

高效铝合金牺牲阳极的研究*

张信义 王元玺 火时中

(大连理工大学化工学院, 大连 116011)

提要 在铝中添加合金元素 Zn, Mg, In, Ga, Ca, 利用正交设计方法, 研制出一种高效的铝合金牺牲阳极, 它在海水中的电流效率达 95.6%, 电位为 $-1.09\text{V}(\text{SCE})$ 。并研究了合金元素 In, Ga, Ca 对铝合金电化学性能的影响及阳极活化机理。

关键词 铝合金 牺牲阳极 高效

自本世纪 60 年代起, 由于海上采油事业发展的需要, 铝合金牺牲阳极材料得到迅速的发展。目前, 已形成 Al-Zn-In, Al-Zn-Hg 及 Al-Zn-Sn 等系列。其中 Al-Zn-Hg 合金电流效率高达 95%, 但是汞会污染环境, 所以它的应用受到限制。现在应用得较多的铝阳极是 Al-Zn-In 系合金, 它在海水中的电流效率 $\geq 85\%$, 电位在 $-1.12 \sim -1.05\text{V}(\text{SCE})$ 。进一步研究合金元素的作用, 改善阳极性能, 研制出高效的铝合金牺牲阳极材料, 是人们很感兴趣的问题^[1,3]。本文所述是在这方面开展的一些研究。

一、实验方法

1. 阳极熔炼

铝合金的熔炼在自动调温井式电阻电炉内的石墨坩埚中进行¹⁾。铝料熔化后, 加覆盖剂, 然后将称好的合金元素一次投入, 经充分搅拌及精炼, 在石墨模具中浇铸成棒状。所用原料, 铝的纯度为 99.8%, 合金元素纯度均不低于 99.99%。

2. 电位及电流效率测量

铸成的棒料加工成 $\phi 16 \times 60\text{mm}$ 的圆柱体, 一端旋入一根铜丝作为导电之用。试件经除油、称重后, 两端用石蜡-松香封闭, 留出试验面 $\phi 16 \times 40\text{mm}$ 。容器中试验介质为大连海滨的天然海水, 阳极电流密度控制在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$, 用铜电量计测定实际通过的电量, 每 24 小时测一次阳极的电位值 (SCE)。试验时间为 240h。根据阳极的失重计算电流效率。

3. 引入离子试验

试件端面积为 1cm^2 。测试系统由 PARC M173 恒电位/恒电流仪、M175 信号发生器及 LZ3-304 型函数记录仪组成。电解池为三电极体系。先将试件在 25°C 、3% NaCl 溶液中进行恒电流 ($0.62\text{mA}/\text{cm}^2$) 阳极极化, 阳极电位稳定后, 在溶液中引入合金元素离子, 并测定阳极电位-时间曲线, 以研究合金元素溶解后的回沉对阳极电化学性能的影响。

* 国家自然科学基金资助项目。

接受日期: 1991 年 2 月 26 日。

1) 大连工学院, 铝-锌-镉-硅牺牲阳极鉴定会资料, 1983。

4. 负差异效应试验

试件端面积为 1cm^2 。将试件放在 25°C , 3% NaCl 溶液中, 待自腐蚀电位稳定后, 进行恒电流阳极极化。析氢稳定时, 开始收集氢气。根据收集的氢气体积、时间和试件面积, 可以计算出析氢速度, 利用 i_{H_2} 与 $i_{\text{外}}$ 的线性关系, 可以算出只与体系有关的 $\Delta I_{\text{H}_2}/\Delta I_{\text{外}}$, 即负差异效应系数。

二、实验结果及讨论

1. 阳极研制

在 Al-4%Zn-1%Mg 的基础上, 添加 In, Ga, Ca 三种合金元素, 各选择三种成分, 按正交设计进行排列组合, 定出 9 种阳极的组成, 熔炼合金, 将加工成的试件在天然海水中试验, 结果示于表 1。

表 1 铝合金的组成及性能

Tab. 1 Composition and property of aluminium alloys

编 号	Al-4%Zn-1%Mg-In-Ga-Ca 合金的组成(wt%)			电 位 (mV, SCE)	电流效率 (%)
	In	Ga	Ca		
1	0.015	0.008	0.008	-1035	58.1
2	0.015	0.012	0.025	-1060	58.4
3	0.015	0.018	0.045	-1000	59.9
4	0.020	0.012	0.045	-1050	89.5
5	0.020	0.008	0.025	-1095	82.6
6	0.020	0.018	0.008	-1050	88.8
7	0.025	0.008	0.045	-1040	89.6
8	0.025	0.012	0.008	-1075	75.0
9	0.025	0.018	0.025	-1095	88.5

由表 1 可见, 这些合金的电流效率都不能令人满意。根据分析结果, 确定 In 含量为 0.022%、Ca 含量为 0.04%, 改变 Ga 的含量, 熔炼一系列合金进行试验, 结果得出 Al-4%Zn-1%Mg-0.022%In-0.012%Ga-0.04%Ca 合金在海水中的电位为 $-1.09\text{V}(\text{SCE})$, 电流效率达 95.6%, 表面腐蚀较均匀, 是一种性能优良的牺牲阳极材料。

2. 合金元素 In, Ga, Ca 对阳极性能的影响

添加 In 对 Al-4%Zn-1%Mg-0.012%Ga-0.04%Ca 合金的电位及电流效率的影响如图 1 所示。

In 含量增加, 合金电位负移, 电流效率升高; 当 In 含量超过 0.022% 时, 合金电位趋于稳定, 电流效率开始下降。从腐蚀形貌来看, In 含量增加, 合金表面溶解均匀, 腐蚀产物容易脱落; In 含量过高时, 孔蚀严重。

图 2 为 Ga 对 Al-4%Zn-1%Mg-0.022%In-0.04%Ca 合金性能的影响。Ga 含量增加, 合金电位负移, 电流效率增大; Ga 含量为 0.012% 时, 电流效率有最大值; Ga 含量超过 0.02% 时, 阳极表面出现沟状蚀坑, 局部腐蚀严重。

图 3 为 Ca 对 Al-4%Zn-1%Mg-0.022%In-0.012%Ga 合金性能的影响。Ca 含量增

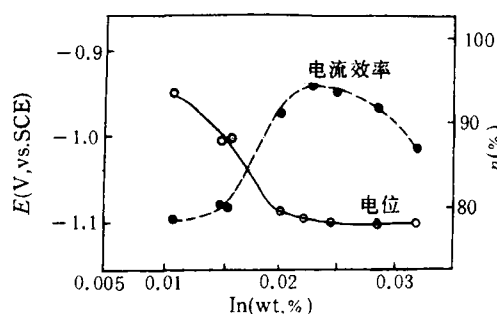


图1 In 含量对 Al-4%Zn-1%Mg-0.012%Ga-0.04%Ca 合金性能的影响

Fig. 1 Effect of indium content on the property of Al-4%Zn-1%Mg-0.012%Ga-0.04%Ca alloy

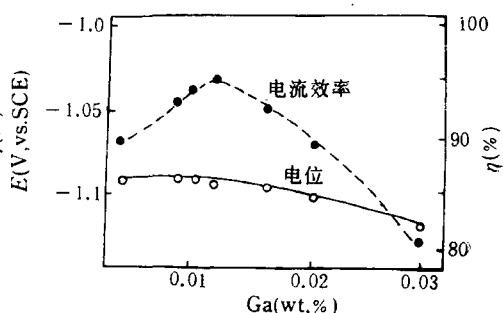


图2 Ga 含量对 Al-4%Zn-1%Mg-0.022%In-0.04%Ca 合金性能的影响

Fig. 2 Effect of gallium content on the property of Al-4%Zn-1%Mg-0.022%In-0.04%Ca alloy

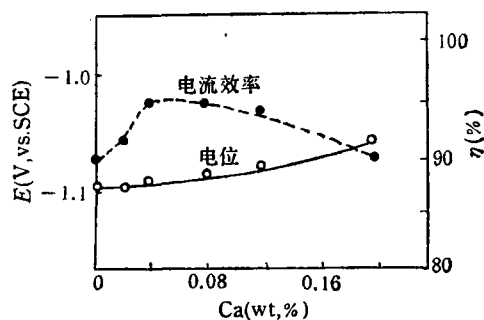


图3 Ca 含量对 Al-4%Zn-1%Mg-0.022%In-0.012%Ga 合金性能的影响

Fig. 3 Effect of calcium content on the property of Al-4%Zn-1%Mg-0.022%In-0.012%Ga alloy

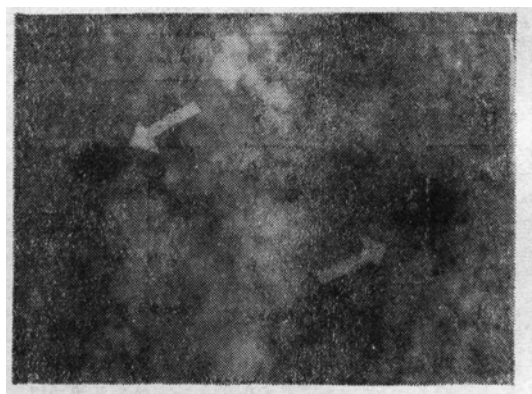


图4 铝合金在透射电镜下的显微组织

Fig. 4 Transmission electron micrograph of structure detected from aluminium alloy

加,合金电位正移,电流效率升高;Ca 含量为 0.04—0.08% 时,电流效率最高;进一步增加 Ca 的含量,电流效率下降,而且表面腐蚀产物增多。

3. 合金相结构分析

透射电镜对 Al-4%Zn-1%Mg-0.022%In-0.012%Ga-0.04%Ca 的分析结果见图 4。合金中有在电子光束下不透明的第二相夹杂存在(图中箭头所指位置)。X-射线衍射及电子探针分析表明,第二相夹杂中含有 Fe, Si, Zn 及 Ca, 但没有发现 Ga。这说明 In, Ca 在合金中产生第二相偏析,而 Ga 则完全以固溶的形式存在。

4. 铝阳极的活化

纯铝在海水中的实际电位仅约 -0.73V(SCE) , 不能保护钢结构物,因之需用合金元素 Zn, Sn, In, Ga, Hg 等来活化。铝的活化实质上是将表面上的钝化膜破坏,暴露出金属铝,使其溶解,并保持足够负的电位。

In 在铝中的溶解度,在 155°C 时仅为 0.01%。因之,当合金中 In 量超过其溶解度

时, In 产生第二相偏析。

引入 In 离子的实验结果表明,在 3% NaCl 溶液中引入 $5 \times 10^{-3} \text{mol/L In}^{3+}$ 后,铝 (99.7%) 电位发生负移;单独加入 $10^{-1} \text{mol/L Zn}^{2+}$, 对电极电位不产生影响;同时加入 In^{3+} 和 Zn^{2+} 离子,电位负移更明显(图 5)。电位-时间曲线表明,铝在溶解过程中,电位发生周期性变化。通过实体显微镜观察,试件表面有蚀孔存在(图 6)。

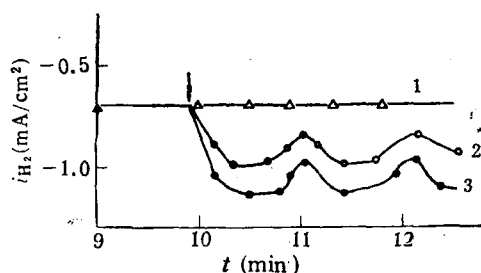


图 5 引入离子对铝电位的影响

Fig. 5 Effect of introduced cations on potential of aluminium in 3% NaCl solution

1. $10^{-1} \text{mol/L Zn}^{2+}$; 2. $5 \times 10^{-3} \text{mol/L In}^{3+}$;
3. $5 \times 10^{-3} \text{mol/L In}^{3+} + 10^{-1} \text{mol/L Zn}^{2+}$.

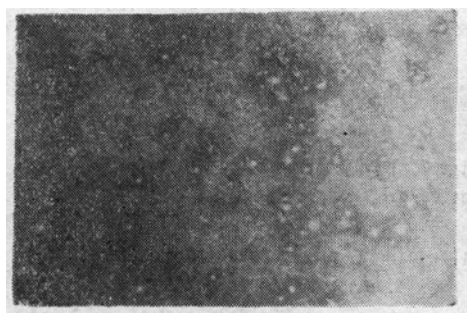


图 6 铝(99.7%)在 3% NaCl + $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$

In^{3+} 溶液中恒电流极化 1h 后的表面腐蚀状况

Fig. 6 Corrosion of aluminium (99.7%) in 3% NaCl solution containing $5 \times 10^{-3} \text{mol/L In}^{3+}$ after galvanostatic polarization for 1h

Reboul 等^[2]认为,第二相 In 本身不溶解;只有固溶体中的 In 随同铝溶解,溶解后的 In 离子回沉到表面,促使铝进一步溶解。上述引入 In 离子的试验也表明了 In 对铝的活化作用,此外铝在加有 In^{3+} 的 NaCl 溶液中测量的阳极极化曲线,钝化区缩小,甚至消失,孔蚀电位负移,说明铝上的钝化膜在 In 的作用下趋向于不稳定。

Ga 存在于铝合金的固溶体中,所以起活化作用的是固溶体中的 Ga。在 3% NaCl 溶液中,引入 $5 \times 10^{-3} \text{mol/L Ga}^{3+}$, Al-5% Zn-0.1% Ga 及 Al-4% Zn-1% Mg-0.022% In 两种合金的电位都发生明显的负移。

Ca 在铝合金中主要以偏析相的形式存在。Ca 的电位为 -2.87V(SHE) ,是活性很强的金属。在铝合金的溶解过程中, Ca 离子不可能与金属铝交换电子而析出。Ca 的作用机理尚不清楚。在合金中加入 Ca 和 Mg,可使阳极溶解均匀,使腐蚀产物疏松^[3]。

5. 合金元素对阳极负差异效应的影响

负差异效应试验的结果示于图 7 及图 8。

由图 7 可见, In 含量增加,阳极的负差异效应减小。In 上的析氢过电位较高,因而合金中偏析的第二相 In 有效地抑制了氢的析出,使阳极的电流效率增大。Ga 对负差异效应的影响,如同 In 的影响。Ca 的加入对阳极负差异效应影响不大,但当 Ca 含量增大时,阳极的负差异效应有增加的趋势。

由图 8 可见, Al 的纯度降低,其负差异效应增大,这是由于铝中的有害杂质 Fe 及

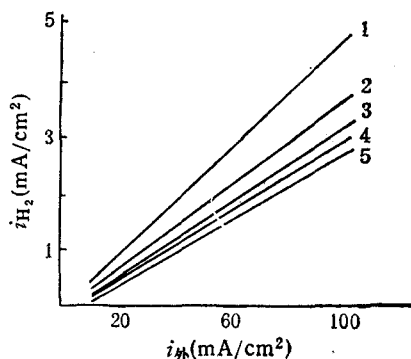


图 7 In 含量对 Al-4%Zn-1%Mg-0.012% Ga-0.04%Ca 合金负差异效应的影响

Fig. 7 Effect of indium content on the negative difference effect of Al-4%Zn-1%Mg-0.012%Ga-0.04%Ca alloy

1. 0.016%In; 2. 0.020%In; 3. 0.024%In;
4. 0.028%In; 5. 0.032%In。

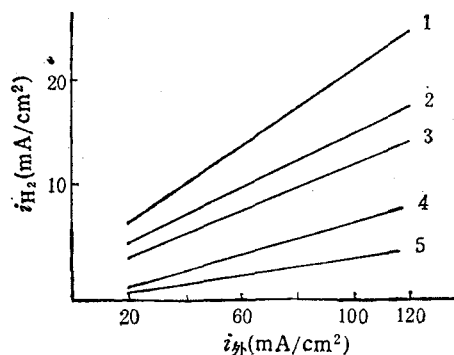


图 8 纯度及外加离子对铝及其合金负差异效应的影响

Fig. 8 Effect of purity and introduced cations on the negative difference effect of aluminium and its alloys

1. Al(99.7%); 2. Al(99.99%); 3. Al-4%Zn;
4. Al(99.7%), 3%NaCl + 2×10^{-3} mol/L In^{3+} ;
5. Al-4%In-1%Mg-0.022%In-0.012%Ga-0.04%Ca。

Si 在第二相中的量相应增加的缘故。合金中的 Zn 也有抑制负差异效应的作用,但没有 In 的作用大。在溶液中加入 In^{3+} 离子的实验结果表明,回沉的 In 能降低铝阳极的负差异效应。这样,不论是第二相中的 In,还是固溶体中的 In,都能起到抑制负差异效应的作用。图 8 上还示出了 Al-4%Zn-1%Mg-0.022%In-0.012%Ga-0.04%Ca 合金负差异效应的试验结果,反映出合金元素的综合影响。

三、结 论

1. 研制的 Al-4%Zn-1%Mg-0.022%In-0.012%Ga-0.04%Ca 合金具有良好的牺牲阳极性能,在海水中的电位为 $-1.09\text{V}(\text{SCE})$,电流效率达 95.6%。
2. 合金电位随 In, Ga 含量增加而负移,随 Ca 含量增加而正移。
3. 合金中添加适量的 In, Ga, Ca, 有利于提高阳极的电流效率。
4. In, Ca 在合金中产生偏析, Ga 则完全以固溶的形式存在。合金的活化是由固溶体中的合金元素产生的;而负差异效应的降低,可以由第二相中的合金元素,也可以由固溶体中的合金元素引起的。

参 考 文 献

- [1] Hanazaki Masayuki, and Shimada Kaoru, 1988, Aluminium alloys for cathodic protection, *Chem. Abst.*, 108: 535.
- [2] Reboul, M. C., et al., 1984, A proposed activation mechanism for Al anodes, *Corrosion*, 40(7): 366—371.
- [3] Toyaji Kobayashi and Yuichi Tamura, 1984, High efficiency aluminium alloy galvanic anode, *Proc. of the 9th ICMC, Toronto, Canada, Vol. 1*, pp. 320—326.

STUDY ON HIGH EFFICIENCY ALUMINIUM ALLOY SACRIFICIAL ANODE

Zhang Xinyi, Wang Yuanxi and Huo Shizhong

(College of Chemical Industry, Dalian University of Technology, Dalian 116011)

ABSTRACT

One type of aluminium alloy sacrificial anode with high current efficiency of 95.6% and potential of -1.09V (SCE) in seawater was developed by alloying aluminium with zinc, magnesium, indium, gallium and calcium. The compositions were arranged by orthogonal design.

The result of electron microprobe and X-ray analysis indicated that gallium distributed homogeneously, but indium and calcium precipitated out as secondary phase.

The effects of In, Ga and Ca on the electrochemical properties of aluminium alloys were studied. The experimental results of introducing cations into 3% NaCl solution showed that the activation of aluminium anode were mainly due to redeposit of In^{3+} or Ga^{3+} ions on the anode surface.

The effects of alloying elements on the negative difference effect of anode were studied with the method of hydrogen collection. The decrease in negative difference effect was caused by the alloying elements in solid solution or in secondary phase.

Key words: Aluminium alloy, Sacrificial anode, High efficiency.