

ICS 77.040.99
H 21



中华人民共和国国家标准

GB/T 24488—2009

镁合金牺牲阳极电化学性能测试方法

Test method for electrochemical properties
of magnesium alloys sacrificial anode

2009-10-30 发布

2010-06-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

标准资料网 www.PV265.com

前 言

本标准修改采用美国材料与试验协会标准 ASTM G 97-1997(2002)《用于地下的镁牺牲阳极的试验室评价方法》，为方便对照，在附录 A 中列出了本标准的章条和对应的 ASTM G 97—1997(2002)章条的对照表。与 ASTM G 97—1997(2002)相比，主要变化如下：

- 增加了挤压镁阳极的有关内容；
- 增加了对电流效率的计算；
- 删除了第 2 章、第 4 章和第 12 章；
- 进行了编辑性整理。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由中国有色金属工业协会提出。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位：北京广灵精华科技有限公司、维恩克(鹤壁)镁基材料有限公司。

本标准参加起草单位：北京有色金属研究总院、费县银光镁业有限公司、南京云海特种金属股份有限公司。

本标准主要起草人：孙金凤、贾鑫、房中学、李书平、王峰、陶卫建、韩莉。

镁合金牺牲阳极电化学性能测试方法

1 范围

- 1.1 本标准规定了镁合金牺牲阳极试样在饱和硫酸钙和氢氧化镁介质中工作时的电化学性能测试方法。
- 1.2 本标准适用于以饱和硫酸钙和氢氧化镁试验电解液模拟长期处于石膏-膨润土-硫酸钠填充料【其典型成份为：石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 75%) + 膨润土(20%) + 硫酸钠(5%)】环境下镁合金牺牲阳极电化学性能的测试。
- 1.3 本标准试图确定为镁合金牺牲阳极供需双方进行质量保证,然而长期现场性能表现可能不等同于用这种实验室的试验方法获得的性能特性。
- 1.4 本标准没有阐明所有与使用有关的安全事项。本标准的使用者有责任在使用前采取适当的安全和保健措施,并制定相应的规章制度。

2 方法原理

已知直流电流经串联连接的试验电池,每个试验电池由一个已知质量的镁合金试样作为阳极,一个钢制阴极试验坩埚作为阴极和一种已知的电解液组成,在14天试验期间以及电流关闭试验结束1h后多次测量试样的氧化电位,并测量流经电池总的安培小时(Ah),试验结束后,每个试样清洗、称重,计算试样损失每单位质量测得的安培小时。

3 装置

基本试验装置如下:

- 3.1 直流电源:至少可供电2 mA及12 V。
- 3.2 钢制阴极试验坩埚:构造示意图如图1所示。

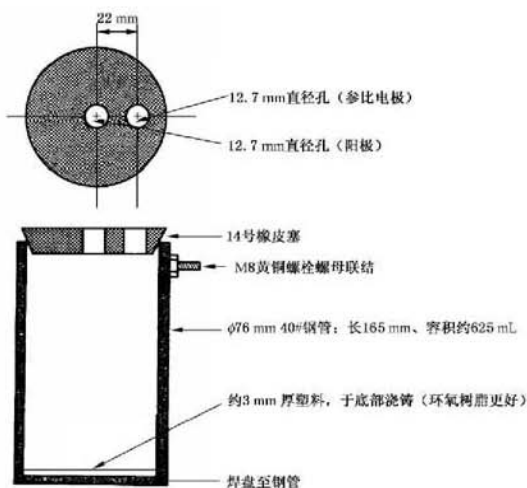


图1 试验用坩埚构造示意图

- 3.3 铜库仑计:如图 2 所示,或电子库仑计。
- 3.4 饱和甘汞参比电极。
- 3.5 电位计:输入阻抗 $\geq 10^7 \Omega$ 。
- 3.6 天平:最大称量 100 g,感量 0.1 mg。
- 3.7 烘箱:温度 $\geq 110 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

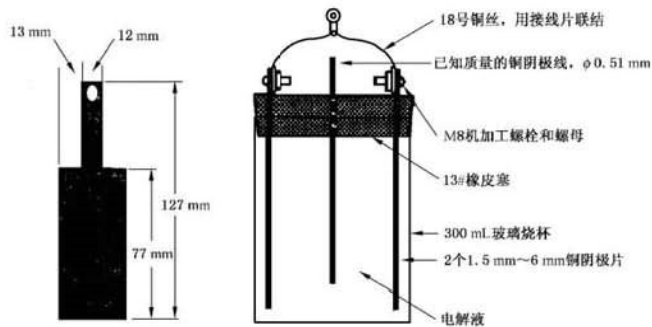


图 2 铜库仑计

4 试剂

- 4.1 电解液(饱和硫酸钙-氢氧化镁溶液):将 5.0 g 试剂级硫酸钙 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.1 g 试剂级氢氧化镁 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 加入 1 000 mL 的 IV 型或更高的试剂级水中。
- 4.2 库仑计溶液:将 235 g 试剂级 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、27 mL 98% 的 H_2SO_4 、50 cm^3 未改性乙醇加入 900 mL 的 IV 型或更高级的试剂级水中。
- 4.3 阳极清洗液:将 250 g 试剂级 CrO_3 加入到 1 000 mL 的 IV 型或更高的试剂级水中。

5 预防和保护措施

- 5.1 使用库仑计溶液和清洗液时,要求对眼睛和皮肤进行保护,必须在通风实验柜中进行试样清洗。
- 5.2 清洗液的处理应符合相应的法律法规。

6 取样、制样

6.1 取样

- 6.1.1 从铸造阳极上取样及制样的典型示意图见图 3。沿铸造阳极宽度方向离边缘约 13 mm 处截取截面尺寸为 16 mm \times 16 mm、长 180 mm 的 5 支试棒,然后将其加工成直径为 12.7 mm 的试棒(建议加工参数为:加工速率 800 r/min、进刀速率 0.5 mm/r、切割深度 ≤ 1.9 mm),再将试棒切割成长度为 152 mm 的试样,试样任意一端为加工面(加盖标记)。
- 6.1.2 从挤压镁阳极产品中沿阳极宽度方向截取所需试棒 5 支,并将其按照 6.1.1 的方法进行加工。
- 6.1.3 切割和加工过程中产生的镁屑易引起燃烧,镁的加工处理步骤应该非常小心。
- 6.1.4 建议使用具有以下特性的带锯和电动弓形锯加工镁阳极:
 - a) 锯片的齿距:带锯(齿/cm)=1.6~2.4,电动弓形锯=0.8~2.4。
 - b) 锯齿外钎倾角(°):带锯=0.05~0.13,电动弓形锯=0.038~0.076。
 - c) 端面突出角:带锯=10°~12°。
 - d) 间隙角:带锯、电动弓形锯=20°~30°。

6.2 称重

用水和丙酮清洗每个试样,然后在烘箱中于 105 ℃ 干燥 30 min,冷却,称重(挤制镁阳极试样加工端面需用环氧树脂封好),精确至 0.1 mg。

注意:用丙酮清洗后,为避免试样污染,必须戴手套拿试样。

6.3 制样

6.3.1 铸造镁阳极试样:用导电胶带缠绕试样距加工端面 100 mm 处开始到距未加工端面 13 mm 的部分,然后将其浸入电解液,暴露在电解液中的区域是加工端面及其以始长度 100 mm 的试样侧面,浸入面积为 41.2 cm²,通过试验电路的电流为 1.60 mA,阳极电流密度为 0.039 mA/cm²。

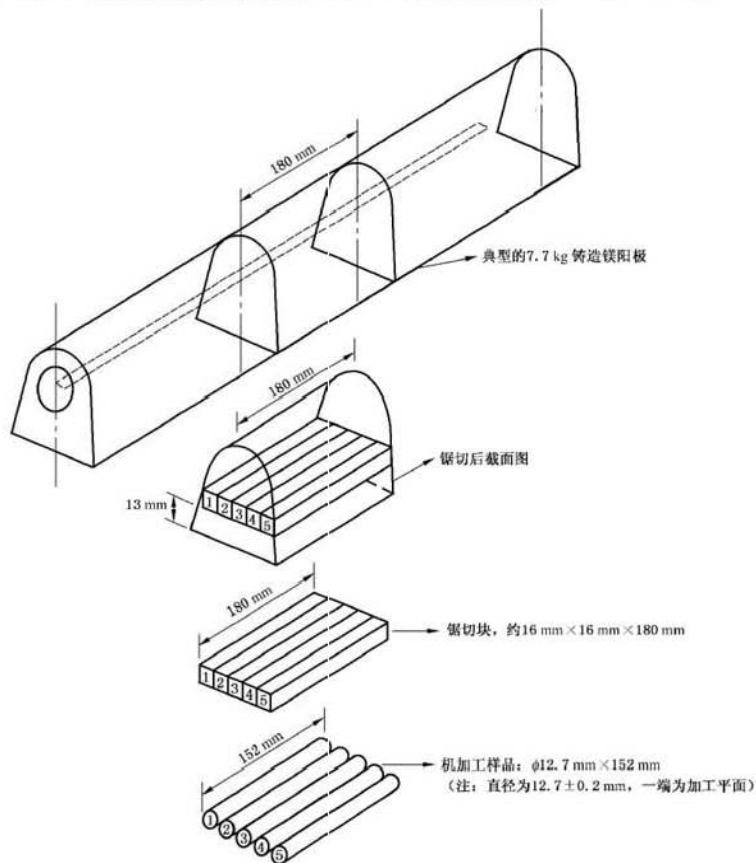


图3 从铸造阳极上取样制样示意图

6.3.2 挤制镁阳极试样:用导电胶带缠绕试样距加工端面 103.2 mm 处开始到距未加工端面 10 mm 的部分,然后将其浸入电解液,暴露在电解液中的区域是加工端面以始长度 103.2 mm 的试样侧面,浸入面积为 41.2 cm²(不计加工端面的面积),通过试验电路的电流为 1.60 mA,阳极电流密度为 0.039 mA/cm²。

6.4 试样准备

6.4.1 用软塑料刷洗试验坩埚,若试验坩埚表面完全被一种高电阻涂层所覆盖(这种涂层将导致无法得到所需电流),必须用喷砂、金属丝刷或刮削等方法去除表面的硬质粘沉积。

6.4.2 若用铜库仑计(如图2所示)代替电子库仑计,则用细磨料(00#或更高)研磨库仑计导线,然后在烘箱中于105℃干燥15min后冷却,在装入库仑计之前称重,浸入库仑计溶液的铜丝长度为10mm~50mm,将铜片阳极装入库仑计溶液之前必须进行清洗,铜丝和铜片的纯度应 $\geq 99.9\%$ 。

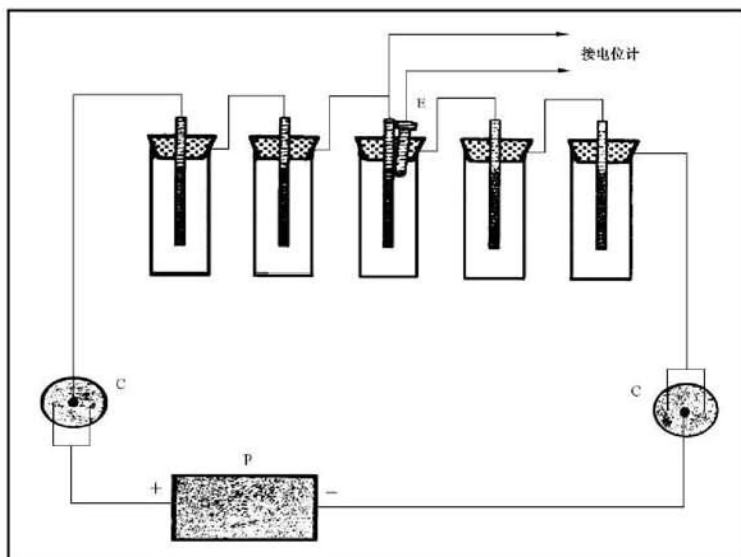
6.4.3 完整的试验电路示意图见图4,回路导线是18#绝缘绞合铜线,每根导线的各端用鳄鱼夹子夹住,只有在测量氧化电位时,才用甘汞电极。

7 操作步骤

7.1 将阳极试验电解液加入阴极试验坩埚,溶液距顶端约15mm。

7.2 将试样插入14#橡胶塞中,然后装入阴极试验坩埚。

7.3 试验电路如图4所示。



P—直流电源;

C—Cu-CuSO₄库仑计或电子库仑计;

E—甘汞电极。

图4 试验电路示意图

7.4 打开电源,调节电流至1.6mA,定期检查以保证电流为恒定值。

7.5 用一饱和甘汞电极和一电位计,在第1天、第7天、第14天测得试样的闭路电位,每个试样电位测定试验电路如图4所示,进行测量时,甘汞参比电极的尖端必须距试液表面10mm内。

7.6 试验期间,电解液的温度应保持在22℃ \pm 5℃范围内。

7.7 试验14天后,关闭电源。1h后测量试样的开路电位,测量方法等同于7.5闭路电位的测量方法。

7.8 试验完毕后,先拆除试样上的导线,然后将试样从电解液中取出,并拔去橡皮塞,最后将试样上的导电胶带去掉。

7.9 将一未试验试样放入预加热至60℃~80℃的清洗液中,并放置10min(或浸入室温清洗液30min),然后用自来水清洗,最后在烘箱中于105℃干燥30min,如果该试样质量损失大于5mg,则

倒掉清洗液；如果该试样质量损失小于 5 mg，则把试验过的试样和未试验的试样一同放置在 60 ℃～80 ℃ 的清洗液中 10 min，然后用自来水清洗，并在烘箱中于 105 ℃ 干燥 3 h，如果未试验试样的质量损失大于 5 mg，则重复试验。

7.10 如果用铜库仑计，则去掉库仑计上的导线，然后用自来水清洗，最后在烘箱中于 105 ℃ 放置 30 min。

7.11 将试样、未试验的样品以及铜库仑计导线从烘箱中取出，冷却到室温，精确称量至 0.1 mg。

注意：为了避免污染试样和库仑计导线，在称重过程中应该戴手套。

8 计算及报告

8.1 计算并报告在 14 天试验期间流经试验电池的电量 Q_1 。

8.1.1 若用铜库仑计，按式(1)计算 Q_1 ：

$$Q_1 = (0.8433)(m_2 - m_1) \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中：

0.8433——常量，单位为安培小时每克(A·h/g)；

m_2 ——铜库仑计阴极线的最后质量，单位为克(g)；

m_1 ——铜库仑计阴极线的初始质量，单位为克(g)。

8.1.2 若用电子库仑计，按式(2)计算电量 Q_1 ：

$$Q_1 = (\text{从库仑计上测得的电量值})/3\,600 \quad \dots\dots\dots(2)$$

8.2 计算并报告每块试样损失每单位质量得到的电量(Q_g)，按式(3)计算：

$$Q_g = Q_1/(m_{Mg1} - m_{Mg2}) \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中：

m_{Mg1} ——镁阳极试样的初始质量，单位为克(g)；

m_{Mg2} ——镁阳极试样的最后质量，单位为克(g)。

8.3 计算并报告每块试样的电流效率 η ：

$$\eta = \frac{Q_g}{Q} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中：

Q_g ——每块试样损失每单位质量得到的电量，单位为安培小时每克(A·h/g)；

Q ——理论容量，单位为安培小时每克(A·h/g)。

8.4 记录每块试样的闭路及开路电位值，并计算电位值的算术平均值，精确到小数点后三位数。

9 精密度

下列准则用来在 95% 的置信度水平上判定结果的接受性。

9.1 重复性

Q_g 值： ≤ 0.06 A·h/g。

最后闭路电位： ≤ 0.01 V。

开路电位： ≤ 0.02 V。

9.2 再现性

Q_g 值： ≤ 0.15 A·h/g。

最后闭路电位： ≤ 0.05 V。

开路电位： ≤ 0.08 V。

附 录 A
(资料性附录)

本标准章条编号与 ASTM G 97—1997(2002)章条编号对照表

A.1 本标准章条编号与 ASTM G 97—1997(2002)章条编号对照见表 A.1。

表 A.1

本标准章条编号	对应的 ASTM G 97—1997(2002)章条编号
前言	—
1.1,1.2	1.1
1.3	1.2
1.4	1.3
—	2
2	3
—	4
3	5
4	6
5	7
6.1	8.1
6.2	8.2
6.3	8.3
6.4	8.4,8.5,8.6
7	9
8	10
9	11
—	12