

稀土元素和固溶处理对 Al 阳极电化学性能的影响

屈钧娥 齐公台 张磊

(华中科技大学化学系 武汉 430074)

摘要 对 Al - Zn - In - Sn - Mg 和 Al - Zn - In - Sn - Mg - RE 2 种 Al 合金阳极进行固溶处理,测定了经固溶处理和未经固溶处理的阳极在 20 和 65 的 3%NaCl 溶液中的电化学性能。结果表明,高温下 Al 阳极电流效率普遍下降,腐蚀变得不均匀;添加 RE 的固溶处理阳极在 65 时性能优良;固溶处理可改善 Al 阳极在高温介质中的性能。讨论了 RE 及固溶处理对高温介质中 Al 阳极性能的影响。

关键词 Al 合金 牺牲阳极 稀土元素 固溶处理

中图分类号 TG174.41 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)03-0169-03

EFFECTS OF RE AND SOLUTION - TREATMENT ON ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF ALUMINUM ANODES

QU Jun e, QI Gongtai, ZHANG Lei

(Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

ABSTRACT Al - Zn - In - Sn - Mg and Al - Zn - In - Sn - Mg - RE alloy anodes have been solution - treated, the electrochemical performance of the treated and untreated sacrificial anodes in 3% NaCl solutions have been studied at 20 and 65 respectively. The result shows that the current efficiency of anodes has the common tendency to decrease and the surface dissolution characteristics becomes uneven with the temperature increasing. Addition of RE to the anodes and solution - treatment can help to get more excellent performance. Solution - treatment has a positive effect on improving the performance of aluminum anodes especially for those working in solutions at elevated temperature.

KEY WORDS aluminum alloy, sacrificial anodes, rare earth element (RE), solution treatment

Al 合金牺牲阳极在常温介质中性能良好,但在较高温度介质中,性能变差。稀土元素具有高度的化学活性,在研究中发现稀土元素的添加可使 Al 合金阳极的性能得到改善^[1]。本文拟研究稀土元素和固溶处理对 Al 阳极电化学性能影响。

1 实验方法

1.1 Al 合金的熔炼

按质量分数称取合金元素,用 Al 箔包好,将 Al 锭置于 760 电阻炉坩埚内熔化,加入 Zn 锭,待熔化,除气、扒渣后将合金元素包压入 Al 液中,至完全熔化,轻轻搅动使混合均匀,于铸铁模具中浇铸成 20 mm × 60 mm 的圆棒,自然冷却。1[#] 代表含 RE

的 Al 阳极 (Al - 5Zn - 0.05In - 0.1Sn - 1Mg - 0.3RE), 3[#] 代表不含 RE 的 Al 阳极 (Al - 5Zn - 0.05In - 0.1Sn - 1Mg)、2[#] 和 4[#] 分别代表 1[#] 和 3[#] 经 510 保温 10 h, 水冷固溶处理后的试样。

1.2 阳极电化学性能测试

将铸状阳极加工成 16 mm × 48 mm 的圆柱体,表面光洁度不小于 7,一端留 M3 mm × 5 mm 螺孔。将试样除油、干燥、称重,接出导线后,留工作面积 14 cm²,其余用绝缘胶涂封。介质为 3% 的 NaCl 溶液,由蒸馏水配制,采用 GB4948 ~ 4949 - 85 的恒电流方法测试阳极在 20 和 65 下的电化学性能,试验时间为 14 d。测量开路电位及工作电位使用的参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。

2 结果与讨论

2.1 牺牲阳极的电化学性能

实验结果见表 1。20 时,阳极效率均在 86% ~

Table 1 Electrochemical performance of aluminum - alloy anodes

Sample ,No.	T ,	Open circuit potential ,V	Working potential ,V	Current efficiency , %	Surface dissolution characteristic
1 #	20	- 1.098	- 1.059 ~ - 1.078	89.04	good
	65	- 0.974	- 0.925 ~ - 0.990	51.36	passable
2 #	20	- 1.184	- 1.084 ~ - 1.107	86.02	good
	65	- 1.068	- 1.042 ~ - 1.060	89.11	Passable
3 #	20	- 1.113	- 1.084 ~ - 1.102	86.64	good
	65	- 1.059	- 1.001 ~ - 1.046	67.80	bad
4 #	20	- 1.171	- 1.082 ~ - 1.105	88.29	good
	65	- 1.143	- 1.022 ~ - 1.042	76.78	passable

90%之间.但温度升至 65 时,开路电位和工作电位正移,电流效率除 2#外,其余明显降低.从腐蚀后表面形貌看,20 时腐蚀都较均匀,呈麻点状,表面无腐蚀产物粘附.65 时局部腐蚀严重,表面均有白色絮状腐蚀产物粘附,1#呈较均匀的蜂窝式小坑状,2#、3#、4#腐蚀坑面积较大,未蚀区几乎呈钝态,3#还有颈缩现象.

2.2 温度对 Al 阳极性能的影响

Reboul^[2]的“溶解-再沉积”机理认为活性元素的再沉积破坏氧化膜,使阳极活化.65 时,腐蚀产物粘附于表面,溶解的微量元素很容易粘附在产物上或被腐蚀产物所阻隔,使其再沉积到基体上的机会降低,活化作用减弱^[3].另一方面 Al 在高温下本身也更易钝化,实验中 65 时阳极未蚀区几乎呈钝态,也说明高温下 Al 阳极的钝化更剧烈,两种因素共同导致 Al 阳极在高温下的电位变正.

在阳极电流的作用下,含有合金元素的 Al 氧化膜从薄弱处开始溶解,破坏形式为小孔腐蚀.20 时,由于没有腐蚀产物覆盖,溶解下来的活化元素容易较为均匀地沉积到氧化膜上使氧化膜遭到破坏,产生新的活性点,促进 Al 阳极的进一步溶解,这时溶解形式以开放式点蚀引发的活性溶解为主,所以整体的腐蚀形貌较为均匀.高温时活化元素的沉积比常温下困难,新的活性点不易形成.由于腐蚀产物的阻隔作用,原有活性点溶解形成的蚀孔成为闭塞电池,自催化效应使其具有“深挖”的动力,导致腐蚀形貌为面积较大的坑状.氧化膜破坏暴露出晶界,随温度升高晶界活性可能增大,晶间腐蚀加剧,加上微量元素的活化作用削弱,局部的晶间溶解成为主要的腐蚀形式,晶间破坏影响晶粒间结合力,导致晶粒脱落,使得电流效率随温度升高而下降.

2.3 固溶处理对铝阳极性能的影响

由实验结果可见,固溶处理使阳极的开路电位变负,腐蚀形貌除 2#在 65 的情况外,都较固溶处

理前均匀,在 20 时,固溶处理对阳极效率无明显的影响,但在 65 时,使阳极效率明显增加,尤其是对于含 RE 的阳极,固溶处理后电流效率提高了 36%,可见固溶处理对于增大 Al 阳极活性,提高 Al 阳极效率,尤其是高温介质中 Al 阳极效率有很重要的意义.

Al 阳极中添加的合金元素在 Al 基体中的溶解度都很小,超过溶解度范围以外的合金元素以单质或金属间化合物的形式在晶内或晶界偏析.由于溶质原子在晶界引起的畸变能显著低于在晶粒内部引起的畸变能,偏析相主要在晶界析出.在 Al 合金阳极的溶解过程中,阳极型偏析相优先溶解,使晶界遭到破坏.晶界溶解到一定程度会影响晶粒间的结合力,造成晶粒脱落,使阳极效率降低.而阴极型偏析相则与 Al 基体构成腐蚀原电池,增大 Al 阳极的自腐蚀,也使阳极的效率降低.固溶处理使合金元素扩散至 Al 基体内形成过饱和固溶体,偏析相的数量得以减少.晶界偏析相的减少使电偶自腐蚀的程度减小,也使晶间破坏减小,腐蚀更为均匀.在高温条件下,Al 合金阳极的晶间腐蚀加剧,所以固溶处理对改善 Al 阳极在高温介质中性能的作用更为明显.固溶处理使 Al 阳极的开路电位更负,是因为 Al 阳极的电位取决于 Al 氧化膜和分布于其中的合金元素,固溶处理使 Al 基体中的合金元素量(尤其是锌元素)增加,氧化膜中电负性的合金元素含量越高,其电位越负.

2.4 稀土元素对 Al 阳极性能的影响

表 1 数据显示,20 时,稀土元素对阳极的电化学性能影响甚微.在 65 的高温下,固溶处理的含稀土阳极性能优越性较为突出,效率接近 90%,未固溶处理的含稀土阳极效率反而降低,这是因为未固溶处理的含 RE 阳极腐蚀后金属变脆,为极端晶间腐蚀,晶粒极易碎落.

稀土金属的原子半径在 $1.74 \times 10^{-4} \mu\text{m} \sim 2.04$

$\times 10^{-4} \mu\text{m}$ 之间,比 Al 合金原子半径 $1.43 \times 10^{-4} \mu\text{m}$ 大,它很容易填补生长中的 Al 合金晶粒的表面缺陷,阻碍晶粒继续生长,使晶粒细化.同时由于稀土在 Al、Fe、Si 中的溶解度都很小,彼此之间交互作用生成多元复杂的金属间化合物,还可使 Si、Fe 以及其它合金元素的分布更为均匀^[4].齐公台等研究了不同 RE 含量 Al 阳极的显微组织,也证明了 RE 对 Al 阳极金相结构的特殊影响^[5].RE 的细化作用使晶粒尺寸变小,晶界面积增大,主要存在于晶界的偏析相比未添加稀土元素的阳极的偏析相更细小,分布范围更宽更均匀,所以腐蚀形貌较为均匀.但是对单个晶粒而言,晶界面积减小,晶界处偏析相增多,优先溶解更易于破坏晶粒间的结合力,所以晶粒更易脱落,且脱落数量增多,这是未固溶处理的含稀土 Al 阳极效率下降很多的重要原因.固溶处理使晶界偏析相数量大大减少,少量存在的被 RE 细化的阳极相溶解后,对晶粒间结合力影响较小,即使有少量晶粒脱落,脱落的晶粒体积小,重量小,对效率的影响小.另一方面,阴极相的减少使得析氢自腐蚀也

相应减小.即固溶处理后,细化晶粒带来的正面作用大于负面作用,而使得阳极效率保持在较高的水平.

3 结论

- 1 高温介质中,Al 阳极的溶解变得不均匀,电流效率普遍下降.
- 2 固溶处理可明显改善 Al 合金牺牲阳极,尤其是含 RE 的 Al 阳极在高温介质中的阳极性能.
- 3 RE 在 20 对阳极性能无明显影响,在 65 时,固溶处理的含稀土 Al 阳极性能明显优于未加稀土的 Al 阳极,但未进行固溶处理的含稀土 Al 阳极在高温时效率反而大大降低.

参考文献:

- [1] 齐公台,郭稚弧,林汉同等.材料保护,1998,31(4):9
- [2] M C Reboul, P H Gimenez, J J Rameau. corrosion, 1984, 40(7):366
- [3] 龙萍,罗兆江,杨世伟等.腐蚀与防护,1997,18(5):10
- [4] 鲁化一.稀土,1987,(1):46
- [5] 齐公台,郭稚弧,魏伯康等.腐蚀科学与防护技术,1998,10(1):17

(上接第 168 页)

极表面.而混合菌种存在时则会在试样电极表面形成生物膜,此时在给定介质条件下膜层的形成及其组成将比单菌种培养基中更加复杂,会受到介质成分和菌种的变异、生态关系及其代谢过程等多种因素的影响,有可能形成更致密均匀的保护性膜层,从而显著降低基体金属的腐蚀速度,这一点可以从表 2 中的反应电阻 R_t 值得到体现,2 种暴露时间时混合菌种的 R_t 值均远大于无菌状态的 R_t 值,说明混合菌种的存在极大地降低了碳钢的腐蚀速度,这与表 1 中测得的极化曲线参数值相吻合.另外随着暴露时间的延长,无菌状态的 R_t 值增加而混合菌种的 R_t 值减小,表现为两者腐蚀速度的相应变化(见表 1 的极化曲线参数值),这从另一个侧面反映了混合菌种对成膜过程的影响.

有关小球菌的纯培养体对碳钢腐蚀行为的影响我们已作过相关研究^[4],并将小球菌与硫酸盐还原菌分别对金属腐蚀的贡献进行了比较^[5],发现小球菌能在一定程度上加快碳钢的腐蚀速度,但此种影响与硫酸盐还原菌相比要小得多.然而,当小球菌和硫酸盐还原菌混合存在时,则小球菌的影响极大地抑制了 SRB 的生长,并大幅度降低了碳钢的腐蚀速度.表明混合菌种存在时有可能使碳钢表面形成了

较为致密的保护性膜层,这与所使用的介质成分以及菌种可能产生的变异行为、菌种之间的生态关系和其生长代谢过程等多种因素的影响有关.

3 结论

- 1 有限生长条件下,小球菌和硫酸盐还原菌的竞争生长关系明显,小球菌的存在极大地抑制了硫酸盐还原菌的快速生长.
- 2 与单一菌种相比,混合菌种存在下 45# 碳钢的腐蚀速度大幅度降低,这与所使用的介质成分以及菌种可能产生的变异行为、菌种之间的生态关系和其生长代谢过程等多种因素的影响有关.
- 3 混合菌种存在时能较大幅度地降低碳钢腐蚀的速率,为更有效地防治微生物腐蚀提供了一种新的思路,尚有待于进一步研究.

参考文献:

- [1] E G Gonzalez, F J H Santana, J C Mirza - Rosca. Corrosion Science, 1998, 40(12):2141
- [2] 张鉴清,曹楚南.腐蚀与防护,1998,19(3):99
- [3] 田昭武.电化学研究方法.北京:科学出版社,1984.
- [4] 樊友军,皮振邦,华萍等.腐蚀与防护,2002,23(3):93
- [5] 樊友军,皮振邦,华萍等.材料保护,2001,34(5):18