



Ce 对 Al-Zn-Sn 牺牲阳极合金性能的影响

贺俊光^{1,2}, 文九巴¹, 孙乐民¹, 高军伟¹, 李登辉¹

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471023;

2. 河南省有色金属共性技术协同创新中心, 洛阳 471023)

摘要:采用扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、动电位极化、电化学阻抗等方法研究了 Ce 含量对 Al-7Zn-0.1Sn(质量分数, %)合金显微组织和电化学性能的影响。结果表明: Ce 可明显细化晶粒, 使 Al-7Zn-0.1Sn 合金从粗大枝状晶向细小等轴晶转变; 适量的 Ce 可有效改善 Al-7Zn-0.1Sn 合金的电化学性能; 随着 Ce 含量增加, 合金电位负移、电流效率逐步提高; 当 Ce 含量(质量分数)为 0.5%时, 合金具有最好的电化学性能, 其电流效率相比 Al-7Zn-0.1Sn 合金的提高 10%。

关键词:牺牲阳极; 铈; 显微组织; 电化学性能

中图分类号: TG174. 41

文献标志码: A

Effects of cerium on performance of Al-Zn-Sn sacrificial anode alloy

HE Jun-guang^{1,2}, WEN Jiu-ba¹, SUN Le-min, GAO Jun-wei¹, LI Deng-hui¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China;

2. Henan Synergistic Innovation Center of Nonferrous Metal Generic Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: The effects of cerium content on the microstructure and electrochemical performance of Al-7Zn-0.1Sn (mass fraction, %) alloy were investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD), potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectra measurements. The results show that cerium can refine the crystalline structure and make the microstructure of Al-7Zn-0.1Sn alloy transform from bulky dendrite grain to fine equiaxed grain. Proper cerium addition is effective on improving the electrochemical properties of Al-7Zn-0.1Sn alloy. The corrosion potential shifts negatively and the current efficiency increases with increasing the cerium content. The optimal electrochemical performance can be obtained when the Ce content in the alloy is 0.5%. The current efficiency of the Al-7Zn-0.1Sn-0.5Ce alloy increases by 10% than that of Al-7Zn-0.1Sn alloy.

Key words: sacrificial anode; cerium; microstructure; electrochemical performance

铝合金牺牲阳极由于密度小、电流效率高、电容量大、成本低廉等优点而广泛应用于海水介质中钢构件的阴极保护^[1]。主要有 Al-Zn-Hg 系、Al-Zn-In 系和 Al-Zn-Sn 系牺牲阳极。因为 Hg 有毒, Al-Zn-Hg 系现已被淘汰。Al-Zn-In 系阳极是目前研究最多、应用最广泛的铝合金牺牲阳极^[2-3]。Al-Zn-Sn 合金的电流效

率约为 70%, 具有较大的开发空间, 但该阳极合金在工程上一直未得到广泛应用。主要是因为 Al-Zn-Sn 阳极合金在工作时极化较大、腐蚀产物粘附严重, 使合金表面腐蚀形貌呈“金属海绵”状, 为保证其性能通常还需进行热处理^[4]。

针对 Al-Zn-Sn 系阳极上述问题, GURRAPPA

基金项目: 河南省重点攻关项目(132102210119); 河南省教育厅重点项目(14A430001); 洛阳市科技攻关项目(1301001A)

收稿日期: 2014-04-10; 修订日期: 2014-11-05

通信作者: 贺俊光, 副教授, 博士; 电话: 13525440285; E-mail: he.ellen@163.com

等^[5]通过添加少量 Bi 到 Al-Zn-Sn 合金中成功避免了昂贵的热处理。有研究认为^[6], Ti 可以改善 Al-Zn-Sn 阳极的溶解均匀性, B 可以降低 Al-Zn-Sn 合金的电位, 但该合金需要进行固溶处理。本课题组成员曾研究了 Ga、Bi 和 Mg 对 Al-Zn-Sn 合金电化学性能的影响, 并开发出性能较好的 Al-Zn-Sn-Ga 阳极合金^[7-9]。

稀土元素具有较高的化学活性和独特的物理化学性质, 可以净化合金中的杂质、提高合金的均匀性。HOU 等^[10]发现 La 可提高 Al-Zn-Bi 阳极的电流效率和耐蚀性。XIONG 等^[11]指出 Ce 可改善 Al-Zn-In 系阳极的电化学性能。但稀土元素对 Al-Zn-Sn 阳极合金性能的影响还鲜见报道。

因此, 本文作者在 Al-7Zn-0.1Sn 阳极合金的基础上, 添加不同含量的 Ce, 研究微量 Ce 对该阳极合金微观组织、电位、电流效率、极化曲线和电化学阻抗等的影响, 以期提高其综合电化学性能并扩大铝基牺牲阳极的应用范围。

1 实验

实验合金为 Al-7Zn-0.1Sn-xCe($x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7$ (质量分数, %, 其名义成分))见表 1。原材料为 Al 锭(>99.95%)、Zn 锭(>99.99%)、分析纯级的 Sn 锭和 Al-10%Ce 锭。按表 1 所示称取相应合金元素, 在 ZGJL0.01-4C-4 真空感应炉中熔炼合金, 熔炼温度为 $(760 \pm 10)^\circ\text{C}$, 静置 5 min 左右, 于铸铁模具中浇注成 $d 20 \text{ mm} \times 140 \text{ mm}$ 的圆棒, 自然冷却。将铸锭加工成 $d 16 \text{ mm} \times 28 \text{ mm}$ (电流效率测试)和 $d 11.3 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ (组织观察、极化曲线和电流阻抗测试)试样。电流效率测试试样的一端钻孔引出导线, 用丙酮清洗干燥后称量, 两端用密封胶涂封, 留 14 cm^2 的工作面积。极化曲线和电化学阻抗测试试样的工作面积为 1 cm^2 , 其余部分用密封胶涂封。

表 1 实验合金的名义化学成分

Table 1 Nominal chemical compositions of experimental alloys

Alloy No.	Mass fraction/%			
	Al	Zn	Sn	Ce
I	Bal.	7	0.1	-
II	Bal.	7	0.1	0.3
III	Bal.	7	0.1	0.5
IV	Bal.	7	0.1	0.7

电流效率测试采用恒电流法。阴极和参比电极分别为低碳钢板和饱和甘汞电极(SCE)。阴极与阳极面积比为 60:1, 电流密度为 1 mA/cm^2 , 实验时间为 10 d, 实验介质为人造海水。记录阳极的开路电位和实验过程中每日的工作电位。实验结束后, 用 68% HNO_3 (质量分数)清洗试样表面的腐蚀产物, 根据质量损失按 GB/T 17848-1999^[12]计算阳极的电流效率。采用三电极体系用 CHI660D 型电化学工作站测试阳极在 3.5%NaCl(质量分数)溶液中的极化曲线和电化学阻抗谱。辅助阴极和参比电极分别为石墨电极和饱和甘汞电极(SCE)。电化学阻抗在开路电位稳定后(3600s)测量, 频率范围为 10 kHz~0.1 Hz, 激励电压为 5 mV。极化曲线测量电位为 $-1.4 \sim -0.7 \text{ V}$, 扫描速度为 1 mV/s 。利用 XJ-16B 光学显微镜(OM)和 JSM-5610LV 扫描电镜(SEM)观察合金的显微组织, 并结合能谱分析析出相的成分。用 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪分析合金中的主要析出相组成。

2 结果与分析

2.1 合金的显微组织

图 1 所示为 Al-7Zn-0.1Sn-xCe(质量分数, %)合金的金相组织。从图 1(a)中可以看出, Al-0.7Zn-0.1Sn 合金为粗大树枝晶组织。添加 0.3% Ce 元素后, 部分树枝晶转变为等轴晶, 如图 1(b)所示。随着 Ce 含量的增加, 树枝晶逐渐转变为等轴晶。当添加 0.7%的 Ce 时, 合金基本均为细小的等轴晶, 如图 1(d)所示。由于 Ce 是表面活性元素, 在结晶过程中, 它吸附在晶界表面减少了表面张力, 从而降低形核功, 使结晶核心聚增, 合金组织细化。另一方面, 液体 Ce 的分配系数小于 1, 在凝固过程中, 它和 Zn 和 Sn 一起在固液界面的前沿富集。这也会造成成分过冷降低原子的扩散速率, 使成核率增加, 晶粒长大被进一步阻止^[13]。另外, Ce 的原子体积($20.67 \text{ cm}^3/\text{mol}$)大于 Al 的原子体积($10 \text{ cm}^3/\text{mol}$), 很容易填补生长中的铝合金晶粒的表面缺陷, 阻碍晶粒继续生长, 也使晶粒细化, 最终获得晶粒细小的等轴晶组织^[14-15]。

Al-7Zn-0.1Sn 和 Al-7Zn-0.1Sn-0.5Ce 合金的典型 SEM 像和 EDX 谱如图 2 所示。可以看出, Al-7Zn-0.1Sn 合金晶界亮白带较宽、元素偏析严重, 大量颗粒状偏析相沿晶界分布(见图 2(a))。Al-7Zn-0.1Sn-0.5Ce 合金中元素偏析得到明显改善, 晶界亮白带变窄, 颗粒状偏析相减少, 且增加了杆状和放射状偏析相, 如图 2(c)所示。这主要是由于添加 Ce 元素后, 晶粒得到细化,

增大了晶界面积,使晶界偏析减轻。另外,由于Ce的原子半径较大,能扩展铝晶格,从而提高Zn和Sn在Al中的溶解度,使晶界处的偏析减少,晶界亮白区域变窄,颗粒状偏析相减少^[11]。EDX结果显示,Al-7Zn-0.1Sn合金的颗粒状偏析相主要含Al、Zn和

Sn元素,且Zn和Sn含量明显高于名义成分,为富ZnSn相(见图2(c))。而Al-7Zn-0.1Sn-0.5Ce合金中杆状偏析相主要含Al、Zn、Sn和Ce元素,且Ce和Zn的摩尔比约为1:2,这说明生成新的析出相,如图2(d)所示。

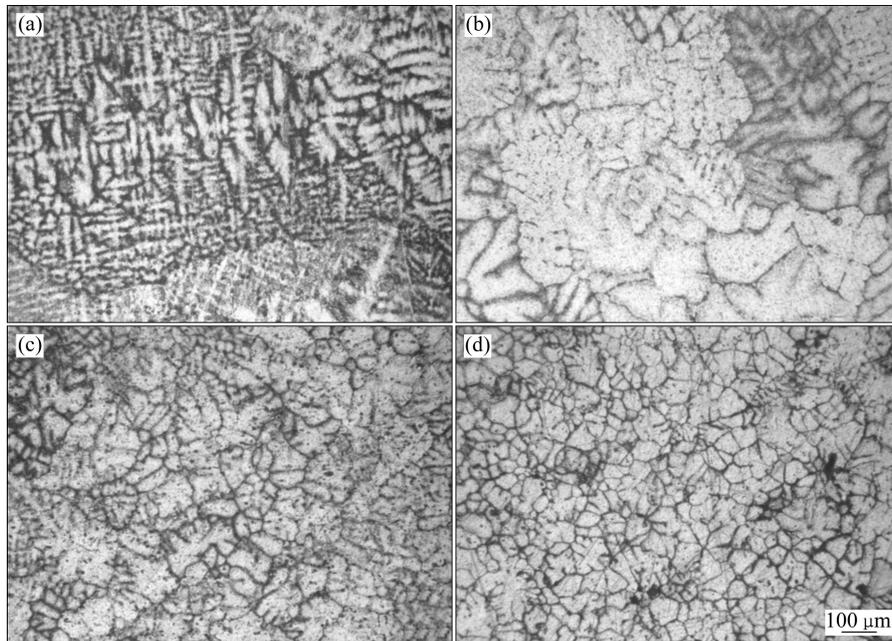


图1 Al-7Zn-0.1Sn-xCe合金的金相组织

Fig. 1 Metallographs of Al-7Zn-0.1Sn-xCe alloys: (a) $x=0$; (b) $x=0.3$; (c) $x=0.5$; (d) $x=0.7$

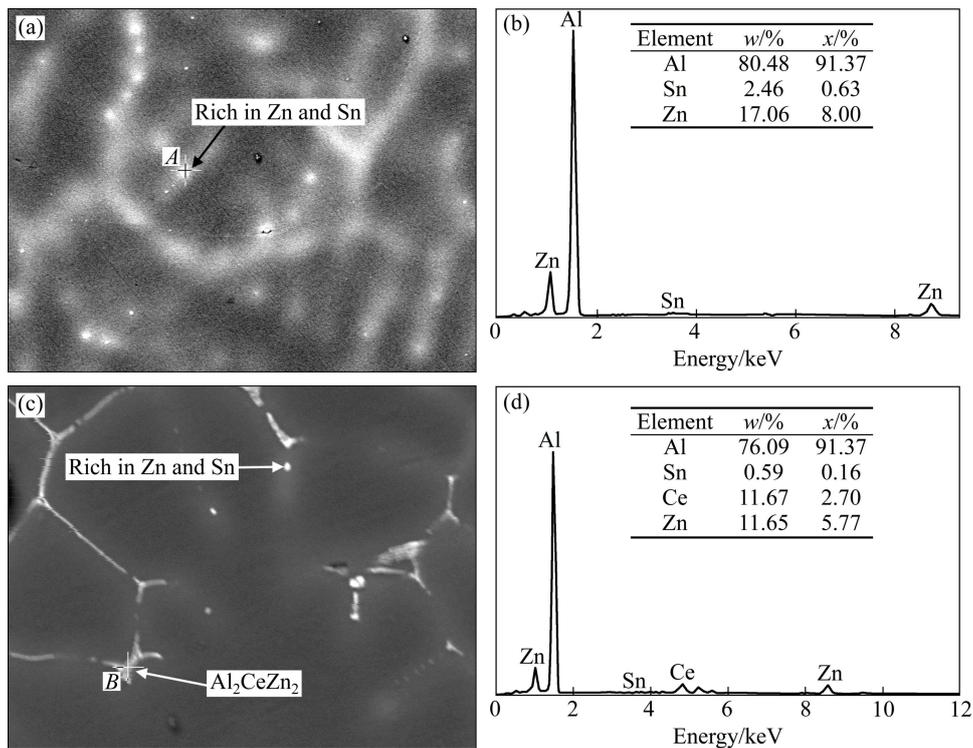


图2 Al-7Zn-0.1Sn和Al-7Zn-0.1Sn-0.5Ce合金的SEM像及其析出相的EDX谱

Fig. 2 SEM images of Al-7Zn-0.1Sn and Al-7Zn-0.1Sn-0.5Ce alloys and EDX spectra of precipitate: (a) SEM image of Al-7Zn-0.1Sn alloy; (b) EDX spectrum at position A; (c) SEM image of Al-7Zn-0.1Sn-0.5Ce alloy; (d) EDX spectrum at position B

为进一步研究微量 Ce 对 Al-7Zn-0.1Sn 合金微观组织的影响, 对 Al-7Zn-0.1Sn-0.5Ce 合金进行(470 °C, 4 h 固溶)+(200 °C, 24 h)时效处理, 然后对其进行 XRD 分析, 结果如图 3 所示。可以看出, 该合金时效后的衍射峰分别与 Al 及 Al_2CeZn_2 的 PDF 衍射卡片的峰值相对应, 表明添加 0.5% 的 Ce 元素后, 合金中形成了新相 Al_2CeZn_2 相。结合图 2(d) 中 EDX 能谱结果确定图 2(c) 中的杆状偏析相为 Al_2CeZn_2 相。

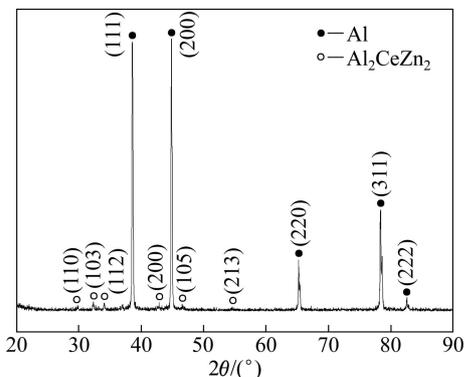


图 3 时效 Al-7Zn-0.1Sn-0.5Ce 合金的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of aged Al-7Zn-0.1Sn-0.5Ce alloy

2.2 合金的电化学性能

表 2 所列为 Al-7Zn-0.1Sn-xCe ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7$) 合金在人造海水中的开路电位(ϕ_{ocp})、工作电位(ϕ_{cp})、以及施以 1 mA/cm^2 的电流密度腐蚀 10 d 后的电流效率(η)。可以看出, Al-7Zn-0.1Sn 合金的开路电位为 $-1.009 \text{ V (vs SCE)}$, 电流效率为 76.5%。添加 0.3% Ce 后, 合金的开路电位和工作电位负移, 电流效率提高。当 Ce 含量增加到 0.5% 时, 合金的开路电位继续负移至 $-1.096 \text{ V (vs SCE)}$, 电流效率提高到 86.3%。Ce 含量进一步增加, 合金的电流效率并没有继续提高。因此, 适量 Ce 可提高 Al-7Zn-0.1Sn 合金的电流效率, 降低其开路电位和工作电位, 最佳添加量为 0.5%。Al-7Zn-0.1Sn 合金晶界较宽且有大量的颗粒状偏析相^[7], 一方面, 使该区域优先产生孔蚀并因传质不畅引发 H^+ 和 Cl^- 离子富集, 导致自催化效应, 使合金因析氢反应引起的电流效率损失增加; 另一方面, 引起腐蚀孔沿晶界局部扩展, 破坏晶界, 影响晶粒间的结合力, 进而导致未溶颗粒脱落, 从而使合金的电流效率降低。加入 Ce 后, 富 ZnSn 相在晶界的数量减少, 晶间腐蚀倾向减弱, 由晶间腐蚀造成的未溶颗粒脱落减少; 另外, 由于组织的均匀化, 使析氢腐蚀减弱, 因此, 合金电流效率增加。但当 Ce 含量较高时, 晶界处 Al_2CeZn_2 相增多, 造成未溶解晶粒脱落加重, 从而导致电流效率降低。添加 Ce 元素后合金电位负移

主要是由于 Ce 增加了 Zn 和 Sn 在合金中的溶解度, 并抑制了杂质 Fe 的有害作用(Fe 能使铝阳极电位正移)^[16]。

表 2 Al-7Zn-0.1Sn-xCe 合金的电化学性能

Table 2 Electrochemical performance of Al-7Zn-0.1Sn-xCe

Alloy No.	x	ϕ_{ocp} (vs SCE)/V	ϕ_{cp} (vs SCE)/V	$\eta/\%$
I	0.0	-1.009	-0.879 - -0.909	76.5
II	0.3	-1.051	-0.902 - -0.915	79.7
III	0.5	-1.096	-0.956 - -1.012	86.3
IV	0.7	-1.058	-0.933 - -1.008	84.8

图 4 所示为 Al-7Zn-0.1Sn-xCe ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7$) 合金在人造海水中施以 1 mA/cm^2 的电流密度腐蚀 10 d 后的宏观溶解形貌。可以看出, 不同合金表面腐蚀形貌差异较大。Al-7Zn-0.1Sn 合金表面有很多小而深的腐蚀坑, 蚀坑纵向腐蚀速度明显高于横向的, 腐蚀表面呈疏松的蜂窝状, 呈“金属海绵”状腐蚀形貌, 且未清洗时腐蚀产物粘附严重, 这与 SALINAS 等^[4]的研究结果一致, 如图 4(a) 所示。添加 0.3% Ce 元素后, 合金表面的腐蚀坑仍为细蜂窝状, 但与未添加 Ce 元素的合金相比, “海绵”状腐蚀形貌有所改善, 合金表面溶解趋于均匀(见图 4(b))。添加 0.5% Ce 元素的合金, 其表面溶解比较均匀, 蚀坑浅而平, 且金属“海绵”状腐蚀形貌消失, 腐蚀产物易脱落, 如图 4(c) 所示。添加 0.7% Ce 的合金表面金属“海绵”状形貌也消失, 但与含 0.5% Ce 合金相比, 其表面腐蚀坑深浅不一, 腐蚀不均匀, 如图 4(d) 所示。这说明稀土元素 Ce 的添加可以明显改善 Al-7Zn-0.1Sn 合金的表面腐蚀形貌, 最宜添加量为 0.5%。由于 Al-7Zn-0.1Sn 合金中富 ZnSn 相颗粒较小而且较多, 一方面, 富 ZnSn 相与铝基体形成大量腐蚀微电池, 合金首先在富 ZnSn 相处腐蚀, 由于蚀孔较小, 腐蚀产物粘附于蚀孔处形成闭塞区, 使腐蚀孔处的传质不畅引发 H^+ 和 Cl^- 富集, 产生自催化效应; 另一方面, 富 ZnSn 相数量较多, 腐蚀较快的蚀孔很快接触到下层的偏析相粒子, 此时蚀孔又会优先在该处发生腐蚀, 使腐蚀沿富 ZnSn 相纵深发展, 从而导致“海绵状”的溶解形貌^[8]。添加 Ce 元素后, 合金中 Zn 和 Sn 的溶解度提高, 晶粒细化, 晶界处的偏析减少, 晶界亮白区域变窄, 颗粒状偏析相减少, 合金组织更加均匀。其纵向扩展的活化点较少且发展较慢, 而基体中的 Zn 和 Sn 能够为再沉积提供充足的 Zn^{2+} 、 Ce^{2+} 和 Sn^{2+} 阳离子, 活化点横向扩展速度较快, 改善了阳极合金表面的溶解均匀性。

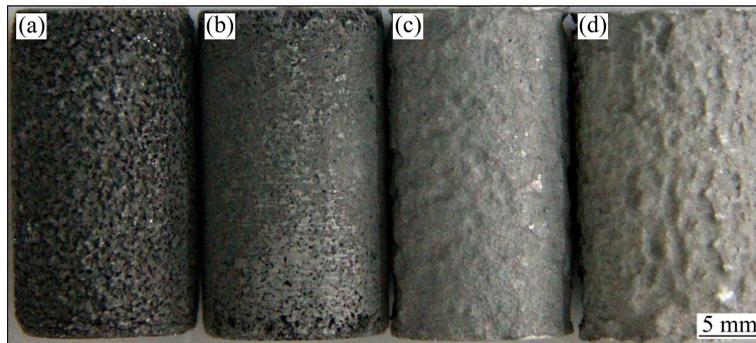


图4 Al-7Zn-0.1Sn-xCe 合金的腐蚀形貌

Fig. 4 Corrosion appearance of Al-7Zn-0.1Sn-xCe alloys: (a) $x=0$; (b) $x=0.3$; (c) $x=0.5$; (d) $x=0.7$

2.3 合金的极化曲线

图5所示为Al-7Zn-0.1Sn-xCe($x=0, 0.3, 0.5, 0.7$)合金在3.5%NaCl溶液中浸泡4000s的动电位极化曲线。由极化曲线得到的自腐蚀电位(ϕ_{corr})、自腐蚀电流密度(J_{corr})和极化电阻(R_p)如表3所示。由图5可以看出, Al-7Zn-0.1Sn合金的腐蚀电位为 -0.968 V(vs SCE), 添加Ce元素后合金的自腐蚀电位负移, 并且随着Ce含量的增加, 其自腐蚀电位逐渐负移。这说明稀土元素Ce可活化Al-7Zn-0.1Sn阳极合金。原因可能是Ce增大了Zn和Sn等元素在合金中的溶解度, 而Zn是影响阳极电位的主要元素。Al阳极电位由Al的表面氧化膜和膜中的合金元素共同决定。一般认为Al阳极中起活化作用的只是合金中添加元素的固溶体成分, 固溶进膜中活化元素越多, Al合金表面的缺陷越多, 电位越负^[17]。从表3可以看出, 添加Ce元素后, 合金的自腐蚀电流密度增大, 极化电阻逐渐减小。这说明添加Ce可以增大Al-7Zn-0.1Sn合金的活性, 降低其极化电阻。这是由于稀土的高活性在Al的熔炼中能够

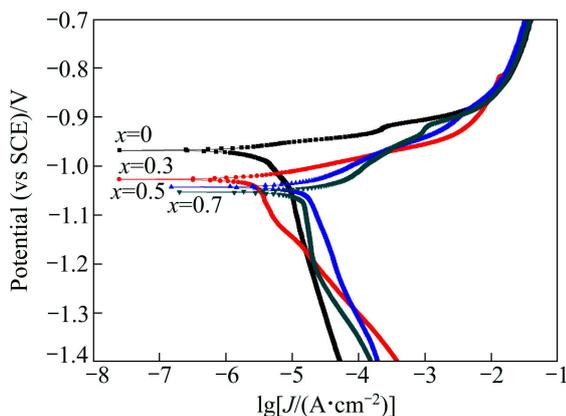


图5 Al-7Zn-0.1Sn-xCe 合金在3.5%NaCl中的极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of Al-7Zn-0.1Sn-xCe alloys in 3.5% NaCl solution

表3 Al-7Zn-0.1Sn-xCe 合金在3.5%NaCl溶液中的腐蚀参数

Table 3 Corrosion parameters of Al-7Zn-0.1Sn-xCe alloys in 3.5% NaCl solution

Alloy No.	x	ϕ_{corr} (vs SCE)/ V	J_{corr} / ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	R_p / ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
I	0.0	-0.968	5.804×10^{-6}	3520
II	0.3	-1.027	5.729×10^{-6}	3093
III	0.5	-1.043	2.377×10^{-5}	785
IV	0.7	-1.053	4.759×10^{-5}	635

起到变质、细化晶粒等作用, 造成该阳极合金进一步活化。

2.3 合金的电化学阻抗

图6所示为Al-7Zn-0.1Sn-xCe($x=0, 0.3, 0.5, 0.7$)合金在3.5%NaCl溶液中平衡电位下的电化学阻抗谱。可以看出, Al-7Zn-0.1Sn-xCe合金的Nyquist图(见图6(a))均由高频段的容抗弧和低频段的感抗弧组成。合金的感抗弧也可以从Bode图(见图6(c))中的两个时间常数看到。添加Ce元素后, 高频段容抗弧半径先减小, 然后随着Ce含量的增加容抗弧半径逐渐增大(见图6(a)和(b)); 低频段的感抗弧半径先减小后增大, 当Ce含量为0.5%时(合金III), 感抗弧最大(见图6(a))。添加0.5%Ce的合金III具有较大的高频段容抗弧和低频段感抗弧。高频容抗弧代表金属界面和腐蚀介质间双电层的电荷转移电阻^[18-19], 容抗弧模值大小反映了合金溶解阻力的大小, 模值大, 则反应阻力大, 阳极的腐蚀速度慢, 电流效率相对较高。但如果反应阻力太大, 表示合金的活化性能和电化学性能均较差。低频段的感抗弧是由Cl⁻的吸附和孔蚀引起的^[20], 感抗弧越小, 孔蚀越深, 离子越易吸附^[21]。低频感抗弧的出

现说明合金表面发生了孔蚀, 适量的孔蚀是合金活化的有利因素。结合容抗弧和感抗弧以及合金的电化学性能可以看出: 大小适中的阻抗弧和感抗弧对应着较优良的电化学性能。Al-7Zn-0.1Sn-0.5Ce 合金的容抗弧和低频段感抗弧大小适中, 合金被活化并且该合金的溶解速度慢, 即自腐蚀速度慢, 并且对点蚀比较敏感, 因此具有较高的电流效率和较均匀的腐蚀形貌。

用 ZsimpWin 软件对 Al-7Zn-0.1Sn- x Ce($x=0, 0.3, 0.5, 0.7$)合金的电化学阻抗谱进行模拟, 模拟得出的等效电路为 $R_s((R_1Q_1)(R_2Q_2)(R_t(R_3L_1)(R_4L_2)))$, 如图 7 所

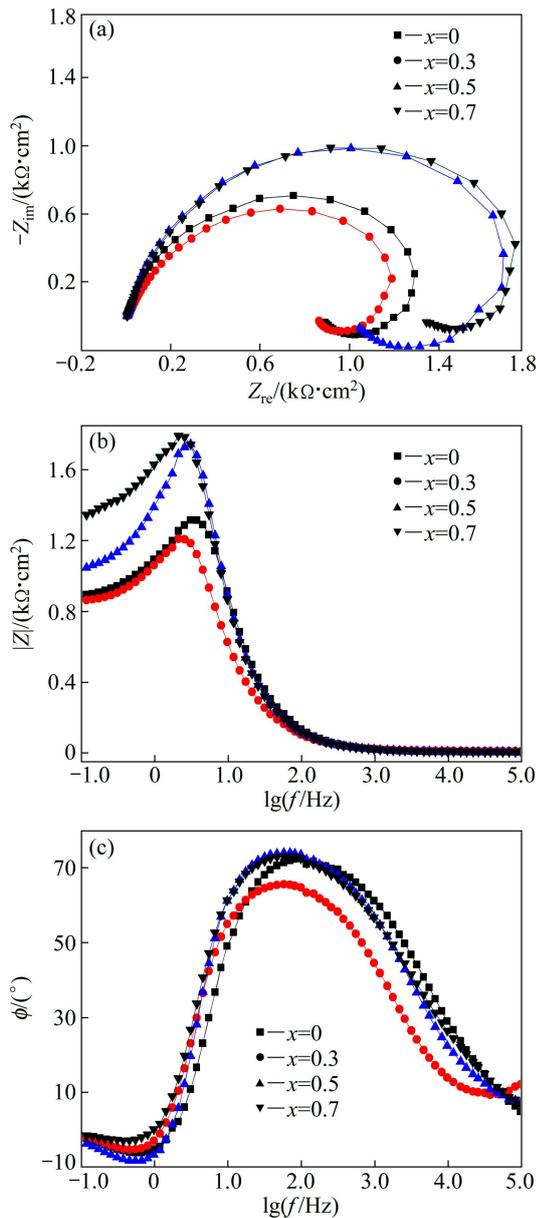


图 6 Al-7Zn-0.1Sn- x Ce 合金在 3.5%NaCl 中的电化学阻抗谱

Fig. 6 Electrochemical impedance spectra of Al-7Zn-0.1Sn- x Ce alloys in 3.5% NaCl solution

示。其中 R_s 为溶液电阻, Q 为常相位角元件, L 为纯电感元件。由于偏析相的电阻和电容与基体的电阻和电容不同, 因此, 用 R_1 和 Q_1 代表偏析相的电阻与电容, 用 R_2 和 Q_2 代表基体的电阻和电容; R_t 表示电化学反应电阻。用 R_3 、 L_1 和 R_4 、 L_2 分别表示 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 的中间产物吸附所产生的感抗及阻力, 对应于 Nyquist 图中低频段呈现的感抗弧。用该等效电路对阻抗谱进行拟合的结果如图 8 所示。可以看出, 拟合曲线和测试曲线基本一致, 说明所提出的等效电路是合理的, 基本反映该合金的腐蚀过程及各阶段合金的腐蚀特点。由图 7 所示的等效电路模拟的各电路元件数值如表 4 所示。

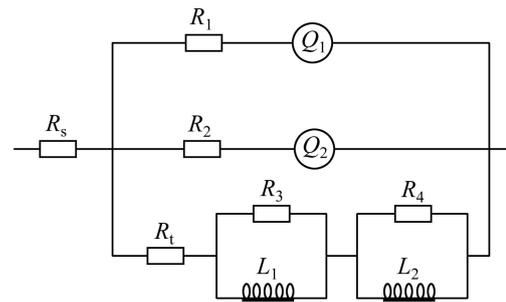


图 7 Al-7Zn-0.1Sn- x Ce 合金在 3.5%NaCl 溶液中的等效电路

Fig. 7 Equivalent circuits of Al-7Zn-0.1Sn- x Ce alloys in 3.5% NaCl solution

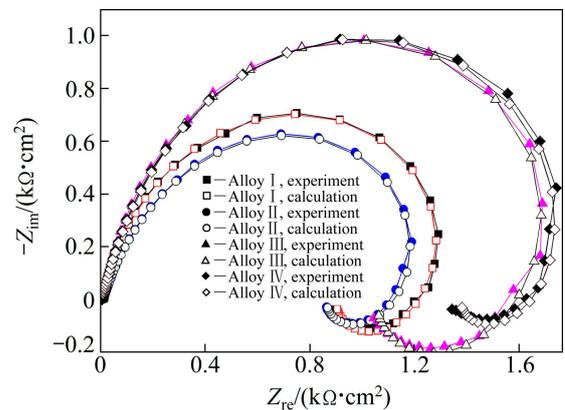


图 8 Al-7Zn-0.1Sn- x Ce 合金在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱的实验和模拟曲线

Fig. 8 Experimental and fitting curves of Al-7Zn-0.1Sn- x Ce alloys immersed in 3.5% NaCl solution

从表 4 中各元件的模拟值可知, 常相位角元素的 n 接近于 1, 可以看做是阳极的双电层电容。与电荷转移电阻 R_t 相比, 溶液电阻 R_s 很小, 可忽略不计, 因此, 反映合金腐蚀过程的主要动力学参数是电化学反应电

表4 Al-7Zn-0.1Sn-xCe 合金在 3.5%NaCl 溶液中等效电路中各电路元件数值

Table 4 Parameters of equivalent elements in equivalent circuit for Al-7Zn-0.1Sn-xCe alloys in 3.5% NaCl solution

Alloy No.	x	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_t/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_1/$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	n_1	$R_2/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_2/$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	n_2	$R_t/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_3/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$L_1/$ ($\text{H} \cdot \text{cm}^2$)	$R_4/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$L_2/$ ($\text{H} \cdot \text{cm}^2$)
I	0	4.29	9.57	1.49×10^{-5}	0.90	17.14	1.25×10^{-5}	0.84	896.7	249.5	49.3	868.5	23.6
II	0.3	5.27	10.69	5.33×10^{-5}	0.81	10.01	5.67×10^{-6}	0.79	868.6	1156.2	390.2	212.5	46.0
III	0.5	3.59	12.38	6.65×10^{-6}	0.83	8.97	2.54×10^{-5}	0.88	1057.1	2189.6	46.7	379.6	75.3
IV	0.7	3.35	7.41	1.24×10^{-5}	0.83	12.88	2.14×10^{-5}	0.87	1382.3	379.7	66.2	1983.3	42.4

阻 R_t ，腐蚀速率由电荷转移电阻 R_t 所决定。Al-7Zn-0.1Sn 合金的电荷转移电阻为 896.7 Ω ，Al-7Zn-0.1Sn-0.3Ce 合金的稍有降低，为 868.6 Ω ，随着 Ce 含量的增大，合金的电荷转移电阻增加，当 Ce 含量为 0.7% 时，合金的电荷转移电阻增大为 1382 Ω 。这表明添加 Ce 元素后，合金的溶解速度降低，耐腐蚀性增加。结合前面的分析可知，Ce 元素可以增加 Al-7Zn-0.1Sn 合金的活性，并且溶解速度又比较慢，因此具有较高的电流效率。低频段感抗弧表示该合金对点蚀比较敏感，适量的点蚀进一步改善了合金表面溶解的均匀性。

3 结论

1) Ce 元素的添加可减小 Al-7Zn-0.1Sn 合金中低熔点合金元素的偏析，改善合金的组织均匀性，且 Ce 可明显细化晶粒，使合金组织从粗大枝状晶向细小等轴晶转变，并形成 Al_2CeZn_2 相。

2) Ce 元素的添加可降低 Al-7Zn-0.1Sn 合金的开路电位和工作电位，提高该合金的电流效率及改善其腐蚀形貌。

3) Al-7Zn-0.1Sn 合金中 Ce 的最适宜添加量为 0.5%。Al-7Zn-0.1Sn-0.5Ce 合金的综合电化学性能最佳，开路电位为 -1.096V(vs SCE)，电流效率达到 86.3%(较 Al-7Zn-0.1Sn 合金的提高了 10%)，腐蚀形貌均匀。

REFERENCES

[1] LIU F L, ZHANG J, SUN C X, YU Z H, HOU B R. The corrosion of two aluminium sacrificial anode alloys in SRB-containing sea mud[J]. Corrosion Science, 2014, 83: 375-381.

[2] SUN H J, LIU L, LI Y, MA L, YAN Y G. The performance of Al-Zn-In-Mg-Ti sacrificial anode in simulated deep water

environment[J]. Corrosion Science, 2013, 77: 77-87.

[3] 熊伟, 齐公台, 郭兴蓬, 王 栾. Sn 及溶液中 Sn^{4+} 对 Al 阳极性能和溶解过程的影响[J]. 华中科技大学学报: 自然科学版, 2012, 40(4): 100-103.

XIONG Wei, QI Gong-tai, GUO Xing-peng, WANG Luan. Effect of alloying element Sn and Sn^{4+} on the properties and dissolution process of Al sacrificial anodes[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology: Natural Sciences Edition, 2012, 40(4): 100-103.

[4] SALINAS D R, GARCIA S G, BESSONE J B. Influence of alloying elements and microstructure on aluminum sacrificial anode performance: Case of Al-Zn[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1999, 29(9): 1063-1071.

[5] GURRAPP A I, KARNIK J A. The effect on tin-activated aluminum-alloy anodes of the addition of bismuth[J]. Corrosion Prevention & Control, 1994, 41(5): 117-121.

[6] 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: 130-131.

WEN Jiu-ba, MA Jing-ling, HE Jun-guang. The anti-corrosion with aluminum anode material[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 130-131.

[7] 王国伟, 文九巴, 马景灵, 贺俊光, 史志红. Ga 对 Al-Zn-Sn 系阳极合金电化学性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2010, 31(8): 30-34.

WANG Guo-wei, WEN Jiu-ba, MA Jing-ling, HE Jun-guang, SHI Zhi-hong. Effect of gallium on electrochemical properties of Al-Zn-Sn alloy anode[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2010, 31(8): 30-34.

[8] HE Jun-guang, WEN Jiu-ba, LI Xu-dong, WANG Guo-wei, XU Chun-hua. Influence of Ga and Bi on electrochemical performance of Al-Zn-Sn sacrificial anodes[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(7): 1580-1586.

[9] 贺俊光, 文九巴, 周旭东. 第二相对 Al-Zn-Sn-Ga-Mg 合金腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(3): 628-634.

HE Jun-guang, WEN Jiu-ba, ZHOU Xu-dong. Influence of second phase on corrosion behavior of Al-Zn-Sn-Ga-Mg alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(3): 628-634.

[10] HOU De-long, LI De-fu, HAN Li, JI Lian-qin. Effect of lanthanum addition on microstructure and corrosion behavior of

- Al-Sn-Bi anodes[J]. *Journal of Rare Earths*, 2011, 29(2): 129-132.
- [11] XIONG W, QI G T, GUO X P, LU Z L. Anodic dissolution of Al sacrificial anodes in NaCl solution containing Ce[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(11): 1298-1303.
- [12] GB/T 17848—1999. 牺牲阳极电化学性能试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- GB/T 17848 — 1999. Test Methods for Electrochemical Properties of Sacrificial Anodes[S]. Beijing: China Standard Press, 1999.
- [13] 王 军, 朱秀荣, 徐永东, 王 荣, 聂景江, 张立君. 稀土 Ce 和 Y 对 AZ80 镁合金组织和力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(1): 25-35.
- WANG Jun, ZHU Xiu-rong, XU Yong-dong, WANG Rong, NIE Jing-Jiang, ZHANG Li-jun. Effects of rare earth Ce and Y on microstructure and mechanical properties of AZ80 Mg alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(1): 25-35.
- [14] 唐有根, 韩红涛, 谢正和. 稀土 Ce 掺杂铝合金阳极的结构和电化学性能[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2006, 37(4): 737-741.
- TANG You-gen, HAN Hong-tao, XIE Zheng-he. Structure and electrochemical performances of Al alloy anode doped with rare earth Ce[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2006, 37(4): 737-741.
- [15] 吴中佳, 陈志国, 向 勇, 魏 祥, 张纪帅. 少量铈对高硼高速钢微观组织与力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(5): 1289-1294.
- WU Zhong-jia, CHEN Zhi-guo, XIANG Yong, WEI Xiang, ZHANG Ji-shuai. Effect of small amount of Ce addition on microstructure and mechanical properties of high-boron high speed steel[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(5): 1289-1294.
- [16] 齐公台, 郭稚弧, 魏伯康, 林汉同. 添加稀土元素高温铝合金牺牲阳极研究[J]. *中国海上油气: 工程版*, 1997, 9(5): 27-31.
- QI Gong-tai, GUO Zhi-hu, WEI Bo-kang, LIN Han-tong. A study of aluminum alloy sacrificial anode containing rare element[J]. *China Offshore Oil and Gas: Engineering*, 1997, 9(5): 27-31.
- [17] 齐公台, 郭稚弧, 魏伯康, 林汉同. 固溶处理对 Al-Zn-In-Sn-Mg 阳极组织与电化学性能的影响[J]. *金属热处理学报*, 2000, 21(4): 68-72.
- QI Gong-tai, GUO Zhi-hu, WEI Bo-kang, LIN Han-tong. The effect of water-quenching on microstructure and electrochemistry performance of Al-Zn-In-Sn-Mg anode[J]. *Transactions of Metal Heat Treatment*, 2000, 21(4): 68-72.
- [18] 贺俊光, 文九巴, 李旭东, 郝庆国. Al-Zn-Sn-Ga 阳极腐蚀过程的电化学阻抗谱分析 [J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(1): 187-193.
- HE Jun-guang, WEN Jiu-ba, LI Xu-dong, HAO Qing-guo. Electrochemical impedance spectra of Al-Zn-Sn-Ga anode during corrosion process[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(1): 187-193.
- [19] 顾宝珊, 杨培燕, 宫 丽. 电化学阻抗谱技术研究 Ce(III) 转化膜在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(6): 1640-1648.
- GU Bao-shan, YANG Pei-yan, GONG Li. Corrosion behavior of Ce(III) conversion coating in 3.5%NaCl solution by electrochemical impedance spectroscopy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(6): 1640-1648.
- [20] DU Xiao-qing, YANG Qing-song, CHEN Yu, YANG Yang, ZHANG Zhao. Galvanic corrosion behavior of copper/titanium galvanic couple in artificial seawater[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(2): 570-581.
- [21] 卢现稳. 新型牺牲阳极材料 Al-Zn-In-Mg-Ti-Si 的研究[D]. 洛阳: 河南科技大学, 2009: 34-35.
- LU Xian-wen. Research on Al-Zn-In-Mg-Ti-Si new aluminum sacrificial anode[D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2009: 34-35.

(编辑 龙怀中)