

# 面积比对 Al 6061-SS 304 电偶腐蚀行为的影响

祝慧鑫, 黄智勇, 金国锋, 高敏娜, 刘德俊

(火箭军工程大学 导弹工程学院, 陕西 西安 710000)

**摘要:** 对 30% 硝酸环境中的 Al 6061-SS 304 电偶对开展浸泡实验和电化学实验, 研究了 Al 6061 材料在 30% 硝酸环境中的电偶腐蚀现象和不同阴阳面积比对腐蚀行为的影响, 借助 SEM、EDS、电化学测量等方法对腐蚀前后 Al 6061 的表面形貌、腐蚀坑数量、电化学参数进行了测量与分析。结果表明: Al 6061 耦合 SS 304 后, 两者间的腐蚀驱动电位差达到 583 mV, Al 6061 作为反应阳极发生溶解腐蚀; 在 SEM 照片中可以明显看出耦合后出现了三类电偶腐蚀现象, 其中第二相粒子与铝基体耦合引起的微电偶腐蚀是腐蚀坑的主要类型。同时, 阴阳面积比增加导致电偶电位减小和腐蚀电流增大, 电偶电流与阴阳面积比满足定量关系式, 且经 K-S 检验理论与实际吻合度高。

**关键词:** 电偶腐蚀; Al 6061; 面积比; K-S 检验

中图分类号: TG178

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)08-3103-07

6061 铝合金韧性高, 加工性能好, 抗腐蚀性能优良, 被广泛应用于航天航空、运输存储等领域<sup>[1-4]</sup>。然而存放 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 推进剂的 6061 铝合金储罐, 却往往易与 304 不锈钢外置管道接触发生电偶腐蚀。液体推进剂使用具有严格的技术指标。据资料显示, 当 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中加入 20% 的杂质铝合金粉末时, 其热爆炸温度会从 565 °C 下降至 410 °C 左右<sup>[5]</sup>。Al 6061-SS 304 电偶腐蚀行为既会诱发潜在的泄漏隐患, 其腐蚀产物污染推进剂更会导致难以预料的发射风险<sup>[6]</sup>。因此, 研究 6061 铝合金和 304 不锈钢的电偶腐蚀行为, 对于防止危害火箭、导弹等发射的潜在隐患具有重要研究意义。

铝合金和不锈钢的电偶腐蚀行为受到多种因素的共同影响<sup>[7]</sup>。从电偶对材料性质看, 具体组分<sup>[8]</sup>、间隔距离、表面粗糙度等同样对电偶腐蚀产生重要的影响。如在电偶电位差的驱动下, 铝合金表面不同晶粒之间的晶界区域往往能量较高, 在腐蚀进程中电子易突破能量势垒而优先腐蚀。从环境介质来看, Cl<sup>-</sup> 等离子<sup>[9]</sup> 不仅会破坏铝合金表面钝化膜, 同时会降低表面阻抗增加电化学敏感性<sup>[10-12]</sup>; 结合 Pourbaix 图可知, pH 值的改变对两性金属铝反应区间的鉴定、具体反应方程的判别具有显著的影响。Cui<sup>[13]</sup> 等研究了 pH 值对 5050 铝合金与 45 钢的电偶腐蚀行为, 发现当 pH 值降低时, 电偶对电化学腐蚀敏感性提高, 并且这种影响程度随着 pH 值的降低而急剧增强, 当 pH 值降至 2 时, 铝合金基本不形成稳定的钝化膜, 而发生严重的电偶腐蚀。同时, 电镀、阳极

化等不同的表面处理技术通过影响电子传输途径, 有效抑制了铝合金的电偶腐蚀现象。Kosaba<sup>[14]</sup> 等发现阳极化处理有效阻止了抛光铝与铁耦合后的电偶腐蚀现象, 同时进一步确定了阳极氧化形成的防护表面层的阈值厚度约为 400 nm。上述研究都表明了不同影响因素对铝合金和不锈钢电偶腐蚀的影响, 而与阴阳极面积比有关的研究略有欠缺, 同时缺少阴阳极面积比与腐蚀电流之间定量关系的讨论。

由于工业制备的 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中常含有少量水分, 因此 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 易发生下列反应式 (1) 而产生硝酸。



研究表明, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中水分含量的增加将加快 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 转化为硝酸的速率。在一定范围内, 水的含量越高, 溶液对铝合金的腐蚀性越强, 当 HNO<sub>3</sub> 的体积分数达到 30% 时, 它对铝合金的腐蚀性极强<sup>[15-17]</sup>。因此本实验采用 30% 的硝酸来加速 6061 铝合金和 304 不锈钢的电偶腐蚀现象。

本实验采用 6061 铝合金和 304 不锈钢作为研究对象, 通过形貌观测、电化学测量、数学分析, 探究其在 30% 硝酸溶液中的电偶腐蚀规律以及阴阳极面积比对腐蚀行为的影响, 进一步了解 6061 铝合金和 304 不锈钢的电偶腐蚀机理, 并利用统计方法和假设检验针对阴阳面积比对电偶腐蚀的定量关系进行分析。

## 1 实验

实验材料为 6061 铝合金和 304 不锈钢, 其化学组成

收稿日期: 2022-03-22

基金项目: 陕西省自然科学基金 (2022JM-243)

作者简介: 祝慧鑫, 男, 1998 年生, 硕士生, 火箭军工程大学导弹工程学院, 陕西 西安 710000, E-mail: zhuhx21@126.com

成分见表 1、表 2。依据 GB/T 603-2002 配置 30% 的硝酸溶液，并参考 GB 15603-1995 妥善存储。按照表 3 的规格制作电偶对分别设置 A~E 组，并设置单个 6061 铝合金试件为对照组 O 组。进行预处理：脱油，上下两面用 SiC 砂纸打磨至 800#，无水乙醇清洗，丙酮超声清洗，风干。制作电偶对时，用日新双面碳导电胶带和铜箔胶带将单股铜线分别连接 6061 铝合金和 304 不锈钢试件，除腐蚀面外试件其他部分均用环氧树脂进行密封绝缘。实验前，用 SiC 砂纸将腐蚀面打磨至 3000#，无水乙醇清洗，丙酮超声清洗，风干。

依据 JB/T 7901-1999 标准文件设计 Al 6061-SS 304 电偶对的全浸试验。实验持续 8 h，恒温水浴(25±1) °C，确保腐蚀面上边缘距离液面最小距离为 20 mm，浸泡溶液大于 20 mL/cm<sup>2</sup>。

电偶对试件经浸没腐蚀实验后，依照 ASTM G1-03 对腐蚀产物进行清洗后测试。利用 Quanta FEG 250 型 SEM 观测腐蚀前后 Al 6061 的表面形貌；并通过 Element EDS 型 EDS 分析铝合金表面成分的变化。

采用 CHI660E 型电化学分析仪，进行电化学参数测量。采用经典三电极（以 Al 6061 为工作电极，饱和甘汞电极为参比电极，SS 304 为辅助电极），依据 HB5374-1987 进行腐蚀电流的测量，并计算平均电偶电流的密度大小。分别测量 2 种材料的开路电位（OCP），待开路电位波动范围不大于 ±10 mV 时，进行动电位极化曲线测试。以扫描速率为 10 mV/s 从开路电位扫向阳极侧和阴极侧，灵敏度为 10<sup>-6</sup> A/V，获得样品的动电位曲线。所有电化学测试均重复 3 次以上。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形貌观测

将 A~E 组试件的铝合金部分进行 SEM 观测，其微

表 1 6061 铝合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of 6061 aluminum alloy (wt%)

Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Si	Fe	Al
0.25	0.15	1.10	0.25	0.16	0.15	0.60	0.60	Bal.

表 2 304 不锈钢的化学成分

Table 2 Chemical composition of 304 stainless steel (wt%)

C	Cr	Ni	Mn	Si	S	P	Fe
0.040	18.080	8.030	1.210	0.300	0.001	0.027	Bal.

表 3 不同电偶对的组成及规格

Table 3 Composition and specifications of different galvanic pairs (mm×mm×mm)

Galvanic pair	Group A	Group B	Group C	Group D	Group E
Al 6061			10×10×10		
SS 304	5×5×10	10×10×10	15×15×10	20×20×10	25×25×10

观形貌如图 1 所示。可以明显看出，在此范围内腐蚀坑大致沿着轧制方向呈现线状分布，这可能是区域偏析引发第二相粒子区域分布不均匀，进而导致这些区域优先腐蚀造成的。沿着轧制方向，腐蚀坑的排列呈现出较好的线性规律；同时，腐蚀坑的大小沿着轧制方向减小，说明在铝合金加工过程中不同的重金属粒子沿着轧制方向排列，提供形核位置而生成不同的第二相粒子，从而导致这些区域的腐蚀活性增强，成为潜在的腐蚀起始区域。

通过 SEM 观测可知腐蚀形貌存在灰度渐变且噪声较多现象，故采用 Sobel 一阶微分算子对同一放大倍数 A~E 组试件的腐蚀坑数量及分布情况进行边缘提取，随后代入 Image J 软件进行统计分析，其结果如图 2 所示。可以看出与对照组 O 组相比的同等面积区域内，实验组

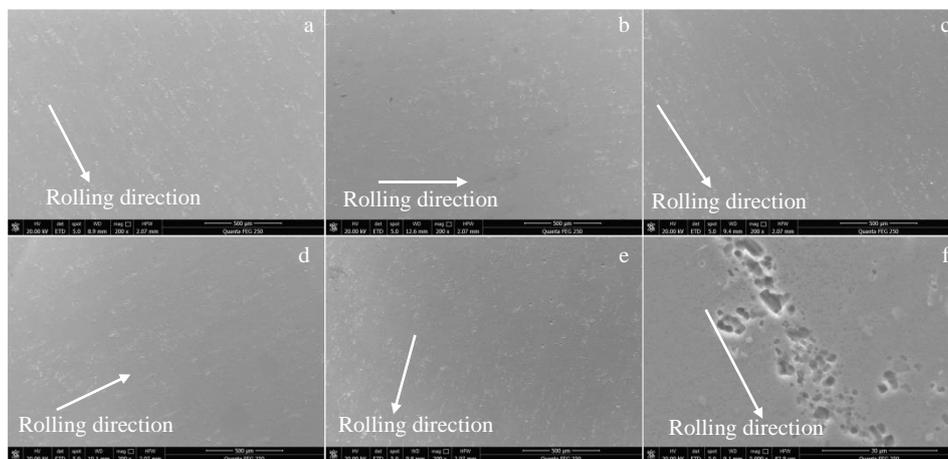


图 1 不同面积比电偶对对铝合金部分的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of Al 6061 parts for galvanic pairs with different area ratios: (a, f) Group A, (b) Group B, (c) Group C, (d) Group D and (e) Group E

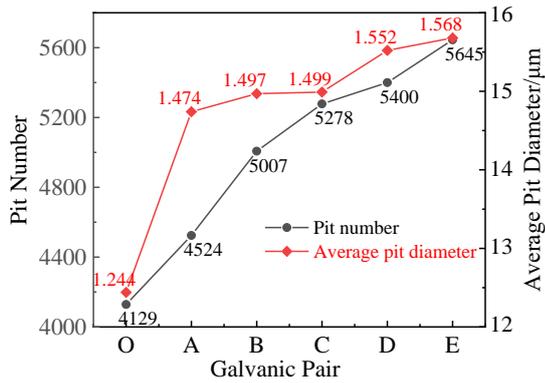


图 2 不同面积比电偶对的腐蚀坑数量及坑径

Fig.2 Corrosion pit number and pit diameter of galvanic pairs with different area ratios

A~E 组的腐蚀坑数量和坑径均有一定程度的增加和增大，说明耦合 SS 304 后电偶腐蚀加剧了 Al 6061 的腐蚀现象，并且 A~E 组由于电偶腐蚀作用，其腐蚀坑坑径的增大效果较为明显。腐蚀坑的数量随着阴阳极面积比的增加而增加，腐蚀坑的平均坑径随其增加而增大，进一步说明了在“大阴极、小阳极”的情况下，随着 SS 304 有效耦合面积的增大，电流密度逐渐增大，更倾向于发生氢的去极化，因此加快了 Al 6061 的腐蚀程度。

图 3 所示为在 Al 6061 耦合 SS 304 后，3 种较为明显的电偶腐蚀现象，并在合适的地方取点进行 EDS 分析。图 3a 展现的在晶粒的边缘交界处优先腐蚀，产生了沟壑状的腐蚀坑，延展成为裂纹。从图 3b 可以看出，有 1 种第二相粒子在此区域的腐蚀中充当了阴极，而被腐蚀部分的中间 (Spot 1) 尚未腐蚀完全，进一步腐蚀后

中间粒子将有脱落趋势。对点 1 和点 2 进行 EDS 分析，依据结果可知，点 1 为 Al-Mg-Si 第二相，点 2 为 Al-Mg-Fe-Si 第二相，并且两点均发生了氧化现象。当两相耦合形成微区电化学腐蚀时，Al-Mg-Fe-Si 第二相的相电位更高，而作为阴极，在电位差作用下加速了阳极 Al-Mg-Si 第二相的腐蚀溶解，其中点 1 为未腐蚀完全区域，而作为腐蚀阴极 Al-Mg-Fe-Si 第二相的点 2 区域基本不受到腐蚀，保存较为完整。图 3c 则是另一类不规则的腐蚀坑，腐蚀坑广泛地分布在晶粒的表面，互不相连，并且往往在腐蚀坑中伴随有未溶解也未脱落的第二相粒子。从 EDS 结果来看，点 3 处的 Al-Mg-Fe-Si 第二相粒子加速了以该第二相粒子为中心的周边铝基体腐蚀，最终生成了如图所示的腐蚀坑。

可知在 Al 6061 耦合 SS 304 后出现了 3 类较为明显的电偶腐蚀现象，其原理示意图如图 4 所示。图 4 中第 1 类是不同晶粒相交界面的晶间腐蚀，主要是由于铝合金表面不同晶粒之间的晶界能量较高，再加上晶界常富含杂质原子，导致此处的原子与晶内相比处于不稳定的状态，进而导致晶界区域的腐蚀速率一般大于晶粒本身，出现如图 3a 所示沟壑状的腐蚀现象<sup>[18]</sup>。第 2 类主要是由于晶粒内部含有不同的第二相粒子引起的。当这些第二相粒子在铝合金的表面接触时形成局部微电池，从而导致作为阳极的第二相粒子加速腐蚀<sup>[19,20]</sup>。而第 3 类是由于铝基体耦合了相对于其为正伏特电势的第二相粒子，因此在微电偶腐蚀中铝基体作为阳极而加速溶解，最终溶解或从铝基体表面脱落，留下不规则状的腐蚀坑。而从观测结果来看，铝合金表面沿着轧制方向排列着数量众多的第二相粒子，而其中大部分第二相粒子呈孤立分

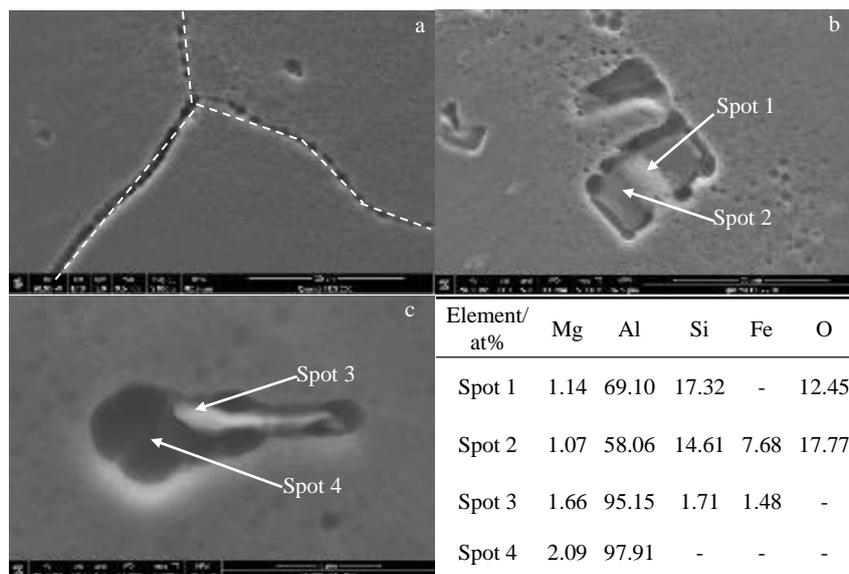


图 3 不同类型腐蚀坑的 SEM 照片及对应 EDS 结果

Fig.3 SEM images and EDS results of different types of corrosion pit

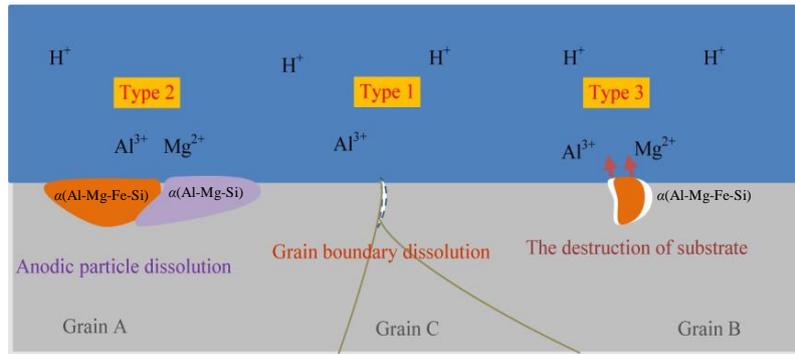


图 4 不同类型腐蚀坑示意图

Fig.4 Schematic of different types of corrosion pit

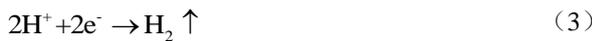
布, 接触分布较少, 因此第 3 种腐蚀类型是 6061 铝合金耦合 304 不锈钢后的主要腐蚀类型。

### 2.2 开路电位、腐蚀电流测试

SS 304-Al 6061 电偶对在 30%硝酸溶液中的开路电位 OCP 及偶接后的耦合电位随时间的变化曲线如图 5 所示。从图中可以看出, Al 6061 的 OCP 随着时间增加呈现先下降后平稳的趋势, 其初始值为-100 mV, 经过前期的下降后电位最终稳定在-220 mV 左右; 而 SS 304 的 OCP 曲线较为平稳一直稳定在 360 mV 左右。SS 304 和 Al 6061 的电位稳定后两者的差值可达到 583 mV。一般在工业生产中, 将电位差控制在 50 mV 以内方可忽略电偶腐蚀效应<sup>[21]</sup>, 因此 SS 304 和 Al 6061 间发生电偶腐蚀的热力学驱动力非常大, 且耦合后 SS 304 将充当阴极加速阳极 Al 6061 的溶解。其反应式如式 (2) 所示:



溶液介质中的 H<sup>+</sup>发生如下阴极还原反应产生氢气:



SS 304-Al 6061 电偶对在不同浓度中电偶电流密度随时间的变化曲线如图 6 所示。由图可得, 整个腐蚀过程不处于铝的钝化区, Al 6061 的电偶电流较为稳定; 同时, 实验中电偶电流密度随着阴极、阳极面积比的增大而增

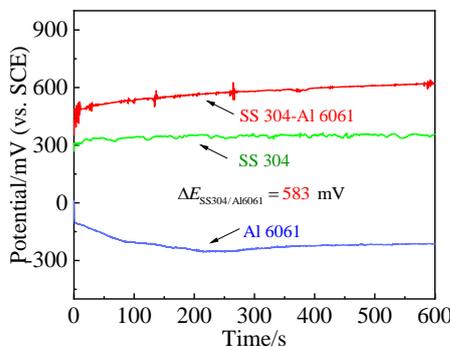


图 5 在 30%硝酸中, Al 6061、SS 304 的开路电位和耦合电位  
Fig.5 Al 6061, SS 304 open circuit potential and Al 6061-SS 304 coupling potential in 30% nitric acid

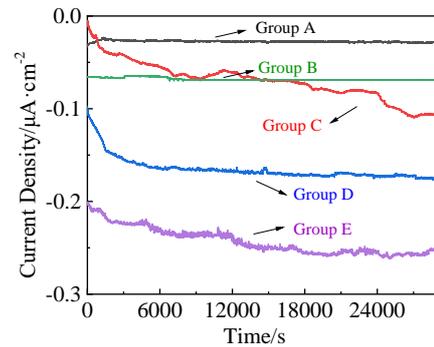


图 6 电偶对在不同面积比下电偶电流密度随时间的变化曲线  
Fig.6 Change curves of galvanic current density with time of galvanic pairs with different area ratios

大, 电偶电流密度分别为 0.026、0.067、0.112、0.178、0.273 μA·cm<sup>-2</sup>。E 组 (阴阳面积比为 625:100) 的电偶电流密度最大, 电偶电流密度为 0.273 μA·cm<sup>-2</sup>。对照电偶腐蚀敏感性标准, 可知 Al 6061 和 SS 304 的敏感性为 A 级。

### 2.3 动电位极化曲线测试

图 7 所示为浸泡前后的 Al 6061 的极化曲线结果, 可以看出: 浸泡初期, Al 6061 表面发生快速的阳极溶解反应, 阴极分支为产生氢气控制的还原反应; 浸泡 8 h 后, Al 6061 阳极分支溶解反应速率变化较不明显, 结合 Pourbaix 图分析是因为在 30%的硝酸环境中, 铝合金没有发生钝化反应, 一直处于腐蚀区。这也从侧面说明了图 2 中腐蚀电流稳定性的原因。阴极分支相比于浸泡初期反应速率略微降低, 分析其主要原因是反应界面双电层的氢离子不断消耗, 在一定程度上减缓了氢气的生成反应。为预测 SS 304-Al 6061 电偶腐蚀的电偶电位和电偶电流密度, 可将 SS 304 和 Al 6061 测得的极化曲线相叠加进行判断<sup>[22,23]</sup>。在浸泡前后, Al 6061 始终是电偶对阳极, 这与 OCP 的测量结论相吻合。而浸泡 8 h 后, Al 6061 的电偶电位从 271 mV 减小到-24 mV。SS 304 阴极分支与浸泡前后 Al 6061 的阳极分支交于 A、B 两

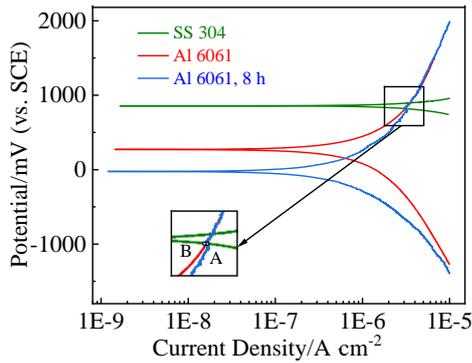


图 7 浸泡前后 Al 6061 的极化曲线结果

Fig.7 Polarization curves of Al 6061 before and after immersion

点，可以看出：由于没有钝化区的影响，两者的交点几乎没有发生变化。

已知表示腐蚀体系外部电流与过电压关系的 Butler-Volmer 方程如式 (4) 所示：

$$i_{ex} = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{anF\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \right\} \quad (4)$$

其中， $i_{ex}$  为外部电流， $i_0$  为交换电流密度， $\alpha$  为渗透系数， $n$  为电子数， $F$  为法拉第常数， $R$  为摩尔气体常数， $T$  为热力学温度。

由前期实验可知当 Al 6061 耦接 SS 304 时的过电位  $|\eta| \gg 0$ ，可得：

正过电压  $\eta \gg 0$ ,  $\exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \rightarrow 0$ ，阳极电流：

$$i_{ex} = i_a = i_0 \exp\left(\frac{anF\eta}{RT}\right) \quad (5)$$

负过电压  $\eta \ll 0$ ,  $\exp\left(\frac{anF\eta}{RT}\right) \rightarrow 0$ ，阴极电流：

$$i_{ex} = -i_c = -i_0 \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \quad (6)$$

整理可得 Tafel 外推法中阳极过电压和阴极过电压的表达式如式 (7)：

$$\begin{cases} \eta_a = a_a + b_a \lg i_{ex} \\ \eta_c = a_c + b_c \lg i_{ex} \end{cases} \quad (7)$$

其中  $\eta_a$ 、 $\eta_c$  分别为阳极、阴极过电压， $a$ 、 $b$  为 Tafel 系数。代入数据，计算可得有关参数结果如表 4 所示。

溶解的铝合金含量与输出的电子数呈现正比关系。依据法拉第定律可得腐蚀速率有如下计算式：

$$v = \frac{IA}{FnS} = \frac{N}{F} i \quad (8)$$

其中，系数  $N = \frac{A}{n}$ ， $i$  为腐蚀电流密度， $F$  为法拉第常数。

代入可得各材料腐蚀速率如表 5 所示。

表 4 Tafel 有关参数计算结果

**Table 4 Tafel calculation results of related parameters**

Material	$E_{corr}/mV$	$i_{corr}/\mu A \text{ cm}^{-2}$	$\beta_a/mV \text{ decade}^{-1}$	$\beta_c/mV \text{ decade}^{-1}$
SS 304	857	1.752	215.332	-176.929
Al 6061	271	0.243	200.440	-209.932
Al 6061, 8 h	-24	0.154	199.960	-199.402

表 5 腐蚀速率计算结果

**Table 5 Corrosion rate calculation results**

Material	SS 304	Al 6061	Al 6061, 8 h
$v/g \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$5.08 \times 10^{-10}$	$2.27 \times 10^{-11}$	$1.44 \times 10^{-11}$

对不同面积比的 SS 304-Al 6061 电偶对进行 8 h 浸泡后，对 Al 6061 试件进行动电位极化测量、各项腐蚀参数计算、腐蚀速率计算，所得结果分别如下图 8、表 6、图 9 所示。分析图 8、表 6 结果可知，在 30% 的硝酸溶液中 Al 6061 耦接 SS 304 腐蚀 8 h 后，其电偶电位将随着阴阳面积比增大而逐渐从 8 mV 减小至 -68 mV，阳极腐蚀电流密度随着阴阳面积比增大而逐渐从  $0.028 \mu A \cdot cm^{-2}$  增大至  $0.268 \mu A \cdot cm^{-2}$ 。这与图 6 腐蚀电流的测量结果是一致的。从图 9 结果来看，腐蚀速率随着阴阳面积比的增大而增大，在实验中 E 组的腐蚀速率接近 A 组的 10 倍，在实际应用中将会导致巨大的风险隐患。因此在实际应用中，应当尽量避免“大阴极，小阳极”的耦接设置。

在 30% 硝酸环境下，铝和铝合金不受钝化膜保护而直接受到  $H^+$  侵蚀，使得极化曲线既不会出现钝化平台区，同时其阳极溶解分支和阴极析氢分支也较为陡峭。当

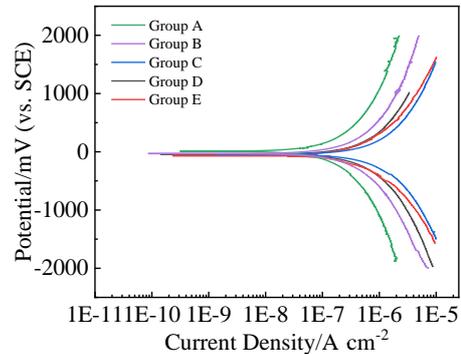


图 8 不同面积比电偶对的极化曲线

Fig.8 Polarization curves of galvanic pairs with different area ratios

表 6 Tafel 有关参数计算结果

**Table 6 Tafel calculation results of related parameters**

Galvanic pair	$E_{corr}/mV$	$i_{corr}/\mu A \text{ cm}^{-2}$	$\beta_a/mV \text{ decade}^{-1}$	$\beta_c/mV \text{ decade}^{-1}$
Group A	8	0.028	155.039	-200.803
Group B	-31	0.066	197.161	-201.207
Group C	-42	0.102	193.162	-200.723
Group D	-44	0.172	203.378	-200.521
Group E	-68	0.268	182.815	-266.596

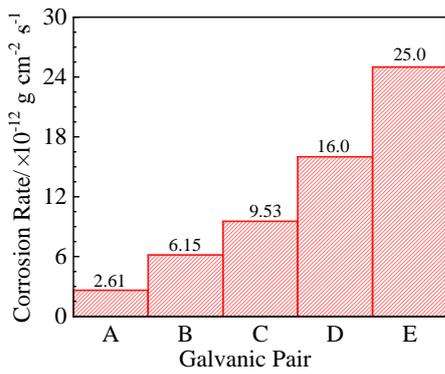


图 9 不同面积比电偶对腐蚀速率计算结果

Fig.9 Corrosion rate calculation results of galvanic pairs with different area ratios

阴阳面积比发生改变时，其整体溶液环境没有发生改变，因此其极化曲线的 Tafel 系数变化不明显，而随着阴阳极面积比的增大，反应的活性位点增多，电偶电位受到影响而减小，腐蚀电流而增大，其电偶腐蚀敏感性增强。

在已知电极反应的情况下，可知复相电极的电流关系<sup>[24]</sup>：

$$I_{ex} = I_+(M_2) = S_2 [i_a(M_2) - i_d] = |I_-(M_1)| = S_1 i_d \quad (9)$$

其中， $I_{ex}$  为腐蚀电流， $I_-(M_1)$ 、 $I_+(M_2)$  分别为 SS 304 的阴极电流、Al 6061 的阳极电流， $S_1$ 、 $S_2$  分别为 SS 304、Al 6061 的有效面积， $i_a(M_2)$  为 Al 6061 上的阳极腐蚀电流密度， $i_d$  为去极化剂氢离子的极限扩散电流密度。

可推得阳极腐蚀电流密度<sup>[24]</sup>：

$$i_a(M_2) = i_d \left( 1 + \frac{S_1}{S_2} \right) = i_{corr}(M_2) \left( 1 + \frac{S_1}{S_2} \right) \quad (10)$$

其中， $i_{corr}(M_2)$  为耦接前 Al 6061 的腐蚀电流密度。不同电偶对的  $i_{corr}(M_2)$  是一致的，因此假设 A~E 组的电偶电流分别为  $i_a(A) \dots i_a(E)$ ，其面积分别为  $S_A \dots S_E$ ，则通过计算可知各实验的理论电偶电流比值如式 (11) 所示：

$$i_a(A) : \dots : i_a(E) = \left( 1 + \frac{S_A}{S_2} \right) : \dots : \left( 1 + \frac{S_E}{S_2} \right) \quad (11)$$

而在实验中，通过固定阳极 Al 6061 的有效耦接面积，改变阴极 SS 304 面积来对阴阳面积比进行控制，故通过测量可得实际电流比值。分别对理论和实际的电偶电流进行归一化处理，得到结果见表 7。

K-S 检验常用来判断样本来自的总体是否服从于某一分布理论，采用两样本 K-S 检验来对理论与实际的电偶电流是否统一于相同的总体分布零假设<sup>[25,26]</sup>进行检验。假设  $H_0$  为两者分布一致，则通过计算可得检验的  $p$  值为 0.819，故当  $p > 0.05(\alpha)$  时接受  $H_0$ 。其在不同显著性水平  $(\alpha)$  下的计算结果如表 8 所示。可以看出，在不同显著性水平  $(\alpha)$  下均不拒绝原假设，即理论与实际结果的分

表 7 理论和实际电偶电流比值

Galvanic pair	Group A	Group B	Group C	Group D	Group E
Theory	1.00	1.60	2.60	4.00	5.80
Experiment	1.00	2.36	3.64	6.14	9.57

表 8 不同显著性水平下的 K-S 计算结果

K-S statistic, $D$	Significance level, $\alpha$	Relationship	Critical value (scale by $n$ )	Results
0.4	0.2	<	0.679	Accept $H_0$
0.4	0.15	<	0.720	Accept $H_0$
0.4	0.1	<	0.774	Accept $H_0$
0.4	0.05	<	0.859	Accept $H_0$
0.4	0.01	<	1.029	Accept $H_0$
0.4	0.005	<	1.095	Accept $H_0$
0.4	0.001	<	1.233	Accept $H_0$

布具有一致性，同时，当阴极面积大于阳极面积时，实际结果与理论结果偏离程度较小；当阴极面积远小于阳极面积时，实际结果与理论结果偏离程度较大。分析其原因，可能是阴极面积过小使得电偶效应不明显，从而导致实际电流过小，无法精确测量。

### 3 结 论

1) Al 6061 耦合 SS 304 后，两者间的腐蚀驱动电位差达到 583 mV，Al 6061 作为阳极被加速腐蚀，表面快速发生铝原子的阳极溶解反应，阴极发生还原反应产生氢气。

2) 在耦合后出现了 3 类较为明显的电偶腐蚀现象，分别由不同晶粒相交界面的晶间腐蚀、不同第二相粒子接触、第二相粒子耦合铝基体引起，其中第 3 种腐蚀类型是主要的电偶腐蚀类型。

3) 阴阳面积比增加，电偶电位减小，腐蚀电流增大，腐蚀坑数量和坑径均存在一定程度的增加和增大。同时，电偶电流与阴阳面积比满足定量关系式，且经 K-S 检验理论与实际吻合度高。

### 参考文献 References

[1] Xu Zhen(徐 振), Zhang Wei(张 伟), Wang Hongbin(王洪斌) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(11): 3692

[2] Chu Zhaojie(储昭杰), Li Bo(李 波), Wang Wenhao(王文浩) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(7): 2502

[3] Jin Shuoxun(金硕勋). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019

- [4] Zhou Peng, Liu Yang, Liu Lianhe *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2019, 377: 124 904
- [5] Li Yayu(李亚裕). *Liquid Propellant*(液体推进剂)[M]. Beijing: China Aerospace Press, 2011
- [6] Suo Zhiyong(索志勇), Liu Xiaochun(刘晓春). *Chemical Management*(化工管理)[J], 2016, 30: 132
- [7] Liu Yong, Zhao Haiyan, Peng Yun *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(3): 0795
- [8] Zhang Guohui(章国辉), Yang Xiubo(杨修波), Huang Leiping(黄磊萍) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(11): 3393
- [9] Cui Tengfei(崔腾飞). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2017
- [10] Guillaumin V, Mankowski G. *Corrosion Science*[J], 2000, 42(1): 105
- [11] Zhan Dongdong(战栋栋), Wang Cheng(王成), Qian Jiyu(钱吉裕) *et al.* *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(腐蚀与防护)[J], 2021, 41(3): 383
- [12] Zhao Qiyue, Guo Chuang, Niu Keke *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 12: 1350
- [13] Cui T F, Liu D X, Shi P A *et al.* *Materials and Corrosion*[J], 2016, 67(1): 72
- [14] Kosaba T, Muto I, Yu S. *Corrosion Science*[J], 2021, 179: 109 145
- [15] Brown C T. *Feasibility Studies of an Electrochemical Test Method for Nitrogen Tetroxide Compatibility Testing*[R]. Hartford: United Technologies Research Center East Hartford CT, 1978
- [16] Tang Kelun(唐伦科). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Chongqing: Chongqing University, 2006
- [17] Feng Y, Huang Z, Gan T *et al.* *Anti-Corrosion Methods and Materials*[J], 2015, 62(3): 136
- [18] Hu Gengxiang(胡赓祥), Cai Xun(蔡珣), Rong Yonghua(戎咏华) *et al.* *Fundamentals of Materials Science*(材料科学基础)[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2000
- [19] Liu Y, Zhang X M, Zhang H. *Materials Research Innovations* [J], 2013, 17(S): 83
- [20] Gharbi O, Kairy S K, Lima P *et al.* *npj Materials Degradation* [J], 2019, 3(1): 151
- [21] Liu Daoxin(刘道新). *Corrosion and Protection of Materials*(材料的腐蚀与防护)[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2005
- [22] Sánchez-Tovar R, Montañés M T, García-Antón J *et al.* *Corrosion Science*[J], 2010, 52(3): 722
- [23] Hu Shengbo(胡胜波). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020
- [24] Gong Ming(龚敏), Yu Zuxiao(余祖孝), Chen Lin(陈琳) *et al.* *Metal Corrosion Theory and Corrosion Control*(金属腐蚀理论及腐蚀控制)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008
- [25] Conover W J. *Practical Nonparametric Statistics*[M]. Nashville: Lightning Source Inc, 1980
- [26] Lopes R. *Kolmogorov-Smirnov Test*[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2011

## Effect of Area Ratio on Galvanic Corrosion Behavior of 6061 Aluminum Alloy and 304 Stainless Steel

Zhu Huixin, Huang Zhiyong, Jin Guofeng, Gao Minna, Liu Dejun

(Institute of Missile Engineering, Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710000, China)

**Abstract:** The galvanic corrosion of Al 6061-SS 304 in 30% nitric acid environment and the influence of different area ratios of cathode and anode on the corrosion process of Al 6061-SS 304 were studied by immersion and electrochemical experiments. The surface morphology, number of corrosion pits and electrochemical parameters of Al 6061 before and after corrosion were measured and analyzed by SEM, EDS and electrochemical measurement. The results show that the corrosion driving potential difference between Al 6061 and SS 304 reaches 583 mV<sub>SCE</sub>, and Al 6061 is dissolution-corroded as the reaction anode. It can be seen from SEM images that there are three kinds of galvanic corrosion phenomena after coupling, among which the micro-galvanic corrosion caused by the second phase particles coupled with the aluminum matrix is the main type of corrosion pits. Meanwhile, the increase of the area ratio of cathode and anode leads to the decrease of the galvanic potential and the increase of the corrosion current. The galvanic current and the area ratio of cathode and anode satisfy the quantitative relationship, and the theory is in good agreement with the practice by K-S test.

**Key words:** galvanic corrosion; Al 6061; area ratio; K-S test

Corresponding author: Huang Zhiyong, Associate Professor, Institute of Missile Engineering, Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710000, P. R. China, E-mail: john69@sina.com