

合金元素对铝基牺牲阳极性能影响的研究*

郭公玉 张经磊 侯保荣 孙可良 王允珉†

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

† (山东省泰安师范专科学校化学系, 泰安 271000)

提 要 于 1988 年 5 月在实验室内, 利用正交试验的配比方法研究不同含量的 Zn, In, Bi, Ti 对 Al 基牺牲阳极在海水中的性能的影响。通过对牺牲阳极的电流效率、工作电位及腐蚀产物附着情况等项性能的正交计算, 得出结论: Zn 含量为 4.5%, In 为 0.03%, Bi 为 0.01%, 以及 Ti 为 0% 时 Al 基牺牲阳极的各项性能都呈现为最佳值。

关键词 合金元素 铝基牺牲阳极

应用于海水中的牺牲阳极主要有 Zn 基和 Al 基牺牲阳极二种(郭公玉等, 1979)。Al 阳极具有重量轻, 单位重量的电容量大(约为 Zn 的 3 倍), 资源丰富等优点。所以世界各国越来越多采用 Al 基牺牲阳极对海洋中钢铁构筑物进行阴极保护。近些年来, 国内在一些大型阴极保护工程中, 也开始采用 Al 阳极, 并建立了相应的国家标准 (GB4948-85), 但是这些阳极在性能上还需要改善和提高, 因此有必要进一步进行研究。本文主要报告 Zn, In, Bi, Ti 等合金元素对 Al 基牺牲阳极在海水中性能的影响。

1 实验方法

1.1 样品的制备 在 A000 级纯 Al 中, 按表 1 中所列出的 3 个含量水平分别加入 Zn, In, Bi 和 Ti。Zn 为 1 号纯 Zn(99.99%), In, Ti, Bi 为化学纯。采用正交设计中的 L_3 表¹⁾安排合金元素的加入量, 组成 9 种成份的 Al 阳极。其成份示于表 2。在电阻炉中用石墨坩锅冶炼出 9 种 Al 阳极。加工成 $\Phi 16\text{mm} \times 60\text{mm}$ 的棒状试样。在试样的一端拧入一铜棒做导电用。

表 1 合金元素各含量水平(%)

Tab. 1 The content level of alloying elements

含量水平	Zn	In	Bi	Ti
一水平(L_1)	2.5	0.02	0.01	0
二水平(L_2)	3.5	0.025	0.05	0.01
三水平(L_3)	4.5	0.03	0.1	0.05

1.2 闭路工作电位及电流效率的测定 参照国家标准 GB4948-85, 利用定电流法测定。在试样的中间部位, 留出 20cm^2 的面积作为实验面积, 其他表面全部密封。阴极为不

* 中国科学院重点项目, 11-12 号。郭公玉, 男, 出生于 1939 年 12 月, 研究员。

收稿日期: 1993 年 6 月 15 日, 接受日期: 1994 年 3 月 9 日。

1) 北京大学数学力学系, 1976, 正交设计, 人民教育出版社(北京)。

表 2 Al 阳极成份的正交试验表

Tab. 2 Orthogonal testing table on content of alloy elements

合金号	Zn	In	Bi	Ti	Al
1	L ₁	L ₁	L ₁	L ₁	余
2	L ₁	L ₂	L ₂	L ₂	余
3	L ₁	L ₃	L ₃	L ₃	余
4	L ₂	L ₁	L ₂	L ₃	余
5	L ₂	L ₂	L ₃	L ₁	余
6	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	余
7	L ₃	L ₁	L ₃	L ₂	余
8	L ₃	L ₂	L ₁	L ₃	余
9	L ₃	L ₃	L ₂	L ₁	余

锈钢板圆筒。电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ，时间为 240h，介质为青岛近海的天然海水，实验期间每天测定阳极电位一次。参比电极为饱和甘汞电极。测量电位采用 DT 830 型数字式万用表。直流电源为 HDV7 型恒电位仪，采用恒电流输出档。用 Cu 电量计记录实际通过试样上的电量。实验结束后计算试样的实际电容量以及电流效率。

实际电容量按下式进行计算：

$$\text{实际电容量 (A}\cdot\text{h/g)} = \frac{\text{由 Cu 电量计所得出的总电量(A}\cdot\text{h)}}{\text{阳极的失重 (g)}} \quad (1)$$

电流效率由下式进行计算：

$$\text{电流效率(\%)} = \frac{\text{实际电容量(A}\cdot\text{h/g)} \times 100}{\text{理论电容量(A}\cdot\text{h/g)}} \quad (2)$$

$$\text{合金的理论电容量 } E = (A \cdot x + B \cdot y + C \cdot z + \dots) \quad (3)$$

式中， E 为合金的理论电容量； A, B, C 为合金成份的百分率； x, y, z 为合金成份的理论电容量。

1.3 试样的腐蚀产物粘附情况及表面的腐蚀形态检查 实验结束以后，取出试样观察表面的腐蚀产物粘附情况，并拍照记录（图版 I）。然后用 $1\% \text{H}_3\text{PO}_4 + 4\% \text{CrO}_3$ （体积比 1:1 混合）于 80°C 下酸洗，以去除试样表面的腐蚀产物。最后观察试样的表面腐蚀形态。为了便于讨论，腐蚀产物的粘附情况用得分的多少来表示，评分标准是：没有腐蚀产物为 4 分，腐蚀产物很少为 3 分，较少为 2 分，腐蚀产物很多为 1 分。

2 结果与讨论

试样的电化学性能测量结果，试样腐蚀产物的粘附情况和表面腐蚀状态，列于表 3。

2.1 合金元素及其含量对牺牲阳极闭路工作电位的影响 阳极的闭路工作电位是反映阳极极化性能的指标之一。国家标准中规定铝基牺牲阳极的闭路工作电位值应在 $-1.05 \sim -1.12\text{V}$ 之间。由表 3 可以看出：由于合金元素的含量不同，所实验的 9 种阳极的工作电位，相差很大，1, 6, 8, 9 号阳极都低于 -1.05V ，而 2, 3, 4, 5, 7 号阳极的工作电位则较正，显示出较强的阳极极化倾向。

按照正交实验的结果处理方法，将所实验的 9 种阳极的工作电位的值经过计算列入表 4。表中各种元素的各水平含量实验结果总和是指该元素在该水平含量的 3 种阳极的

表 3 试样的电化学性能

Tab. 3 Properties of Al anode samples

性 能	1	2	3	4	5	6	7	8	9
理论电容量(A·h/g)	2.93	2.92	2.92	2.90	2.90	2.90	2.88	2.88	2.88
实际电容量(A·h/g)	2.69	2.02	1.87	2.05	2.18	2.71	2.24	2.68	2.69
电流效率(%)	91.90	69.10	64.10	70.50	75.00	93.50	78.10	93.50	93.40
闭路电位(V,SCE)	-1.05	-0.93	-0.93	-0.93	-0.98	-1.10	-0.93	-1.09	-1.09
腐蚀产物附着情况	较少	很多	很多	很多	很多	没有	很多	很少	没有
得分	2	1	1	1	1	4	1	3	4
表面腐蚀状态	均匀	较均匀	较均匀	不均匀	不均匀	均匀	不均匀	均匀	均匀

工作电位值之和。例如含 Zn 的一水平(2.5%)的 3 种阳极分别为 1, 2, 3 号。它们的工作电位值分别为: -1.05, -0.93 和 -0.93V。它们之和则为 -2.91。其他依次类推。极差为各元素 3 个水平的平均值中, 最大值和最小值之差。极差大则说明, 该种元素含量的变化, 对阳极的工作电位影响大; 反之则影响也小。从表 4 中可以看出, Bi 对阳极的工作电位影响最大。另外, 分别比较各种元素的 3 个水平含量的平均值, 可得出: Zn, In 的最高值都为三水平含量(4.5%, 0.03%); Bi, Ti 为一水平含量(0.01%, 0%)。则合金元素的最佳添加量应为: Zn, 4.5%; In, 0.03%; Bi, 0.01%; Ti, 0%。

表 4 合金元素及其含量对闭路工作电位影响的结果

Tab. 4 Effect of alloy elements on closed circuit potential

水 平	Zn	In	Bi	Ti
I(一水平含量试验结果总和)	2.91	2.91	3.24	3.12
II(二水平含量试验结果总和)	3.01	3	2.95	2.96
III(三水平含量试验结果总和)	3.11	3.12	2.84	2.95
I/3	0.97	0.97	1.08	1.04
II/3	1.0	1.0	0.98	0.99
III/3	1.04	1.04	0.95	0.98
极差	0.07	0.07	0.13	0.06

2.2 合金元素及其含量对牺牲阳极电流效率的影响 牺牲阳极的实际电容量用来衡量牺牲阳极的放电性能。实际电容量表示在实际工作状态下, 阳极能够放出的电量, 实际电容量是在实验中通过串连在回路中的 Cu 电量计所测得的, 计算方法参见(1)式。从表 3 可以看出: 9 种阳极的理论电容量十分接近, 在 2.88—2.93A·h/g 之间。其最大差值只有 0.05A·h/g。而它们的实际电容量却相差很大, 如: 6 号阳极为 2.71A·h/g, 而 3 号阳极仅为 1.87A·h/g。二者之间相差 0.84A·h/g。这样就可以明显地反映出各种阳极性能的好坏。

为了更直观地衡量牺牲阳极的放电性能, 普遍采用电流效率来表示。阳极的电流效率利用(2)式进行计算。同样, 电流效率越高, 则表明阳极的性能越好。按照正交试验的结果处理方法, 将所实验的 9 种阳极的电流效率, 经过计算列入表 5。可以看出: 元素 Bi 的极差值最大, 说明 Bi 的含量对阳极的电流效率影响明显。其影响为随着 Bi 含量的增加, 阳极的电流效率明显降低。因此, 元素 Bi 的最佳含量为一水平(0.01%)。元素 Ti

影响与元素 Bi 相同,也是一水平含量最好,而元素 Zn 和 In 的影响趋势则相反,随着 Zn 和 In 含量的增加;阳极的电流效率增高。其最佳含量的值皆为三水平含量。综上所述 4 种元素的最佳含量分别应为: Zn,4.5%;In,0.03%;Bi,0.01%;Ti,0%。与 2.1 中讨论的结果相一致。

表 5 合金元素对电流效率的影响

Tab. 5 Effect of alloy elements on current efficiencies

水平	Zn	In	Bi	Ti
I(一水平含量试验结果总和)	225.10	240.43	278.81	260.26
II(二水平含量试验结果总和)	239.01	237.59	232.69	240.61
III(三水平含量试验结果总和)	265.05	250.97	217.22	228.12
I/3	75.03	80.14	92.94	86.75
II/3	79.67	79.19	77.65	80.20
III/3	88.35	83.65	72.41	76.04
极差	13.32	4.46	20.53	10.71

众所周知,元素 In 对阳极电流效率,具有重要的影响。但从表 5 中的极差值来看,In 的极差值最小,出现这一结果的原因是本实验中所选用的 In 含量是在一个变化很小的正常含量范围内。因此,反映出来的对阳极电流效率影响不大就比较正常了。这从另外一个角度上说明,正交试验方法,可以比较真实地反映出各种因素的影响。

2.3 合金元素及其含量对阳极腐蚀产物粘附情况的影响 腐蚀产物在阳极表面粘附的量越少越好。即使是在表面上有少量的粘附,则粘附的产物越疏松越好。这样由于阳极表面一直处于活化状态,Al 离子在界面上的溶解过程没有受到阻止,因此,不会发生明显地阳极极化,整个放电回路便会维持一个较大的放电电流。从图版 I 可以看出: 9 种阳极在实验以后,其表面上粘附的腐蚀产物有很大的差异。6,9 号阳极最好,表面上几乎没有腐蚀产物的粘附。相对应的,其电流效率也最高。试样表面的腐蚀状态也比较均匀。而 2,3,4 号阳极,表面上粘满了腐蚀产物,几乎看不到阳极的原金属表面。相对应的,电流效率也最低,表面腐蚀状态也不均匀。

表 6 合金元素及其含量对腐蚀产物粘附性的影响

Tab. 6 Effect of alloy elements on adhering corrosion products

水 平	Zn	In	Bi	Ti
I(一水平含量试验结果总和)	4	4	9	7
II(二水平含量试验结果总和)	6	5	6	6
III(三水平含量试验结果总和)	8	9	3	5
I/3	1.33	1.33	3	2.33
II/3	2	1.67	2	2
III/3	2.67	3	1	1.67
极差	1.34	1.67	2	0.66

用正交实验结果的处理方法,将所实验的 9 种阳极腐蚀产物粘附情况的得分,经过计算列入表 6。可以看出,元素 Bi 的影响最大; In 和 Zn 次之。In 和 Zn 的影响趋势是,

含量越高,其性能越好,以第三水平含量为最好。而 Bi 和 Ti 的影响趋势则相反是含量越小越好,以第一水平含量为最好。因此,从对腐蚀产物粘附性的影响来看,合金元素应为 Zn,4.5%;In,0.03%;Bi,0.01%;Ti,0.0%。

3 结语

综上所述,通过合金元素对 9 种实验铝阳极的闭路工作电位、电流效率、腐蚀产物的粘附性等 3 个性能指标的影响的研究,所得出的结果完全一致,对阳极的性能均产生最好影响的元素含量为 Zn,4.5%;In, 0.03%;Bi,0.01%;Ti,0.0%。

参 考 文 献

- 中华人民共和国国家标准局,1985,GB4948-85,铝-锌-铜系合金牺牲阳极。
张经磊、郭公玉,1987,铝基牺牲阳极溶解性能电化学测定方法的研究,海洋与湖沼,18(3): 309。
郭公玉、张经磊,1979,铝基牺牲阳极在海水中电化学性能的研究,金属腐蚀与防护,4: 15。
日本腐食防食協会 54-1 分协会,1982,流電陽極試驗法及び同解説,防食技術,31: 612。

EFFECTS OF ALLOY ELEMENTS ON PROPERTY OF Al-BASIC SACRIFICIAL ANODE

Guo Gongyu, Zhang Jinglei, Hou Baorong, Sun Keliang, Wang Yunmin[†]

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao 266071*)

[†] (*Chemistry Department, Taian Normal College, Shandong Province, Taian 271000*)

ABSTRACT

Using the orthogonal method 9 types of Al-basic anodes with different amounts of Zn, In, Bi and Ti were studied in laboratory (in 1988). Anodic closed circuit potential, discharge capacities and current efficiencies were measured in seawater. The test results showed that the closed circuit potentials of the 9 types of anodes were different. The most negative potential was -1.10V (S. E. C.) and the most positive was -0.93V . Their actual discharge capacities were obviously different. Nos. 6, 8 and 9 anodes had higher current efficiencies of about 93.5%. No. 3 anode had the lowest current efficiency of only 64.1%. Calculated results showed that the optimum content of alloy elements is as follows: Zn, 4.5%; In, 0.03%; Bi, 0.01%; Ti, 0%, Al balance.

Key words Alloy element Al-basic sacrificial anode