广西科学院学报 2016,32(3):168～173
Journal of Guangxi Academy of Sciences Vol. 32, No. 3 August 2016

网络优先数字出版时间:2016-08-26 【DOI】10.13657/j.cnki.gxkxyxb.20160826.004
网络优先数字出版地址:http://www.cnki.net/kcms/detail/45.1075.N.20160826.1048.008.html

镧含量对铝合金牺牲阳极海水综合电化学性能的影响*

Effect of Lanthanum Content on the Comprehensive Electrochemical Performance of Aluminium Alloy Sacrificial Anode in the Marine

刘 欣[1],程 坤[1],陈 琴[1],陈清坤[1],李成栋[1],段继周[2],张 杰[2]
LIU Xin[1],CHENG Kun[1],CHEN Qin[1],CHEN Qingkun[1],LI Chengdong[1],DUAN Jizhou[2],ZHANG Jie[2]

(1.青岛科技大学,山东青岛 266042;2.中国科学院海洋研究所,山东青岛 266071)
(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, Shandong, 266042, China; 2. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, Shandong, 266071, China)

摘要:【目的】分析 Al-Zn-In-Si 系牺牲阳极添加不同含量配比的稀土元素镧(La)时,其电化学性能的作用规律,获得在海水环境下最佳牺牲阳极电化学性能的 La 添加量。**【方法】**通过模拟海洋环境,采用 XRD 分析、极化曲线、交流阻抗(EIS)和恒电流加速试验等方法,研究含 La 铝合金牺牲阳极的开路电位、工作电位、溶解形貌、电流效率以及极化等行为及其发生机理。**【结果】**La 的加入改变了铝合金牺牲阳极溶质元素的存在形式,并随着含量的变化对其产生不同程度的影响;EIS 谱表明含 La 铝合金牺牲阳极活化溶解过程体现了点蚀诱导期和发展期,极化曲线表明加入过量 La 后铝合金牺牲阳极的腐蚀电位变正,活化性能变差;恒电流测试实验表明加入 La 后铝合金牺牲阳极的电流效率有所升高。**【结论】**适量添加稀土元素 La 可有效改善铝合金牺牲阳极在海水中的电化学性能,其中 La 含量为 0.2%的铝合金牺牲阳极电流效率最高。

关键词:电化学性能 镧含量 铝合金 牺牲阳极
中图分类号:TG174,TQ150 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-7378(2016)03-0168-06

Abstract:【Objective】Different content ratio of the rare earth La was added to analyze the electrochemical mechanism of the Al-Zn-In-Si based sacrificial alloy anode to get the La content of sacrificial anode with the best electrochemical performance in the marine environment. **【Methods】**The open circuit potential, working potential, dissolving morphology, current efficiency and polarization behavior of aluminium sacrificial anode containing La were tested by using of XRD analysis, polarization curves test, EIS test and constant current test in a simulated marine environment. Additionally, the electrochemical mechanism of the anodes was also discussed. **【Results】**The existence form of solute elements in the aluminium sacrificial anodes was changed by adding La element that had different influence degree with different contents; the induction period and development period of pitting during the activation dissolution process of aluminium sacrificial anode with La were observed by EIS spectrums. Polarization curves showed that the corrosion potential of aluminium sacrificial anode had become positive

收稿日期:2016-04-10
作者简介:刘 欣(1978－),女,副教授,主要从事海洋环境金属材料的腐蚀与防护研究,E-mail:365770551@qq.com。
*海洋公益性行业科研专项经费项目(201405013-4)资助。

and the activity of decreases with excessive element La; the constant current test showed that the current efficiency of aluminium sacrificial anode had been improved after adding La. **【Conclusion】**The electrochemical performance of aluminium sacrificial anode are improved effectively with proper addition of La element in seawater. The current efficiency of aluminium sacrificial anodes reach the peak while cotaining 0.2% La.

Key words: electrochemical performance, La content, Al alloy, sacrificial anode

0　引言

【研究意义】铝合金牺牲阳极驱动电位高、电流效率高、理论电容量大、经济性良好、施工简单，所以经常作为牺牲阳极来保护海洋环境的钢制设施[1-2]。目前，表层海水牺牲阳极保护技术已趋成熟，并且已有标准的试验方法[3-4]，而深海的牺牲阳极保护试验还开展得比较少。一些深海环境下牺牲阳极保护研究结果表明：牺牲阳极在深海中的腐蚀行为与表层海水中相比存在很大的差异[5-7]。近几年，国内研究机构开始关注深海环境下的材料腐蚀与防护的研究，因此开发出深海环境下具有应用前景的铝合金牺牲阳极材料具有重大意义。**【前人研究进展】**对于深海环境下牺牲阳极的保护性能国内外研究者们已经做了一定的工作，1992 年 NACE 报告[8]表明，环境中的静压力不影响牺牲阳极对材料的保护性能。Fischer 等[9]认为牺牲阳极材料的性能取决于试验条件及暴露周期。Espelid 等[10]对 Al-Zn-In 牺牲阳极进行了长期测试，研究结果表明该牺牲阳极随暴露周期的延长，保护效率将有所降低，但在低的阳极电流输出量下长时间暴露，牺牲阳极的保护效率并不会降低。胡胜楠等[3,11]在常压和 3.5 MPa 条件下的模拟实验表明，锌基牺牲阳极表面形成了一层相对致密的腐蚀产物壳层，导致其工作电位升高，放电能力下降，此外深海环境下铝合金牺牲阳极的溶液中 In 元素含量增加，能够促进 Al-Zn-In 牺牲阳极在深海环境下发生活性溶解，降低晶界腐蚀，而溶液中 Zn 元素含量增加，对改善牺牲阳极在深海环境下的放电性能效果并不明显。赵聪敏[12]研究表明低温条件下 In 元素均匀分布于铝基体，对阳极的电流效率起到促进作用，而 Si 元素能发生明显的局部富集现象，阻止活化元素与铝基体金属间结合形成金属间化合物，影响阳极的活化溶解，使阳极的局部腐蚀敏感性增加。**【本研究切入点】**如何提高牺牲阳极在深海条件下的溶解活性已成为当前的研究重点之一。Al-Zn-In-Si 系合金阳极是目前应用最广泛且最有发展前景的铝合金牺牲阳极，稀土镧(La)元素的加入能影响晶粒的大小和尺寸分散度，改善工作时的腐蚀溶解形貌，改善阳极的活化性能，提高电流效率，从而使阴极保护作用得到提高[13-14]。**【拟解决的关键问题】**通过添加不同含量配比的稀土元素 La，利用 XRD 衍射分析、极化曲线、交流阻抗和恒电流加速试验，分析 La 对 Al-Zn-In-Si 系牺牲阳极电化学性能的作用规律，寻求获得最佳阳极电化学性能的 La 添加量。

1　材料与方法

1.1　材料

熔炼铝合金牺牲阳极选用的原材料是 99.99% 的铝锭、99.99% 的锌锭、99.99% 的铟锭、铝硅中间合金(Al-24.0% Si)和铝镧中间合金(Al-10% La)等，具体配比见表 1。

选用香港龙威仪器仪表有限公司的 PS-6403D 型电源、杭州远方的 PF9808B 型电子电量计、上海良表仪器仪表有限责任公司生产的 ZX25a 型电阻箱和零电阻电流表(C41-A. V)。实验所用 NaCl 等化学试剂均为分析纯试剂；海水为青岛海滨的净化处理海水。

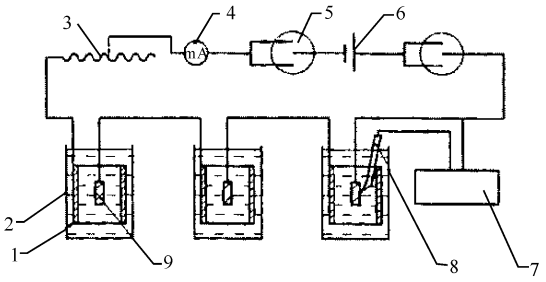
表 1　铝合金牺牲阳极化学成分

Table 1　Chemical composition of Al sacrificial anode

编号 No.	元素含量 Element content(WT%)				
	Zn	In	Si	La	Al
x#	5.81	0.028	0.12	—	allowance
1#	5.81	0.028	0.12	0.1	allowance
2#	5.81	0.028	0.12	0.2	allowance
3#	5.81	0.028	0.12	0.3	allowance

1.2　方法

按照表 1 配比浇铸铝合金牺牲阳极(Al-Zn-In-Si 牺牲阳极)，并将浇铸的牺牲阳极试样加工成 16×48 mm^3 的圆棒，一端打 Φ3 mm 粗的螺孔。然后将 4 个试样阳极进行 XRD 测试，并采用三电极体系(图 1)在 3%NaCl 溶液中进行电化学极化曲线测定，测试在 3 h、12 h、24 h、48 h、72 h 的交流阻抗谱，根据 GB/T 17848－1999[15]进行恒电流加速实验。



1,辅助阴极;2,实验容器;3,可调电阻;4,直流电流表;5,电量计;6,电源;7,数字万用表;8,参比电极;9,阳极试样

1, Auxiliary cathode; 2, Experimental container; 3, Adjustable resistance; 4, DC Ammeter; 5, Electric meter; 6, Power supply; 7, Digital multimeter; 8, Reference electrode; 9, Anode sample

图 1 试验装置电路图

Fig. 1 The circuit diagram of testing apparatus

2 结果与分析

2.1 成分分析

由图 2 可见,当加入的 La 元素含量不同时,会影响铝合金中 Al 元素衍射峰的强度,随着含量的变化,影响程度也不同。经过与标准卡片进行对比分析可知,其中含有铝和铝锌化合物 $Al_{0.403}Zn_{0.593}$,Al 对应的衍射峰为(111)、(200)、(220)、(311)晶面对应的衍射峰,$Al_{0.403}Zn_{0.593}$ 对应的衍射峰为(200)、(220)晶面对应的衍射峰,随着 La 含量的增加,峰的强度逐渐增大,说明 La 的加入使总的合金元素含量增加,同时使 α-Al 固溶体中合金元素浓度下降,改变了溶质元素的存在形式,使 Zn 以化合物形式在第二相中析出。

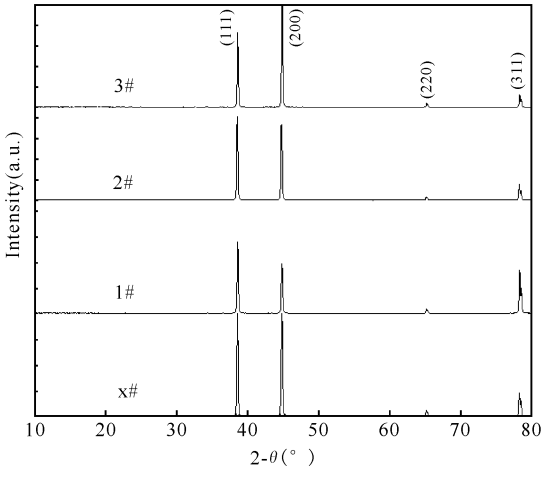


图 2 铝合金牺牲阳极试样衍射图样

Fig. 2 Diffraction patterns of Al sacrificial anode samples

2.2 电化学阻抗分析

从图 3 可以看出,1# 和 x# 的试样阻抗图谱相似,说明添加 0.1%的 La 对 Al-Zn-In-Si 牺牲阳极材料影响较小。2# 阳极试样的容抗弧直径要比 x#、1#、3# 的阳极容抗弧直径小,说明 2# 试样的阳极电荷转移电阻、反应受阻滞程度最小,表面氧化膜相对疏松,活性溶解较好。另外,4 个试样在 72 h 内均出现了感抗弧,有两个时间常数,说明高频阶段和低频阶段的电化学反应是不一样的。因此,牺牲阳极中 La 含量的变化,会直接影响阳极的电化学反应活性。随着 La 含量的增加,电阻先减小再增大。说明在阳极表面的腐蚀产物增加,导致活化倾向减小,腐蚀变得不均匀。La 含量适中时,牺牲阳极的活化效果相对较好。对于感抗弧的解释,一种认为是由于合金表面的原始氧化膜保护性减弱所致,另一种认为是有钝化膜覆盖的金属表面可能在钝化膜孔蚀诱导期产生感抗,一旦钝化膜穿孔,孔蚀

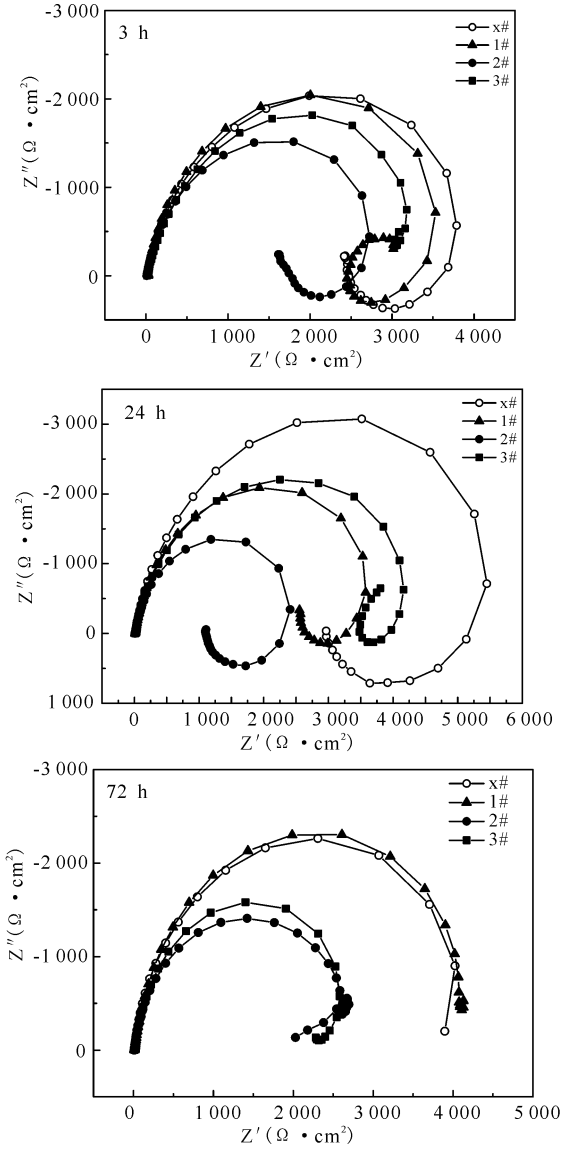


图 3 牺牲阳极在海水中浸泡的 EIS 图

Fig. 3 EIS of Al sacrificial anodes immersed in seawater

进入发展期,感抗成分消失[16]。上述观点都可以说明,铝合金在海水中的偶合初期,由于合金表面氧化膜被溶液中的卤素离子侵蚀破坏,导致合金电化学阻抗谱上出现中-低频端感抗弧,而出现的感抗弧表明牺牲阳极此时处于点腐蚀诱导期。

选取 2#牺牲阳极试样为例说明各阳极试样的电化学腐蚀规律。从图 4 上可以看出,最初 48 h 内,牺牲阳极阻抗谱表现为半径很大的高频容抗弧及一个低频端感抗弧。这说明牺牲阳极活化溶解过程中产生了中间产物,这种中间产物的吸附将与金属电极表面产生表面吸附络合物,感抗弧越小,表明离子越易吸附,孔蚀越深[17]。在高频区出现容抗弧,这是由于状态变量对电位 E 的响应引起的弛豫过程。阳极的容抗弧越大,表示其电化学反应的势垒越高,铝合金的自腐蚀越小。而到了 72 h,感抗弧开始收缩、变小,阳极表面的氧化膜不断破裂,点蚀在不断发生和深入。牺牲阳极氧化膜的破坏程度继续加深,同时腐蚀产物容易脱离牺牲阳极表面,牺牲阳极的溶解速度加快,蚀点不断扩展。

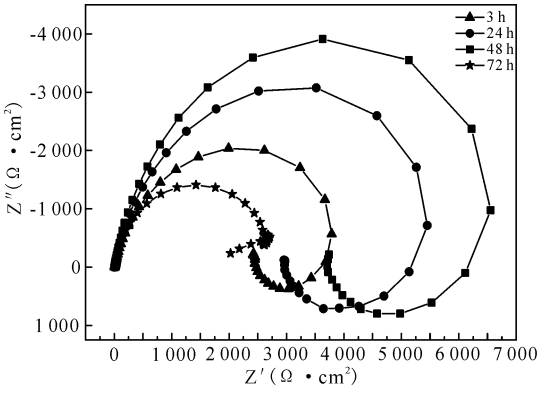


图 4　2#牺牲阳极在海水中浸泡不同时间的 Nyquist 图

Fig. 4　Nyquist of 2# Al sacrificial anodes immersed in seawater for different time

2.3　极化曲线分析

从图 5a 中可以看出,随着牺牲阳极中 La 含量的增高,混合电位先负移再正移,表现出活化特征,3#牺牲阳极腐蚀电位最正,且极化斜率相对较大。x#牺牲阳极与 1#牺牲阳极的极化曲线相似(图 5b),混合电位相差不大,1#牺牲阳极电位负移,且极化活化区曲线较为平坦,说明 1#牺牲阳极极化小,牺牲阳极表面活性强,钝化倾向较小。

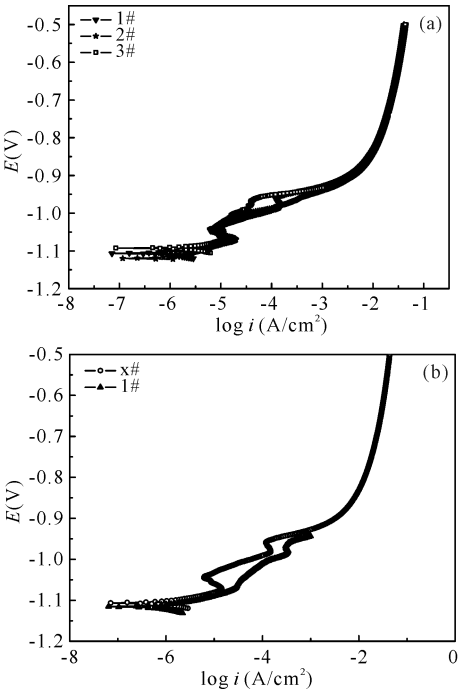


图 5　铝合金牺牲阳极的极化曲线

Fig. 5　Polarization curves of Al sacrificial anodes

2.4　恒电流加速实验分析

2.4.1　电流效率研究

从表 2 可以看出,加入 La 后的 Al-Zn-In-Si 牺牲阳极的电流效率有所升高。随着 La 含量的提高,理论电容量逐渐降低,电流效率先升高后降低。1#和 2#牺牲阳极的开路电位均有一定程度的负移,3#试样有一定的正移。这说明随着 La 含量的增加,阳极的开路电位变负。2#牺牲阳极有较高的电流效率。

从宏观来看,影响电流效率的主要原因有 3 个[18]:(1)第二相的脱落——第二相数量越多,脱落也就越多,引起的电流效率损失越严重,电流效率越低;(2)基体晶粒的脱落——因为第二相大多分布在晶界,晶界的腐蚀会造成晶粒的脱落,从而降低阳极的电流效率,晶粒越大,晶界腐蚀越严重,电流效率越低;(3)自腐蚀——一旦暴露出铝基体,基体铝与表面氧化膜,基体铝与第二相之间都可形成内部短路的腐蚀电池,此一部分基体铝的溶解不对外放电,也造成了电流效率的损失。因此,电流效率在某种程度上,能够反应出阳极的微观组织、成分分布的均匀性等。

表 2 各试样的电化学性能参数

Table 2 Electrochemical performance parameters of Al sacrificial anodes

试样编号 No.	开路电位(V) OCP.	平均工作电位 Average working potential(V)	理论电容量 Theoretical capacity (A·h/Kg)	实际电容量 Actual capacity (A·h/Kg)	电流效率 Current efficiency (%)	消耗率 Consumption rate (Kg/(A·a))
x#-1	−1.095	−0.96	2 853.05	2 529.90	89.0	3.46
x#-2	−1.056	−0.98		2 691.38	94.0	3.25
x#-3	−1.078	−0.97		2 720.32	93.0	3.22
均值 Average	−1.076	−0.97		2 644.49	92.0	3.31
1#-1	−1.094	−0.97	2 850.46	2 633.16	92.0	3.32
1#-2	−1.086	−0.94		2 606.56	91.0	3.36
1#-3	−1.071	−0.95		2 716.31	95.0	3.22
均值 Average	−1.083	−0.95		2 651.20	93.0	3.30
2#-1	−1.094	−0.99	2 847.86	2 632.97	97.0	3.33
2#-2	−1.109	−0.97		2 575.73	94.0	3.40
2#-3	−1.123	−0.96		2 604.04	96.0	3.36
均值 Average	−1.105	−0.97		2 568.75	96.0	3.41
3#-1	−1.056	−0.93	2 845.27	2 660.90	94.0	3.29
3#-2	−1.062	−0.98		2 635.31	93.0	3.32
3#-3	−1.074	−0.98		2 686.99	94.0	3.26
均值 Average	−1.064	−0.91		2 877.40	94.0	3.04

2.4.2 牺牲阳极腐蚀宏观形貌

由图 6 可见，4 个牺牲阳极腐蚀产物相对容易脱落，腐蚀坑分布相对均匀，表面溶解一般均匀，存在未溶的基体铝。x#组阳极中右侧第一个阳极未溶的部分较多，1#和 3#两组阳极中存在部分亮白色的基体铝未溶，2#的腐蚀形貌相对好一些，与加速实验中的电流效率计算结果是一致的。

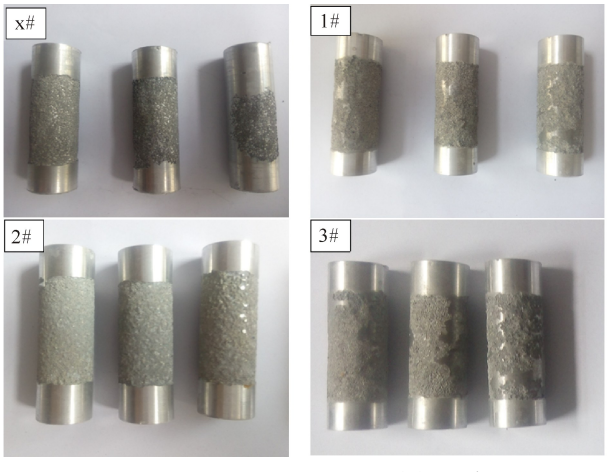


图 6 Al-Zn-In-Si 阳极的溶解形貌

Fig. 6 Corrosion appearance of Al-Zn-In-Si sacrificial anodes

3 结论

本研究以 Al-Zn-In-Si 牺牲阳极为基本研究对象，通过模拟海洋环境，采用恒电流测试、电化学阻抗等方法，研究添加了不同含量配比的稀土元素 La 的铝合金牺牲阳极在天然海水中的开路电位、工作电位、溶解形貌、电流效率以及极化等行为，得到结论如下：

(1)稀土 La 元素的加入改变了溶质元素的存在形式，影响铝合金中 Al 元素衍射峰的强度，随着含量的变化影响程度不同。

(2)电化学阻抗测试结果表明，牺牲阳极的活化-溶解从点蚀开始，主要分为两个阶段：一是点蚀诱导期，二是点蚀期。

(3)加入稀土 La 元素后的 Al-Zn-In-Si 牺牲阳极的电流效率有所升高，其中添加 0.2%La 的铝合金电流效率最高。过量的 La 将 Al-Zn-In-Si 牺牲阳极的腐蚀电位变正，同时使牺牲阳极的活化性能变差。

本实验研究表明，添加适量稀土元素 La 可以提高铝合金牺牲阳极的综合电化学性能，但仍需要进一步开展深海模拟实验，验证含 La 铝合金牺牲阳极在深海环境中的应用可行性。

参考文献：

[1] 段继周，侯保荣. 海洋工程设施生物腐蚀、污损和防护技术研究进展[J]. 公路交通科技，2010，27(9)：118-121.
DUAN J Z，HOU B R. Research progress of biocorrosion，biofouling and their control techiques for marine steel and reinforced concrete infrastructure[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Develop-

ment,2010,27(9):118-121.

[2] 马士德,王在东,刘会莲,等.青岛海鸥浮码头冬季污损生物调查分析[J].广西科学院学报,2015,31(3):214-218.
MA S D,WANG Z D,LIU H L,et al. Investigation and analysis of fouling organisms in Qingdao seagulls floating dock[J]. Journal of Guangxi Academy of Sciences,2015,31(3):214-218.

[3] 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 S N. Research on Property of Al-Zn-In Sacrificial Anode under Simulate Deep Sea Water[D]. Harbin: Harbin Engineering University,2012.

[4] 王在峰,张杰,侯保荣,等.即热式热水器底部加强板阴极保护系统电场数值模拟[J].广西科学院学报,2015,31(3):192-196,201.
WANG Z F,ZHANG J,HOU B R,et al. Numerical simulation for electric field of cathodic protection of the bottom strengthening plate of instant water heater[J]. Journal of Guangxi Academy of Sciences,2015,31(3):192-196,201.

[5] 侯保荣.海洋腐蚀与防护[M].北京:科学出版社,1997:59-71.
HOU B R. Marine Corrosion and Protection[M]. Beijing:Science Press,1997:59-71.

[6] HEISER J H,SOO P. Corrosion of barrier materials in seawater environments[J]. Office of Scientific & Technical Information Technical Reports,1995,3(2):41-44.

[7] FISCHER K P,SYDBERGER T. Field testing of deep water cathodic protection on the Norwegian Continental Shelf[J]. Materials Performance,1988,27(1):49-56.

[8] THOMASON W H,FISCHER K P. Cathodic protection of steel structures in deep water:A review[C]//Offshore Technology Conference. Houston: Offshore Technology Conference,1991.

[9] FISCHER K P,ESPELID B,SCHEI B. A review of CP current demand and anode performance for deep water [C]//The Corrosion Society — NACE International. NACE International Corrosion Annual Conferences. Houston:NACE International,2001:11-16.

[10] ESPELID B,SCHEI B,SYDBERGER T. Characterization of sacrificial anode materials through laboratory testing[C]//The Corrosion Society—NACE International. NACE International Corrosion Annual Conferences. CO(United States): NACE International,1996:24-29.

[11] HU S N,ZHANG T,SHAO Y W,et al. Effect of cyclic hydrostatic pressure on the sacrificial anode cathodic protection[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials,2011,58(5):238-244.

[12] 赵聪敏.模拟深海环境下铝合金牺牲阳极电化学性能的研究[D].青岛:中国海洋大学,2012.
ZHAO C M. Study on Electrochemical Performance of Al-alloy Sacrificial Anode in Simulated Deep-sea Environment[D]. Qingdao: Ocean University of China,2012.

[13] 齐公台,郭稚弧,魏伯康,等.不同稀土含量的铝合金牺牲阳极的显微组织研究[J].腐蚀科学与防护技术,1998,10(1):17-22.
QI G T,GUO Z H,WEI B K,et al. The microstructure of Al-alloy sacrificial anode containing different Re-contents[J]. Corrosion Science and Protection Technology,1998,10(1):17-22.

[14] 张盈盈,齐公台.稀土金属固溶处理对铝阳极组织和性能的影响[J].金属功能材料,2005,12(2):25-29.
ZHANG Y Y,QI G T. Study on property of Aluminum anode containing RE in KOH solution[J]. Metallic Functional Materials,2005,12(2):25-29.

[15] 国家质量技术监督局.牺牲阳极电化学性能试验方法:GB/T 17848—1999[S].北京:中国标准出版社,2000.
The State Bureau of Quality and Technical Supervision. Test Methods for Electrochemical Properties of Sacrificial Anodes: GB/T 17848—1999[S]. Beijing: Standards Press of China,2000.

[16] 王佳,曹楚南,林海潮.孔蚀发展期的电极阻抗频谱特征[J].中国腐蚀与防护学报,1989,9(4):271-279.
WANG J,CAO C N,LIN H C. Features of AC impedance of pitting corroded electrodes during pits propagation[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection,1989,9(4):271-279.

[17] 卢现稳,文九巴,赵胜利,等.热处理冷却方式对 Al-Zn-In 合金电化学性能的影响[J].轻合金加工技术,2009,37(11):41-45.
LU X W,WEN J B,ZHAO S L,et al. Effect of cooling methods after heat-treatment on electrochemical performance of Al-Zn-In alloy [J]. Light Alloy Fabrication Technology,2009,37(11):41-45.

[18] 刘学庆,张经磊,侯保荣.海洋工程用铝基牺牲阳极发展概况[J].海洋科学,2000,24(8):38-41.
LIU X Q,ZHANG J L,HOU B R. Development of Aluminum based sacrificial anode for marine project [J]. Marine Sciences,2000,24(8):38-41.

(责任编辑:竺利波)