

海洋工程装备

Al-Zn-In 系牺牲阳极在间浸环境中的性能研究

王蔚港¹, 程新¹, 廖慧敏¹, 窦雯雯¹, 陈士强¹,
刘光洲¹, 唐彪², 逯彦伟²

(1. 山东大学海洋研究院, 山东 青岛 266237; 2. 山东德瑞防腐材料有限公司, 山东 淄博 256100)

摘要: **目的** 探究4种常用 Al-Zn-In 系牺牲阳极(Al-Zn-In、Al-Zn-In-Cd、Al-Zn-In-Mg-Ti、Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn)在海水间浸环境中的电化学性能。**方法** 采用恒电流法对4种阳极的开路电位、工作电位、实际电容量、电流效率及溶解形貌等进行研究,并结合电化学阻抗谱、动电位极化曲线等方法进行分析。**结果** 在间浸环境中, Al-Zn-In、Al-Zn-In-Mg-Ti、Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 的电流效率均在88.92%以上,3种阳极的工作电位在-0.96~-1.10 V 波动,能满足碳钢在间浸环境中的保护需要。Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 阳极溶解形貌均匀,Al-Zn-In 和 Al-Zn-In-Mg-Ti 阳极溶解形貌略差。Al-Zn-In-Cd 阳极电流效率仅为80.95%,工作电位在-0.93~1.10 V 波动,溶解形貌不均匀,电化学性能最差。研究发现,Al-Zn-In-Cd 阳极表面附着的腐蚀产物多次在空气环境中脱水,并形成壳层,导致电位正移,阻碍阳极的进一步活化。**结论** 在间浸环境中,4种阳极的电化学性能由好到差依次为 Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 阳极、Al-Zn-In 阳极、Al-Zn-In-Mg-Ti 阳极、Al-Zn-In-Cd 阳极,前3种阳极适用于间浸环境中海洋结构物的阴极保护。

关键词: 铝合金; 牺牲阳极; 电化学性能; 间浸环境; 干湿交替; 海洋腐蚀

中图分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2022)08-0066-09

DOI: 10.7643/ issn.1672-9242.2022.08.010

Performance of Al-Zn-In Alloys Sacrificial Anodes under Cyclic Immersion Condition

WANG Wei-gang¹, CHENG Xin¹, LIAO Hui-min¹, DOU Wen-wen¹,
CHEN Shi-qiang¹, LIU Guang-zhou¹, TANG Biao², LU Yan-wei²

(1. Institute of Marine Science and Technology, Shandong University, Shandong Qingdao 266237, China;

2. Shandong Derui Anti-Corrosion Materials Co., Ltd., Shandong Zibo 256100, China)

ABSTRACT: This research aims to explore the electrochemical performance of four commonly used Al-Zn-In alloys sacrificial anodes (Al-Zn-In, Al-Zn-In-Cd, Al-Zn-In-Mg-Ti, Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn) under seawater cyclic immersion condition, such pa-

收稿日期: 2021-07-20; 修订日期: 2021-08-17

Received: 2021-07-20; **Revised:** 2021-08-17

基金项目: 国家自然科学基金(41906039); 山东省重点研发计划(2019JZZY010333); 山东大学青年学者未来计划(62420089964183)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (41906039); Key R & D Plan of Shandong Province (2019JZZY010333); Future Plan for Young Scholars of Shandong University (62420089964183)

作者简介: 王蔚港(1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

Biography: WANG Wei-gang (1997-), Male, Postgraduate, Research focus: marine corrosion and protection.

通讯作者: 陈士强(1987—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

Corresponding author: CHEN Shi-qiang (1987-), Male, Doctor, Associate researcher, Research focus: marine corrosion and protection.

通讯作者: 刘光洲(1969—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

Corresponding author: LIU Guang-zhou (1969-), Male, Doctor, Professor, Research focus: marine corrosion and protection.

引文格式: 王蔚港, 程新, 廖慧敏, 等. Al-Zn-In 系牺牲阳极在间浸环境中的性能研究[J]. 装备环境工程, 2022, 19(8): 066-074.

WANG Wei-gang, CHENG Xin, LIAO Hui-min, et al. Performance of Al-Zn-In Alloys Sacrificial Anodes under Cyclic Immersion Condition[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(8): 066-074.

rameters as the open circuit potential, closed circuit potential, actual capacity, current efficiency and dissolution morphology of four anodes were studied by constant current method and the electrochemical performance further analyzed with electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization curves. Furthermore, the current efficiency of Al-Zn-In, Al-Zn-In-Mg-Ti, Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn anodes was higher than 88.92%, and the closed circuit potential ranged from -0.96 V to -1.10 V, which could meet the needs of protection of carbon steel in cyclic immersion condition. In addition, the anodic dissolution morphology of Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn was even, while the morphology of Al-Zn-In and Al-Zn-In-Mg-Ti was slightly worse. The current efficiency of Al-Zn-In-Cd anode was only 80.95%, and the closed circuit potential ranged from -0.93 V to -1.10 V. Moreover, the dissolution morphology was uneven, and the electrochemical performance was worst in this study. This can be demonstrated that the corrosion products attached to the anode surface are repeatedly dehydrated in atmosphere, thereby forming shell, which leads to the positive shift of potential, and thus hinders the further activation of the anode. The results show that electrochemical performance of four anodes under cyclic immersion condition may be ranked as the following order: Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn > Al-Zn-In > Al-Zn-In-Mg-Ti > Al-Zn-In-Cd, and the first three anodes are suitable for cathodic protection of marine structures in cyclic immersion condition.

KEY WORDS: aluminum alloy; sacrificial anode; electrochemical performance; cyclic immersion; wet-dry cycle; marine corrosion

铝合金牺牲阳极具有密度小、理论电容量大、原料充足、价格低等优点^[1]。经过几十年的发展, Al-Zn-In 系牺牲阳极被广泛应用于各种海洋环境^[2-3]。实践表明, 在船舶压载水舱和潮差区等间浸环境中, 牺牲阳极的电化学性能大大降低^[4]。高性能牺牲阳极应具有足够负且稳定的开路电位和工作电位, 实际电容量和电流效率高, 腐蚀产物容易脱落, 溶解形貌均匀等^[5-6]特点。

方志刚等^[7-10]研究表明, 不同种类的阳极在间浸环境中的使用性能存在较大差异, 其中 Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 阳极的使用性能最好, Zn-Al-Cd 阳极的使用性能最差。宋高伟等^[11]研究显示, 不同含量的 Ga 元素对 Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 阳极在间浸环境中的性能有较大影响, 适量的 Ga 元素可与 In 元素产生协同作用, 维持阳极的溶解活性, 而过量的 Ga 元素会在晶界处富集, 导致电流效率下降。马燕燕等^[12]和朱飞越等^[13]研究发现, 锌合金阳极在间浸环境中发生晶间腐蚀和晶粒脱离, 造成锌合金阳极过早失效。黄振凤等^[14]认为牺牲阳极性能与干湿交替条件和环境湿度密切相关, 研究显示, 干湿比增加, 牺牲阳极的电化学性能变差。环境湿度增加, 牺牲阳极局部腐蚀加重。然而, 关于海洋环境中常用牺牲阳极在间浸环境中的活化/失效机理研究相对较少。因此, 本研究在探究 4 种常用 Al-Zn-In 系牺牲阳极在间浸环境中的电化学性能基础上, 对其活化/失效机理进行研究, 为今后研制适用于间浸环境中高性能牺牲阳极材料提供支持。

1 试验

1.1 样品制备

选用 Al-Zn-In、Al-Zn-In-Cd、Al-Zn-In-Mg-Ti、

Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 等 4 种常用牺牲阳极作为测试材料。用于恒电流测试的阳极试样加工成 $\phi 16 \text{ mm} \times 48 \text{ mm}$ 的圆柱体, 在一端砸上钢号, 用于分辨不同阳极。另一端加工出 $M3 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的螺孔, 用于连接导线。经超纯水清洗、无水乙醇除油后, 放入 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘烤 30 min, 取出放入干燥器。待冷却后用 1/10 000 天平称量, 重复烘烤、称量 2 次, 2 次误差小于 0.4 mg。用绝缘防水胶带封样, 保留 14 cm^2 的工作面积。

用于电化学阻抗谱和动电位极化曲线测试的阳极试样尺寸为 $\phi 11.3 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, 保留一端工作面积 1 cm^2 , 其余非工作面用环氧树脂封装。工作面用砂纸逐级磨至 2000 目, 经无水乙醇清洗后放入干燥器待用。

1.2 试验条件

本研究以青岛市即墨区鳌山湾海域天然海水为试验介质。每个试验周期为 48 h, 间浸率为 50%, 即每周期在海水介质中通电 24 h, 然后在空气中暴露晾干 24 h。试验进行 20 个周期, 总浸水时间为 20 d, 总试验时间为 40 d。

1.3 金相组织观察

阳极试样经砂纸逐级打磨至 5000 目, 然后用 W1.5—W0.5 的金刚石研磨膏抛光至镜面, 用超纯水、无水乙醇清洗, 吹干后, 用浸有 Keller 试剂 (40% HF 2 mL、36% HCl 3 mL、65% HNO₃ 5 mL、H₂O 190 mL) 的棉球擦拭阳极试样表面, 清洗吹干后, 用 OLYMPUS BX53 光学显微镜, 放大 200 倍观察阳极试样的金相组织形貌。

1.4 恒电流测试

根据 GB/T 17848—1999 中的常规试验法, 以不

锈钢圆筒作为辅助阴极, 阴阳极面积比为 60 : 1, 控制阳极表面电流密度为 1 mA/cm^2 。用饱和甘汞电极作为参比电极, 测定阳极开路电位和工作电位。用 CanonEOS 750D 数码相机记录阳极形貌变化。采用铜库仑电量计和阳极质量损失测定实际电容量, 并计算阳极的电流效率。

1.5 电化学阻抗谱测试

电化学阻抗谱测试使用 PARSTAT MC2000A 电化学工作站。采用阳极试样为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 石墨电极为辅助电极的三电极体系。待开路电位稳定后, 进行电化学阻抗谱测试, 频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2} \text{ Hz}$, 扰动信号为 $\pm 10 \text{ mV}$, 采用 ZSimp Win 软件拟合分析。

1.6 动电位极化曲线测试

动电位极化曲线测试同样使用 PARSTAT MC2000A 电化学工作站和三电极体系。在第 20 间浸周期时测量开路电位, 至稳定后, 进行动电位极化曲

线测试, 扫描范围为 $-50 \sim 300 \text{ mV}$ (vs. OCP), 扫描速度为 0.167 mV/s , 采用 Corrview 软件拟合分析。

2 结果与讨论

2.1 金相组织

4 种阳极经 Keller 试剂浸蚀后, 在光学显微镜下的金相组织如图 1 所示。从图 1 中可以清晰地观察到晶粒尺寸和晶界轮廓, 4 种阳极金相组织的晶粒尺寸有所差异。Al-Zn-In 阳极的晶粒尺寸为 $44 \sim 183 \mu\text{m}$, Al-Zn-In-Cd 阳极的晶粒尺寸为 $64 \sim 219 \mu\text{m}$, Al-Zn-In-Mg-Ti 阳极的晶粒尺寸为 $73 \sim 172 \mu\text{m}$, Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 阳极的晶粒尺寸为 $88 \sim 136 \mu\text{m}$ 。Al-Zn-In 阳极晶界较宽, 这是 Zn、In 以元素和化合物的形式偏析形成的^[15], 可能会增加阳极发生非均匀腐蚀的倾向。与 Al-Zn-In 阳极相比, 其余 3 种阳极晶界变窄, 这是因为活性元素 (Cd、Mg、Ti、Ga 等) 促使 Zn 均匀分布, 减少 Zn、In 的偏析^[1,4]。

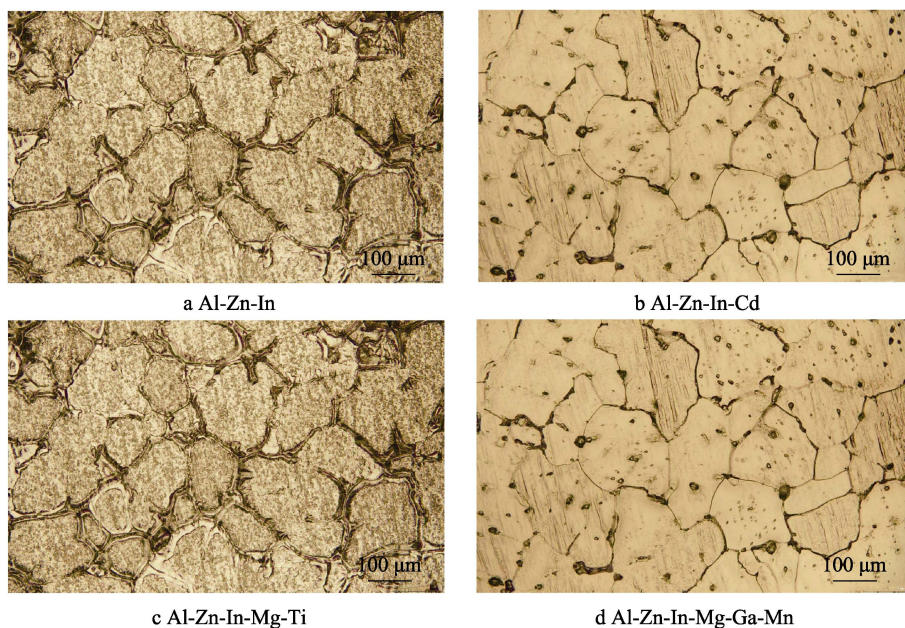


图 1 4 种阳极的金相形貌
Fig.1 Metallographic morphology of four anodes

2.2 电化学性能研究

Al-Zn-In、Al-Zn-In-Cd、Al-Zn-In-Mg-Ti、Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 在间浸环境中的开路电位分别为 -1.102 、 -1.112 、 -1.102 、 -1.126 V 。铝阳极浸泡在海水中伴有氧化膜的生成与破坏过程^[16], 浸泡 3 h 后, 阳极表面动力学过程达到稳定状态^[17-18], 开路电位保持不变, 4 种阳极开路电位均负于 -1.10 V , 且无明显差异。

图 2a 是阳极浸入海水通电 0.5 h 时工作电位随间浸周期的变化规律, 此时阳极处于活化状态。

Al-Zn-In-Cd 阳极工作电位波动较大, 且在第 4、9、16、18 周期工作电位正于 -1.00 V , 工作电位与开路电位差值大, 表明阳极极化程度大, 活性降低^[19]。其余 3 种阳极工作电位无明显波动, 均在 $-0.96 \sim -1.10 \text{ V}$ 。图 1b 是阳极浸入海水通电 23.5 h 时工作电位随间浸周期的变化规律, 此时阳极已经达到稳定状态。4 种阳极的工作电位随间浸周期增加略有正移, 表明 4 种阳极均发生阳极极化, 活性降低。这与腐蚀产物在阳极表面附着和结壳有关, 但其工作电位均能满足碳钢在间浸环境中的保护需要。

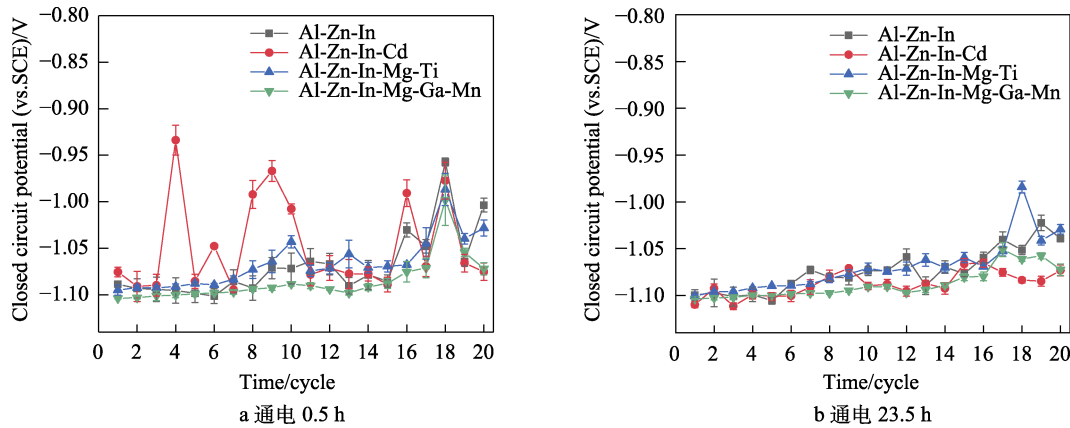


图 2 4 种阳极在间浸环境中工作电位随间浸周期的变化曲线
Fig.2 Change curves of the closed circuit potential of four anodes under cyclic immersion condition: a) immersed and electrified for 0.5 h in seawater; b) immersed and electrified for 23.5 h in seawater

对 4 种阳极在间浸环境中的实际电容量和电流效率进行计算, 结果见表 1。Al-Zn-In、Al-Zn-In-Mg-Ti、Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 阳极电流效率均在 88.92% 以上, 而 Al-Zn-In-Cd 阳极电流效率仅为 80.95%, 这可能是活性元素脱落^[20]及阳极腐蚀产物粘附抑制阳极活性溶解^[21]造成的。

表 1 4 种阳极在间浸环境中的实际电容量和电流效率
Tab.1 Actual capacity and current efficiency of four anodes under cyclic immersion condition

阳极名称	实际电容量/ (A·h·kg ⁻¹)	电流效率 /%
Al-Zn-In	2 612.56	90.97
Al-Zn-In-Cd	2 324.79	80.95
Al-Zn-In-Mg-Ti	2 546.64	88.92
Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn	2 563.00	89.49

2.3 阳极溶解形貌

4 种阳极在第 4、9、16、18 间浸周期时腐蚀产物附着形貌如图 3 所示。随着间浸周期的增加, 4 种阳极表面腐蚀坑面积和深度逐渐增加。Al-Zn-In 阳极表面存在许多蚀斑, 蚀坑较深, 溶解形貌较均匀。Al-Zn-In-Cd 阳极表面粘附大量腐蚀产物, 堵塞活性位点, 降低了阳极活性。Al-Zn-In-Mg-Ti 阳极表面高活性区域与电位相对较正区域形成电偶腐蚀, 高活性区域优先溶解, 使得阳极腐蚀较均匀。Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 阳极表面呈蜂窝状蚀坑浅, 腐蚀产物疏松, 容易脱落, 溶解形貌均匀。这是由于活性元素 In 和 Ga 的溶解、沉积作用, 使得阳极表面氧化膜不断脱落, 保持阳极活性溶解^[11]。

2.4 电化学阻抗谱

为进一步探究 4 种阳极间浸不同周期的溶解过程, 进行了电化学阻抗谱测试, 其测试结果如图 4 所示。Al-Zn-In 和 Al-Zn-In-Mg-Ti 阳极在间浸环境中的

Nyquist 图均由高频容抗弧和低频感抗弧组成, 高频容抗弧表示阳极表面的电化学反应过程^[22-23]。容抗弧越小, 表明电化学反应的势垒越低, 阳极溶解速度越快。低频感抗弧出现表示阳极表面存在离子吸附, 与点蚀有关^[18]。阳极表面离子吸附越多, 感抗弧越小^[24], 直至进入点蚀发展期, 感抗消失^[25]。Al-Zn-In 阳极的容抗弧和感抗弧随间浸周期数增加而增大, 表明电化学反应势垒增加, 阳极表面离子吸附减少, 表面电化学反应减慢。Al-Zn-In-Cd 阳极的容抗弧随间浸周期增加先增加、后减小, 表明表面电化学反应先减慢、后加快。在第 9 间浸周期时, 感抗弧消失, 说明阳极表面进入点蚀发展期。Al-Zn-In-Mg-Ti 和 Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 阳极的容抗弧和感抗弧随着间浸周期的增加而减小, 表明阳极表面离子吸附增加, 表面电化学反应加快, 具有较好的活化溶解性能。Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 阳极在间浸第 4 周期时低频出现容抗弧, 这表明阳极表面存在一层表面膜^[23]。

采用 ZSimpWin 软件对电化学阻抗谱数据进行拟合。等效电路如图 5 所示, 等效电路 a 被用于 Al-Zn-In-Cd 阳极在第 9、16、18 间浸周期电化学阻抗谱的拟合, 等效电路 b 被用于 Al-Zn-In、Al-Zn-In-Mg-Ti、Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 阳极在第 4、9、16、18 间浸周期及 Al-Zn-In-Cd 阳极在第 4 间浸周期电化学阻抗谱的拟合。其中: R_s 为溶液电阻, Q_f 为氧化膜电容, R_f 为氧化膜电阻, Q_{dl} 为双电层电容, R_{ct} 为电荷传递电阻, L 为电感。拟合结果见表 2。 R_{ct} 与阳极溶解电化学过程直接相关, R_{ct} 越高, 表示电化学反应速度越慢^[26]。Al-Zn-In 阳极 R_{ct} 值随间浸周期的增加而增加, Al-Zn-In-Cd 阳极 R_{ct} 值随间浸周期的增加先增加、后减小, Al-Zn-In-Mg-Ti 和 Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 阳极的 R_{ct} 值随间浸周期的增加而减小。与 Al-Zn-In 阳极相比, 其余 3 种阳极的 R_{ct} 值随间浸周期的增加均有下降趋势, 这是因为活性元素改变了阳极的微观结构 (如晶界变窄等), 增加了阳极的活性位点^[27]。

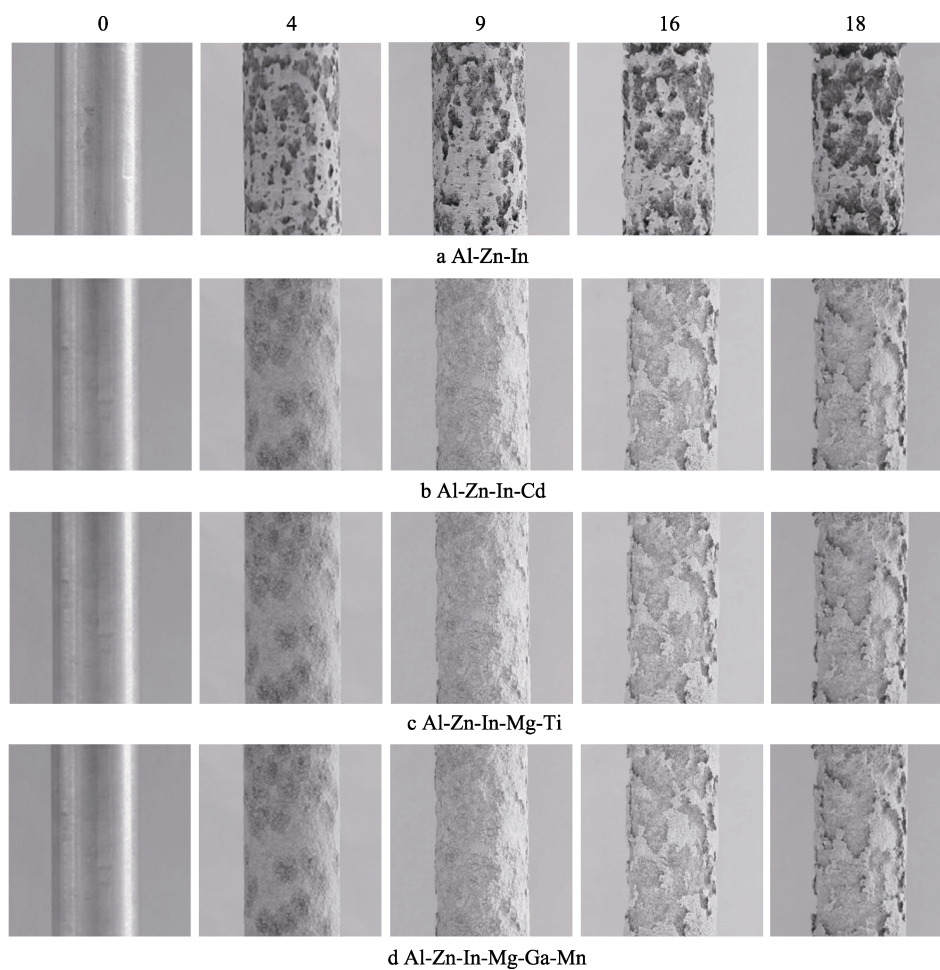


图3 4种阳极在第4、9、16、18间浸周期时产物附着的形貌
Fig.3 Themorphology of four anodes in the 4th, 9th, 16th, 18th immersion cycles

表2 4种阳极在第4、9、16、18间浸周期时的EIS数据拟合结果
Tab.2 Fitting parameters of EIS for fouranodesinthe 4th, 9th, 16th, 18th immersion cycles

阳极 名称	间浸 周期	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_f		$R_f/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_{dl}		$R_{ct}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$L/$ ($\text{H} \cdot \text{cm}^2$)
			$10^{-4} \cdot Y_0/$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n_1}$)	n_1		$10^{-4} \cdot Y_0/$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n_2}$)	n_2		
Al-Zn-In	4	3.90	21.17	0.64	7.02	19.56	0.89	28.79	5.80
	9	7.75	211.40	0.65	6.20	29.55	0.92	34.28	7.51
	16	8.04	31.86	0.54	25.76	2.27	0.99	88.05	35.45
	18	8.09	21.83	0.58	26.03	2.49	1.00	101.00	49.95
Al-Zn-In-Cd	4	2.72	11.49	0.52	9.98	35.50	0.81	156.10	62.90
	9	8.00	69.67	0.68	13.74	10.35	0.86	219.90	—
	16	26.05	5.22	0.63	10.20	17.26	0.85	183.50	—
	18	28.79	3.97	0.66	8.65	16.79	0.86	189.40	—
Al-Zn-In-Mg-Ti	4	5.35	1.40	0.79	224.40	15.21	0.79	472.30	442.10
	9	2.51	1.97	0.77	99.35	17.09	0.81	310.20	248.50
	16	5.86	1.58	0.82	168.60	15.89	0.82	231.20	50.30
	18	5.90	1.99	0.79	165.40	27.80	0.79	169.90	35.48
Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn	4	1.93	1.04	0.82	99.91	8.33	0.24	886.50	240.50
	9	1.61	1.26	0.81	214.30	14.64	0.35	401.70	234.40
	16	4.00	1.75	0.74	90.38	16.29	0.25	390.10	164.50
	18	2.91	1.70	0.74	73.88	20.62	0.20	361.70	105.90

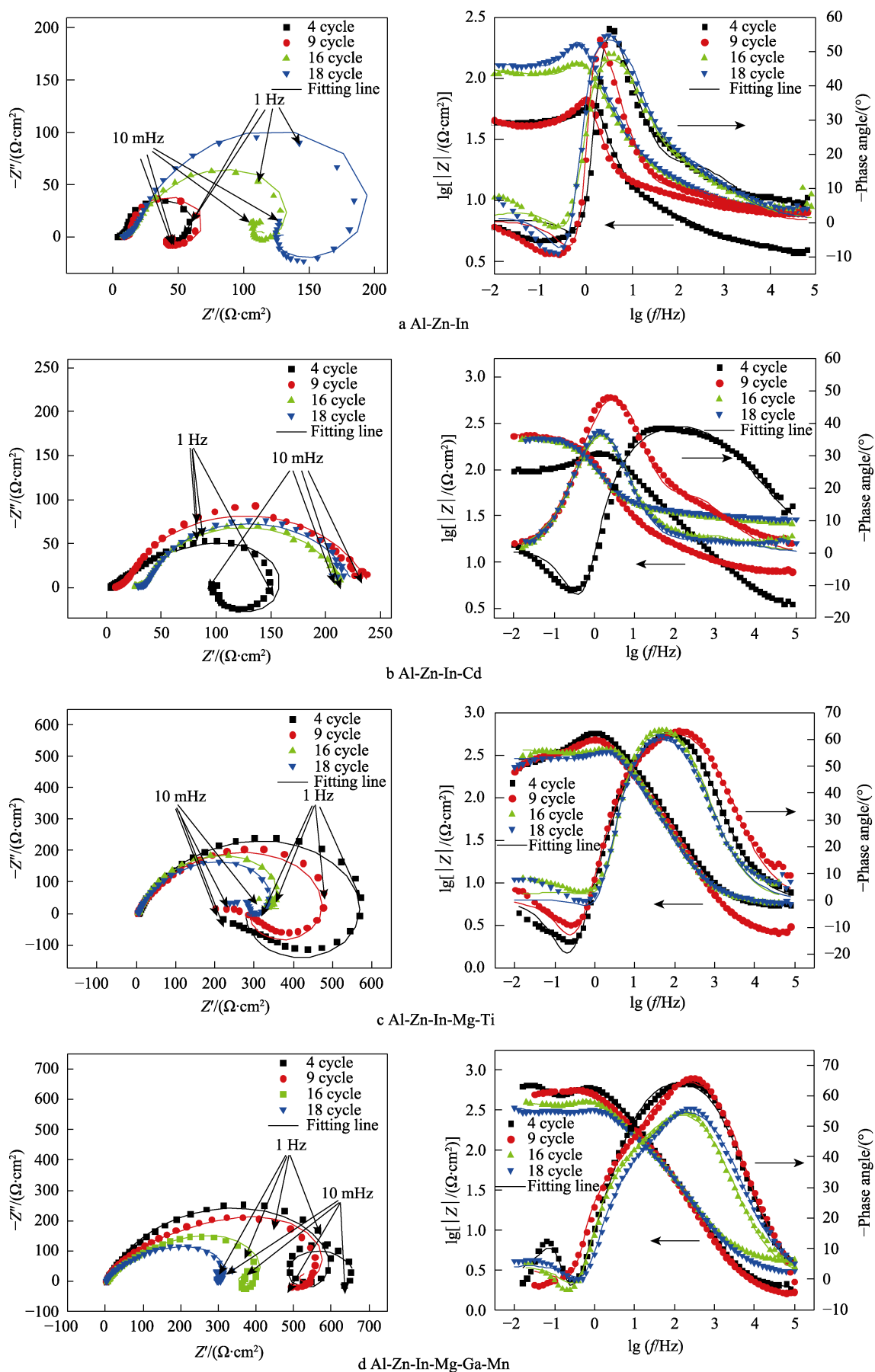


图 4 4 种阳极在第 4、9、16、18 间浸周期时的 Nyquist 图和 Bode 图
Fig.4 Nyquist and Bode plots of four anodes in the 4th, 9th, 16th, 18th immersion cycles

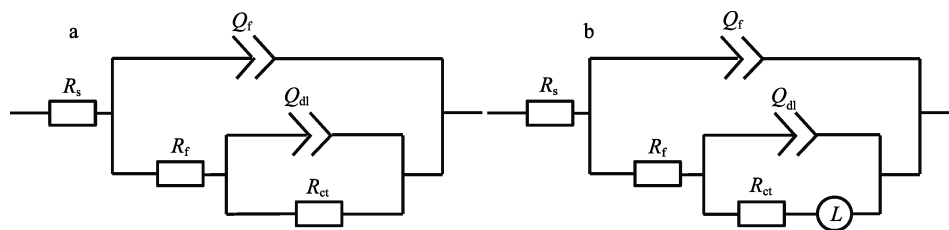


图5 4种阳极在间浸环境中阻抗谱拟合对应的等效电路

Fig.5 The equivalent circuit models used for fitting experimental impedance data under cyclic immersion condition

2.5 动电位极化曲线

4种阳极在第20间浸周期时的动电位极化曲线如图6所示。可以看出,4种阳极极化曲线的阳极区均无明显的钝化区,表现出活化特征。4种阳极在第20间浸周期时的阳极极化率(β_a)、自腐蚀电位(E_{corr})

及自腐蚀电流密度(i_{corr})见表3。Al-Zn-In-Cd阳极的自腐蚀电位比其余3种阳极的自腐蚀电位正100 mV左右。在相同工作面积下,Al-Zn-In、Al-Zn-In-Mg-Ti、Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn的自腐蚀电流相近,而Al-Zn-In-Cd阳极的自腐蚀电流最大,这与4种阳极的电流效率计算结果相符。

表3 4种阳极在第20间浸周期时动电位极化曲线的拟合参数

Tab.3 Fitting parameters of potentiodynamic polarization curves of four anodes in the 20th immersion cycle

阳极名称	$\beta_a/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$E_{\text{corr}}(\text{vs. SCE})/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(10^{-4} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Al-Zn-In	155.65	-1.12	2.73
Al-Zn-In-Cd	193.35	-1.02	3.27
Al-Zn-In-Mg-Ti	127.54	-1.10	2.90
Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn	127.21	-1.11	2.77

2.6 间浸环境对阳极性能的影响机制

牺牲阳极在间浸环境中的活化机理如图7所示。首先,铝阳极浸入海水介质后,基体表面的活性元素作为阳极优先溶解,氧化膜被破坏,基体暴露。然后,裸露的铝基体与氧化膜形成新的电偶腐蚀,铝基体溶解,由于活性元素周围铝基体的大量溶解,使得活性元素脱落,同时部分溶解的活性元素与铝基体发生氧化还原反应回沉到基体表面。最后,在空气环境中,阳极表面附着的腐蚀产物脱水形成氧化物壳层,以及海水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等形成钙镁盐沉积于表面^[10],阻碍了阳极的活化,致使阳极工作电位正移。如此反复循环,阳极的性能越来越低。

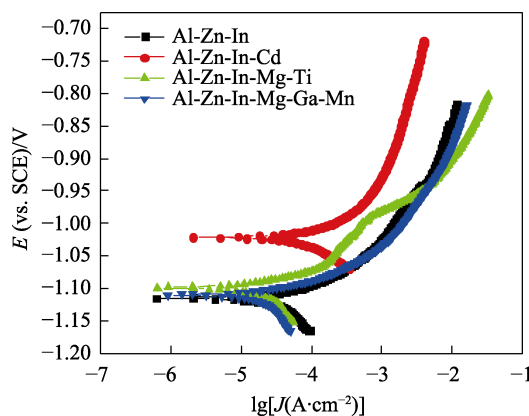
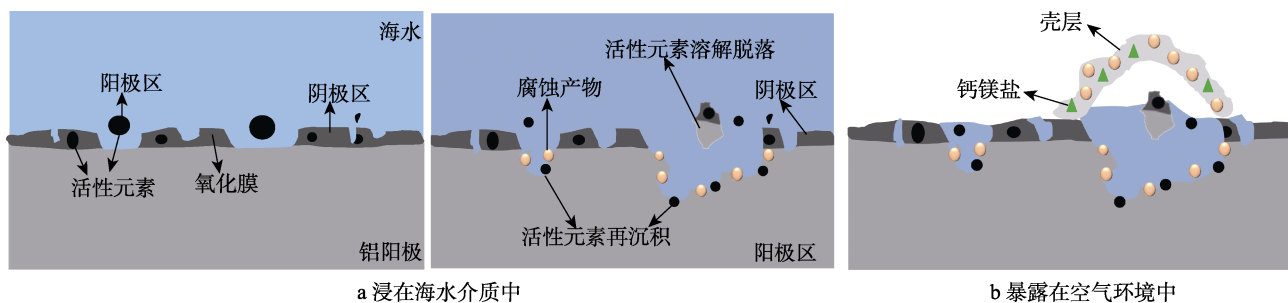
图6 4种阳极在第20间浸周期时的动电位极化曲线
Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of four anodes in the 20th immersion cycle

图7 4种阳极在间浸环境中的活化溶解机制

Fig.7 The activation and dissolution mechanism of four anodes under cyclic immersion condition:
a) immersed in seawater; b) was exposed to atmosphere

3 结论

1) Al-Zn-In、Al-Zn-In-Mg-Ti、Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 阳极的电流效率均在 88.92% 以上,这 3 种阳极的工作电位随间浸周期的增加略有正移,最终稳定在 $-0.96 \sim -1.10$ V。Al-Zn-In-Cd 阳极的电流效率仅为 80.95%,且工作电位在 $-0.93 \sim -1.10$ V 波动。

2) 在间浸环境中,Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 阳极的电化学性能最好,主要是因为 In 和 Ga 活性元素的溶解、沉积作用。Al-Zn-In-Cd 阳极的电化学性能最差,是因为腐蚀产物的附着,堵塞活性位点,阻碍了阳极活化。与 Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 阳极相比,Al-Zn-In、Al-Zn-In-Mg-Ti 阳极溶解形貌略差,因此二者电化学性能略低。

3) 间浸环境中阳极性能下降主要是由于阳极表面未脱落的腐蚀产物在空气中脱水形成壳层,阻碍了阳极的进一步活化。

参考文献:

- [1] XIA Zi-jie, ZHANG Wen-feng, YANG Xiao-wei, et al. Influence of Sn, Cd, and Si Addition on the Electrochemical Performance of Al-Zn-in Sacrificial Anodes[J]. Materials and Corrosion, 2020, 71(4): 585-592.
- [2] 朱王科, 李兰云, 董会, 等. 析出相对铝基牺牲阳极组织及电化学性能的影响[J]. 热加工工艺, 2021, 50(2): 31-35.
ZHU Wang-ke, LI Lan-yun, DONG Hui, et al. Effects of Precipitation Phase on Microstructure and Electrochemical Performance of Aluminum-Based Sacrificial Anode[J]. Hot Working Technology, 2021, 50(2): 31-35.
- [3] MA Jing-ling, WEN Jiu-ba, ZHAI Wen-xia, et al. In Situ Corrosion Analysis of Al-Zn-in-Mg-Ti-Ce Sacrificial Anode Alloy[J]. Materials Characterization, 2012, 65: 86-92.
- [4] 孙明先, 马力, 张海兵, 等. 铝合金牺牲阳极材料的研究进展[J]. 装备环境工程, 2018, 15(3): 9-13.
SUN Ming-xian, MA Li, ZHANG Hai-bing, et al. Research Progress in Aluminum Alloy Sacrificial Anode Materials[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018, 15(3): 9-13.
- [5] 张国庆, 钱思成, 张有慧, 等. Al-Zn-In 系铝合金牺牲阳极电化学性能研究[J]. 装备环境工程, 2019, 16(8): 1-6.
ZHANG Guo-qing, QIAN Si-cheng, ZHANG You-hui, et al. Electrochemical Properties of Al-Zn-in Aluminum Alloy Sacrificial Anodes[J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(8): 1-6.
- [6] 宋卿源, 张海兵, 马力, 等. Mg 含量对 Al-Zn-In-Mg-Ti-Ga-Mn 牺牲阳极性能的影响[J]. 材料保护, 2021, 54(2): 70-75.
SONG Qing-yuan, ZHANG Hai-bing, MA Li, et al. Effect of Mg Content on the Properties of Al-Zn-in-Mg-Ti-Ga-Mn Sacrificial Anode[J]. Materials Protection, 2021, 54(2): 70-75.
- [7] 方志刚, 刘斌, 王涛. 几种牺牲阳极在干湿交替条件下的自放电行为比较[J]. 装备环境工程, 2012, 9(4): 52-56.
FANG Zhi-gang, LIU Bin, WANG Tao. Comparison of Self-Discharge Behavior of Sacrificial Anodes under Wet-Dry Cycling Conditions[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(4): 52-56.
- [8] 方志刚, 刘斌, 王涛. 干湿交替条件下牺牲阳极再活化性能试验[J]. 舰船科学技术, 2013, 35(1): 65-69.
FANG Zhi-gang, LIU Bin, WANG Tao. Research on Re-activation Performance of Sacrificial Anodes under Wet-Dry Cycling Conditions[J]. Ship Science and Technology, 2013, 35(1): 65-69.
- [9] 方志刚, 刘斌, 王涛, 等. 铝基合金牺牲阳极在干湿交替环境中的耐腐蚀性能[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(1): 39-44.
FANG Zhi-gang, LIU Bin, WANG Tao, et al. Anti-Corrosion Performance of Al-Based Alloys for Sacrificial Anode in Wet-Dry Cyclic Environment[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2013, 25(1): 39-44.
- [10] 方志刚. 四种典型牺牲阳极在干湿交替环境中的性能评价[J]. 表面技术, 2012, 41(4): 31-34.
FANG Zhi-gang. Performance Evaluation of Four Typical Sacrificial Anodes under Wet-Dry Cyclic Environment[J]. Surface Technology, 2012, 41(4): 31-34.
- [11] 宋高伟, 黄燕滨, 丁华东, 等. 含 Ga 铝基牺牲阳极在干湿交替环境下的行为研究[J]. 材料工程, 2012, 40(11): 18-22.
SONG Gao-wei, HUANG Yan-bin, DING Hua-dong, et al. Behavior of Al Basic Sacrificial Anodes Containing Ga Element under Wet and Dry Condition[J]. Journal of Materials Engineering, 2012, 40(11): 18-22.
- [12] 马燕燕, 许立坤, 王洪仁, 等. 锌合金牺牲阳极海水干湿交替条件下的电化学性能研究[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(1): 9-12.
MA Yan-yan, XU Li-kun, WANG Hong-ren, et al. Electrochemical Performance of Zinc Alloy Sacrificial Anode in Sea Water under wet-Dry Cyclic Exposure Condition[J]. Corrosion & Protection, 2007, 28(1): 9-12.
- [13] 朱飞越, 张国庆, 吕建伟, 等. 压载舱锌阳极失效原因分析及实验室研究[J]. 装备环境工程, 2020, 17(10): 63-67.
ZHU Fei-yue, ZHANG Guo-qing, LYU Jian-wei, et al. Failure Analysis and Laboratory Study of Zinc Anode in Ballast Tank[J]. Equipment Environmental Engineering, 2020, 17(10): 63-67.
- [14] 黄振风, 郭建章, 刘广义, 等. 海水干湿交替环境对铝合金牺牲阳极性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2016, 37(2): 160-164.
HUANG Zhen-feng, GUO Jian-zhang, LIU Guang-yi, et al. Effect of Wet-Dry Cycling on Performance of Alumi-

- num Alloy Sacrificial Anodes in Seawater[J]. Corrosion & Protection, 2016, 37(2): 160-164.
- [15] MUÑOZ A G, SAIDMAN S B, BESSONE J B. Corrosion of an Al-Zn-In Alloy in Chloride Media[J]. Corrosion Science, 2002, 44(10): 2171-2182.
- [16] 孙海静, 覃明, 李琳. 深海低溶解氧环境下 Al-Zn-In-Mg-Ti 牺牲阳极性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2020, 40(6): 508-516.
- SUN Hai-jing, QIN Ming, LI Lin. Performance of Al-Zn-In-Mg-Ti Sacrificial Anode in Simulated Low Dissolved Oxygen Deep Water Environment[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2020, 40(6): 508-516.
- [17] LIU F, ZHANG J, ZHANG S, et al. Effect of Sulphate Reducing Bacteria on Corrosion of Al-Zn-In-Sn Sacrificial Anodes in Marine Sediment[J]. Materials and Corrosion, 2012, 63(5): 431-437.
- [18] 曹楚南, 王佳, 林海潮. 氯离子对钝态金属电极阻抗频谱的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1989, 9(4): 261-270.
- CAO Chu-nan, WANG Jia, LIN Hai-chao. Effect of Cl^- Ion on the Impedance of Passive-Film-Covered Electrodes[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1989, 9(4): 261-270.
- [19] 胡胜楠. 模拟深海环境下 Al-Zn-In 牺牲阳极性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.
- HU Sheng-nan. Research on Property of Al-Zn-In Sacrificial Anode under Simulate Deep Sea Water[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2012.
- [20] 孙鹤建, 火时中. 钢在铝基牺牲阳极溶解过程中的作用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1987, 7(2): 115-120.
- SUN He-jian, HUO Shi-zhong. The Role of Indium in the Dissolution of Al-Zn-In Anodes[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1987, 7(2): 115-120.
- [21] 刘锦昆, 张天遂, 王俊强, 等. 铝基牺牲阳极材料损失失效概述[J]. 装备环境工程, 2021, 18(7): 52-61.
- LIU Jin-kun, ZHANG Tian-sui, WANG Jun-qiang, et al. Summary of Aluminum-Based Sacrificial Anode Materials Fouling Failure[J]. Equipment Environmental Engineering, 2021, 18(7): 52-61.
- [22] 贺俊光. Al-Zn-Sn 系阳极材料的组织与性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2011.
- HE Jun-guang. Investigation on Microstructure and Electrochemical Performance of Al-Zn-Sn Series Anode Materials[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2011.
- [23] KHIRECHE S, BOUGHRARA D, KADRI A, et al. Corrosion Mechanism of Al, Al-Zn and Al-Zn-Sn Alloys in 3wt.% NaCl Solution[J]. Corrosion Science, 2014, 87: 504-516.
- [24] 赵国强, 魏英华, 李京. Al-Zn-In 牺牲阳极在不同工作电流密度下电流效率及溶解机制的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(1): 69-74.
- ZHAO Guo-qiang, WEI Ying-hua, LI Jing. Current Efficiency and Corrosion Mechanism of Al-Zn-In Sacrificial Anode at Different Current Densities[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2015, 35(1): 69-74.
- [25] 李劲风, 郑子樵, 张昭, 张鉴清. 铝合金剥蚀过程的电化学阻抗谱分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(1): 48-52.
- LI Jin-feng, ZHENG Zi-qiao, ZHANG Zhao, et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Al Alloys during Exfoliation Corrosion[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2005, 25(1): 48-52.
- [26] OULMAS C, MAMERI S, BOUGHRARA D, et al. Development of Al-5%Zn-0.5%Sn-2.6%Mg Alloy as Sacrificial Anode for Cathodic Protection of Steel in 3 wt.% NaCl Solution[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168(3): 031514.
- [27] MA Jing-ling, WEN Jiu-ba, LI Xu-dong, et al. Influence of Mg and Ti on the Microstructure and Electrochemical Performance of Aluminum Alloy Sacrificial Anodes[J]. Rare Metals, 2009, 28(2): 187-192.

责任编辑: 刘世忠