

研究简报

铝基牺牲阳极溶解性能电化学 评定法的研究*

张经磊 郭公玉 孙可良
(中国科学院海洋研究所, 青岛)

提要 本文提出了一个电化学方法来对铝基牺牲阳极在海水中的溶解性能进行定量描述。该法是将阳极试样在恒温的海水中用恒电位仪极化到一定电位, 然后测其时间-电流曲线, 用求积仪计算库仑密度。发现库仑密度与阳极表面溶解状态之间有很好的对应性, 因而可以用来定量描述阳极的这一性能。

铝基牺牲阳极对于海水中钢铁结构(例如石油平台, 钢桩码头, 钢浮筏, 舰船和浮标等)的防腐作用比镁基、锌基牺牲阳极有更多的优越性, 而且在很多方面也比外加电流阴极保护法好^[1]。近十几年来, 我国科学工作者对铝基牺牲阳极做了很多研究工作^[2-6], 并已逐渐地将其应用于海洋工程的防腐工作中。铝在评定阳极产品的性能方面, 通常用“电流效率”, “阳极实际电容量”, “闭路电位和开路电位”, “阳极溶解性能”, “阳极产物是否易脱落”^[7]等指标。其中前三个指标均可用数字来表示, 给人们一个清晰的、明确的量的概念; 而后两个指标, 到目前为止还未见用数字来定量的报道。阳极的溶解性能是用“溶解均匀”, “溶解较均匀”, “溶解不均匀”, “严重局部溶解”等词来定性的描述。阳极产物是否易脱落性能是用“易脱落”, “不易脱落”, “形成硬壳”等词来描述。由于无定量数字表示, 不同的作者之间对同一阳极可能给出不同的结论, 有时还会引起争论。本工作试图用电化学的方法研究铝基牺牲阳极的溶解性能, 以期达到能用数字来定量表达的目的。

实验方法

1. 试样材料及制备

试验用铝基牺牲阳极材料共4种, 其成分及用其他方法测定的溶解性能^[5]列于表1。试样加工成 $\phi 20 \times 60$ mm的圆棒。在一端打孔, 攻丝, 旋入一根 $\phi 4 \times 70$ mm的铜棒。另一端为试验面。除试验面外, 其余部位及部分铜棒均密封绝缘。试验面在试验前5分钟先后用320号、400号砂纸及280号金相砂纸打光, 用丙酮洗涤脱脂, 吹干备用。

2. 试验步骤

将制备好的试样浸入恒温 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 的新鲜海水中(取自青岛海滨), 放置1小时左右,

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第1273号。
1) 国家标准局, 1984。铝锌锡系牺牲阳极国标(草案), 第8页。
收稿日期: 1985年11月4日。

用 Ag/AgCl 参比电极和 PZ_{12a} 型双积分式直流数字电压表测量其稳定的自由腐蚀电位。然后用 HDV-7 型恒电位仪阴极极化铝阳极(从自由腐蚀电位负移 0.2 V) 5 分钟,再恒电位至 -1.000 V (相对于 Ag/AgCl 参比电极)。同时用 LZ₃-304 型函数记录仪记录电流随时间的变化曲线。 y 轴记录电流; x 轴记录时间,用 DCD-2 型低频超低频函数发生器控制。试验周期为 2.5 小时。试验结束后,取出试样,记录阳极表面溶解情况并进行拍照。

表 1 试验用铝阳极材料成分(%)及表面溶解性能

序号	Zn	In	Cd	Sn	Be	B	Al	杂质		表面溶解性能
								Cu	Fe	
1	2.52	0.02	0.01				余	≤0.01	≤0.08	均匀
2	4.8			0.09			余	≤0.01	≤0.08	严重局部溶解
3	2.44	0.02					余	≤0.01	≤0.08	均匀
4	2.36	0.024			0.0008	0.0004	余	≤0.01	≤0.08	均匀

实验结果

1, 2, 3, 4 号阳极试验后的表面溶解特征见图版 I:1—4。阳极的电流密度-时间曲线示于图 1。在 2.5 小时的试验时间内,根据电流密度-时间曲线,用 QJ 1 型求积仪计算的

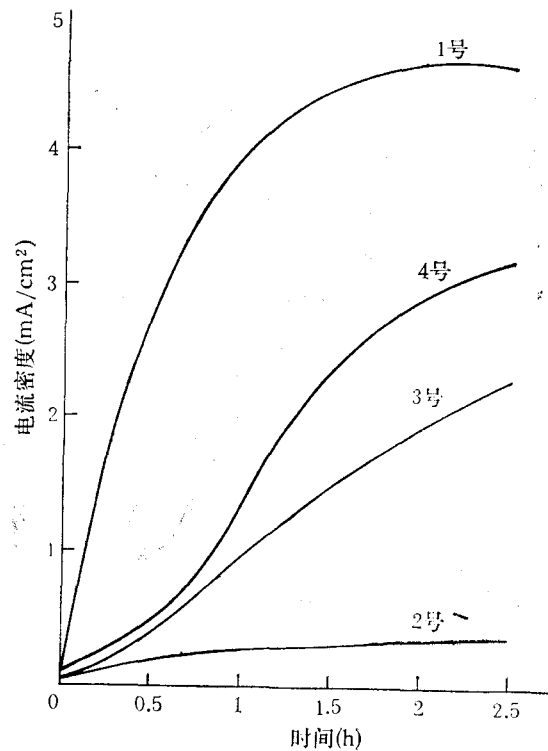


图 1 阳极的电流密度-时间曲线

电量密度分别为: 1号阳极 $Q_1 = 37.7$ 库仑/cm², 2号阳极 $Q_2 = 2.5$ 库仑/cm², 3号阳极 $Q_3 = 10.8$ 库仑/cm², 4号阳极 $Q_4 = 16.1$ 库仑/cm²。

讨 论

1. 由图版 I:1—4 和图 1 可以看出, 阳极的表面溶解性能与其电流密度-时间曲线之间确实存在一定的关系。溶解均匀的 1 号阳极的电流密度比溶解很不均匀的 2 号阳极的电流密度平均大 10 倍以上。溶解均匀程度居中的 3, 4 号阳极, 其电流密度值也居中, 即比 1 号阳极的电流密度值小, 比 2 号阳极电流密度值大。因此, 从电流密度-时间曲线出发, 寻求与表面溶解性能的关系是可能的。

2. 由图 1 可知, 阳极的溶解电流密度虽然随阳极的表面溶解均匀程度不同, 在大小上有明显的区别, 但随时间是不断变化的, 很难确定取那一点的值进行比较更合理些。为了反映出整个试验期间阳极的放电溶解情况, 本文作者取整个试验期间阳极单位面积上的总放电量, 即电量密度作为一个比较指标。该值是电流密度对时间的积分值。当阳极表面溶解不均匀, 只有很少一部分放电时, 其电量密度必然小, 反之则大。由图版 I:1—4 可以看出, 阳极表面溶解均匀程度的顺序为: 1 号 > 4 号 > 3 号 > 2 号。通过计算得出的阳极电量密度的大小顺序为: 1 号 ($Q_1 = 37.7$ 库仑/cm²) > 4 号 ($Q_4 = 16.1$ 库仑/cm²) > 3 号 ($Q_3 = 10.8$ 库仑/cm²) > 2 号 ($Q_2 = 2.5$ 库仑/cm²)。阳极溶解均匀程度的顺序和它们的电量密度的大小顺序完全一致。因此, 用电量密度的大小可以表征阳极的溶解均匀程度这一性质。

3. 与通常的室内阳极溶解性能测试结果(见表 1)比较, 电量密度法可以把阳极的溶解性能分成更多的等级, 且能用数字表示。如表 1 所示, 4 种阳极只定性的分成了两种等级, 而用该法可以定量的分成 4 个等级。因此, 本方法可以更精确地反映阳极的溶解性能。

本文提出的电量密度法是室内试验工作的总结, 目前正与实际海洋中阳极溶解性能进行对照试验, 结果将另文报道。

4. 试验前试样表面的磨光处理对电量密度值有一定影响。根据实验结果得知, 用粗砂纸打光的试样, 其电量密度大一些, 用金相砂纸打光的试样其电量密度小一些。因此, 为了相互比较起见, 试样表面的磨光处理一定要相互一致。粗砂纸磨光的阳极电量密度大的原因可能是由于增大总表面积, 使活化面增大引起的。

5. 根据实验, 海水的盐度对阳极试样的电量密度也有一定的影响。海水盐度降低, 其电量密度也降低。因此, 在对阳极进行相互比较时, 一定要用同一盐度的海水。或者采用 ASTM-D 1141-75 人造海水。

6. 阳极试样浸入恒温的海水中, 稳定以后先阴极极化至比自由腐蚀电位负 0.2V, 其目的是使表面更均匀一些^[7]。随后阳极极化至 -1.000 V, 该值是根据阳极国标草案规定的阳极工作电位确定的。

7. 本实验中所用的辅助阴极为不锈钢片。在试验中, 必须保持辅助阴极面与阳极实验面平行且各点基本等距, 否则会引起不均匀放电, 给结果带来偏差。

8. 试验时间不易太长。时间太长, 试验面会生成较多的溶解产物, 测得的电流密度-时间曲线不能完全反映阳极表面活化溶解性能。特别是对那些易产生高阻膜的阳极更是

如此。根据我们的试验,以 2.5 小时为宜。

9. 对于性能稳定的牺牲阳极,平行试验中所得的电量密度值重现性很好,一般取三块平行试样进行试验即可。而对于性能不稳定的阳极,所得结果重现性较差,这是由阳极本身性能决定的。在这种情况下必须多取平行试样进行试验,按统计学的方法计算其电量密度。平行试样的多少,要根据阳极性能稳定程度而定。

结 论

用 2.5 小时内阳极电量密度的大小来表征阳极的溶解均匀程度是可行的。与以前的文字定性描述方法相比,该法的优点是能把阳极表面溶解均匀程度用数字定量表示。同时区分的等级更细,因而能更精确地反映阳极的这一性能。

参 考 文 献

- [1] 上海交通大学 560 教研组,1979。牺牲阳极法阴极保护之现状及前景。金属腐蚀与防护 1-2: 52—72。
- [2] 上海交通大学 560 教研组,1979。铝合金牺牲阳极。金属腐蚀与防护 4: 1—7。
- [3] 北京有色金属熔炼厂技术科牺牲阳极组,1979。铝基牺牲阳极在防腐工程上的应用。金属腐蚀与防护 4: 25—29。
- [4] 张经磊、郭公玉,1984。实际海洋条件下铝基牺牲阳极性能研究。海洋科学集刊 22: 315—327。
- [5] 郭公玉、张经磊,1979。铝基牺牲阳极在海水中电化学性能的研究。金属腐蚀与防护 4: 15—20。
- [6] 温秀朴、陈光章、李小月等,1979。铝合金牺牲阳极的研究。1979 年腐蚀与防护学术报告会议论文集。科学出版社,181—190 页。
- [7] Laliberte, L. H. and W. A. Mueller, 1977. Electrochemical Techniques for Corrosion. NACE, Texas, pp. 11—17.

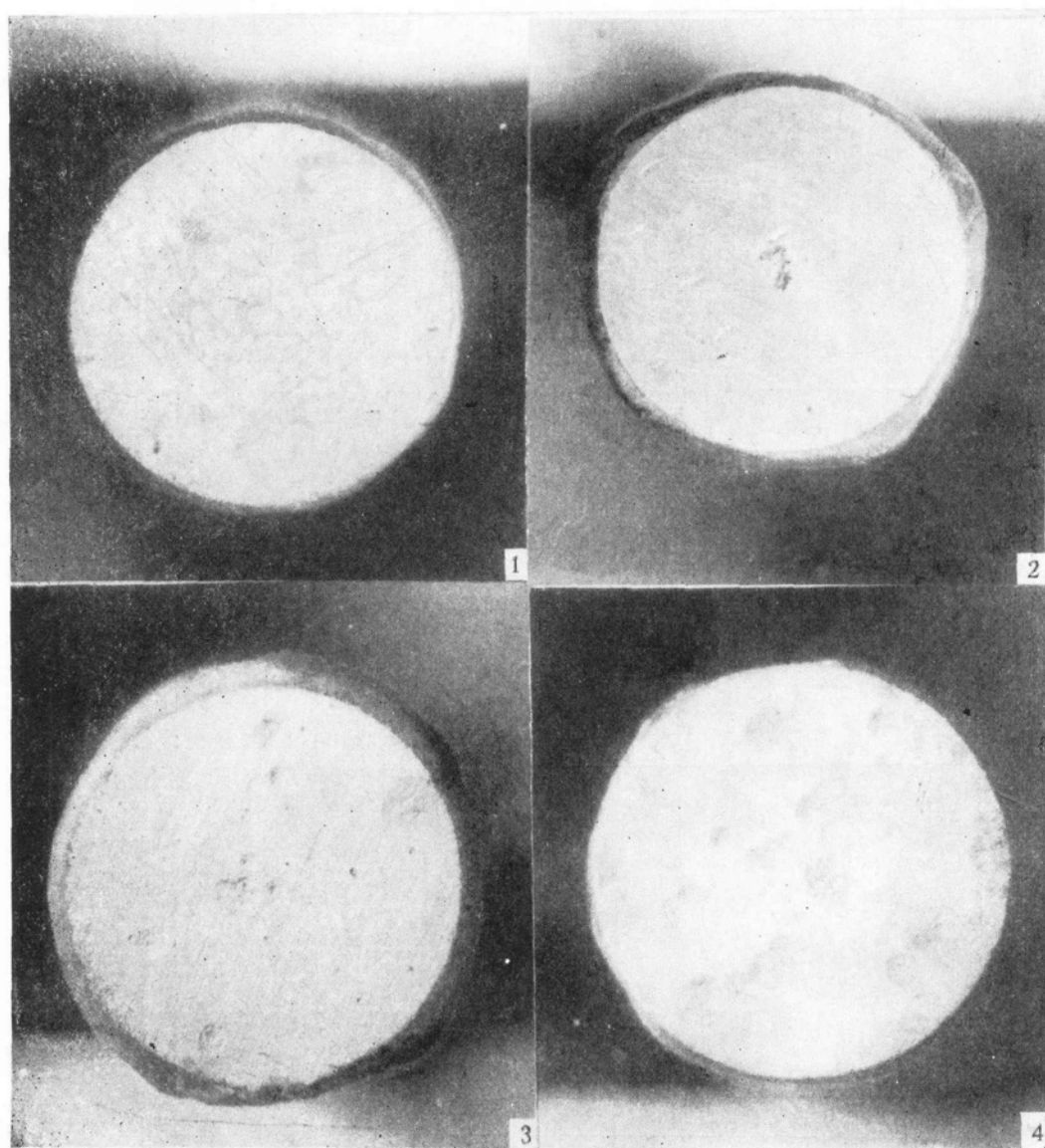
ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF DISSOLVED CHARACTERISTICS OF Al BASIC SACRIFICIAL ANODES IN SEA WATER*

Zhang Jinglei, Guo Gonygyu, and Sun Keliang
(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao)

ABSTRACT

The surface dissolved characteristics of Al basic sacrificial anodes in sea water have never been expressed numerically except in words such as uniform dissolution, non-uniform dissolution, serious localized dissolution, etc. An electrochemical method was developed in our laboratory to evaluate the above mentioned characteristics quantitatively. The Al anode samples are polarized potentiostatically to -1000 mV (vs. Ag/AgCl reference electrode) in sea water at $25 \pm 1^\circ\text{C}$, and anodic current-time curves are recorded simultaneously. Then the coulomb densities are calculated with a planimeter. By comparison of the coulomb density of these samples, the surface dissolved characteristics of anodes can be evaluated quantitatively.

* Contribution No. 1273 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.



图版 I 阳极实验后的表面溶解特征

1.1号; 2.2号; 3.3号; 4.4号。