

几种牺牲阳极在干湿交替条件下的自放电行为比较

方志刚, 刘斌, 王涛

(海军装备研究院, 北京 100161)

摘要: 模拟海水与空气的干湿交替条件, 对四种海船常用牺牲阳极的自放电行为进行了研究。通过测定工作电位、发生电流、溶解性能、溶解产物成分, 分析了四种牺牲阳极在经历不同间浸工作周期后的电化学性能, 特别是再活化性能。结果表明: 在干湿交替条件下, Zn-Al-Cd 阳极的电化学性能降低幅度最大, Al-Zn-In-Cd 阳极次之, 它们均不适合在此环境中使用; Al-Zn-In-Mg-Ti 的电化学性能比前两者好, Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 则最适合作为干湿交替环境中的牺牲阳极。

关键词: 牺牲阳极; 防腐蚀; 干湿交替环境; 电化学性能

中图分类号: TG174.41 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2012)04-0052-05

Comparison of Self-discharge Behavior of Sacrificial Anodes under Wet-dry Cycling Conditions

FANG Zhi-gang, LIU Bin, WANG Tao

(Navy Academy of Armament, Beijing 100161, China)

Abstract: The self-discharge behaviors of four sacrificial anodes commonly used in seagoing ships were investigated under seawater and air alternative wet-dry cycling conditions. Working potential, electric current, solubility, and dissolved products were measured, and the electrochemical properties, especially the reactivation property, of four sacrificial anodes after different wet-dry cycles were analyzed. The results indicated that the electrochemical property of Zn-Al-Cd anode decreases more than others and Al-Zn-In-Cd anode the second worse. Both of these anodes were all not suitable for use in wet-dry cycling environment. Al-Zn-In-Mg-Ti anode has better electrochemical property and Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn anode is the most suitable sacrificial anode for cathodic protection under wet-dry cycling conditions.

Key words: sacrificial anodes; anti-corrosion; wet-dry cycling conditions; electrochemical properties

船体水下部位外表面、压载水舱及其它海洋结构物常用的腐蚀控制方法为牺牲阳极的阴极保护^[1], 其使用特点和环境会导致牺牲阳极的使用效率和性

能降低, 使得海洋结构物腐蚀速度加快。船舶压载水舱、潜艇上层建筑结构的使用环境是典型的干湿交替环境, 分析这些区域的腐蚀原因, 主要是由于海

收稿日期: 2012-03-07

作者简介: 方志刚(1966—), 男, 湖南临湘人, 高级工程师, 主要从事船舶先进材料和腐蚀综合控制技术研究。

水干湿交替中,各部分阳极的溶解量有较大差异。因此,开展牺牲阳极材料耐干湿交替环境性能的试验研究,为船舶压载水舱、潜艇上层建筑结构内部阴极保护选材提供依据,对于解决这类腐蚀问题,减少维修费用,保证装备的可靠性,具有重要意义。

1 试验

1.1 材料

针对上层建筑特殊的腐蚀工况条件,选择国内外海洋环境常用的几种性能优良的牺牲阳极材料:三元锌合金阳极 Zn-Al-Cd、普通铝合金阳极 Al-Zn-In-Cd、高效铝合金牺牲阳极材料 Al-Zn-In-Mg-Ti 和高活化铝合金阳极 Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn。

1.2 试验方法

采用实验室间浸环境的自放电试验,模拟干湿交替条件下牺牲阳极对碳钢阴极的保护效果^[2]。试验设备为全浸腐蚀试验装置,腐蚀介质为取自青岛海滨的洁净天然海水,采用 60:1 的阴阳极面积比设

计阴极保护试验偶对。试验时,每次浸入海水的时间为 3 h,之后在空气中自然干燥 21 h,此 24 h 为 1 个干湿交替周期。在每次浸入海水的同时,测量保护电位、阳极发生电流等阴极保护参数随时间及周期的变化规律,最终确定保护效果。试验最后一个周期结束时,清除阳极表面的腐蚀产物,再测量阳极工作电位、保护电位、发生电流。试验共进行 60 个干湿交替周期,定期更换新鲜海水。

2 结果与分析

2.1 阳极工作电位

图 1a 是阳极在每周期浸入海水 0.25 h(浸泡初期)的工作电位随间浸周期的变化规律,此时可认为海水已到达阳极表面,阳极开始发生活化。图 1b 是阳极在每周期浸海水 3 h(浸泡末期)的工作电位随间浸周期的变化规律,此时认为阳极的表面已基本达到稳定状态。图 1c 为阳极在每周期浸海水 3.0 h(浸泡末期)时对钢的阴极保护电位随间浸周期的变化规律。

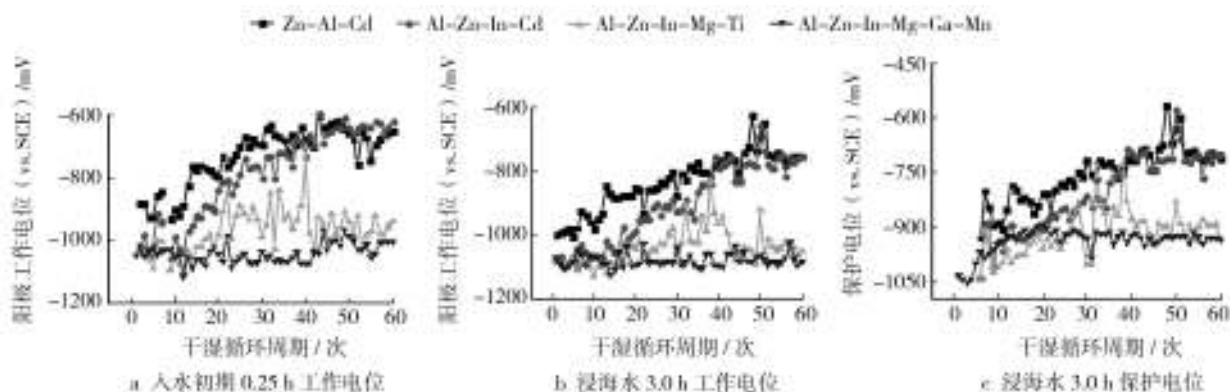


图1 阳极工作电位及对钢的保护电位随间浸周期的变化规律

Fig. 1 Evolution of working and protection potential of sacrificial anodes after different wet-dry cycles

从图1可以看出,Zn-Al-Cd阳极和Al-Zn-In-Cd阳极在自放电条件下发生了显著的阳极极化,这对于牺牲阳极材料的电化学性能是非常不利的。在间浸环境自放电试验后期,两种阳极的工作电位已达不到要求^[3]。从每周期入水初期的工作电位来看,Zn-Al-Cd阳极在第20个周期即正移至-700 mV,Al-Zn-In-Cd阳极则在第30个周期正移至此电位。从每周期浸海水末期的工作电位来看,Zn-Al-Cd阳

极在第30个周期左右正移到-800 mV,Al-Zn-In-Cd阳极在第40个周期达到这一电位,此时仍难以产生有效的阴极保护驱动电位差,无法对钢提供有效的阴极保护电流^[4]。Al-Zn-In-Mg-Ti阳极的工作电位波动较大^[5],其表面也存在局部钝化问题,但阳极电位正移不显著,入水初期的工作电位在-950 mV,入水后期可达到-1050 mV,基本可以对海水中的钢提供有效的阴极保护。Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn阳极的

工作电位则始终比较稳定,入水初期的工作电位约为-1050 mV,后期达到-1100 mV,接近其在全浸海水时的工作电位。

图2为四种牺牲阳极在干湿交替环境中自放电60个周期后的表面形貌。结合图2和以上分析来看,Al-Zn-In-Mg-Ti阳极对钢的阴极保护电位满足要求,仅在个别周期出现正于-850 mV的情况;而Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn阳极对钢的阴极保护电位基本稳定在-950 mV^[6],完全满足要求。

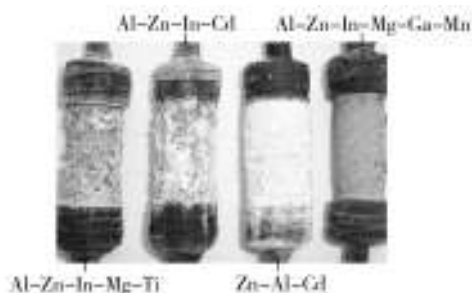


图2 阳极经60个间浸周期后的表面状态

Fig. 2 Surface appearance of the sacrificial anodes after sixty wet-dry cycles

2.2 阳极发生电流

图3中的电流值为整个阳极工作表面的发生电流总量。入水初期,由于钢开始极化需要的极化电流大,此时需要阳极的输出电流较大,而经历间浸腐蚀后能很快发生较大电流的阳极,其再活化性能较好。到后期,钢的极化电位基本稳定,需要的极化电流减小。

图3a为入水初期的阳极电流变化,图3b为浸海水后期的阳极电流变化。可以明显看出,在第20个周期,Zn-Al-Cd阳极对钢的阴极保护电位已达不到保护要求,Al-Zn-In-Cd阳极则是在第35个周期后无法使钢达到要求的阴极保护电位,与图1的分析结果相近。

从阳极发生电流的试验结果看,随着干湿交替周期的增加,Zn-Al-Cd和Al-Zn-In-Cd阳极的发生电流逐渐降低,Zn-Al-Cd降低最明显,在第20个周期后即快速降低,Al-Zn-In-Cd阳极则是在第30个周期后下降比较明显,表明这两种阳极已发生钝化而难以输出保护电流,对钢的阴极保护能力大大降低。

Al-Zn-In-Mg-Ti 和 Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 一直

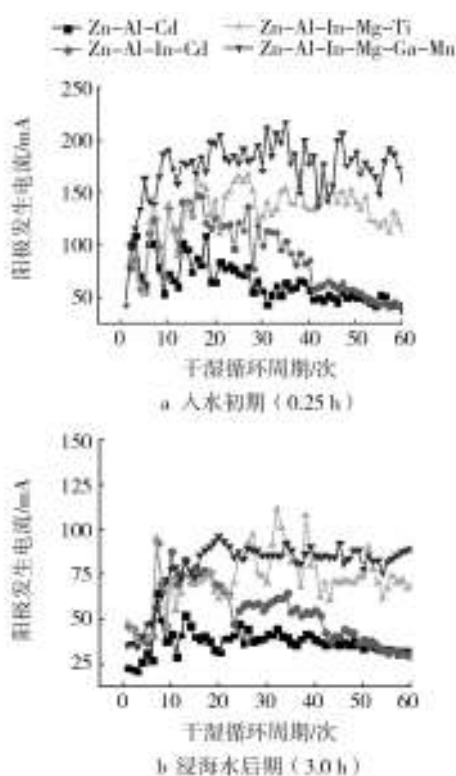


图3 阳极发生电流随间浸周期的变化规律

Fig. 3 Evolution of the current produced by sacrificial anodes after different wet-dry cycles

保持着良好的输出电流能力,特别是后者输出的电流最大而且很稳定,其发生电流在前20个周期内呈增加趋势。这是由于干湿交替条件下,阴极表面难以形成致密的阴极沉积膜,随干湿交替周期的增加,对保护电流的需求增大。分析表明,Al-Zn-In-Mg-Ti和Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn阳极可以满足这种条件下的阴极保护需要。

2.3 阳极溶解性能

图4是阳极经干湿交替自放电试验第60个周期后,表面产物的低倍照片,图5为阳极清除产物后的表面溶解形貌。

从阳极表面腐蚀产物的附着情况来看,Zn-Al-Cd阳极的表面附着一层厚而致密的白色腐蚀产物,清除产物后可见,表面溶解相对比较均匀,可以判断其表面的结壳严重阻碍了阳极表面的再活化和阳极电流的发生,使阳极发生窒息。Al-Zn-In-Cd阳极表面产物为白色结晶,基体表面附着坚硬的黑色块状产物,不易清除。Al-Zn-In-Mg-Ti阳极的腐蚀

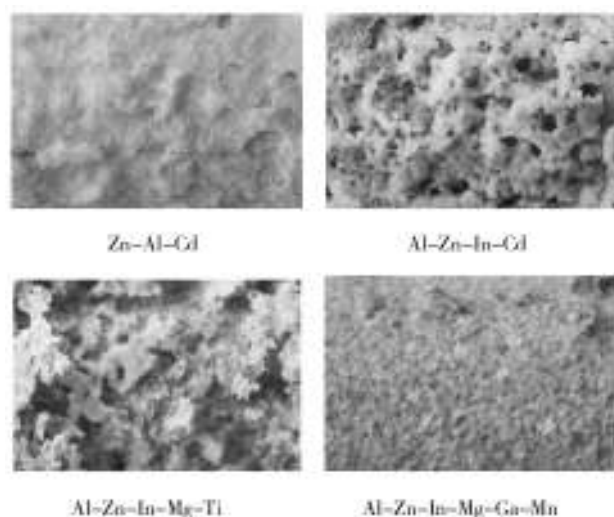


图4 阳极间浸试验后的表面状态(10×)

Fig. 4 Surface appearance of the sacrificial anodes after different wet-dry cycles (10×)



图5 阳极清除产物后的表面溶解形貌

Fig. 5 Appearance of the sacrificial anodes without dissolved products

产物疏松,表面有大量微孔到达阳极表面,其腐蚀产物相对较易清除,清除产物后,表面呈不均匀突起。Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn阳极表面溶解较均匀,表面产物大部分都自行脱落,只有少量阳极产物附着。从阳极溶解性能看,其优劣次序依次为Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn, Al-Zn-In-Mg-Ti, Al-Zn-In-Cd, Zn-Al-Cd。

2.4 阳极产物对电化学性能的影响

图6a和图6b分别是四种阳极经间浸自放电试验

60周期,清除表面产物前后的工作电位和发生电流;图6c是四种阳极清除腐蚀产物前后,对钢阴极的保护电位对比。由图6可以看出,Zn-Al-Cd和Al-Zn-In-Cd阳极在未清理腐蚀产物时,工作电位较正,阳极发生电流较小,无法对钢提供有效阴极保护;清除表面腐蚀产物后,阳极工作电位和发生电流的能力明显改善,电位负移近300 mV,但其表面产物的附着和结壳对电化学性能恶化的影响很大,清除表面产物可以提高电化学性能,却不能恢复到阳极应有的电化学性能水平。Al-Zn-In-Mg-Ti阳极清除产物前后的性能没有显著差别,表明其产物对电化学性能的影响较小。Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn阳极表面几乎没有产

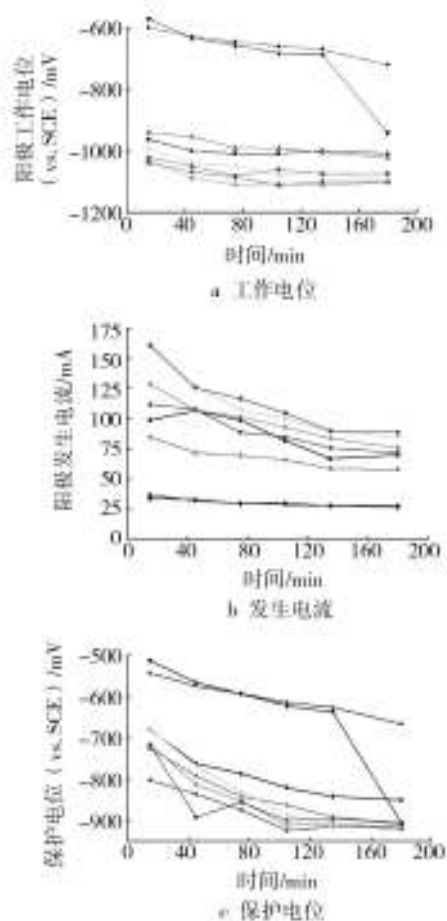


图6 阳极清除产物前后的电化学性能对比

图6 Comparison of electrochemical properties of sacrificial anodes with or without dissolved products

物附着,性能最好。Al-Zn-In-Mg-Ti 和 Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn, 无论是否清除产物, 在浸泡一段时间后均能达到钢的有效保护电位。

2.5 阳极溶解速度

表1为四种阳极在干湿交替条件自放电试验中的消耗率。Zn 阳极的消耗率较高, 其保护电位和发生电流、溶解性能等均不佳, 在干湿交替条件下的电流效率会大大降低。三种铝阳极中, Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 阳极的消耗率较高, 这是由于其阳极表面活化性能相对较好, 阳极能够正常溶解和发出保护电流; Al-Zn-In-Mg-Ti 次之; Al-Zn-In-Cd 表面的产物抑制阳极溶解和电流输出, 其阳极消耗率较低, 电流效率相应也较低。

2.6 阳极溶解产物 XRD 分析

图7为三种阳极经干湿交替条件下自放电试验后, 表面溶解产物的 XRD 衍射图谱。分析表明, 锌合金阳极表面腐蚀产物各层的致密程度不同, 较致密产物层的物相以锌的氢氧化物和碱式氯化物为

表1 阳极的消耗率

Table 1 Consumption velocity of four kinds of sacrificial anodes

阳极	消耗率/($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)
Zn-Al-Cd	1366.55
Al-Zn-In-Cd	640.50
Al-Zn-In-Mg-Ti	768.29
Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn	904.45

主, 产物衍射谱中有基体 Zn 的衍射峰出现, 特别是靠近阳极表面的产物中有基体峰, 说明溶解过程中存在晶粒脱落现象, 这是造成阳极电流效率降低的原因。Al-Zn-In-Cd 铝阳极表层的白色结晶物衍射峰明显宽化, 为晶粒尺度很小的铝腐蚀产物, 基体表面附着较牢的黑色产物, 其衍射谱中有基体金属衍射峰, 表明也有晶粒脱落现象。Al-Zn-In-Mg-Ti 阳极的腐蚀产物为较疏松产物和附着较牢产物的混合, 在显著宽化的背景衍射峰中有较明显的基体峰, 表明大部分腐蚀产物晶粒较细, 其中含有未溶解的阳极颗粒。Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 阳极表面溶解产物基本全部脱落, 没有附着结壳问题^[7]。

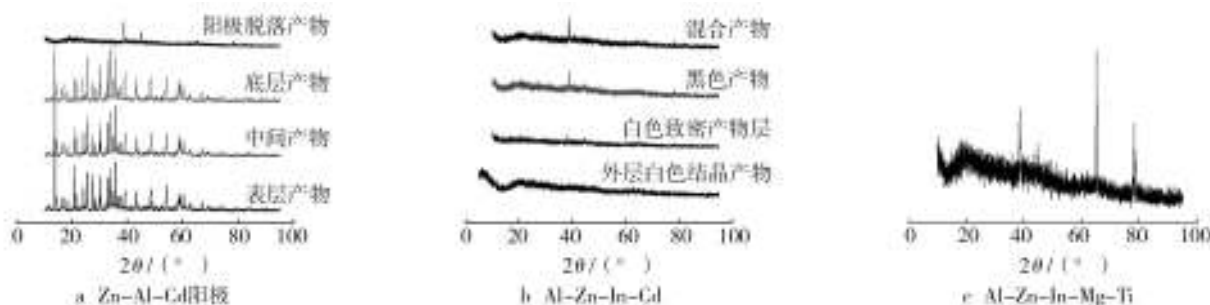


图7 阳极表面溶解产物的 XRD 衍射谱

Fig. 7 XRD diffraction spectrum of dissolved products of sacrificial anodes

3 结论

四种阳极在干湿交替条件下, Zn-Al-Cd 阳极的电化学性能降低幅度最大, Al-Zn-In-Cd 次之, 两种阳极均不适合在干湿交替环境中使用。Al-Zn-In-Mg-Ti 相对前两者具有更好的电化学性能, Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 则最适合作为干湿交替环境中的阴极保护用牺牲阳极。

参考文献:

[1] 黄燕滨, 宋高伟. 两栖车辆用牺牲阳极材料研究进展[J].

装甲兵工程学院学报, 2011(2): 81—84.

- [2] 赵婷婷, 冉伟, 齐公台. 铝合金牺牲阳极电流效率的损耗分析[J]. 材料保护, 2007, 40(4): 58—60.
- [3] 黄燕滨, 宋高伟. 牺牲阳极的阴极保护电位的测定与比较[J]. 装备环境工程, 2011, 8(3): 82—85.
- [4] 黄燕滨, 刘学斌. 海洋环境 Al-Zn-In-Mg-Ti 牺牲阳极腐蚀防护研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(5): 46—48.
- [5] 李威力, 闫永贵. Al-Zn-In 系牺牲阳极低温电化学性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(2): 122—124.
- [6] 孔小东, 丁振斌. 含 Mg 铝合金牺牲阳极的电流效率及影响因素[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(1): 6—10.
- [7] 马力, 曾红杰. Ga 含量对 Al-Ga 牺牲阳极电化学性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(2): 125—127.