

含 Mg 铝合金牺牲阳极在海水环境中组织与性能的相关性^{*}

Correlation between Microstructure and Properties of Aluminum Alloy Sacrificial Anodes Containing Mg in the Seawater Environment

程 坤¹, 陈 琴¹, 高朝文², 李成栋¹, 段继周³, 张 杰³, 刘 欣^{1* * *}

CHENG Kun¹, CHEN Qin¹, GAO Chaowen², LI Chengdong¹, DUAN Jizhou³, ZHANG Jie³, LIU Xin¹

(1. 青岛科技大学, 山东青岛 266042; 2. 贵州航天特种车有限责任公司, 贵州遵义 563000; 3. 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. Guizhou Aerospace Special Vehicle Co., Ltd., Zunyi, Guizhou, 563000, China; 3. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, Shandong, 266071, China)

摘要:【目的】为了解决深海环境下牺牲阳极材料性能下降的问题,在 Al-Zn-In 牺牲阳极的基础上添加 Mg 和 Si 元素,分析 Mg 和 Si 元素对阳极组织与性能的作用机理。【方法】采用金相组织观察、电化学极化曲线测试,探究偏析相、晶粒细化对铝阳极性能的影响。【结果】在所讨论的含 Mg 和 Si 元素的铝阳极中,随着 Mg 含量的增加,晶粒尺寸变大, Si 元素对晶粒尺寸和细化有一定的影响; Mg 与 Zn 形成的偏析相能够引发表面点蚀,使阳极活化性能增强。最佳阳极电化学性能的元素适宜添加量为 0.09% Si, 1.0% Mg。【结论】Mg 元素能够影响晶粒尺寸和偏析相类型进而影响阳极的活化性能,晶粒尺寸小、晶界偏析为主的铝阳极综合性能最佳。

关键词:牺牲阳极 微量元素 电化学性能 海水环境

中图分类号: TG174.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2017)03-0195-05

Abstract:【Objective】In order to solve the problem of performance degradation of sacrificial anode in deep sea environment, Mg and Si elements were added to the Al-Zn-In sacrificial anode, and the mechanism of Mg and Si on the microstructure and properties was analyzed.【Methods】The influences of segregation phase and grain refinement on the properties of aluminum anode were investigated by metallographic observation and potentiodynamic polarization curve test.【Results】In the Mg-containing and Si-containing aluminum anodes, as the Mg content increases, the grain size becomes larger and the Si element has a certain effect on the grain size and refinement of aluminum anodes containing Mg and Si. The segregation phase

formed by Mg and Zn can initiate pitting and enhance the activation efficiency of the anode. The optimum anodic electrochemical properties of the element are suitably added in an amount of 0.09% Si, 1.0% Mg.【Conclusion】Mg element can affect the grain size and segregation phase

收稿日期: 2017-01-10

作者简介: 程 坤(1991—), 男, 硕士研究生, 主要从事海洋环境金属材料的腐蚀与防护研究。

* 海洋公益性行业科研专项经费(201405013-4)资助。

** 通信作者: 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。

type and then affect the activation performance of the anode, the aluminum anode with small grain size and more grain boundary segregation has the best comprehensive properties.

Key words: sacrificial anode, trace elements, electrochemical performance, seawater environment

0 引言

【研究意义】铝合金牺牲阳极由于具有电流效率高、驱动电位高、理论电容量大、成本低廉及资源丰富等优点,在防腐工程中有广泛的应用^[1]。其中Al-Zn-In系牺牲阳极是目前最有前途的铝合金牺牲阳极材料之一,这类合金具有许多优点,但是它的电化学性能仍可以进一步提高,尤其是研究适用于深海环境条件下的铝合金牺牲阳极^[2-3]。**【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开展了一定的工作,Shifher等^[4]对铝合金牺牲阳极中的杂质元素和化学组分的关系进行了探索研究,发现海水的深度对铝合金阳极电化学性能的影响不是很明显,但是随着海水组分和海水温度的变化牺牲阳极的电化学性能将会产生很大变化。1983年—1984年挪威船舶研究所^[5-6]在墨西哥湾1 083~1 945 m深海环境下,对几种金属及合金材料进行了为期272 d的实海暴露试验,以及阴极保护性能的研究。研究结果表明:海域、深度以及浸泡时间不同,不同金属及合金材料所需的阴极保护电流差异较大,但一般来说,随着海洋深度越大,材料所需的阴极保护电流值越低。Schrieber等^[7]、Murray等^[8-9]、Bonora等^[10]和Rossi等^[11]对Galvalum III (Al-Zn-In-Si)牺牲阳极材料进行了包括在-5~100℃的常温海水,模拟200~300 m深度的海水、静止海水、淤泥中的海水在不同外加电流密度条件下的测试,得出其性能较为优异的结论。综上所述,开发深海环境下的铝合金牺牲阳极材料是非常有必要的。**【本研究切入点】**Mg是一种重要的合金元素,能够影响铝合金的结晶状态、第二相的形态和数量,适量的Mg可以显著提高铝合金阳极的电化学性能。适量的Si元素可改善合金的铸造性能,使合金阳极得到较高的电流效率^[12]。**【拟解决的关键问题】**本研究在Al-Zn-In系阳极的基础上,通过添加不同含量配比的Mg和Si元素,利用金相组织观察,电化学极化曲线测试,探究了Mg和Si元素对Al-Zn-In系阳极性能的作用规律,寻求获得最佳阳极电化学性能的元素适宜添加量。

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%的钢锭、铝硅中间合金(Al-24.0%Si)和铝镁中间合金(Al-9.78%Mg)。将铝锭在一定温度下溶化并除气除渣,然后依次加入其它合金元素,用石墨棒搅拌均匀,除气除渣后在模具中浇铸。铝合金牺牲阳极具体成分配比:Zn含量为5.81 wt%,In含量为0.028 wt%,Si和Mg含量如表1所示,Al含量为余量。

表1 铝合金牺牲阳极化学成分

Table 1 Chemical composition of Al alloy sacrificial anode

编号 No.	元素含量 Element content (wt%)	
	Si	Mg
M11	0	1.0
M21	0	1.5
M31	0	2.0
M12	0.09	1.0
M22	0.09	1.5
M32	0.09	2.0
M13	0.12	1.0
M23	0.12	1.5
M33	0.12	2.0

1.2 金相组织观察

铝阳极在400#,600#,800#,1000#,2000#的水砂纸上打磨,在500 r/min的转速下进行抛光,之后用Keller试剂进行腐蚀,在MR5000型金相显微镜下观察腐蚀前后的金相组织。

1.3 极化曲线测试

在CS2350型电化学工作站上,采用三电极体系(工作电极为铝阳极,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极),在3.5% NaCl溶液中用动电位扫描的方法测量阳极试样的极化曲线。工作电极为圆棒切片,面积为2.01 cm²,扫描速率为0.5 mV/s。

2 结果与分析

2.1 金相组织分析

由图1铝阳极的金相组织可以看出,在Al-Zn-

In-Si-Mg 合金中,在 Si 含量不变的情况下,随着 Mg 含量的增加,晶粒尺寸变大,其中, M12 试样的晶粒尺寸值最小。Si 元素的加入对晶粒尺寸产生一定的影响,使晶粒略微变小, Si 元素可提高合金的流

动性,降低合金的收缩量和热裂倾向,减少疏松、缩孔等缺陷,从而提高合金电化学性能,但过量的 Si 元素可能造成 SiO_2 非金属夹杂,对电流效率产生不利影响。

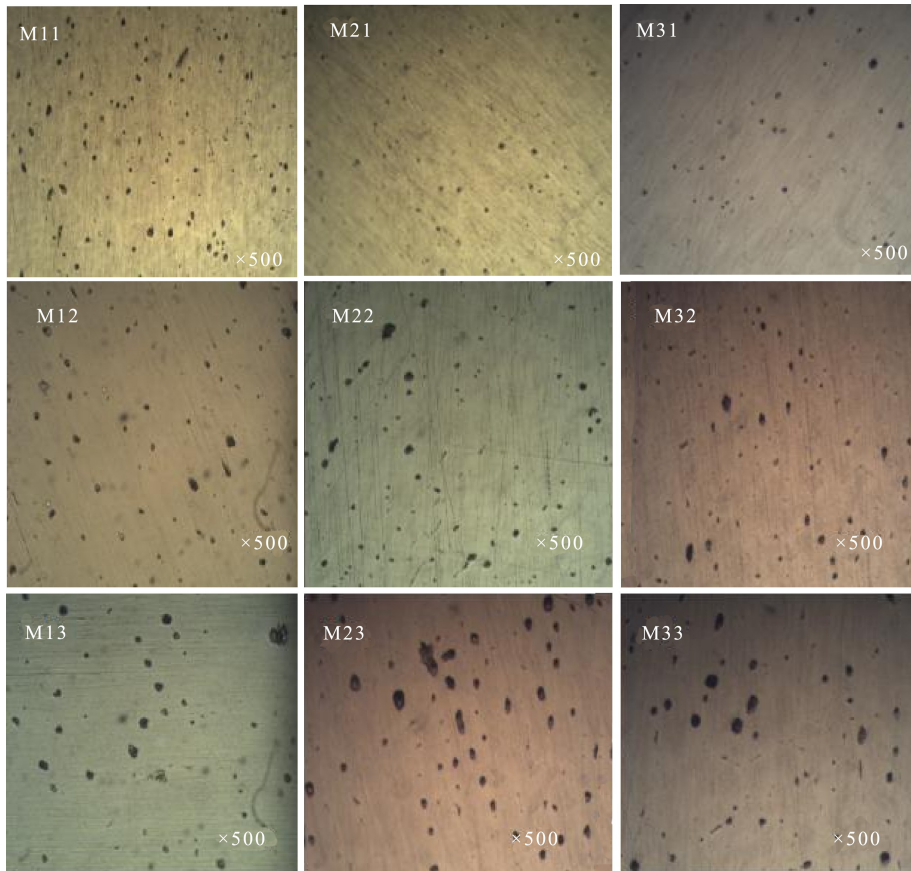


图 1 铝阳极腐蚀前的金相照片

Fig. 1 Metallurgical structure of Al anode before corrosion

由图 2 看出,铝阳极的偏析相有晶内偏析和晶界偏析两种,晶内主要是点状偏析相,也有长条状偏析;晶界偏析相形成网状。随着 Mg 含量的增加,偏析相先增多后减少, M12 试样晶粒细小,晶界偏析占主导。相关文献及 Al-Zn-Mg 相图^[13]表明:晶界偏析相为 MgZn_2 ,晶界析出的 MgZn_2 的标准电位为 -0.86 V(SHE) ,而其周围的贫 Mg、Zn 区的腐蚀电位为 -0.57 V(SHE) ,显然 MgZn_2 作为活性点,在有氯离子存在的介质中形成孔蚀源,促进腐蚀的发生^[14]。

2.2 极化曲线分析

铝基牺牲阳极在使用过程中,电位要随时间发生正移,即产生阳极极化。牺牲阳极如果表面活性

强,则阳极极化程度小,阳极极化曲线较平坦;如果表面活性弱或有钝化倾向的金属,则阳极溶解过程阻力大,不易进行。阳极极化曲线可以反应阳极表面有无钝化倾向以及阳极表面钝化倾向大小,可判断阳极材料的溶解活性大小,从而可作为一种评定牺牲阳极性能的依据。图 3 为各种铝阳极在 3.5% 的 NaCl 溶液中的极化曲线,由图 3 可以看出铝阳极没有出现钝化区,说明 Al-Zn-In-Mg 阳极活化性能良好。除 M21 外,其余 8 组极化曲线都比较平坦,极化率小,活化倾向大,保护效益大。活化性能好说明铝阳极对点蚀敏感性程度大,易发生点蚀,该点蚀可能是由于 Mg 与 Zn 形成的偏析相引起^[15]。

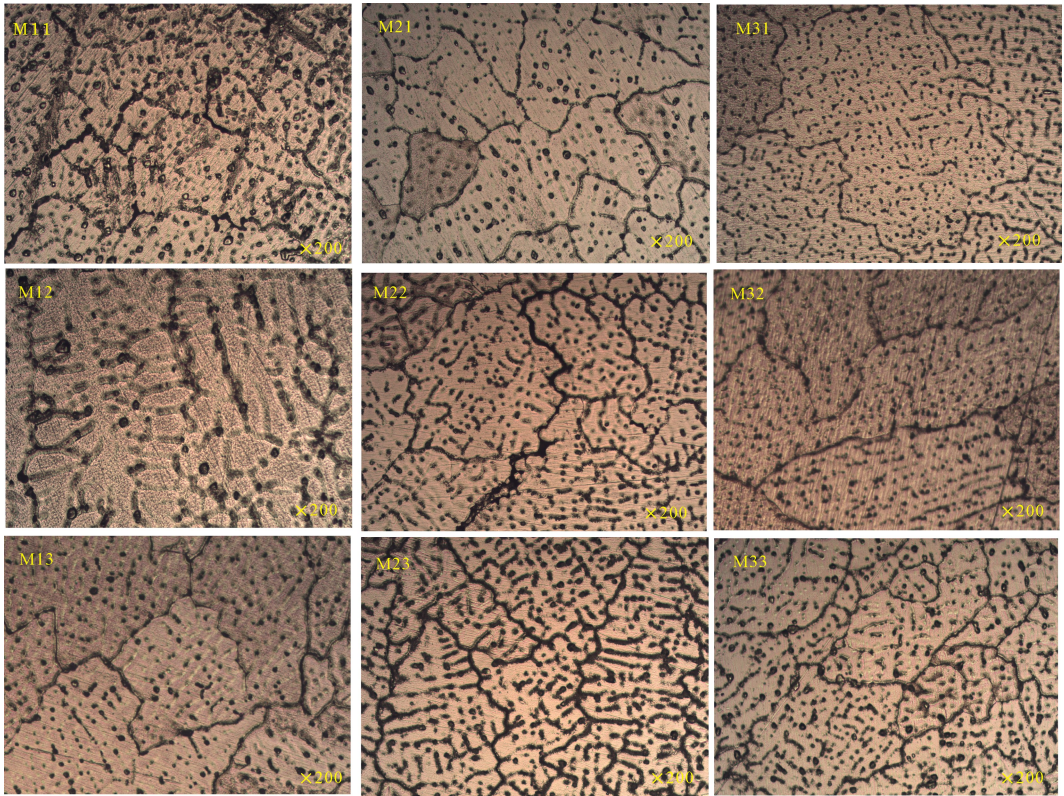


图2 铝阳极腐蚀后的金相结构

Fig. 2 Metallurgical structure of Al anode after corrosion

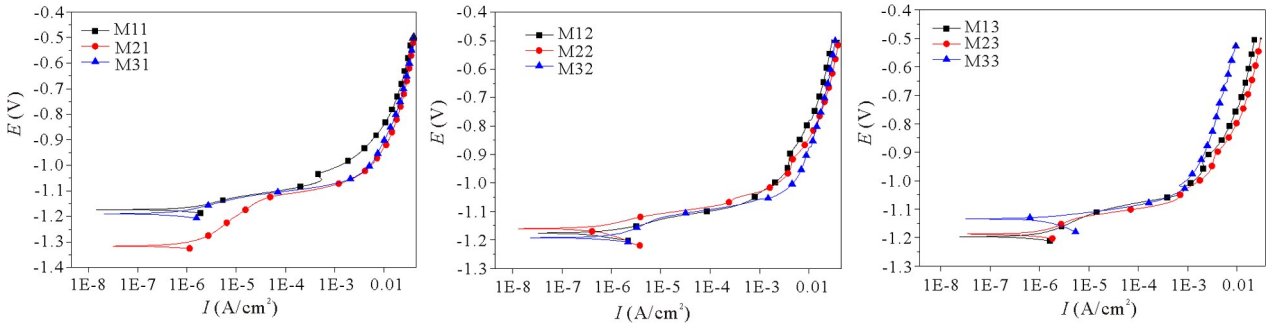


图3 铝合金牺牲阳极的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of aluminum alloy sacrificial anodes

钢铁构件在海水中的保护电位是 -0.85 V (VS. SCE) 左右,其驱动电位大约是 0.25 V ,因此用于保护钢铁结构的阳极材料的电位应为 $-1.0\sim -1.2\text{ V}$ (VS. SCE)。由表 2 可以看出,除 M21 外其余 8 组铝阳极电位都在此范围内,符合阴极保护的要求,并且自腐蚀电流密度比较小,为 $10^{-6}\sim 10^{-7}$,自腐蚀电流密度体现了铝阳极在自腐蚀条件下溶解的难易程度,小的电流密度能够保证牺牲阳极在进行阴极保护时容易发生阳极溶解并提供有效的阴极保护电流。

表 2 阳极腐蚀电位和腐蚀电流密度

Table 2 Anode E_{corr} and I_{corr}

No.	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)
M11	-1.17	9.2×10^{-7}
M21	-1.32	1.6×10^{-6}
M31	-1.19	3.0×10^{-7}
M12	-1.18	5.4×10^{-7}
M22	-1.16	5.6×10^{-7}
M32	-1.19	2.4×10^{-7}
M13	-1.19	4.1×10^{-7}
M23	-1.19	4.1×10^{-7}
M33	-1.14	3.7×10^{-7}

3 结论

本研究以 Al-Zn-In 系阳极为基础研究对象,添加了不同含量配比的合金元素 Mg 和 Si。采用金相组织观察和电化学极化曲线测试的方法,分析了制备的各铝合金阳极的显微组织以及在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀电位、腐蚀电流密度、阳极的极化等行为。结果表明:在所讨论的含 Mg 和 Si 元素的铝阳极中,Mg 和 Si 元素对晶粒尺寸有一定的影响,随着 Mg 含量的增加,晶粒尺寸变大,Si 元素的加入对晶粒细化产生一定的影响。铝阳极的偏析相有晶内偏析和晶界偏析两种,随着 Mg 含量的增加,偏析相先增多后减少,Mg 和 Zn 形成的偏析相有活化合金的作用。铝阳极自腐蚀电流密度比较小,铝阳极活化溶解容易。Mg 元素能够影响晶粒尺寸和偏析相类型进而影响阳极的活化性能,晶粒尺寸小、晶界偏析为主的铝阳极综合性能最佳,即 0.09%Si,1.0%Mg 为最佳阳极电化学性能的元素适宜添加量。

参考文献:

- [1] 孔小东,朱梅五,丁振斌,等. 铝合金牺牲阳极研究进展[J]. 稀有金属,2003,27(3):376-381.
KONG X D,ZHU M W,DING Z B, et al. Progress in aluminium alloy sacrificial anode[J]. Chinese Journal of Rare Metals,2003,27(3):376-381.
- [2] 刘欣,程坤,陈琴,等. 镧含量对铝合金牺牲阳极海水综合电化学性能的影响[J]. 广西科学院学报,2016,32(3):168-173.
LIU X,CHENG K,CHEN Q, et al. Effect of lanthanum content on the comprehensive electrochemical performance of aluminium alloy sacrificial anode in the marine[J]. Journal of Guangxi Academy of Sciences,2016,32(3):168-173.
- [3] 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 techniques for marine steel and reinforced concrete infrastructure[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development,2010,27(9):118-121.
- [4] SHIFLER D A,AYLOR D M. Factors affecting corrosion performance and testing of materials and components in sea water[C]//CORROSION 2005. Houston, Texas:NACE International,2005.
- [5] FISCHER K P,ESPELID B,SCHEI B. A review of cp current demand and anode performance for deep water

- [C]//CORROSION 2001. Houston, Texas:NACE International,2001.
- [6] FISCHER K P. Field testing of CP current requirements at depths down to 1300m on the norwegian continental shelf from 63 to 67o N [C]//CORROSION 1999. San Antonio, Texas:NACE International,1999.
- [7] SCHRIEBER C F,MURRAY R W. Effect of hostile marine environments on the Al-Zn-In-Si sacrificial anode[J]. Materials Performance,1988,27(7):70-77.
- [8] MURRAY J,MORTON A G S. The role of modifying elements on the behavior of indium activated, aluminum/zinc alloy sacrificial anodes; Part 1, electrochemical performance [C]//CORROSION 2001. Houston, Texas:NACE International,2001.
- [9] MURRAY J N. A Proposed 24-Hour QA/QC test method for indium activated, aluminum alloys [C]//CORROSION 2002. Denver, Colorado:NACE International,2002.
- [10] BONORA P L,ROSSI S,BENEDETTI L, et al. 11-improved sacrificial anodes for the protection of offshore structures[J]. Developments in Marine Corrosion,1998:155-162.
- [11] ROSSI S,BONORA P L,PASINETTI R, et al. Laboratory and field characterization of a new sacrificial anode for cathodic protection of offshore structures [C]//CORROSION 1998. Houston, TX:NACE International,1998:1018-1025.
- [12] 齐公台,郭稚孤,林汉同. 微量镁对 Al-Zn-In 合金牺牲阳极显微组织的影响[J]. 材料导报,2000,14(11):62-64.
QI G T,GUO Z H,LIN H T. Effect of magnesium on microstructure of Al-Zn-In alloy sacrificial anode[J]. Materials Review,2000,14(11):62-64.
- [13] 金相图谱编写组. 变形铝合金金相图谱[M]. 北京:冶金工业出版社,1975.
Compiling Group of Metallurgical Chart. Metallograph of wrought aluminum alloy[M]. Beijing:Metallurgical Industry Press,1975.
- [14] 白云. Al-Zn-In-Si-Mg 系合金牺牲阳极的金相学研究[J]. 鞍山师范学院学报,1999,1(3):94-98.
BAI Y. Metallographic study of Al-Zn-In-Si-Mg alloy sacrificial anode[J]. Journal of Anshan Teachers College,1999,1(3):94-98.
- [15] 文九巴,马景灵,贺俊光. 防腐用铝基阳极材料[M]. 北京:化学工业出版社,2012.
WEN J B,MA J L,HE J G. Aluminum based anode material for corrosion protection[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2012.

(责任编辑:陆 雁)