

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

刘学庆 张经磊 侯保荣:

海洋工程用铝基牺牲阳极发展概况*

DEVELOPMENT OF ALUMINUM BASED SACRIFICIAL ANODE FOR MARINE PROJECT

阴极保护是一种重要的腐蚀防护方法,它分为外加电流保护和牺牲阳极保护。其中,用牺牲阳极保护金属构件是一种简单易行,投资较少的阴极保护方法。因此,在船舶、码头、海洋平台及其他海上大型钢结构的保护上,得到了广泛的应用^[1]。

阴极保护用的牺牲阳极材料有铝、镁、锌三大系列。张经磊 1986 年指出,与镁基、锌基牺牲阳极相比,铝阳极的最突出优点是单位重量的输出电量大,是锌阳极的 3.6 倍,镁阳极的 1.3 倍;铝资源充足,价格便宜,重量轻;工作电位足够负,发生电流量大,寿命长,在海水和含 Cl⁻ 的环境中应用性能良好。而且,制造工艺简便,劳动条件好(相对锌而言),对于冷模压铸新工艺可连续铸造,适用于大批量大块阳极的连续生产。

1 铝基合金的发展及现状

铝是自钝化金属,表面易形成氧化铝薄膜,使其电位升高,降低阳极活性,因而不适合直接用作牺牲阳极。

人们在 50 年代初期就认识到铝作为牺牲阳极的重要性,并生产了 Al-5%Zn 合金,其电容量为 1 595 A·h/kg。60 年代初,有了 In 活化铝合金的专利报道,组成为:

3.5%的 Zn, 0.008%~0.05%的 In,电容量为 2 365 A·h/kg;还有专利的组成为 3.5%~9%的 Zn, 0.05%~0.2%的 Sn, 0.008%~0.05%的 In。60 年代中期, J. T. Reding 等人研究了添加元素对铝基牺牲阳极性能的影响,发现在只添加单种元素的情况下, Zn、Cd、Mg、Ba 可使铝的电位负移 0.1~0.3 V; Ga、Hg、Sn、In 可使铝的电位负移 0.3~0.9 V; Bi 对铝的电位也有很大影响。此后,人们通过有效的合金化手段,改变铝表面钝化膜的成分和性质,促使膜的溶解和脱落,使铝阳极具有足够的驱动电位和稳定的电流输出,从此铝基合金迅速发展起来,成为新型牺牲阳极材料。

1.1 Al-Zr-Hg 系

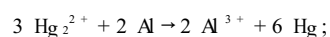
美国 DOW 化学公司于 1966 年首先研制了 Al-Zr-Hg 阳极(主要化学成分为 4.38%Zn, 0.001%Cu, 0.13%Si, 0.4%Fe, 0.04%Hg), 商品名为 Galvalum。该阳极性能好,在海水中电流效率 > 90%,单位重量电容量 2 750 A·h/kg,工作电位 -1.10 V (VS·Cu/CuSO₄)。

添加少量汞,就可以大大增加铝的活性(使铝的电位降低 0.9 V 左右)。MAX C. REBUVL 和 MARC C. DELATTE 提出了一种 Al-Zr-Hg 阳极的活化机理。这种机

理认为:

(1) 固溶体中 Al 和 Hg 溶解是由于电偶腐蚀产生。由于氧化膜的存在,腐蚀局限在膜的薄弱区,于是形成点蚀;

(2) 最初溶解过程中产生的汞离子将在点蚀处沉积向 Al 基体:



(3) 金属汞离子的这种沉淀会使氧化膜脱离基体。这样,局部铝合金的电位接近裸露 Al 的理论电位(-1900 mV, 相对于 SCE);

(4) 金属进一步的电偶腐蚀,将局限在这些活性大的区域。活性点蚀孔产生其他汞离子,并且继续保护活性。这样,这些先前形成的蚀孔会扩大并且形成空穴;

(5) 新的氧化膜会在裸露金属上重新形成,这些氧化膜必须持续地脱离基体,才能使阳极保持活性。

除美国外,英、法、印度都曾研制过 Al-Zr-Hg 系阳极。然而,由于汞会污染环境,熔炼中威胁工人的身体健康,所以逐渐被淘汰,以铟系阳极代替。

1.2 Al-Zr-In 系

* 国家科委国家攻关项目 96-916-01-02 号;中国科学院海洋研究所调查研究报告第 3999 号。
收稿日期:1999-10-25;
修回日期:2000-03-22



Al-Zr-In 系是人们公认的有前途的铝阳极系列。我国国标 GB4948-85 中的几个成分均为此系。钢可改善铝的活性使其电位负移。加入少量的钢就可使合金电位降低 0.4 V 左右。

关于含 In 铝合金牺牲阳极在氯化钠溶液(或海水)中的活化溶解,多用“溶解-再沉淀”机理解释。该机理解释认为:

(1) $Al + In \rightarrow Al^{3+} + In^{3+} + 6e$ (存在于固溶体中),最初腐蚀发生在氧化膜的薄弱点,这些点主要在 In 沉积物的附近;

(2) $Al + In^{3+} \rightarrow Al^{3+} + In$,即溶解的 In 重新沉积回合金表面;

(3) 反应(2)伴随着氧化膜的局部脱落,从而使合金向电位更负的方向移动。

这种观点能解释为何腐蚀从活性点开始扩展。

孙鹤建等人的研究认为,钢在合金中以偏析相存在,阳极表面具有均匀分布的蚀孔,在蚀孔中有富钢的岛状物,并且提出偏析的富钢相,使阳极活化而溶解。这种机制认为:

(1) 富钢偏析相与 Al_2O_3 膜构成小阳极和大阴极的电偶。作为阳极的富钢偏析相发生溶解,且越接近 Al_2O_3 膜处越优先溶解,直至暴露出基体铝;

(2) 裸露出来的基体铝和 Al_2O_3 膜组成新的电偶,其电位差大,溶解反应有很大的驱动力,因此铝大量活化溶解。这时富钢相的极性转化为阴极,溶解中止,且溶液中的 In^{3+} 离子在铝合金表面沉积;

(3) 富钢偏析相粒子因周围的铝大量溶解,使它与铝基分离而脱落溶解,造成部分电流效率的损失。

上述两机理尽管描述不尽相同,但本质上是一致的,都提出了钢的溶解-再沉积历程。如果将钢和锌同时加入合金中,使含钢量为 0.02%~0.03%,含锌量为 2.5%~3%,阳极电位可降至 -1.05~-1.2 V (VS·SCE) 以下,电流效率可达 85% 以上。由此可见,钢、锌有显著的匹配作用,同时钢尚能部分抑制 Fe、Si 等杂质对电化学性能的不良影响

1.3 Al-Zr-In 系的发展

Al-Zr-In 系阳极的腐蚀产物是松散的胶状物,易被水冲掉,但腐蚀状态不够均匀。为了进一步提高 Al-Zr-In 系合金阳极的性能,中国、日本、美国等国又研制了四元合金系统,70 年代中期,日本更扩展到研制五元合金系统。主要的合金有 Al-Zr-In-Cd, Al-Zr-In-Sn, Al-Zr-In-Mg, Al-Zr-In-Si, Al-Zr-In-Ti, Al-Zr-In-Sr-Mg 等。

在 Al-Zr-In 系牺牲阳极合金中加入 0.01% Cd,可明显改善合金耐腐蚀状况和产物的溶解脱落性能。一般认为,加入镉的作用主要是镉和锌为同族元素,相互之间具有较大的亲和力,因而能促使锌均匀分布,减少锌、钢偏析,以达到改善耐腐蚀状况。但镉在铝中的溶解也极微,过量的镉也将以新相析出,破坏合金的均匀性,产生“过活化”作用,增大自腐蚀,降低电流效率,因此,一般 Cd 含量都控制在 0.01% 左右。

Al-Zr-In-Cd 牺牲阳极在美、日等国已商品化。国内 725 所首先研制成功,并通过鉴定,现已用来为海军保护西沙、旅顺等地区大型钢板桩码头及洞门,取得了良好效果;渤海石油公司设计研究院则利用他们研制的 Al-Zr-In-Cd 阳极保护

海上石油平台,并得到外商的认可;南海西部石油公司也熔炼过这种阳极,作为海上石油平台保护用¹。

由于镉是污染元素,其沸点为 768℃,与铝的熔炼温度很接近,对熔炼人健康很不利,故国内外积极研制加入无公害的第 4 组元素。锡为较理想的元素,并形成 Al-Zr-In-Sn 系。铝中加入锡能破坏其钝性,降低铝的电位。锡溶于铝中成为固溶体。比利时、日本等国都有 Al-Zr-In-Sn 系商品阳极出售,这种阳极的电位 -1.1 V (SCE),电流效率 86%,电容量 2600 A·h/kg,表面腐蚀均匀,性能良好。国内研制 Al-Zr-In-Sn 阳极的单位也颇多。

除上述两类 4 组元合金阳极外,国内外对 Al-Zr-In-Si 合金阳极的研制也十分重视,报道较多。该阳极的商品名称为 Galvalum(III) (含 3.0% 的 Zn, 0.015% 的 In 及 0.1% 的 Si)。C.F. Schriber 等人的研究表明:电流密度在 430~915 A/m² 范围内时, Galvalum(III) 阳极在室温海泥中产生的电容量为 216~1984 A·h/kg, 电位 -1.09~-1.11 V (VS·Ag/AgCl)。

还有人在 Al-Zr-In-Sn 的基础上添加第 5 组元,以进一步改善阳极性能,如日本研制的 Al-Zr-In-Sn-Ti (含 Ti 0.01%~1.0%),允许含锡量可达 0.3%。我国重庆有色金属研究所研制的 Al-Zr-In-Sr-Mg 五元合金也通过鉴定,用于海军的舰艇及涵洞等的保护并取得良好效果。华南理工大学李异等,对 Al-Zr-In-Sr-Mg 阳极研究结果表明,这种阳极在海床泥中比 Zn 阳极的电位更负、更稳定,阳极溶解更均匀,腐蚀产物也容易脱落。与锌阳极相比,这种阳极较轻,电容量较



高,价格便宜,因此,可能在阴极保护中代替锌阳极。

在理论研究上,齐公台等人^[4]用恒电流法测定了3种 Al-Zr-In 系 (Al-Zr-In-Si, Al-Zr-In-Mg-Ca, Al-Zr-In-Sr-Mg-Re) 合金阳极的电化学性能,用金相显微镜和扫描电镜技术 (SEM) 分析了3种阳极材料的金相组织,认为阳极电流效率降低的主要原因主要有:

(1) 第2相的脱落。第2相数量越多,脱落也就越多,引起的电流效率损失越严重,电流效率越低;

(2) 基体晶粒的脱落。因为第2相大多分布在晶界,晶界的腐蚀会造成晶粒的脱落,从而降低阳极的电流效率,晶粒越大,晶界腐蚀越严重,电流效率越低;

(3) 自腐蚀。一旦暴露出铝基体,基体铝与表面氧化膜,基体铝与第2相之间都可形成内部短路的腐蚀电池,此一部分基体铝的溶解不对外放电,也造成了电流效率的损失。因此,在铝合金阳极的熔炼过程中,应尽量减少第2相的析出和减小晶粒,以提高阳极的电流效率。但如果第2相数量太少,阳极初始放电时的活性点少,也会造成溶解不均匀。所以,通过适当的改变合金成分及含量、控制第2相数量和晶粒大小,对保证铝阳极优良的电化学性能和溶解均匀性是很重要的。

另外, Gurrappa 找到一种新颖、简单、非电化学的方法——表面自由能评价,它可用来理解工作机理及发展高效牺牲阳极。公式为: $F = 4.99478 \times 10^{-11} \times E \times a$ 。其中, F 为表面自由能; E 为杨氏模量; a 为阳极材料的原子距离。合金表面自

由能越低, Al_2O_3 膜厚度越薄,金属和表面氧化膜之间的键越弱。因此,当氧化膜易被电解液中的氯离子破裂,使合金能均匀溶解时,合金效率提高^[5]。它给出了一种简单的估计阳极效率的方法。总之, Al-Zr-In 系阳极的研究,开发和应用都是十分活跃的。

1.4 其他一些铝基合金牺牲阳极

除了上面所介绍的,国内外应用的铝基合金,还有 Al-Zr-Sn 系、Al-Zr-Ca 系、Al-Zr-Mg 系。Al-Zr-Mg 系铝阳极常见的成分为 Al-10% Zn-10% Mg 合金,电流效率为 65%~77%。英国的 Wilson Walton 国际公司研制了高性能的铝合金 BA777, BA778 和 BA780,特别是 BA780,这种合金在相当于 235.4 m 水深的压力及 4℃ 的低温海水中,仍保持良好的阴极保护性能,腐蚀均匀,腐蚀产物松弛,不妨碍电流通过。

现将几种主要的铝基牺牲阳极汇总于表 1。

2 铝基合金牺牲阳极阴极保护的应用及几个发展方向

铝合金牺牲阳极目前已在各种场合广泛应用。以日本中川防蚀公司安装的近 200 座平台阴极保护系统为例,铝合金牺牲阳极占了 95% 以上。目前,国内外铝合金牺牲阳极主要使用于下列几个方面:

2.1 船舶

对于小型船舶来说,以铝基或锌基牺牲阳极进行保护为主。

2.2 港湾设施

如码头、栈桥的钢桩、浮筒、浮船坞及人工岛等,广泛采用牺牲阳极保护,目前以铝基牺牲阳极保护

为多。

2.3 海上钻井与采油平台

随着海底石油及天然气勘探平台的大量兴建,以及超巨型游船的海上泊地等的出现,常要用很长的钢管桩,这类结构物建造在远离陆地,水深 20~30 m (甚至 100~250 m) 左右的海洋中,环境条件苛刻,保护电流密度比一般港湾建筑物要大 20%~30%,主要也是用铝基阴极保护。

目前,在天然海水条件下使用的铝基牺牲阳极基本处于成熟状态,但随着工业的发展,不断出现新情况,例如:针对淡水资源匮乏的状况,人们希望用海水代替淡水应用于工业生产中,如化工厂等的冷凝水。热交换器、冷凝器等会出现高温海水腐蚀,这就需要研究适于较高海水温度下的阳极材料。

目前国内外研制出来的铝基牺牲阳极,在高温海水中电流效率低,腐蚀不均匀,溶解性能差,应用受到了限制。针对此,各国学者不断探索,力求找到解决途径。日本学者研制的 Al-Zr-In-Sn 合金阳极电容量为 $1187 A \cdot h / kg$, 电位为 $-1.03 V (SCE)$; C.F. Schrieber 和 Reese W. Murray 1988 年研究了 Al-Zr-In-Si 牺牲阳极,发现它在 35~65℃ 之间有较高的电容量 (可达 $2771 A \cdot h / kg$) 和较负的电位 (可达 $-1.07 V$)。值得注意的是我国朱承德、李异研制的 Al-Zr-In-Sr-Bi 和 Al-Zr-In-Sr-Ti 两种牺牲阳极,它们在高温海水中具有较优的性能,电流效率较高,电位均在 $-1.05 V$ 以下,阳极溶解均匀,腐蚀产物易脱落^[2]。但深入工作仍需进一步开展。

近海石油工业的发展,需要用



海底管道输送从海底开采出来的高温原油和天然气,这些管道周围的海泥也处于高温环境中,由于牺牲阳极在此条件下产生严重的局部腐蚀,且缩颈现象严重,因此,应用受到很大限制。在这一方面的研究,一直未取得大的进展,仍需进一步努力。

最近,意大利的研究人员发明了一种新型阴极保护牺牲阳极,该阳极由两种不同的材料组成(铝合金和镁合金),首先把铝合金阳极铸在钢座上,然后铸上镁合金外层。这样,阳极重量及材料消耗都大量减小。复合阳极由外部镁提供所需的高起始电流,镁完全溶解后,由铝提供被保护物剩余时间的阴极保护。新型阳极的效果已被实验室测试证明,并应用于 Dania A 平台,取得了一定的成绩^[6]。这种复合阳极可能会是牺牲阳极发展

的另一方向。

3 结语

综上所述,由于铝基阳极的电流量大,比重小,制造施工方便,材料来源充足,电位负及电流效率较高等一系列优点,各国采用铝基牺牲阳极的阴极保护日趋广泛。

美国早期采用 Al-Zn-Hg 系合金,尽管其电化学性能优良,但从防止污染环境角度出发,近来大多数国家不主张使用含有有毒元素的铝合金。目前国内外广泛采用的铝合金有 Al-Zn-In-Sn, Al-Zn-In-Cd 和 Al-Zn-Mg-Si 等。与此同时,铝基牺牲阳极的理论也得到很大发展。但随着工业的发展,迫切需要研制适用于高温海水、海泥中的铝基合金牺牲阳极。这是铝基牺牲阳极的一个发展方向;另外,出现了复合阳极(把两种阳极综合利用),这有可能

是牺牲阳极研制的另一个发展方向。总之,随着新型铝基阳极的不断开发,必将使铝基合金阳极的应用更加广泛。

参考文献

- 1 李 异,曹文良,赖秋香.化工腐蚀与防护,1996,2:14~17
- 2 朱承德,李 异.材料保护,1997,30(8):21~24
- 3 张信义,火时中,王元玺.材料保护,1996,29(2):3~5
- 4 齐公台,郭稚弧等.腐蚀科学与防护技术,1997,9(3):231~234
- 5 I. Gurrappa. Corrosion Prevention & Control,1997,44(3):69~80
- 6 S. Rossi, P. L. Bonora et al.. Corrosion,1998,54(12):1 018~1 025

(本文编辑:张培新)