

环境试验与评价

# Al-Zn-In 系铝合金牺牲阳极电化学性能研究

张国庆<sup>1</sup>, 钱思成<sup>1</sup>, 张有慧<sup>2</sup>, 郑志建<sup>3</sup>, 杨朝晖<sup>3</sup>, 陆文萍<sup>3</sup>, 孙天翔<sup>3</sup>

(1. 海洋石油工程股份有限公司, 天津 300450; 2. 海洋石油工程(青岛)有限公司, 山东 青岛 266520;  
3. 青岛钢研纳克检测防护技术有限公司, 山东 青岛 266071)

**摘要:** **目的** 研究三种不同成分 Al-Zn-In 系铝合金牺牲阳极在常规海水环境中的电化学性能。**方法** 使用牺牲阳极电流效率测试和表面形貌观察等方法。**结果** 三种不同成分铝合金牺牲阳极的电流效率均超过了 90%, 其中成分 3 的阳极表面溶解最均匀, 呈现均匀溶解形貌, 并且未见明显的腐蚀坑和晶间腐蚀现象。**结论** Al-Zn-In 系铝合金牺牲阳极中, 加入一定量的 In、Zn 和适量的 Si, 可以提高牺牲阳极的电化学性能, 三种不同成分 Al-Zn-In 系铝合金牺牲阳极中, 成分 3 牺牲阳极具有最优异的电化学性能。

**关键词:** 铝合金牺牲阳极; 电化学性能; 电流效率; 腐蚀

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2019.08.001

**中图分类号:** TG174 **文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2019)08-0001-06

## Electrochemical Properties of Al-Zn-In Aluminum Alloy Sacrificial Anodes

ZHANG Guo-qing<sup>1</sup>, QIAN Si-cheng<sup>1</sup>, ZHANG You-hui<sup>2</sup>, ZHENG Zhi-jian<sup>3</sup>, YANG Zhao-hui<sup>3</sup>,  
LU Wen-ping<sup>3</sup>, SUN Tian-xiang<sup>3</sup>

(1. Offshore Oil Engineering Co., Ltd, Tianjin 300450, China; 2. Offshore Oil Engineering (Qingdao) Co., Ltd,  
Qingdao 266520, China; 3. NCS Testing Technology Co., Ltd, Qingdao 266071, China)

**ABSTRACT: Objective** To study the electrochemical performances of three Al-Zn-In aluminum alloy sacrificial anodes with different compositions in conventional seawater environment. **Methods** Sacrificial Anode current efficiency test and surface morphology observation were used. **Results** The current efficiency of three aluminum alloy sacrificial anodes with different components was all over 90%. The surface dissolution of aluminum alloy sacrificial anode of component 3 was the most uniform, showed uniform dissolution morphology with no obvious pitting and intergranular corrosion. **Conclusion** The electrochemical performance of Al-Zn-In sacrificial anode can be improved by adding adequate amount of In, Zn and moderate Si elements. Among three Al-Zn-In sacrificial anodes with different composition, the electrochemical performance of sacrificial anode with component 3 is the best.

**KEY WORDS:** aluminum alloy sacrificial anode; electrochemical properties; current efficiency; corrosion

在海洋工程领域, 牺牲阳极的阴极保护法具有简单可靠、经济有效、对环境污染少、防腐蚀效果好、免维护等优点, 因而得到了广泛的推广和应用<sup>[1-4]</sup>。目前比较常用的牺牲阳极材料包括锌合金、镁合金、铝合金和铁合金<sup>[5-6]</sup>。其中, 铝合金牺牲阳极具有较

大的理论电容量和较高的电流效率, 而且成本低廉、施工方便, 常用于海洋工程中的钢结构设施的腐蚀防护<sup>[7-11]</sup>。铝合金牺牲阳极中, 不同合金元素含量会对牺牲阳极的性能产生一定影响。研究表明<sup>[12-15]</sup>: In 元素含量对阳极电化学性能影响最大, 其次是 Ti、

收稿日期: 2019-01-25; 修订日期: 2019-02-25

基金项目: 国家科技基础条件平台专题基金; 国家自然科学基金(51771057)

作者简介: 张国庆(1975—), 男, 天津人, 高级工程师, 主要从事化工重防腐项目和国家重点工程项目的设计、施工和管理。

Mg, 影响最小的是 Zn。添加适量的 In 元素可以使铝合金牺牲阳极的工作电位适中, 避免阴极区的析氢自腐蚀; 而添加少量的 Si 元素和 Ti 元素可以提高材料的耐蚀性。因此, 对 Al-Zn-In 系铝合金牺牲阳极进行系统性研究十分有必要。本试验测试了常规海水环境中三种不同合金成分 Al-Zn-In 系铝合金牺牲阳极的电化学性能, 分析其电化学效率和溶解形貌, 为铝合金牺牲阳极在实际工程中的应用提供实验和数据支持。

## 1 实验

### 1.1 实验准备

实验选用三种不同成分 Al-Zn-In 系铝合金牺牲

表 1 Al-Zn-In 系铝合金牺牲阳极主要成分

	Zn	In	Si	Fe	Cu	Al	%
成分 1	5.23	0.018 5	0.109	0.030 5	0.001 75	94.610 25	
成分 2	3.83	0.018 5	0.029 5	0.033	0.001 55	96.087 45	
成分 3	5.215	0.047 5	0.138	0.034	0.001 60	94.563 90	

### 1.2 测试仪器和设备

试验在常规海水环境中进行, 测试介质为取自小麦岛洁净的天然海水, 盐度大于 3%。海水中溶解氧质量浓度为 6.8 mg/L, 温度为 23 °C。

其他测试仪器和设备包括恒流电源、铜电量计、饱和甘汞电极、电流表、电子天平、万用表、多参数水质分析仪、辅助阳极等。

### 1.3 牺牲阳极电化学测试

牺牲阳极电化学性能试验参照 GB/T 17848—1999 进行。试验结束后, 计算阳极电容量、电流效率、各阶段发出电流。并根据阳极各阶段电位作出极化曲线的对比图。对阳极进行拍照, 记录阳极表面形貌, 并和试验前进行对比, 分析阳极的表面溶解规律。

## 2 结果与分析

### 2.1 电化学性能

#### 2.1.1 成分 1

首先通过电容量的计算公式, 结合试样 1 牺牲阳

阳极材料 (Al-Zn-In-Si-Fe-Cu), 主要成分见表 1。车加工至直径为 10 mm、高 50 mm 的阳极试样, 在试样的一端钻一个直径约 3 mm 的孔, 并攻丝, 用于连接导电棒, 另一端砸钢号。先用蒸馏水清洗, 然后用无水乙醇清洗, 并放到烘箱内, 在 (105±2) °C 下烘烤 30 min 后取出, 放入干燥器内。阳极试样冷却至室温后, 进行第一次称量, 然后重复烘烤、称量程序, 并取两次最接近的称量结果的平均值为阳极试样质量。铜电量计的阴极铜片和牺牲阳极试样采用相同的方法处理, 进行清洗、烘干后称量。

试样制备完成后进行标记, 拍照记录试样的原始形貌。拍照完成后安装导电棒, 留出 14 cm<sup>2</sup> 的工作面积。阳极试样两端非工作面和连接铜棒的浸水部分, 采用绝缘胶带和热熔胶进行密封。

极中各元素的百分含量, 计算得出成分 1 牺牲阳极的理论电容量为 2867.48 Ah/kg。表 2 和表 3 分别表示试验前后成分 1 牺牲阳极和铜电量计的质量, 并通过公式计算出成分 1 牺牲阳极的平均实际电容量, 见表 4。通过每天测量电位, 计算得出成分 1 牺牲阳极电位的周期性变化, 见表 5 和图 2。

表 2 成分 1 牺牲阳极试验前后质量 g

试样编号	试验前	试验后	质量损失
1A	12.375	11.500	0.875
1B	12.308	11.351	0.957
1C	10.668	9.765	0.903

表 3 铜电量计试验前后质量 g

铜	试验前	试验后	质量增量
A/B/C	79.241	82.151	2.910

从测试及计算结果可知, 成分 1 牺牲阳极开路电位约为 -1134 mV, 三个平行样的平行性能好, 平均电化学容量约为 2696.629 Ah/kg, 电化学效率约为 94.042%。牺牲阳极工作电位范围约为 -1097~

表 4 成分 1 牺牲阳极实际电容量计算

试样	铜电容量/(Ah·kg <sup>-1</sup> )	铜质量增量/g	试样质量损失/g	实际电容量/(Ah·kg <sup>-1</sup> )	平均电容量/(Ah·kg <sup>-1</sup> )
1A	843.658	2.910	0.875	2805.766	
1B	843.658	2.910	0.957	2565.356	2696.629
1C	843.658	2.910	0.903	2718.766	

表 5 成分 1 牺牲阳极电位表

阶段	温度/°C	电流/mA	电位/mV		
			1 号阳极	2 号阳极	3 号阳极
开路	25		-1163	-1165	-1162
Day1	25	21	-1079	-1081	-1077
Day2	25	5.6	-1094	-1096	-1101
Day3	25	56	-1032	-1039	-1044
Day4	25	21	-1074	-1080	-1079

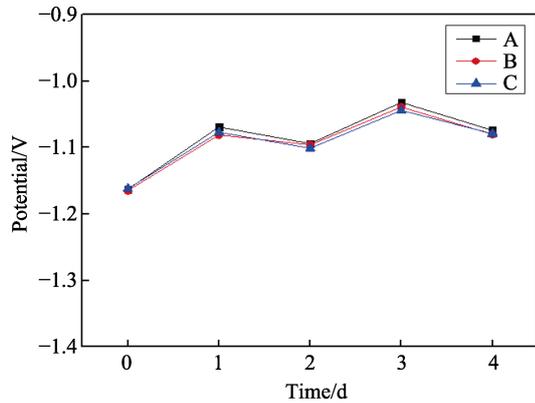


图 2 成分 1 牺牲阳极电位-时间曲线

-1042 mV。从电位变化曲线看, 牺牲阳极极化电位随电流大小调整而变化, 三个平行样的变化趋势一致。

### 2.1.2 成分 2

首先通过电容量的计算公式, 结合成分 2 牺牲阳极中各元素的百分含量, 计算得出成分 2 牺牲阳极的理论电容量为 2897.03 Ah/kg。表 6 显示试验前后成分 2 牺牲阳极的质量, 并通过公式计算出成分 2 牺牲阳极的平均实际电容量(见表 7)。通过每天测量电位, 计算得出成分 2 牺牲阳极电位的周期性变化, 如表 8 和图 3 所示。

表 6 成分 2 牺牲阳极试验前后质量 g

成分 2	试验前	试验后	质量损失
2A	12.445	11.512	0.933
2B	11.846	10.911	0.935
2C	11.810	10.900	0.910

从测试及计算结果可知, 成分 2 牺牲阳极的开路电位约为 -1138 mV, 三个平行样的平行性能较好, 平均电化学容量约为 2651.638 Ah/kg, 电化学效率为 91.530%。牺牲阳极工作电位范围为 -1091~-1021 mV。从电位变化曲线看, 牺牲阳极极化电位随电流大小调整而变化, 三个平行样的变化趋势一致。

表 7 成分 2 牺牲阳极实际电容量计算

成分	铜电容量/(Ah·kg <sup>-1</sup> )	铜质量增量/g	试样质量损失/g	实际电容量/(Ah·kg <sup>-1</sup> )	平均电容量/(Ah·kg <sup>-1</sup> )
2A	843.658	2.910	0.933	2631.346	
2B	843.658	2.910	0.935	2625.717	2651.638
2C	843.658	2.910	0.910	2697.852	

表 8 成分 2 牺牲阳极电位

阶段	温度/°C	电流/mA	电位/mV		
			1 号阳极	2 号阳极	3 号阳极
开路	25		-1193	-1190	-1191
Day1	25	21	-1071	-1073	-1075
Day2	25	5.6	-1088	-1092	-1094
Day3	25	56	-1017	-1021	-1025
Day4	25	21	-1071	-1072	-1076

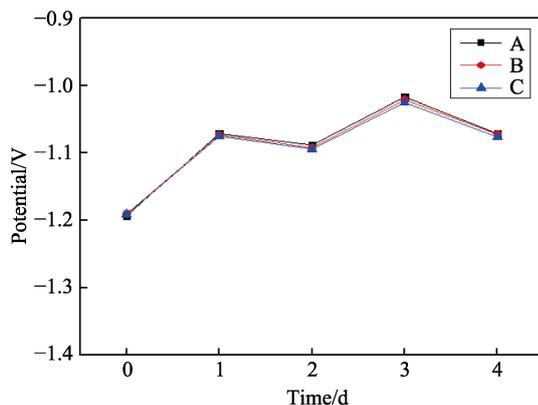


图 3 成分 2 牺牲阳极电位-时间曲线

### 2.1.3 成分 3

首先通过电容量的计算公式, 结合成分 3 牺牲阳极中各元素的百分含量, 计算得出成分 3 牺牲阳极的理论电容量为 2867.34 Ah/kg。表 9 显示试验前后成分 3 牺牲阳极的质量, 并通过公式计算出成分 3 牺牲

表 9 成分 3 牺牲阳极试验前后质量 g

成分 3	试验前	试验后	质量损失
3A	12.065	11.142	0.923
3B	11.042	10.108	0.934
3C	11.988	11.112	0.876

阳极的平均实际电容量（见表 10）。通过每天测量电位，计算得出成分 3 牺牲阳极电位的周期性变化，见表 11 和图 4。

表 10 成分 3 牺牲阳极实际电容量计算

成分	铜电容量 (Ah·kg <sup>-1</sup> )	铜质量 增量/g	试样质 量损失/g	实际电 容量 (Ah·kg <sup>-1</sup> )	平均电 容量 (Ah·kg <sup>-1</sup> )
3A	843.658	2.910	0.923	2659.854	
3B	843.658	2.910	0.934	2628.529	2696.982
3C	843.658	2.910	0.876	2802.564	

表 11 成分 3 牺牲阳极电位表

阶段	温度/℃	电流/mA	电位/mV		
			1号阳极	2号阳极	3号阳极
开路	25		-1187	-1188	-1185
Day1	25	21	-1079	-1075	-1081
Day2	25	5.6	-1092	-1087	-1089
Day3	25	56	-1034	-1040	-1030
Day4	25	21	-1077	-1082	-1068

从测试及计算结果可知，成分 3 牺牲阳极开路电位约为-1174 mV，三个平行样的平行性能好，平均电化学容量约为 2696.982 Ah/kg，电化学效率约为 94.059%。牺牲阳极的工作电位范围为-1089~

-1037 mV。从电位变化曲线看，牺牲阳极的极化电位随电流大小调整而变化，三个平行样的变化趋势一致。

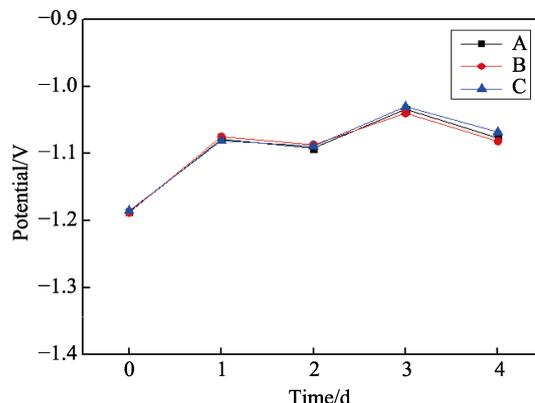


图 4 成分 3 牺牲阳极电位-时间曲线

## 2.2 表面形貌观察

### 2.2.1 成分 1

从图 5 可以看出，电化学测试后，成分 1 牺牲阳极表面呈现裂纹状形貌。溶解多从裂纹处发生，分析应为晶间溶解，整体裂纹较均匀，但整体溶解形貌为晶间溶解形貌。预测进一步溶解会导致表面溶解不均匀。

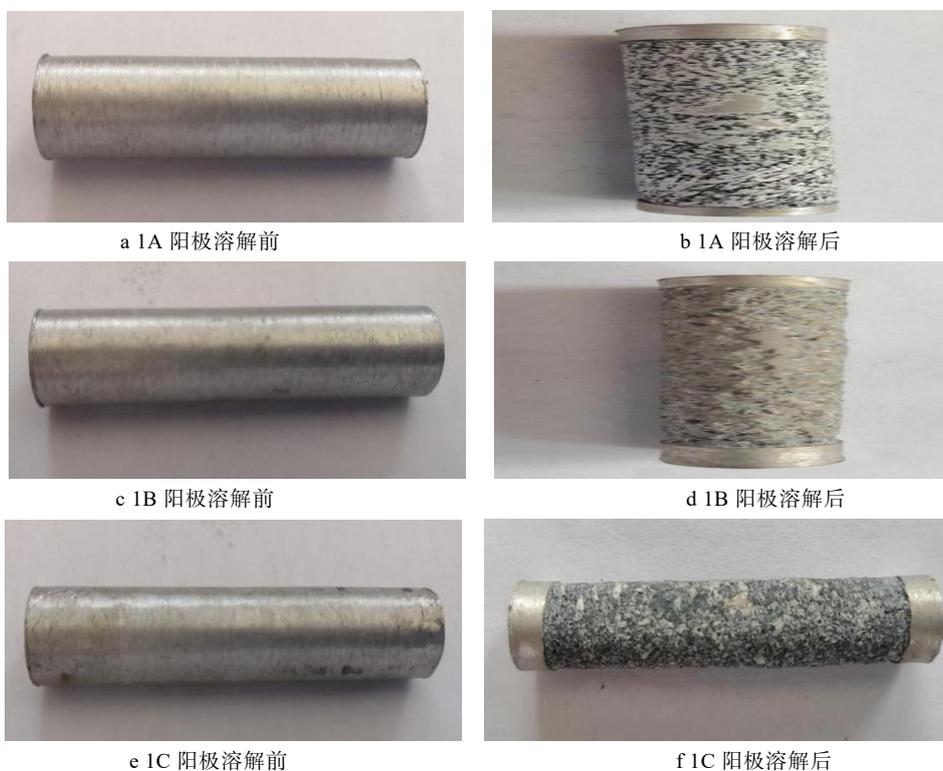


图 5 成分 1A/1B/1C 阳极溶解前后形貌

### 2.2.2 成分 2

从图 6 可以看出，电化学测试后，成分 2 牺牲阳极表面呈现蚀坑状形貌，表面不平整，部分区域蚀坑较深，整体溶解不均匀。原因是相对于其他两种成分，

成分 2 牺牲阳极中 Si 元素含量过高，Zn 元素含量较少。过高的 Si 元素在晶界上偏聚，使晶界附近产生 Si 贫乏区，导致晶界腐蚀，同时过高的 Si 元素与 Fe 元素会构成电极电偶，导致铝合金自腐蚀，降低电流

效率<sup>[16-17]</sup>。Zn 元素具有使阳极易合金化, 组分均匀, 腐蚀产物易脱落的作用。因此, 成分 2 牺牲阳极的腐蚀形貌较差, 电化学效率相对较低。

### 2.2.3 成分 3

从图 7 可以看出, 电化学测试后, 成分 3 牺牲阳极表面呈现均匀溶解形貌, 表面未见明显蚀坑和晶间

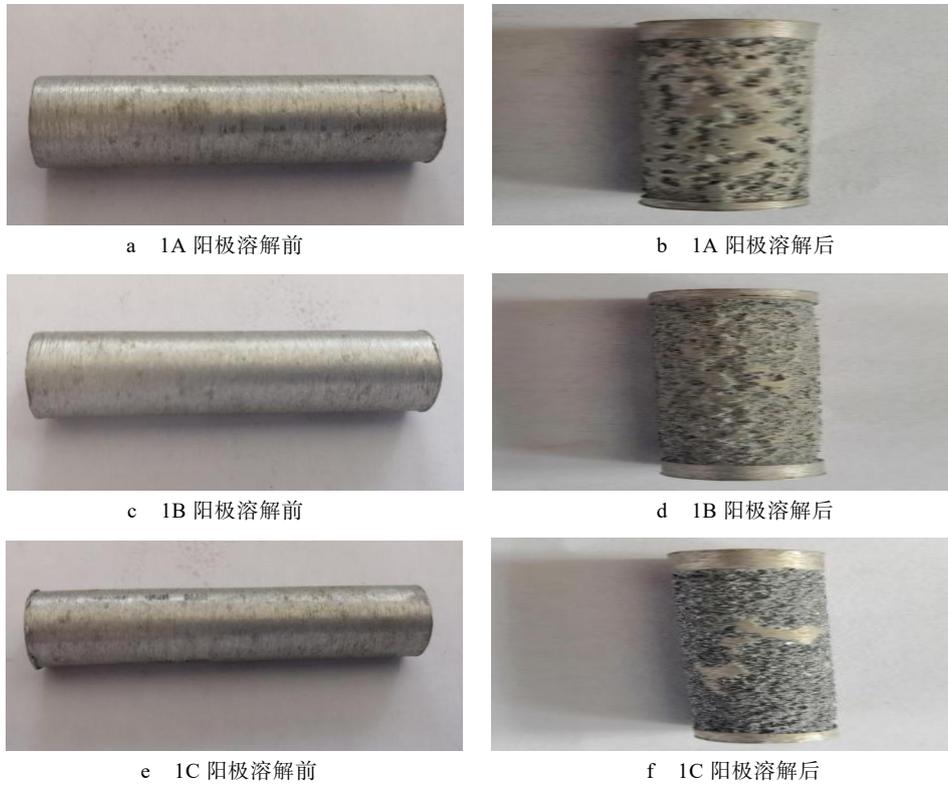


图 6 成分 2A/2B/2C 阳极溶解前后形貌

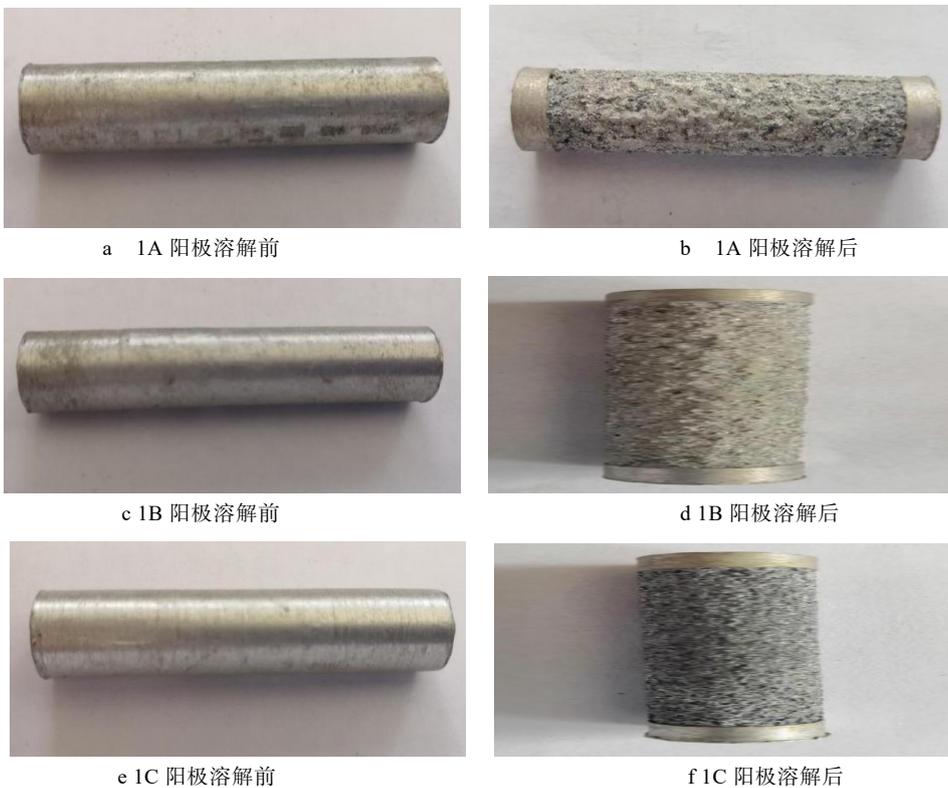


图 7 成分 3A/3B/3C 阳极溶解前后形貌

腐蚀现象,整体溶解较均匀。主要原因是成分3牺牲阳极中 In 元素含量较高,提高了阳极活化溶解的效率和析氢过电位,从而使铝合金阳极的孔蚀速度减慢,表面腐蚀趋于均匀<sup>[12]</sup>。同时成分3牺牲阳极的 Si 元素含量适中,可以作为自发晶核使晶粒细化,而不会在晶界上偏聚,从而使牺牲阳极均匀溶解,进一步提高了其电化学效率<sup>[16-17]</sup>。

### 3 结论

1) 常规海水条件下,三种不同成分的 Al-Zn-In 系铝合金牺牲阳极的电流效率均达到了 90%以上,其中成分3牺牲阳极的电化学效率最高,达到了 94.059%,阳极表面溶解最均匀。

2) 合金元素的添加量对于铝合金牺牲阳极的性能有一定影响,In 元素和 Zn 元素的添加量越高,牺牲阳极的电化学性能越高,表面溶解越均匀。同时,添加一定量的 Si 元素有利于牺牲阳极的溶解并提高其合金组织的均匀性,但添加过量的 Si 会造成晶间腐蚀,降低牺牲阳极的电化学效率。

#### 参考文献:

- [1] MOHAMMED R S, AHMAD K. Optimization of Manganese and Magnesium Contents in As-cast Aluminum-Zinc-Indium Alloy as Sacrificial Anode[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2011, 27(9): 785-792.
- [2] 杨朝晖,刘斌,李向阳,等. 牺牲阳极在舰船阴极保护中的应用和进展[J]. *中国材料进展*, 2014(9-10): 618-622.
- [3] 许立坤,马力,邢少华,等. 海洋工程阴极保护技术发展评述[J]. *中国材料进展*, 2014, 33(2): 106-113.
- [4] FERDIAN D, PRATESA Y, TOGINA I, et al. Development of Al-Zn-Cu Alloy for Low Voltage Aluminum Sacrificial Anode[J]. *Procedia Engineering*, 2017, 184:418-422.
- [5] PRATESA Y, FERDIAN D, TOGINA I. Effect of Copper and Silicon on Al-5%Zn Alloy as a Candidate Low Voltage Sacrificial Anode[J]. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 2017, 204(1):012026.
- [6] 张克. 镁包铝型复合牺牲阳极的研制及性能研究[D]. 青岛: 中国科学院研究生院(海洋研究所), 2006.
- [7] 郭炜,文九巴,马景灵,等. 铝合金牺牲阳极材料的研究现状[J]. *腐蚀与防护*, 2008, 29(8): 495-498.
- [8] 徐峰. 铝基金属牺牲阳极的制备及性能研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2004.
- [9] 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.
- [10] MOON K S, LIONG S, LI H, et al. Stabilizing Contact Resistance of Isotropically Conductive Adhesives on Various Metal Surfaces by Incorporating Sacrificial Anode Materials[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2004, 33(11): 1381-1388.
- [11] OROZCO R, GENESCA J, JUAREZ-ISLAS J. Effect of Mg Content on the Performance of Al-Zn-Mg Sacrificial Anodes[J]. *Journal of Materials Engineering & Performance*, 2007, 16(2): 229-235.
- [12] 王树森. Fe、Si、Cu 和 In 含量对铝合金牺牲阳极性能影响研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2017.
- [13] 翁松干. 合金成分及海洋环境对 Al-Zn-In-Mg-Ti 牺牲阳极电化学性能影响研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- [14] WORASAEN K, MUNGSANTISUK P. Influence of Ti on the Electrochemical Behavior of Al-Zn-In-Si Sacrificial Anodes[J]. *Key Engineering Materials*, 2017, 728: 15-19.
- [15] WEN J B, HE J G, LU X W. Influence of Si on the Electrochemical Performance of Al-Zn-In-Mg-Ti Sacrificial Anode Alloy[J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 146-147:691-695.
- [16] 王树森,梁成浩,黄乃宝,等. Al-Zn-In-Mg-Ti 阳极中 Si 杂质含量对其电化学性能的影响[J]. *材料保护*, 2014, 47(4):11-14.
- [17] 赵婷婷,冉伟,齐公台. 铝合金牺牲阳极电流效率的损耗分析[J]. *材料保护*, 2007, 40(4):58-60.