀行为, 腐蚀情况如图 1—图 4 所示。图 1 为硝酸钠溶液对金属材料的腐蚀速率曲线。如图 1 所示, 铝合金 5A06 与铝锂合金 1420 在腐蚀初期质量变化较快, 15 d 后趋于稳定, 质量不再增加, 最终两种金属的质量损失率分别为  $-10\%$  和  $-7\%$ , 即质量分别增加  $10\%$  与  $7\%$ , 不锈钢 0Cr18Ni9 质量变化不明显。

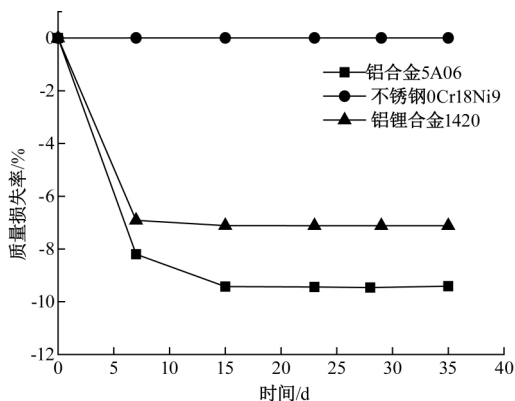


图 1 硝酸钠对金属材料的腐蚀速率曲线

注: 100 mL 水热反应釜中加入 0.1 mol  $\text{NaNO}_3$ , 60 mL 去离子水, 密封避光储存。

图 2—图 4 为金属腐蚀形貌图, 经硝酸钠溶液浸泡过的不锈钢 0Cr18Ni9 表面形貌几乎没有变化, 表面依旧平滑, 光泽也很好; 铝合金 5A06 和铝锂合金 1420 经硝酸钠溶液浸泡处理后表面形成一层氧化膜, 15 d 后材料表面氧化达到饱和, 质量趋于稳定。此时两种金属材料表面均覆有一层氧化膜, 斑迹明显且失去了原有的金属光泽。这是由于不锈钢 0Cr18Ni9 含铬大于  $17\%$ , 还含有  $8\%$  左右的镍及少量钼、钛、氮等元素, 体现出良好的耐蚀性<sup>[12]</sup>; 铝合金 5A06 跟铝锂合金 1420 相对来说化学性质较为活泼, 耐腐蚀性较差, 经硝酸钠溶液浸泡处理后表面形成一层氧化膜, 后期质量不再增加, 说明硝酸钠在亚硝酸-硝酸钠-水体系中对铝合金 5A06

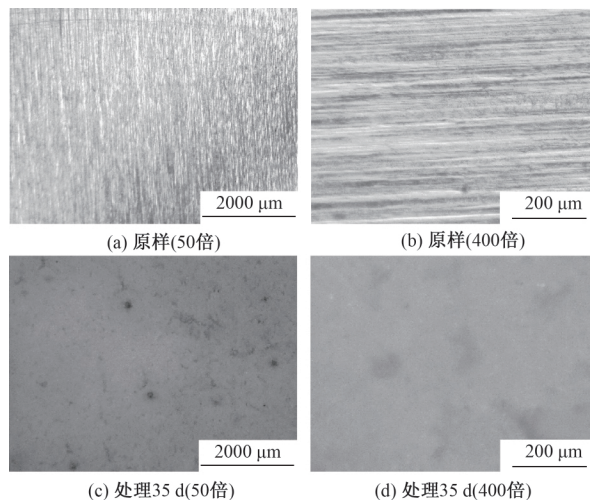


图 2 硝酸钠对铝合金 5A06 处理前后的三维视频显微镜图

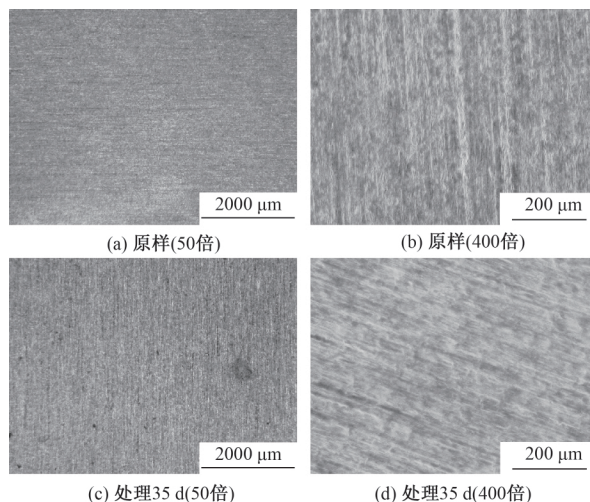


图 3 硝酸钠对不锈钢 0Cr18Ni9 处理前后的三维视频显微镜图

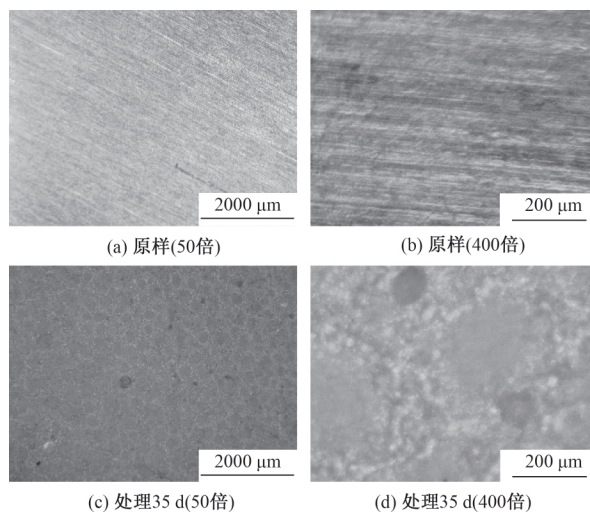


图 4 硝酸钠对铝锂合金 1420 处理前后的三维视频显微镜图



跟铝锂合金 1420 仅具有氧化作用而无其他腐蚀作用。

## 2.2 水对腐蚀体系的影响

在亚硝酸-硝酸钠-水体系中,需要研究水对腐蚀体系的影响,水对铝合金 5A06、不锈钢 0Cr18Ni9、铝锂合金 1420 三种金属材料的腐蚀情况如图 5—图 8 所示。

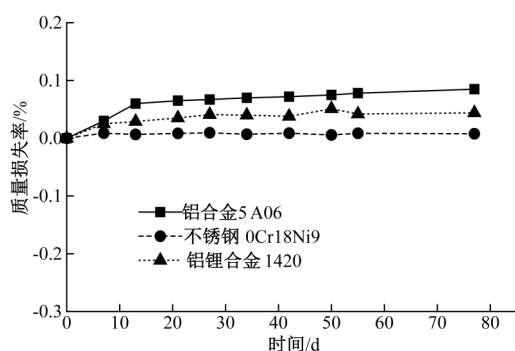


图 5 水对金属材料的腐蚀速率曲线

注: 100 mL 水热反应釜中加入 0.1 mol  $\text{NaNO}_3$ , 60 mL 去离子水,密封避光储存。

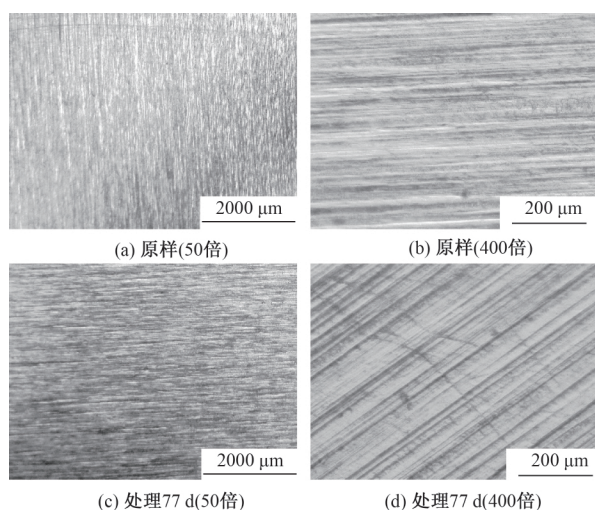


图 6 水对铝合金 5A06 处理前后的三维视频显微镜图

图 5 为水溶液对金属材料的腐蚀速率曲线,样品在 77 d 的处理时间内,3 种金属材料的质量损失率曲线无明显变化,只有 0.05% 左右,质量几乎保持不变。图 6—图 8 为水对金属材料的腐蚀形貌图。分析可知,3 种金属样品表面光泽明显、表观形貌也几乎没有改变,没有出现氧化斑迹或腐蚀坑洞,说明纯水对 3 种金属的腐蚀作用较小。

## 2.3 亚硝酸-硝酸钠-水模拟体系对金属材料的腐蚀行为

采取等物质的量的硝酸和亚硝酸钠投料,生成亚硝酸和硝酸钠,形成亚硝酸-硝酸钠-水模拟体系; $\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{NaNO}_3$ , 铝合金 5A06

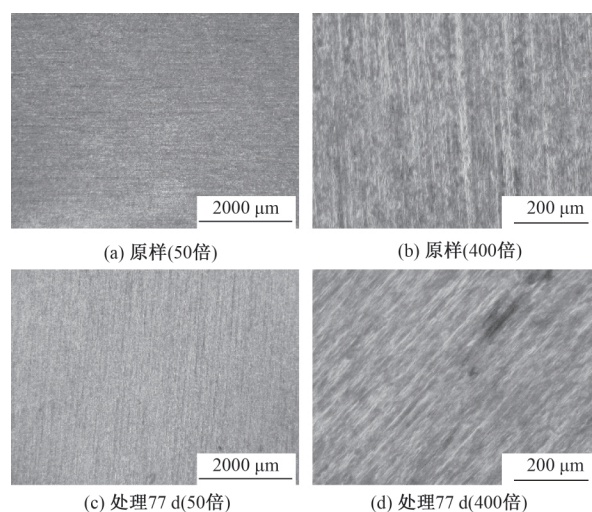


图 7 水对不锈钢 0Cr18Ni9 处理前后的三维视频显微镜图

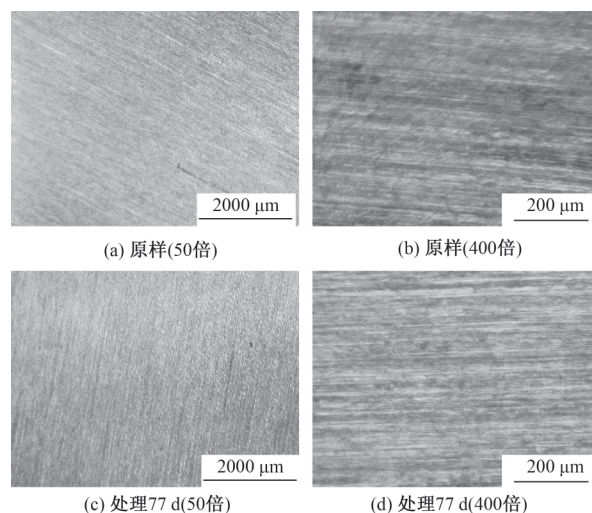


图 8 水对铝锂合金 1420 处理前后的三维视频显微镜图

金属材料在该体系中的腐蚀情况如图 9 和图 10 所示。

图 9 为亚硝酸-硝酸钠-水体系中铝合金 5A06 材料的腐蚀速率曲线,图 10 为亚硝酸-硝酸钠-水体系中铝合金材料的腐蚀形貌图。由图 9 与图 10 分析可知,铝合金材料在 1.667 mol/L 亚硝酸的腐蚀体系下浸泡处理 77 d 后,质量损失率达到了 48.10%,在 0.008 mol/L 亚硝酸腐蚀体系中质量损失率为 1.24%,材料表面出现很多腐蚀斑迹与坑洞,随着浸泡时间的延长,质量损失率曲线趋缓。由于亚硝酸溶液中含有大量氢离子,不仅可以氧化金属,还可以反应溶解氧化膜及金属材料,形成剥蚀效果,随着时间的推移,氢离子浓度逐渐减小,腐蚀速率逐渐趋缓<sup>[13-14]</sup>。

不锈钢 0Cr18Ni9 在亚硝酸-硝酸钠-水体系下的腐蚀情况如图 11 和图 12 所示。图 11 为亚硝酸-硝酸

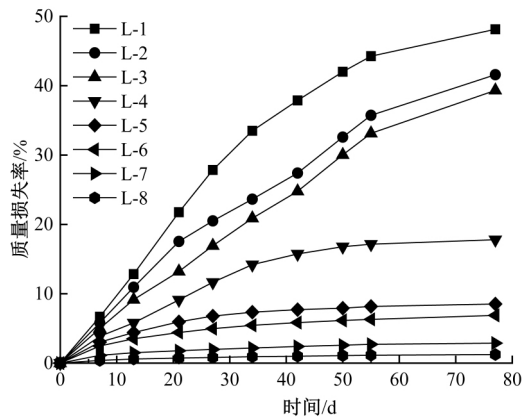


图9 不同浓度亚硝酸-硝酸钠-水体系下铝合金5A06材料的腐蚀速率曲线

注: 设立8组不同的亚硝酸浓度, 将0.5 mmol至0.1 mol亚硝酸钠用30 mL去离子水溶解, 再分别称取等摩的硝酸, 用30 mL去离子水稀释, 缓慢的倒入100 mL水热反应釜中, 避光密封储存。

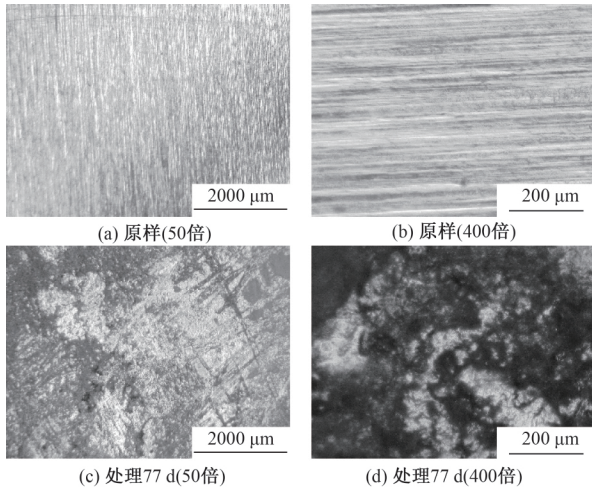


图10 亚硝酸-硝酸钠-水体系对铝合金5A06处理前后的三维视频显微镜图

钠-水体系中不锈钢材料的腐蚀速率曲线, 图12为不锈钢材料在亚硝酸-硝酸钠-水体系中的腐蚀形貌图, 不锈钢0Cr18Ni9在亚硝酸-硝酸钠-水体系中质量几乎没有变化, 表面光泽保留, 没有出现腐蚀斑迹与坑洞, 这是由于不锈钢含有大量的化学性质稳定的Cr、Ni等金属元素, 致使其表现出优良的耐蚀性<sup>[15]</sup>。

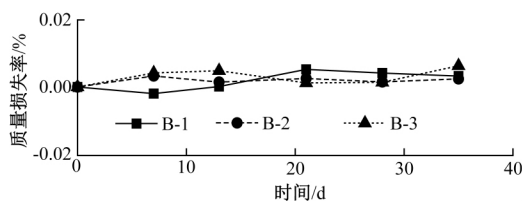


图11 亚硝酸-硝酸钠-水体系下不锈钢材料的腐蚀速率曲线  
注: 设立3组不同的亚硝酸浓度, 将0.100、0.010、0.001 mol亚硝酸钠分别加入30 mL去离子水稀释, 再分别称取等摩的硝酸用30 mL去离子水稀释, 一同加入100 mL水热反应釜中, 避光密封储存。

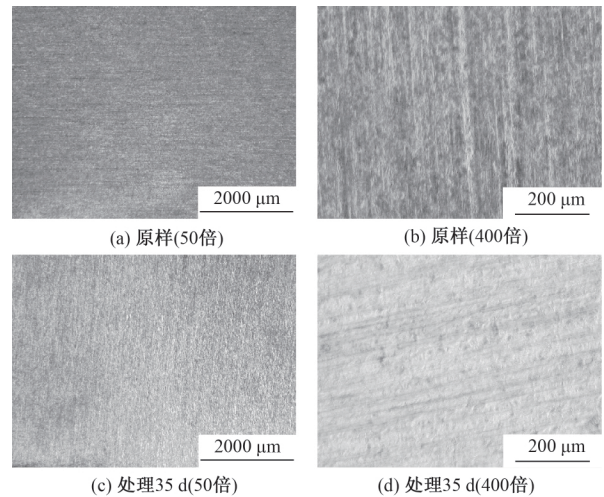


图12 亚硝酸-硝酸钠-水体系对不锈钢0Cr18Ni9处理前后的三维视频显微镜图

铝锂合金1420在亚硝酸-硝酸钠-水体系中的腐蚀情况见表4和图13。表4为亚硝酸-硝酸钠-水体系中铝锂合金材料处理29 d的质量变化情况, 图13为铝锂合金1420在亚硝酸-硝酸钠-水体系中的腐蚀形貌图。由表4和图13数据分析可得, 在1.667 mol/L的亚硝酸浓度下, 铝锂合金1420浸泡29 d后质量损失率达到了31.28%, 在0.017 mol/L的浓度下, 29 d后质量损失率也达到了1.59%, 样品腐蚀形貌图中出现很多腐蚀斑迹与坑洞, 这是由于铝锂合金化学性质较为活泼, 在亚硝酸-硝酸钠-水体系中形成电化学腐蚀, 加速了对金属材料的腐蚀<sup>[16-18]</sup>。

表4 亚硝酸-硝酸钠-水体系对铝锂合金材料腐蚀的质量变化

样品序号	亚硝酸浓度/ (mol·L <sup>-1</sup> )	金属材料原 质量/mg	腐蚀时 间/d	质量损失 ΔG/mg	质量损失 率/%
LL-1	1.667	993.545	12	122.875	12.37
			19	195.384	19.67
			29	310.807	31.28
LL-2	0.167	942.781	12	47.996	5.09
			19	63.292	6.71
			29	87.424	9.27
LL-3	0.017	982.419	12	11.615	1.18
			19	13.463	1.37
			29	15.608	1.59

## 2.4 金属质量损失率回归分析

根据所获得的试验数据可以获得初步结论, 试样的损失率随时间呈现近似线性增长规律。由公式6计算可知, 当R最小时, 求得的α值即最佳α, 结果如图14和图15所示。

利用求得最佳的α, 以腐蚀时间为横坐标, 质量损失率为纵坐标, 对亚硝酸-硝酸钠-水体系下铝合



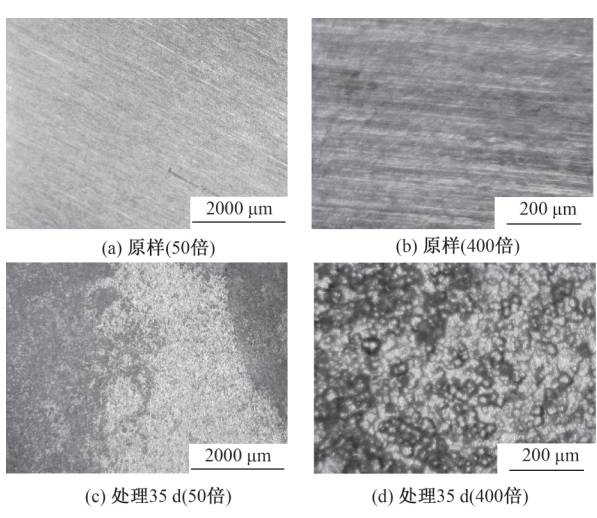


图 13 亚硝酸-硝酸钠-水体系对铝锂合金处理前后的三维视频显微镜图

金 5A06 材料的腐蚀数据进行回归分析求得相应浓度下的  $a$  与  $b$ 。表 5 是亚硝酸-硝酸钠-水体系下铝合金材料的腐蚀回归数据,图 16 为亚硝酸-硝酸钠-水体系下铝合金材料的拟合回归曲线。

同理,以腐蚀时间为横坐标,金属质量损失率为纵坐标,对亚硝酸-硝酸钠-水体系下铝锂合金 1420 材料的腐蚀数据进行回归分析求得相应浓度下的  $a$  与  $b$ 。表 6 是亚硝酸-硝酸钠-水体系下铝锂合金材

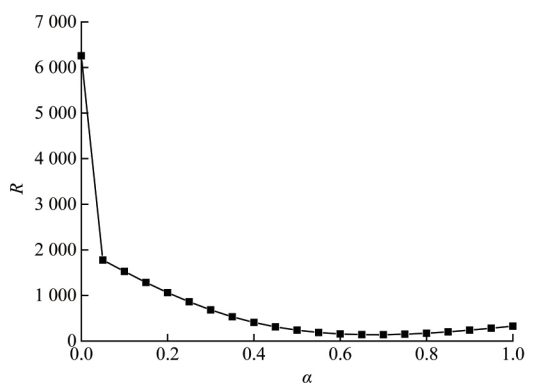


图 14 残差平方和  $R$  随铝合金腐蚀速率回归方程系数  $\alpha$  的变化

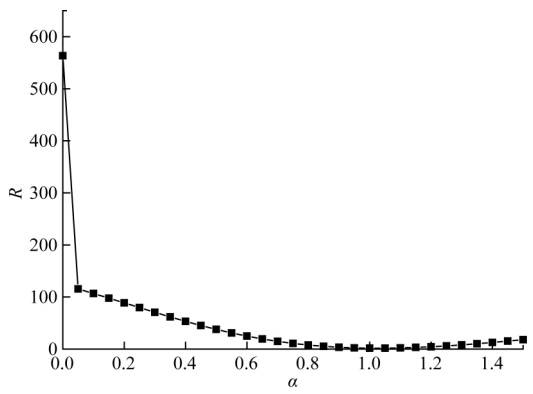


图 15 残差平方和  $R$  随铝锂合金腐蚀速率回归方程系数  $\alpha$  的变化

表 5 亚硝酸-硝酸钠-水体系下铝合金材料的腐蚀回归数据

参数	亚硝酸浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )							
	1. 667	0. 834	0. 417	0. 167	0. 083	0. 050	0. 017	0. 008
$a$	2. 610	2. 263	2. 000	0. 965	0. 407	0. 316	0. 133	0. 059
$\alpha$	0. 700	0. 700	0. 700	0. 700	0. 700	0. 700	0. 700	0. 700
$b$	-0. 433	-2. 134	-2. 360	0. 883	1. 632	1. 183	0. 495	0. 163

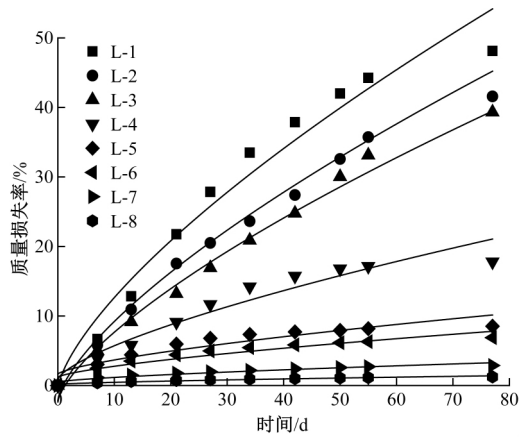


图 16 亚硝酸-硝酸钠-水体系下铝合金材料的回归曲线

料的腐蚀回归数据,图 17 为亚硝酸-硝酸钠-水体系下铝锂合金材料的拟合回归曲线。

表 6 亚硝酸-硝酸钠-水体系下铝锂合金材料的腐蚀回归数据

参数	亚硝酸浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )		
	1. 667	0. 167	0. 017
$a$	0. 911	0. 268	0. 046
$\alpha$	1. 050	1. 050	1. 050
$b$	-0. 116	0. 588	0. 239

2. 5 腐蚀损失率加速方程斜率  $\alpha$  的回归分析

由铝合金 5A06 材料的腐蚀损失率回归分析结果可知,斜率  $\alpha$  随亚硝酸摩尔量增加而增大,呈现线性增长规律,如式(7)所示。

$$a = p + q * d \tag{7}$$

其中:  $p, q$  为回归参数,  $q$  也视为回归直线的斜率,  $d$  为亚硝酸摩尔量。利用最小二乘法,经过分别对

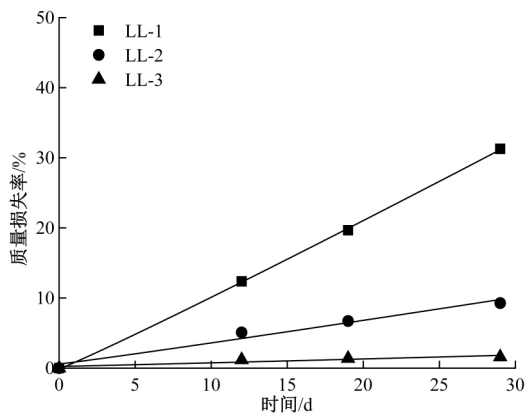
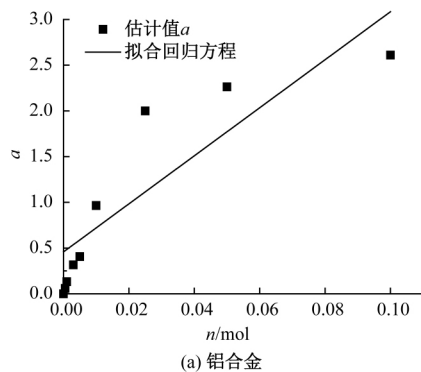


图 17 亚硝酸-硝酸钠-水体系下铝锂合金材料的回归曲线

图 18 铝合金与铝锂合金回归直线斜率  $\alpha$  的线性拟合

针对亚硝酸-硝酸钠-水体系下铝合金材料的腐蚀数据,从图 18(a)中可以看出,较高的 3 组应力可能改变了失效机理,导致线性增长规律改变。在较高浓度下,生成的亚硝酸分解为  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}$ ,在取样时会有部分逸出,从而导致失去线性关系。将较低的 5 个应力单独分析,在亚硝酸-硝酸钠-水体系中,铝合金腐蚀速率回归方程斜率为: $\alpha = 0.0166 + 92.2958 \times d$ ,结果如表 8 和图 19 所示。

表 8 加速方程系数

数据来源	名称	方程系数	
		$p$	$q$
较低 5 应力	铝合金	0.0166	92.2958

综上所述,在亚硝酸-硝酸钠-水体系中,当亚硝酸有效浓度 ( $\leq 0.167 \text{ mol/L}$ ),铝合金 5A06、铝锂合金 1420 的金属质量损失率跟腐蚀时间满足近似线性的加速关系,亚硝酸有效浓度 ( $0.167 \text{ mol/L} < c \leq 1.667 \text{ mol/L}$ ),由于亚硝酸在浓度较高时不稳定,易分解为  $\text{NO}$  与  $\text{NO}_2$  逸出,所以回归直线斜率  $\alpha$  随亚硝酸有效浓度增加逐渐趋缓。

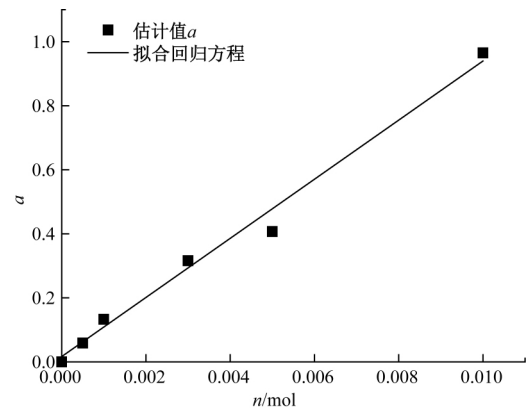
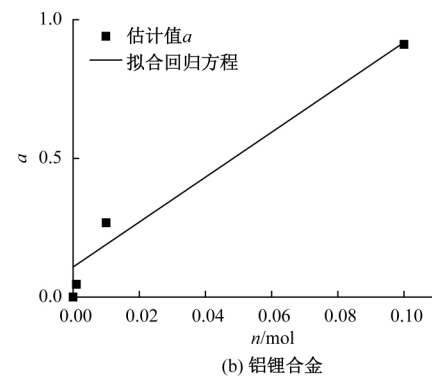
### 3 结 论

本文研究亚硝酸-硝酸钠-水模拟体系对铝合金

表 5 和表 6 中参数  $\alpha$  进行回归分析,在亚硝酸-硝酸钠-水体系中,铝合金腐蚀速率回归方程斜率为: $\alpha = 0.4582 + 26.2638d$ ;铝锂合金腐蚀速率回归方程斜率为: $\alpha = 0.1084 + 8.0974d$ ,结果如表 7 和图 18 所示。

表 7 加速方程系数

数据来源	名称	方程系数	
		$p$	$q$
表 5	铝合金	0.4582	26.2638
表 6	铝锂合金	0.1084	8.0974

图 19 铝合金回归直线斜率  $\alpha$  的线性拟合曲线

5A06、铝锂合金 1420、不锈钢 0Cr18Ni9 三种金属材料的腐蚀行为,主要研究结果如下:

a) 在亚硝酸-硝酸钠-水体系中,硝酸钠对金属材料具有氧化作用而无其他腐蚀行为,可将亚硝酸-硝酸钠-水体系近似等同于亚硝酸-水体系。

b) 亚硝酸-硝酸钠-水体系会对金属材料产生腐蚀作用,对于铝合金 5A06、铝锂合金 1420 两种材料均含有较多的活泼金属元素,如  $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$  等,腐蚀现象明显,金属表面出现很多腐蚀斑迹与坑洞,两者在不同的亚硝酸浓度下表现出不同的腐蚀速率;对于不锈钢 0Cr18Ni9,由于其具有很强的耐蚀性,腐蚀



现象不明显,质量和表面形貌几乎没有改变。

c) 在亚硝酸浓度较低时( $\leq 0.167 \text{ mol/L}$ ),铝合金 5A06、铝锂合金 1420 两种金属材料符合一定的腐蚀加速规律,亚硝酸浓度越大,腐蚀速率越快,并呈现近似线性的关系;若亚硝酸浓度过高( $0.167 \text{ mol/L} < c \leq 1.667 \text{ mol/L}$ ),则加速趋势变缓,不符合低浓度下的线性加速规律。

#### 参考文献:

- [1] 杨吉梅,马晓光,汪兵.亚硝酸气体冷却器腐蚀问题及解决[J].设备管理与维修,2015(1):50-52.
- [2] 李铎锋,黄智勇,李玲艳.LD10 铝合金 5A06 加速腐蚀试验相关模拟性研究[J].广州化工,2012,40(15):92-94.
- [3] 苏霄.典型铝合金在模拟海洋大气环境中腐蚀规律研究[D].邯郸:河北工程大学,2013:25-31.
- [4] 易俊兰,吴松林.前处理对化学转化处理铝锂合金耐蚀性的影响[J].表面技术,2013,42(1):42-45.
- [5] 王长健.0Cr18Ni9 奥氏体不锈钢管破裂的原因[J].腐蚀与防护,2018,39(5):404-407.
- [6] White H M. Long-term Storability of Propellant Tankage[R]. East Hartford Conn: United Technologies Research Center,1971.
- [7] 周鑫,张宇玮,于龙,等.GH4169 高温合金与四氧化二氮推进剂环境的长期相容性试验研究[J].航天器环境工程,2019,36(2):161-164.
- [8] Salvaggi J, Kammerer H G, King E J. Analysis of Liquid Rocket Tankage[R]. NY Buffalo: Bell Aerospace Co, 1975.
- [9] 李铎锋,黄智勇,李玲艳,等.基于线性动态系统的四氧化二氮贮存寿命预测[J].科学技术与工程,2013,13(4):953-957.
- [10] 黄智勇,陈兴,王焯军,等.四氧化二氮推进剂贮存条件下蒸发模型研究[J].化学推进剂与高分子材料,2011,9(2):56-59.
- [11] 于艺红.探究硝酸生产中耐腐蚀材料的选择[J].冶金与材料,2018,38(5):155.
- [12] Bartels-Rausch T, Brigante M, Elshorbany Y F, et al. Humic acid in ice: Photo-enhanced conversion of nitrogen dioxide into nitrous acid [J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(40): 5443-5450.
- [13] 熊立斌,孟若愚.0Cr18Ni9 不锈钢换热管应力腐蚀开裂原因分析[J].理化检验(物理分册),2017,53(12):915-917.
- [14] 阴琪翔,侯明姣,杜健民,等.酸溶液腐蚀下混凝土的腐蚀速率研究[J].混凝土,2017(9):23-25.
- [15] 杨鸿驰,陆科呈,刘俊生,等.硝酸含量对 5083-H116 铝合金板材晶间腐蚀的影响[J].腐蚀与防护,2018,39(2):122-123.
- [16] 张学文,李洪川,李生云,等.铬质量分数不同钢在硝酸熔盐中的电化学腐蚀行为[J].石油化工设备,2019,48(2):12-17.
- [17] 陈沂.接地网的土壤加速腐蚀与防护研究[D].西安:西安理工大学,2009:38-45.
- [18] Raju P V K, Reddy K A, Rao J B, et al. Study of corrosion of Al-Cu hypoeutectic alloys and Al-Cu composite fabricated using stir casting technique[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(1): 1776-1784.

(责任编辑:刘国金)