

Al-Mg-Ga 牺牲阳极的电化学性能研究

高青阳¹, 赵锐², 王焕焕², 杜敏²

(1.西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710049;

2.中国海洋大学 化学化工学院 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: **目的** 研究 Al-Mg-Ga 牺牲阳极的电化学性能及其与标准铝合金牺牲阳极复合后的性能。**方法** 设计一种 Al-Mg-Ga 铝合金牺牲阳极, 通过 4 天加速试验和模拟实海实验研究其电化学性能、初始极化性能以及与 Al-Zn-In-Si 基底阳极不同面积比复合后的耦合电位。对腐蚀不同状况下的铝活性阳极进行能谱分析 (EDX) 和扫描电镜 (SEM), 探讨其活化机理。**结果** 4 天加速试验显示, Al-Mg0.6%-Ga0.05%牺牲阳极开路电位、工作电位较负, 分别达到 -1.5 V (vs. SCE) 和 -1.3 V (vs. SCE), 适合作为复合阳极中的活性阳极材料。模拟实海试验显示, 铝铝复合阳极在阴极保护中初始极化性能良好, 能够发出较大电流, 得到了 -1.2~ -1.3 V (vs. SCE) 之间的耦合电位。**结论** 研制的铝铝复合牺牲阳极发出的初始电流约为中期电流的 3 倍以上, 同时不同的面积比设计的复合阳极耦合电位在 -1.2~ -1.3 V (vs. SCE) 之间。

关键词: Al-Mg-Ga 铝合金; 铝铝复合阳极; 模拟实海; 初始极化性能; 耦合电位

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.03.006

中图分类号: TJ04

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)03-0029-06

Electrochemical Properties of Al-Mg-Ga Sacrificial Anode

GAO Qing-yang¹, ZHAO Rui², WANG Huan-huan², DU Min²

(1.School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2.Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

ABSTRACT: Objective To research electrochemical performance of Al-Mg-Ga sacrificial anode and the proper ties of the composite anode, which were combined with the standand aluminium alloy sacrificial anode. **Methods** An Al-Mg-Ga aluminium alloy sacrificial anode was designed to study electrochemical property, initial polarization property and coupling potential with Al-Zn-In matrix anode at different area ratio by 4-day acceleration test and simulation field test. SEM and EDX analysis were used to discuss the excitation mechanism. **Results** The open circuit potential and working potential of Al-Mg0.6%-Ga0.05% sacrificial anode were more negative, reaching -1.5 V (vs. SCE) and -1.3 V (vs. SCE) respectively. It was suitable to be used as active anode in composite anode. The simulation field test showed that the initial polarization property of Al-Al composite anode was good in cathodic protection. It could put large current to get the coupling potential between -1.2 to -1.3 V (vs. SCE). **Conclusion** The initial current sent by Al-Al composite anode developed is 3 times more than that of the middle current, at the same time, the area ratio of different design of composite anode coupled potential is 1.2 - 1.3 V (vs. SCE).

收稿日期: 2017-10-07; 修订日期: 2017-11-14

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 41576076); 国家环境腐蚀平台项目 (NECP)

作者简介: 高青阳 (19—), 女, 主要研究方向为材料科学与工程。

通讯作者: 杜敏 (1969—), 女, 教授, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护技术。

KEY WORDS: Al-Mg-Ga aluminium alloy; Al-Al composite anode; simulation field test; initial polarization property; coupling potential

牺牲阳极的阴极保护法具有许多显著优点,比如不需要维护、电位有一定的可调节性等,但是适用性受到牺牲阳极性能的限制,海洋环境中广泛使用国标 Al-Zn-In 系牺牲阳极^[1-3]。根据 DNV 和 NACE 的标准^[4-5]可知,在阴极保护的开始阶段,必须给被保护结构提供较大的保护电流密度,大约是整個保护周期中平均电流密度的 2 倍。在传统的牺牲阳极保护中,初期往往选用较多阳极,造成资源浪费和负荷过大的问题。有文献采用镁包铝复合阳极^[6],但是镁易燃,与铝合金熔点差别大、膨胀系数也不同,加工困难。在最近的研究中,提出了活性铝合金牺牲阳极的解决方案,即在金属铝中加入合适的合金元素,开发出活性阳极,其开路电位与镁合金牺牲阳极接近^[7-10]。

文中研制了电位较负的 Al-Mg-Ga 牺牲阳极,将其与常规 Al-Zn-In-Si 牺牲阳极复合。采用模拟实海试验研究该牺牲阳极初始、中期、末期发出的电流密度以及保护体界面状态之间的关系,同时进行复合阳极不同的面积比研究,得到不同耦合电位的复合阳极,为实际工程提供可依设计参数。

1 实验

1.1 材料

实验选用 Al-0.6%Mg-0.05%Ga 作为铝活性阳极,添加 Sn 和 In。Al-5.5%Zn-0.020%In-0.11%Si 为基体阳极,将其复合制得铝铝复合牺牲阳极。

1.2 方法

1.2.1 四天加速实验

实验方法参考 GB/T 17848—1999,采用取自青岛海域的天然海水为腐蚀溶液,阴极和阳极的间距大于 2.5 cm。接通电源前,测量其开路电位,连续测量 3 h。使用恒电流仪控制恒定电流密度分别为 0.4, 1.5, 4.0, 1.5 mA/cm²,每 24 h 更改一次电流密度,每天测量牺牲阳极的工作电位。实验结束后,观察牺牲阳极的腐蚀形貌,计算电化学容量。

1.2.2 极化曲线法

极化曲线测试采用典型三电极体系,工作电极是截面直径为 1 cm 的 Al 合金牺牲阳极,辅助电极和参比电极分别为铂电极和饱和甘汞电极(SCE),测试所用的介质仍为青岛海域的天然海水。IM6e 电化学工作站,采用恒电位法,扫描范围: Al-0.6%Mg-0.05%Ga 牺牲阳极电位扫描范围为 -100 mV

(vs.OCP)~+300 mV(vs.OCP), Al-5.5%Zn-0.020%In-0.11%Si 为 -500 mV(vs.OCP)~+300 mV(vs.OCP),扫描速率为 0.5 mV/s。

1.2.3 模拟实海试验方法

模拟实海试验采用自放电方法。阴极为 Q235 钢,尺寸为 1000 mm×550 mm×2 mm,钢板上安装参比电极监测牺牲阳极电位和被保护体电位,分别为近阳极点 A、中间距离 B 和远阳极点 C,如图 1 所示。牺牲阳极安装在中心位置。电位监测所用的参比电极为实验室自主开发的无液界全固态 Ag/AgX 电极,测试前其电位用 SCE 电极校正。

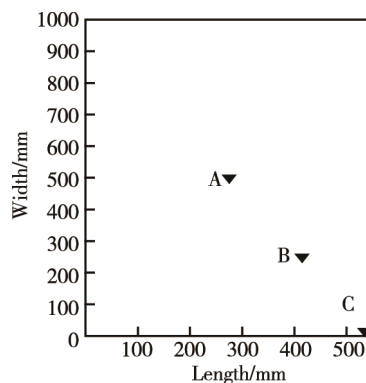


图1 监测点位置

根据实际电化学容量和理论电化学容量计算电流效率。实际电化学容量根据测定时间范围内发出电流的积分计算:

$$\text{实际电化学容量} = \frac{\int Idt}{m_1 - m_2} \quad (1)$$

$$\text{电流效率} = \frac{\text{实际电化学容量}}{\text{理论电化学容量}} \times 100\% \quad (2)$$

其中: I 为牺牲阳极发出电流, A; t 为时间, h; m_1 和 m_2 为牺牲阳极腐蚀前后的质量, kg。

1.2.4 形貌观测

牺牲阳极的表面形貌和表面成分分别采用扫描电子显微镜(SEM)和随机配备的能量色散 X 射线光谱仪(EDX)进行表征。

2 结果与讨论

2.1 四天加速实验

Al-Mg-Ga 活性阳极和基底阳极 4 d 加速实验获得的电化学性能见表 1, 腐蚀形貌如图 2 所示。

表 1 牺牲阳极电化学性能

阳极编号	开路电位(vs.SCE)/V	工作电位(vs.SCE)/V	实际电容量/(A·h·kg ⁻¹)	电流效率/%	表面腐蚀特征
活性阳极	-1.413~-1.519	-1.052~-1.318	1739	58.8	表面溶解均匀
基底阳极	-1.155	-1.122~-1.105	2816	95.20	产物脱落，表面溶解均匀

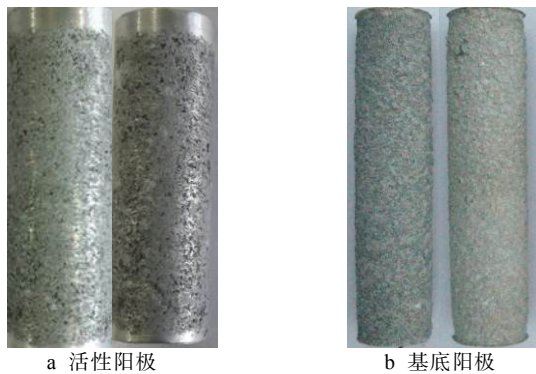


图 2 牺牲阳极腐蚀形貌

由表 1 可以看出，Al-Mg-Ga 牺牲阳极开路电位、工作电位均很负，阳极表面腐蚀均匀，比较适合作为复合阳极中的活性阳极材料。基底阳极是合格的铝合金牺牲阳极。

两种阳极的极化曲线如图 3 所示，可以看出，Al-Mg-Ga 活性阳极和 Al-Zn-In-Si 基底阳极在海水中没有明显的钝化现象，阳极区均随着电位的正移，电流密度迅速上升，表现为良好的活化溶解过程，表明这两种牺牲阳极在海水中的活化能力较好。

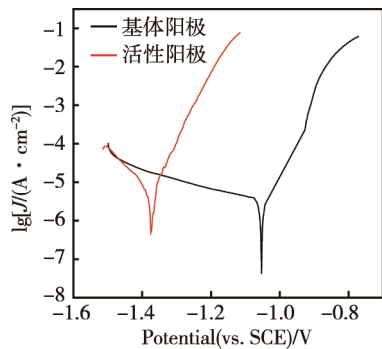


图 3 Al-Mg-Ga 活性阳极和 Al-Zn-In-Si 阳极的极化曲线

分别测定 Al-Mg-Ga 活性阳极和 Al-Zn-In-Si 基底阳极的极化曲线，根据极化曲线分别采用活性阳极的阳极极化段和基底阳极的阴极极化段，二者交点对应的电位即为耦合点位。计算得到不同面积比耦合时的电极电位，见表 2。

从耦合电位变化可知，随着基底阳极面积的增大，耦合电位呈现出正移的趋势，这是因为贡献不同。从中可以看出，改变两者的面积可以得到耦合电位在 -1.3~-1.4 V (vs. SCE) 之间的复合阳极，根据需求应用于实践中。复合阳极工作电位需要进行自放电模拟实验检验。

表 2 Al-Mg-Ga 活性阳极和 Al-Zn-In-Si 基底阳极的耦合电位

	活性与基底阳极面积比					
	1 : 1	1 : 2	1 : 4	1 : 6	1 : 8	1 : 16
耦合电位 (vs.SCE)/ -V	1.350	1.330	1.318	1.306	1.297	1.281

2.2 复合阳极模拟实海试验结果

在实际应用中，牺牲阳极能否在初期发出足够大的电流，使得高质量的石灰质垢层快速形成至关重要。采用实海模拟试验，通过自放电方式研究活性阳极的电位和发出电流在整个测试周期中的变化趋势，从而考察其初始极化性能和实际电化学容量。然后将活性阳极与不同面积的基底阳极耦合，研究面积比对牺牲阳极性能的影响，从而得到具有不同耦合电位的复合阳极。

图 4a—c 分别是活性与基底阳极面积比为 1:8，1:4，1:1 时的复合阳极和被保护体近阳极点、中间位置以及远阳极点电极电位随时间的变化曲线。图中 O 点是活性阳极电位，J 点是基底阳极电位，A，B，C 三点是分别是被保护体不同位置的电位。

从图 4 中可以看出，三种面积比的活性阳极电位均先发生短暂的阳极极化，即图中 O 点电位正移，然后负移，最负电位即工作电位在面积比为 1:8，1:4，1:1 时分别为 -1.205，-1.255，-1.303 V(vs. Ag/AgX)。随着保护的进行，活性阳极电位正移，这是因为被保护体表面生成了石灰质垢层，被保护体电位负移，驱动电压减小的缘故。面积比为 1:8 的活性阳极后期消耗殆尽，所以后期监测的 O 点电位应该是被保护体电位，其他两个面积比的活性阳极电位抑制处于较负值。说明该活性阳极初始极化能力较好。基底阳极极化后，工作电位稳定在 -1.07~-1.10 V(vs. Ag/AgX)之间，达到了正常的工作电位。从钢板上 A，B，C 位置电位随时间的变化可以看出，近阳极区也就是钢板中心 A 电位最负，远阳极 C 电位稍正，这三个位置的电位在 -0.95~-1.05 V(vs. Ag/AgX)之间，说明被保护体达到了完全的保护。

Al-Mg-Ga 活性与 Al-Zn-In-Si 基底阳极面积比不同时，自放电模拟试验过程中复合阳极发出电流随时间变化如图 5 所示。

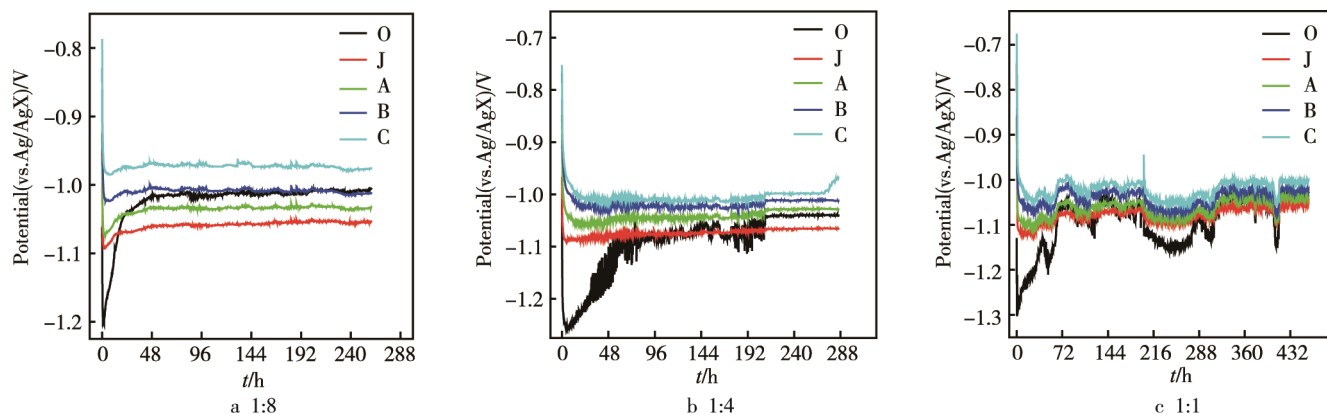


图4 耦合不同复合阳极后被保护体上不同位置的电位变化

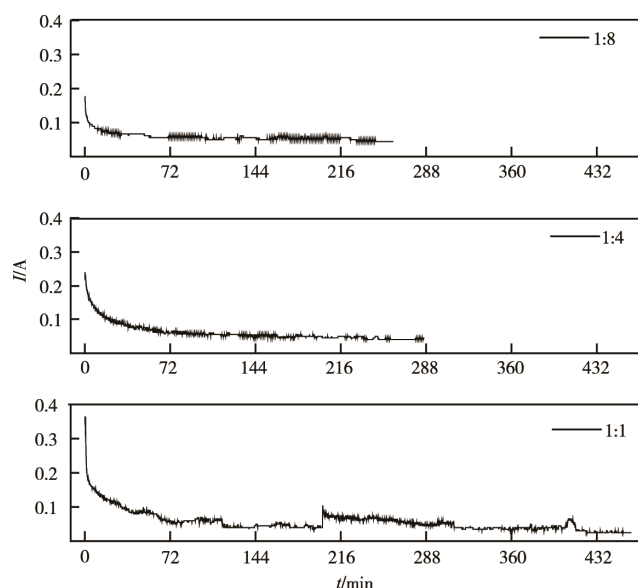


图5 具有不同活性和基体阳极面积比的复合阳极发出电流随时间的变化

从图5中可以看出,复合阳极初期都能放出较大的电流,其初期最大放出电流值是后期稳定放出电流值的3倍以上,说明该复合阳极具有很好的初始极化性能。随后,由于被保护体表面逐渐形成石灰质垢层,所需的保护电流密度逐渐减小,阳极发出电流也逐渐减小,最后趋于稳定。面积比越小,活性阳极质量越大,初始电流比稳定电流大得越多。面积比为1:1时可以达到近7倍,而且,稳定电流也小,只有约0.05 A。说明初始大电流利于质量优异的石灰质垢层的形成^[11]。面积比为1:1时,复合阳极初期发出电流最大,1:4其次,1:8时复合阳极发出电流最小,表明活性阳极与基体阳极面积比越小,复合阳极在初期能提供的电流越大。

2.3 活性阳极微观分析

通过观察不同腐蚀状态活性阳极的表面形貌特征和分析其表面各元素的变化情况,可以研究Al-Mg-Ga活性阳极的活化机制。活性阳极在4 d加

速腐蚀后的表面腐蚀形貌及微区元素分布情况如图6所示。

由图6可知,腐蚀后阳极表面的元素Mg, Ga, Sn, In都明显减少。Na元素的峰紧随Al元素的峰后面出现,这可能是海水中含Na物质残留的结果。在溶解初期,Al-Mg-Ga-Sn-In合金表面的钝化膜被破坏,富In区域的合金被优先溶解,这是由于在早期大量的 In^{3+} 被溶解到溶液中所导致的,由此引发铝合金的电位明显发生负移^[12]。Mg具有特殊性,它能够在铝合金中与Al, Zn等元素形成固溶体,这些固溶体具有提升阳极表面活性的效果^[13]。基于“溶解-再沉积”的基本原理^[14],合金表面存在的Sn, In等元素经过溶解,容易在其表面形成富集相,由此使得合金表面的氧化膜不完整,从而保持溶解的活性。从合金元素的溶解特性可以看出,溶解后合金中主要剩下Al, O, Sn元素,在溶解之后会产生大量 Al^{3+} 等阳离子,使得大量的氢氧化物吸附在合金的表面^[15]。

轻微腐蚀之下活性阳极的微观组织形貌变化及微区能谱分析结果如图7所示。可以看出,活性阳极的变化与前述4 d的实验结果类似,即阳极表面主要由Al, O, Mg, Ga等元素分布,且Mg, Ga, Sn, In等元素在阳极表面的含量明显减少。其中,Mg和Sn发生反应形成 Mg_2Sn ,从而在铝合金表面形成了能够加速氢去极化的微阳极相区域,最终加快铝合金的阳极溶解。阳极表面的元素沉淀,使得氧化膜的完整性受到破坏。在合金中,固态的Ga能够使Al的晶格扩张,同样也能够活化Al的阳极氧化。由此可以看出,上述元素能够不断形成活化点,在阳极表面不断溶解和再沉淀,最终加速氧化。

通过观察可以明显看出,随着腐蚀程度的加剧,活性阳极逐渐出现大块脱落的现象,在阳极表面开始出现一些小孔隙。微区放大形貌及其元素分析结果如图8所示,可以看出,Al, O, Mg, Ga等元素占据阳极均匀溶解区域的绝大部分,且其中的活化元素随着腐蚀的加剧而不断减少,这在客观上表明了活性元

素的溶解性较强。通过成分分析发现，腐蚀后形成的孔隙由 Al 和 O 元素所组成。这主要是由于经过腐蚀后所产生的腐蚀产物并未均匀覆盖在阳极表面，从而加大了

沉淀的难度，Mg，Ga 等元素也因此不会在合金孔隙上。这样，在这些腐蚀产物的阻隔下，原本的活性点发生孔蚀，从而在阳极表面腐蚀物表现出较为明显的坑状。

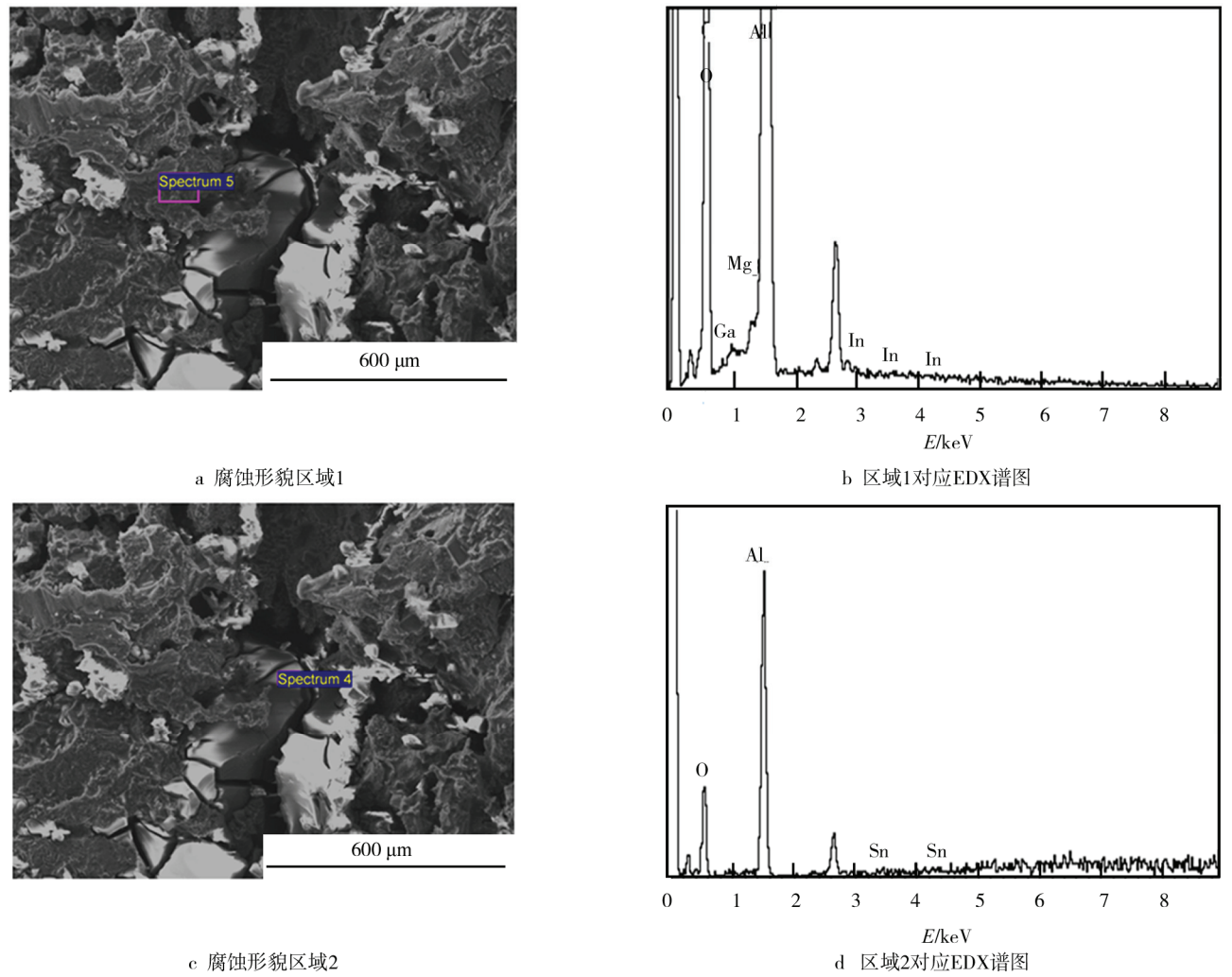


图 6 活性阳极 4 d 加速实验后的表面形貌及成分分析

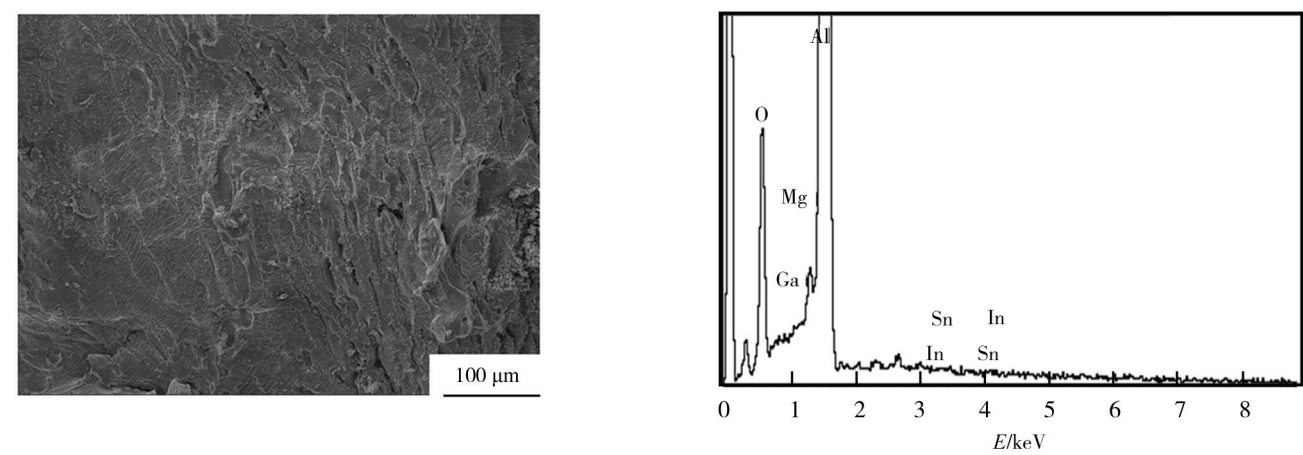


图 7 轻微腐蚀之下活性阳极的表面形貌及成分分析

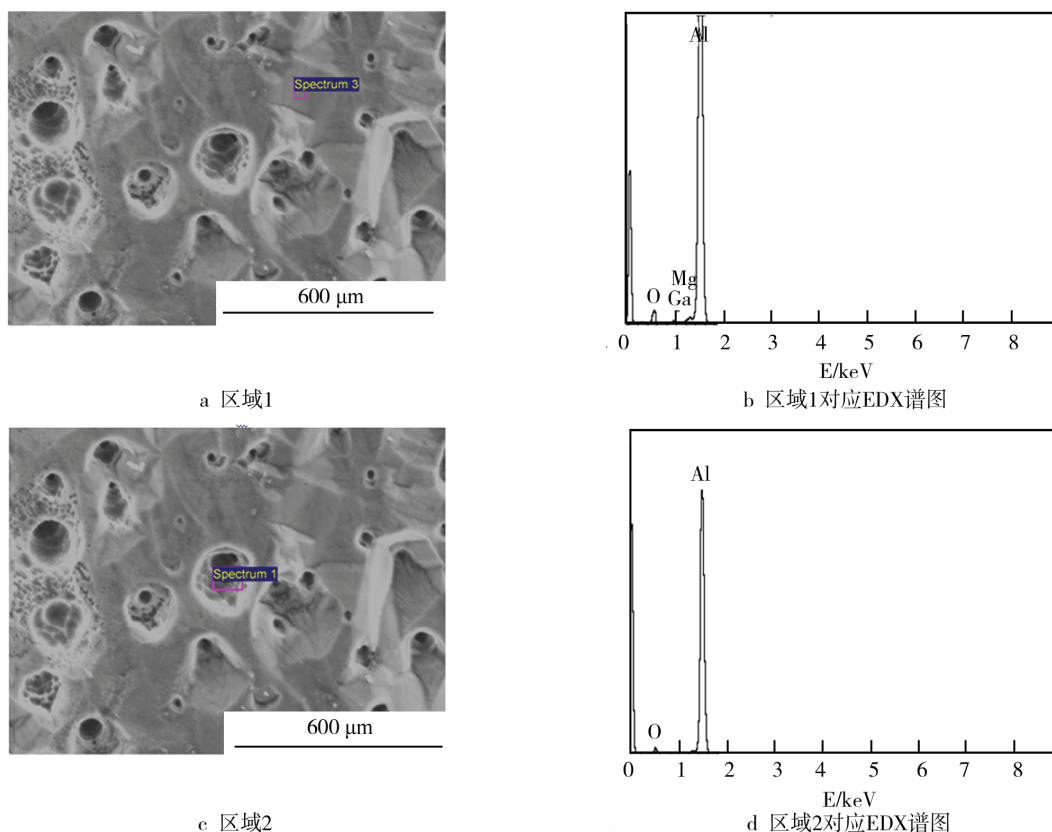


图8 严重腐蚀之下活性阳极的表面形貌变化及成分分析

3 结论

1) Al-Mg-Ga 牺牲阳极开路电位、工作电位均较负, 腐蚀形貌较为均匀, 选择其作为复合阳极中的铝活性阳极。

2) 铝活性阳极中的微量合金元素 Mg, Ga 在阳极表面作为活化点促进其活化溶解, 存在“溶解-再沉积”过程。

3) 文中研制的铝铝复合牺牲阳极发出的初始电流约为中期电流的 3 倍以上, 同时不同的面积比设计的复合阳极耦合电位在 $-1.2 \sim -1.3$ V (vs. SCE) 之间。

参考文献:

- [1] 孔小东, 朱梅五. 铝合金牺牲阳极研究进展[J]. 稀有金属, 2003, 27(3): 376.
- [2] NORRIS J C, SCANTLEBURY J D. Quantitative Analysis of Indium and Iron at the Surface of a Commercial Al-Zn-In Sacrificial Anode[J]. Surface and interface Analysis, 2000, 30: 170.
- [3] SINA H, EMNARY M, SARENN M, et al. The Influence of Ti and Zr on the Electrochemical Properties of Aluminum Sacrificial Anodes[J]. Mater Sci Eng, 2006, 431: 263-276.
- [4] Recommended Practice DNV-RP-B401, Cathodic Protection Design[S].
- [5] RP 0176—2003, Corrosion Control of Steel Fixed Off-shore Structures Associated with Petroleum Production [S].
- [6] 丁振斌, 孔小东, 朱梅五. 不同镁含量铝基牺牲阳极材料的组织与性能研究[J]. 材料保护, 2004, 37(5): 50-51.
- [7] REICHARD L. Influence of Impurity Elements on Electrochemical Activity [J]. Corrosion, 2007, 13(6): 450.
- [8] HARRT W H. Analytical Evaluation of Galvanic Anode Cathodic Protection Systems for STEEL in Concrete[J]. Corrosion, 2002, 58(6): 513-518.
- [9] REBOUL M C, GIMENEZ P, RAMENU J J. A Proposed Activation Mechanism for Aluminum Anodes[J]. Corrosion, 1984, 40(7): 366-371.
- [10] PETER R B, MARIA N, DEREK P. Studies of the Anodic Dissolution of Aluminum Alloys Containing Tin and Gallium Using Imaging with a High-speed Camera[J]. Electrochim Acta, 2009, 54(1): 6668-6673.
- [11] 李成杰, 杜敏. 深海阴极保护过程研究及其在温跃层环境下数学模型的建立[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
- [12] 吴益华. 合金元素在铝基牺牲阳极活化过程中的作用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1989, 9(2): 113-119.
- [13] 孔小东, 丁振斌, 朱梅五. 含镁铝合金牺牲阳极的电流效率及其影响因素[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(1): 6-10.
- [14] REBOUL M C, GIMENEZ P, RAMENU J J. A Proposed Activation Mechanism for Aluminum Anodes[J]. Corrosion, 1984, 40(7): 366-371.
- [15] 邢少华, 姚萍, 闫永贵. 合金元素对 Al-Zn-In 系牺牲阳极溶解行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2008, 29(12): 717-719.