

温度对镁合金牺牲阳极材料电化 行为的影响研究

李慧¹, 孙雨来¹, 杨立华¹, 刘婷², 邱于兵²

(1. 中国石油长庆油田分公司油气工艺研究院, 西安 710021;

2. 华中科技大学 化学与化工学院, 武汉 430074)

摘要: **目的** 研究温度对常用镁合金阳极材料 MIC、AZ31、AZ63 电化行为的影响。**方法** 根据 GB/T 17848—1999, 采用四天加速试验法, 在 25~70 °C 的人造海水介质中进行阳极电化性能评价, 并观察腐蚀后阳极的宏观腐蚀形貌。采用极化曲线测试技术, 研究温度对加速试验前后阳极的极化行为影响。**结果** 随着温度的升高, 三种镁阳极的局部腐蚀明显加剧, 溶解状态逐渐变得不均匀。随着温度的上升, 三种镁阳极的实际电容量和电流效率呈小幅增加趋势, 温度的影响不显著。极化曲线显示, 镁阳极表现出活化溶解特征, 温度升高明显促进了镁阳极的阴极过程, 自腐蚀速率逐渐增加。**结论** 在腐蚀初期, 温度升高明显促进了镁合金阳极的腐蚀过程, 但对镁阳极的电化性能影响不显著, 这可能与后期腐蚀产物生成以及表面状态的变化有关。

关键词: 镁合金; 牺牲阳极; 温度; 电化性能; 人造海水

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.11.012

中图分类号: TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)11-0064-05

Effects of Temperature on Electrochemical Behaviors of Magnesium Sacrificial Anodes

LI Hui¹, SUN Yu-lai¹, YANG Li-hua¹, LIU Ting², QIU Yu-bing²

(1. Changqing Oil and Gas Technology Institute, PCOC, Xi'an 710021, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

ABSTRACT: Objective To study on the effect of temperature on the electrochemical behaviors of magnesium sacrificial anodes MIC, AZ31 and AZ63. **Methods** According to GB/T 17848—1999 standard, the electrochemical performance of three types of commercial magnesium sacrificial anodes were evaluated in artificial sea water at 25-70°C by the four-day acceleration method. The macrocorrosion morphology of the anode after corrosion was observed; the polarization behaviors of the anodes before and after the four-day acceleration test were studied with the polarization curve measuring and testing technique. **Results** With the increase of temperature, the local corrosion of the anodes became more serious, making their dissolution state non-homogeneous. The effective current capacities and current efficiencies of the anodes increased slightly with T. The temperature had no significant influence. The polarization curves of the anodes indicated that magnesium anode displayed active dissolution state. With the increase of temperature, the cathodic process of magnesium anode was promoted largely to increase their corrosion rates. **Conclusion** The increasing T accelerates the corrosion of these anodes in their initial corrosion period, but

收稿日期: 2019-04-28; 修订日期: 2019-05-15

作者简介: 李慧 (1979—), 女, 山西襄汾人, 硕士, 工程师, 主要研究方向为油气田化学与防腐。

通讯作者: 邱于兵 (1968—), 男, 湖北荆门人, 博士, 教授, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。

its effect on their electrochemical performance is not obvious, which may be related to the corrosion products on the Mg anodes and the change of their surface conditions with the proceed of corrosion.

KEY WORDS: magnesium alloy; sacrificial anode; temperature; electrochemical behavior; artificial seawater

常用的牺牲阳极材料包括镁、铝、锌及其合金材料, 它们在常温介质中都具有较好的性能, 并各有不同的特点, 因此被用于不同的介质环境中^[1]。在高温介质中 ($>50\text{ }^{\circ}\text{C}$), 铝合金牺牲阳极使用效果不佳, 阳极表面会产生严重局部腐蚀, 且电流效率明显下降^[2]。锌合金牺牲阳极的电位可能会大幅度正移, 甚至可能造成阴极保护体系的极性逆转, 反而加速钢铁设施的腐蚀^[3]。不同的是, 镁合金牺牲阳极在高温介质中的电化学性能似乎没有明显的变化。龚金保等^[4]模拟土壤介质环境, 研究了 AZ41 镁合金牺牲阳极在 $20\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的硫酸钙-氢氧化镁饱和溶液中的电化学行为。结果表明, AZ41 的工作电位、电流效率和腐蚀形态受温度的影响不显著。曾爱平等^[5]研究了不同工作温度 ($20\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) 和电流密度 ($0.015\sim 1.20\text{ mA/cm}^2$) 下 AZ63 镁合金牺牲阳极的电化学行为。结果表明, 在淡水中, 工作温度对 AZ63 镁阳极的电流效率和腐蚀形貌影响不显著, 工作电位随温度升高略有负移。

近年来, 由于镁-海水电池的研究, 对镁合金在海水中的电化学性能产生了关注^[6]。另外, 在一些涉及高温海水管道的腐蚀防护中。如滨海核电厂海水冷却系统、海洋平台换热系统等, 也需要系统了解镁合金阳极在高温海水中的电化学性能。因此, 文中以常用的 AZ31、AZ63、MIC 镁合金阳极为研究对象, 开展了温度 ($20\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$) 对三种镁阳极在人造海水中的电化学行为的影响研究。

1 实验方法

1.1 电化学性能测试

试验材料为市售铸态 AZ31、AZ63、MIC 镁合金

阳极, 阳极材料成分见表 1。人造海水的成分见表 2, 用分析纯试剂和去离子水配制。阳极试样制成 $\phi 16\text{ mm}\times 48\text{ mm}$ 圆柱体, 用环氧树脂封装, 工作面积为 14.0 cm^2 。辅助阴极为不锈钢圆筒, 总面积约为 840 cm^2 (阳极与阴极面积比为 $1:60$), 参比电极为饱和甘汞电极。在 25 、 50 、 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 人造海水溶液中, 根据 GB/T 17848—1999^[7] 进行恒电流“四天法”加速实验 (以 1.5 、 0.4 、 4.0 、 1.5 mA/cm^2 分别极化 24 h), 每个条件下测试至少 3 个平行样。测试结束后, 将上述试样在室温下用 20% CrO_3 溶液浸泡 30 min 后, 用水冲洗, 去除腐蚀产物后观察其宏观腐蚀形貌, 并称量。按上述标准中给出的方法计算阳极实际电容量 (Q , Ah/kg) 和电流效率 (η)。

表 1 镁合金阳极成分

材料	Al	Zn	Mn	Mg
AZ31	3.007	0.9227	0.3987	余量
AZ63	5.351	2.9051	0.2585	余量
MIC	—	—	0.8052	余量

1.2 极化曲线测试

采用 Gamry Interface 1000 电化学工作站测量, 介质为不同温度 (25 、 50 、 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) 的人造海水。采用三电极体系, 空白镁阳极为工作电极 (同上), 不锈钢圆筒 (同上) 为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极。待工作电极的自腐蚀电位 (E_{corr}) 稳定后 ($\sim 45\text{ min}$), 开始极化曲线测试, 扫描速度为 0.3 mV/s 。从阴极向阳极扫描 (从 -150 mV (vs. E_{corr}) 扫描到 $+200\text{ mV}$ (vs. E_{corr}) 以上)。将上述四天法容量测试后的镁阳极继续在溶液中浸泡 24 h 稳定, 然后取出进行极化曲线测量, 测试条件同上。

表 2 人造海水成分

NaCl	Na_2SO_4	MgCl_2	CaCl_2	SrCl_2	KCl	NaHCO_3	KBr	H_3BO_3	NaF
24.53	4.09	5.2	1.16	0.025	0.695	0.201	0.101	0.027	0.003

2 结果与讨论

2.1 温度对镁阳极的电容量和电流效率的影响

表 3 给出了三种镁阳极在不同温度人造海水中四天法加速试验的电化学性能测试结果, 阳极试样去

除腐蚀产物后的腐蚀形貌如图 1 所示。从表 3 中可以看出, 浸泡 3 h 后, MIC (Mg-Mn) 阳极的自腐蚀电位 (E_{corr}) 明显负于 AZ31 和 AZ63 阳极。随着温度的升高, MIC 和 AZ31 阳极的 E_{corr} 均明显正移, 而 AZ63 阳极的 E_{corr} 明显负移; MIC 和 AZ63 阳极的实际电容量 Q 和电流效率 η 都呈小幅增加趋势, 而 AZ31 阳极的 Q 和 η 在 $25\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时小幅增加, 但在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时又有所下降。总体来看, 三种镁阳极的电化学性能不

同于铝阳极,随温度升高没有明显降低,反而略有升高。由于变化的幅度都较小(<8%),可以认为温度对镁阳极电化学性能的影响并不显著。上述结果与文献[5]中报道的其他介质中的结果是一致的。图1中的

腐蚀形貌显示,随着温度的升高,各阳极的局部腐蚀明显加剧,特别是70℃下,各阳极表面都出现了少量局部未溶解区域。显然,温度升高对镁阳极的表面溶解状态有明显的影

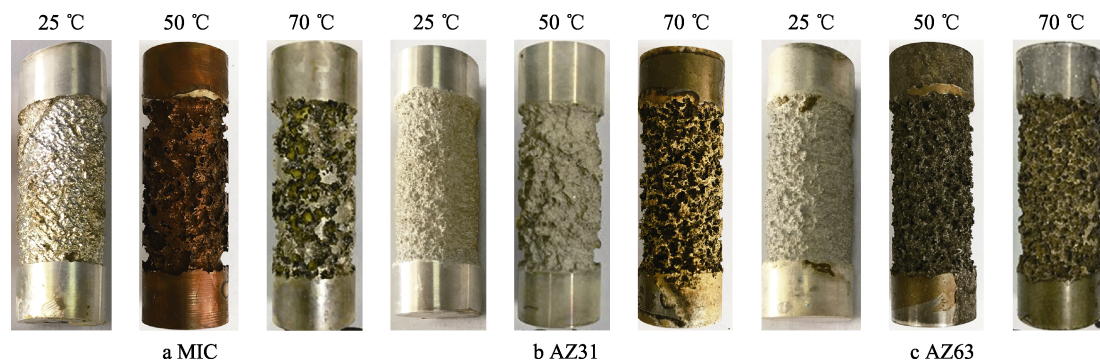


图1 镁阳极在不同温度人造海水中进行四天法测试后的腐蚀形貌

表3 镁阳极在不同温度人造海水中的电化学性能评价结果

材料	温度/℃	$E_{\text{corr}}(\text{vs. SCE})/\text{V}$	$Q/(\text{Ah}\cdot\text{kg}^{-1})$	$\eta/\%$
MIC	25	-1.749 ± 0.009	1083.69 ± 2.30	49.11 ± 0.05
	50	-1.684 ± 0.004	1221.86 ± 7.98	55.31 ± 0.36
	70	-1.667 ± 0.008	1252.23 ± 45.12	56.68 ± 2.04
AZ31	25	-1.601 ± 0.001	930.03 ± 5.00	41.75 ± 0.22
	50	-1.570 ± 0.004	1098.56 ± 3.36	49.42 ± 0.15
	70	-1.551 ± 0.003	938.01 ± 12.38	42.20 ± 0.56
AZ63	25	-1.516 ± 0.001	1071.37 ± 0.68	48.20 ± 0.03
	50	-1.550 ± 0.008	1125.56 ± 37.18	50.89 ± 1.68
	70	-1.640 ± 0.006	1177.30 ± 16.28	53.13 ± 0.73

从以上结果综合来看, MIC 阳极的电化学性能最好,各温度下的 Q 和 η 均最高, E_{corr} 最负,但其高温下的表面溶解状态略不均匀。两种 AZ 系列的阳极中, AZ63 阳极的 Q 和 η 均较高。影响镁阳极电化学性能的因素较多,除材料本身组成外,阳极极化行为、镁合金的“负差异效应”^[8-9]、溶解状态以及腐蚀产物等,都会对镁阳极的 Q 和 η 值产生影响。从阳极腐蚀状态来看,由于其表面覆盖腐蚀产物,可能对阳极极化行为、“负差异效应”强度以及腐蚀状态产生影响,从而影响了 Q 和 η 值。因此,测量了四天法加速试验前后阳极的极化曲线,来观察腐蚀状态变化对极化行为的影响。

2.2 温度对镁阳极的极化行为的影响

不同温度人造海水中空白阳极和容量测试后阳极的极化曲线如图2所示。空白阳极的极化曲线可以代表镁阳极材料本身(或腐蚀初期)的极化行为。四天法测试后,阳极表面状态变化很大,实际反应面积明显增加,所以只能通过极化曲线来定性观察表面状态变化以及腐蚀产物的存在对极化行为的影响。

人造海水中,镁阳极的阳极过程主要为 Mg 的活

性溶解,阴极过程为析氢反应^[10]。图2中的极化曲线显示,三种镁阳极均表现出活性溶解特征,说明阴、阳极过程均为电化学极化控制。由于镁合金在阳极极化时极化电流密度很大,电极表面状态变化明显,因此,仅采用阴极极化曲线进行 Tafel 拟合^[11],得到了不同条件下的自腐蚀电位(E_{corr})、自腐蚀电流密度(I_{corr})以及阴极 Tafel 常数(b_c),见表4。这里的 E_{corr} 值与表3中的测试条件不同,所以两者之间不能相互比较。另外,如前所述,由于四天法测试后阳极的实际反应面积远远大于其表观面积,因此,其相应的计算值只能作为表观值来进行相对比较。

从空白镁阳极的极化曲线(图2a、c、e)和表4中的数据可见, AZ31 和 AZ63 表现出相似的极化行为。在 25~50℃ 范围内,温度升高,阳极极化曲线变得稍平坦,而阴极极化曲线明显右移, J_{corr} 明显增加, E_{corr} 变化不明显; 70℃ 时,上述变化趋势明显减弱,但 E_{corr} 有负移趋势。总体来看,温度升高对二者的阳极和阴极过程均有促进,而对阴极过程促进更为明显。由于 AZ31 的 b_c 随温度的变化不明显,而 AZ63 的 b_c 随温度升高而稍减小,说明温度升高对阴极过程的促进主要是增加了阴极交换电流(i_c^0),从而使阴极极化曲线向右移动。空白 AZ31 和 AZ63 阳极的极化曲线随温度的变化趋势如图3a所示,解释了这两种阳极的 J_{corr} 随温度升高逐渐增加的原因。空白 MIC 阳极在 25、50℃ 的阳极极化曲线中表现出了明显的“破裂电位”(见图2a),这是由于 MIC 镁阳极表面的氧化膜破裂产生的^[10]。50℃ 时 MIC 阳极的阴、阳极极化曲线发生的异常变化可能与其表面氧化膜的生长有关。70℃ 时, MIC 的阳极极化曲线中破裂电位消失,表现出与 AZ31 和 AZ63 类似的阳极极化行为,可能是由于温度升高,促进了 MIC 表面氧化膜溶解的缘故。此时, MIC 阳极的阴、阳极过程的变化趋势与 AZ31 和 AZ63 一致,同样可以用图3a来进行解释,只不过其阳极极化曲线变平坦的程度稍弱,

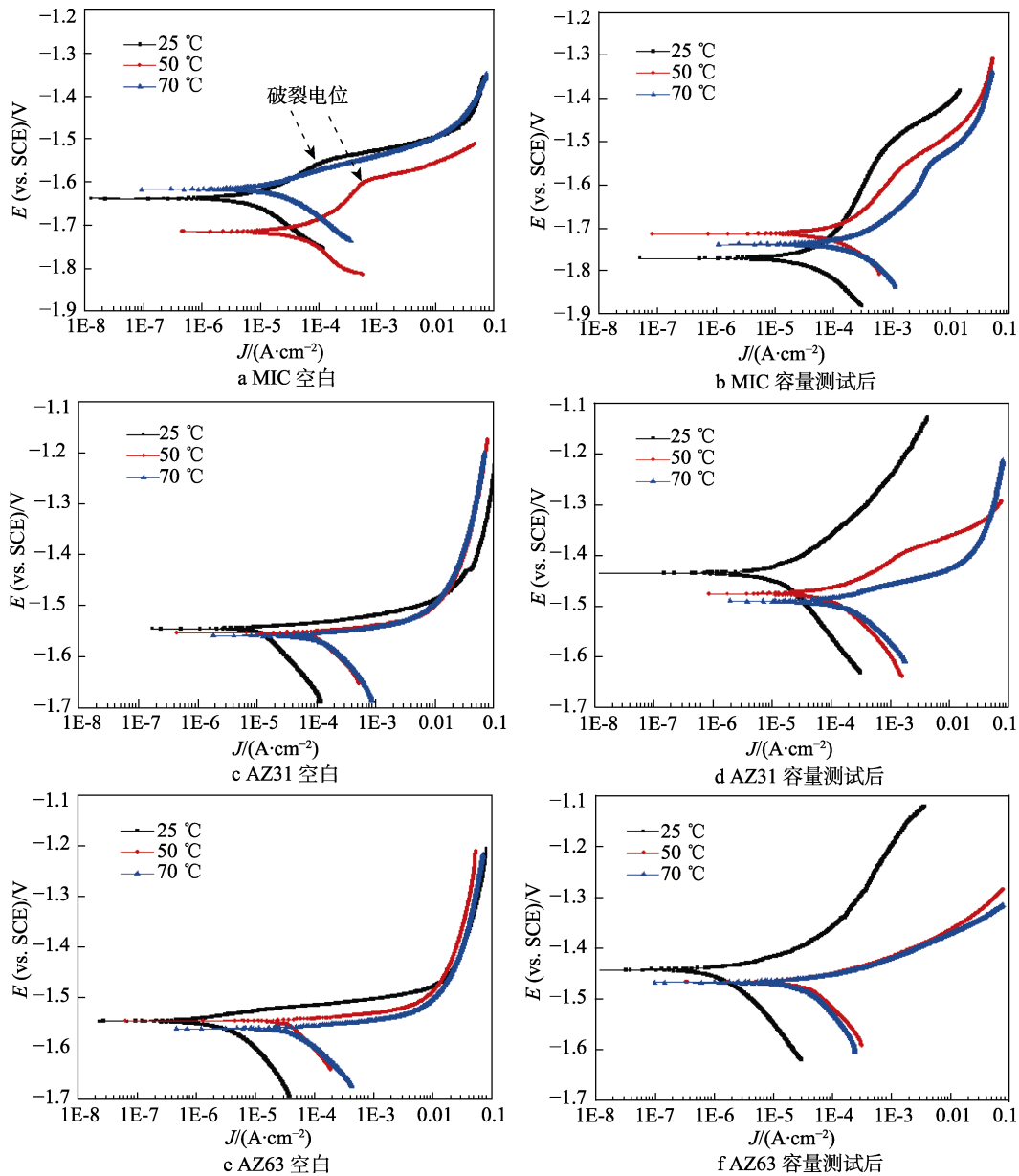


图 2 不同温度人造海水中空白阳极和容量测试后阳极的极化曲线

表 4 不同温度人造海水中空白阳极和 4 天法测试后阳极的阴极极化曲线拟合结果

材料	温度/°C	$E_{\text{corr}}(\text{vs. SCE})/\text{V}$		$b_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$		$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	
		空白	容量测试后	空白	容量测试后	空白	容量测试后
MIC	25	-1.638	-1.774	99	134	7.15×10^{-6}	4.80×10^{-5}
	50	-1.715	-1.717	118	110	5.07×10^{-5}	1.13×10^{-4}
	70	-1.616	-1.741	110	130	2.76×10^{-5}	2.36×10^{-4}
AZ31	25	-1.546	-1.436	133	146	1.19×10^{-5}	1.39×10^{-5}
	50	-1.554	-1.476	113	130	8.98×10^{-5}	1.22×10^{-4}
	70	-1.559	-1.491	135	121	1.38×10^{-4}	2.03×10^{-4}
AZ63	25	-1.546	-1.442	144	150	4.93×10^{-6}	1.97×10^{-6}
	50	-1.545	-1.467	120	122	3.77×10^{-5}	3.93×10^{-5}
	70	-1.560	-1.468	106	149	5.09×10^{-5}	3.98×10^{-5}

导致其 E_{corr} 稍正移。总的来看，温度升高主要促进了镁阳极的阴极过程，使自腐蚀速率明显增加。从这个

角度来说，镁阳极的电流效率应该随温度升高而降低，但实际测试结果正好相反。

四天法测试后,阳极的极化曲线(图2b、d、f)和表4中的数据显示,温度对极化行为的影响规律与空白电极基本一致。与空白阳极相比,测试后AZ31和AZ63阳极的 E_{corr} 明显正移,而MIC阳极的 E_{corr} 明显负移(50℃除外);阳极极化程度都明显增加(同电流密度下阳极极化幅度明显增加), b_c 总体上稍有增加,说明阴极极化程度也稍有增加。这可能与镁阳极表面覆盖的腐蚀产物对阴、阳极过程的抑制作用有关。四天法测试后,AZ阳极(AZ31和AZ63)与MIC阳极的极化曲线变化趋势如图3b、

c所示,解释了其 E_{corr} 和 J_{corr} 的变化原因。这里AZ63的行为稍有差异,图3b中极化曲线(虚线)右移幅度减小,导致其 J_{corr} 变化不明显,甚至减小(见表4)。此外,四天法测试后阳极的实际反应面积增加,因此,实际的极化电流密度 J 和 J_{corr} 可能都是减小的。加上极化程度增加,说明四天法测试后镁阳极的阴极和阳极过程都受到抑制,特别是阳极过程被明显抑制,这可能进一步减小镁阳极的“负差异效应”。所有这些因素可能最终导致了高温下镁阳极电流效率的小幅增加。

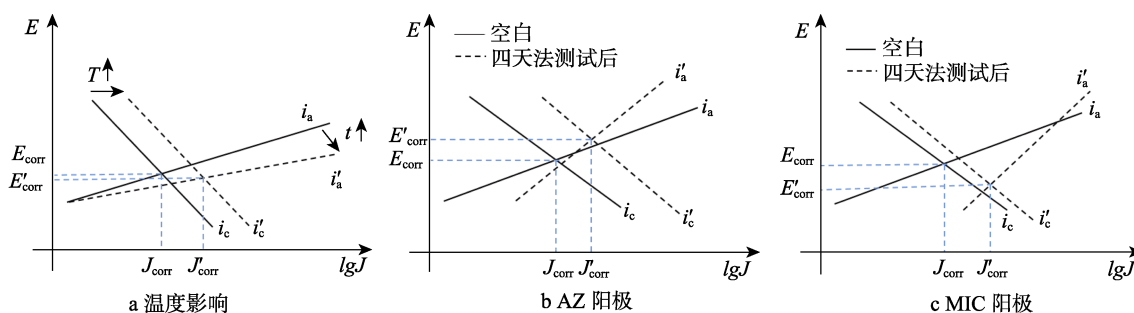


图3 温度和腐蚀状态对镁阳极极化曲线的影响

3 结论

1) 四天法加速试验得到的镁阳极电化学性能结果表明,在25~70℃人造海水介质中,MIC、AZ31和AZ63镁阳极的实际电容量(Q)和电流效率(η)随温度升高而小幅增加(<8%),温度对镁合金阳极电化学性能的影响不显著。

2) 在25~70℃人造海水介质中,MIC、AZ31和AZ63镁阳极的极化曲线表现出活性溶解特征。温度升高对镁阳极的阳极过程略有促进,主要促进了阴极过程,使其自腐蚀速率明显增加。

3) 在25~70℃人造海水介质中,随着温度升高,MIC、AZ31和AZ63镁阳极局部腐蚀明显加剧,表面溶解状态更加不均匀。同时表面覆盖的腐蚀产物对镁阳极的阴极过程略有抑制,主要抑制了阳极过程。

参考文献:

[1] 施云芬,张世龙,王嘉浩,等.牺牲阳极防腐材料的研究进展[J].东北电力大学学报,2017,34(4):80-85.
[2] 陈秀玲,关建庆,尹依娜,等.油田油水井高温牺牲阳极保护技术[J].腐蚀与防护,2005,26(12):524-526.

[3] 韩巍.环境温度对锌合金牺牲阳极材料性能的影响与合金化改性研究[D].西安:西安建筑科技大学,2011.
[4] 龚金保,徐乃欣,张承典,等.不同温度下镁基牺牲阳极AZ41合金的电化学行为[J].中国腐蚀与防护学报,1997,17(3):167-172.
[5] 曾爱平,张承典,徐乃欣.温度和电流密度对AZ63镁合金牺牲阳极在淡水中电化学行为的影响[J].腐蚀与防护,1999,20(7):314-317.
[6] 林亚青.镁海水电池用镁合金阳极材料的研究[D].天津:天津大学,2015.
[7] GB/T 17848—1999,牺牲阳极电化学性能试验方法[S].
[8] THOMAS S, MEDHEKAR N V, FRANKEL G S, et al. Corrosion Mechanism and Hydrogen Evolution on Mg[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2015, 19: 85-94.
[9] ZHANG Wen-tai, LIU Qi-jun, CHEN Ying-qi, et al. Anodic Dissolution Dictates the Negative Difference Effect (NDE) of Magnesium Corrosion More in Chemical Pathway[J]. Materials Letters, 2018, 232: 54-57.
[10] ESMAILY M, SVENSSON J E, FAJARDO S, et al. Fundamentals and Advances in Magnesium Alloy Corrosion[J]. Progress in Materials Science, 2017, 89: 92-193.
[11] ATRENS A, SONG G L, LIU M, et al. Review of Recent Developments in the Field of Magnesium Corrosion[J]. Advanced Engineering Materials, 2015, 17(4): 400-453.