

外加电流阴极保护用钛阳极

张玉萍, 鞠鹤, 蔡天晓

(西北有色金属研究院 泰金公司, 西安 710016)

摘要: 外加电流阴极方法是一种有效的保护金属不被腐蚀的方法, 钛阳极是外加电流阴极保护中的重要部件。主要介绍了钛阳极的制备方法, 给出了3种不同环境中钛阳极的强化寿命检测方法, 对钛阳极和其他辅助阳极的性能进行了比较, 钛阳极由于优异的物理、化学及电化学性能, 目前已成为最有前途的外加电流阴极保护用辅助阳极材料。

关键词: 外加电流; 阴极保护; 钛阳极

中图分类号: TG146.1 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)05-0096-04

Titanium Anodes for Impressed Current Cathodic Protection

ZHANG Yv-ping, JU He, CAI Tian-xiao

(Taijin Industrial Electrochemical technology Co., Ltd., Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Impressed current cathodic protection is an effective method for preventing metal from corrosion. Titanium anodes are important parts in impressed current cathodic protection system. Titanium anodes preparation methods were introduced; accelerated life test methods for titanium anodes in different environment were presented. Properties of titanium anode were compared with other auxiliary anodes. Titanium anode has been a kind of promising auxiliary anode for impressed current cathodic protection because of its excellent physical, chemical and electrochemical properties.

Key words: impressed current; cathodic protection; titanium anodes

随着工业的发展, 金属材料的用量越来越多, 腐蚀与腐蚀防护问题越来越受到重视。阴极保护是一种有效的保护金属不被腐蚀的方法, 阴极保护方法分为牺牲阳极的阴极保护方法和外加电流阴极保护方法。钛阳极是外加电流阴极保护常用的辅助电极, 文中主要介绍钛阳极的制备方法和强化寿命检

测方法, 钛阳极的使用寿命关系到整个阴极保护体系的保护年限, 正确评判钛阳极使用寿命是科研工作者长久以来关心的问题。国内外文章很少介绍钛阳极的寿命评判方法, 文中通过相关文献资料以及笔者的长期实践, 给出了3种常用介质环境的钛阳极强化寿命检测方法。同时, 通过对常用的几种外

收稿日期: 2011-06-08

基金项目: 国家科技部科技人员服务企业项目(2009GJG00044)

作者简介: 张玉萍(1976—), 女, 山西运城人, 高级工程师, 研究方向为稀有金属表面处理。

加电流阴极保护用辅助电极的比较,说明了钛阳极是外加电流阴极保护中最有前途的辅助电极^[1-3]。

1 钛阳极制备方法

钛阳极是以钛为基体,表面涂敷贵金属氧化物涂层的一种不溶性电极,外加电流阴极保护用钛阳极根据介质环境大致分为3类:土壤或淡水介质环境、钢筋混凝土环境、海水介质环境。由于使用环境介质不同,钛阳极的涂层体系也不同。在土壤或淡水介质中由于不存在氯离子或氯离子含量比较低,阳极主要发生析氧反应,钛阳极涂层体系以氧化铱为主。在钢筋混凝土介质中氯离子含量一般不高,阳极上主要发生的也是析氧反应,采用的钛阳极涂层体系也以氧化铱为主。氧化铱在析氧环境中既有良好的电催化活性,又有极好的耐蚀性。在海水介质中氯离子含量较高,阳极上发生的主要是析氯反应,阳极涂层体系以氧化钌为主。电极制备工艺如下:基材选用工业纯钛 TA1 或 TA2,基材经除油、喷砂酸洗后晾干备用,氯铱酸或三氯化钌和其他金属盐按照一定比例溶解在正丁醇和异丙醇溶剂中,配成涂刷液,用毛刷刷于处理好的钛基体上,在 200 °C 烘干,然后在 400 ~ 500 °C 的电阻炉中烧结 10 min,重复以上过程直至所配涂刷液刷完为止^[4]。

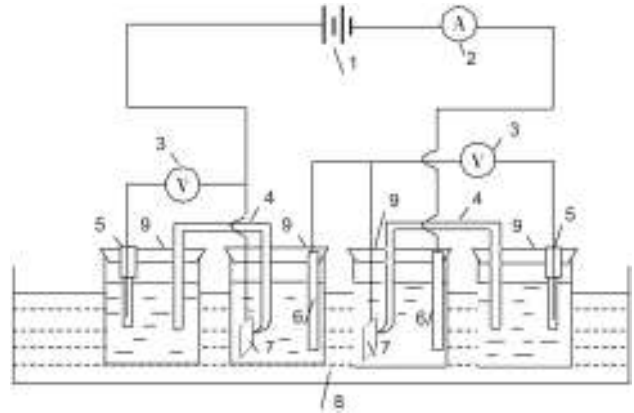
2 钛阳极强化寿命检测方法

外加电流阴极保护用钛阳极的强化寿命要求一般都在 20 a 以上,阳极的寿命检测是非常重要的。由于阳极的实际使用寿命要长达 20 a 以上,而此种阳极几乎无质量损失,所以阳极的寿命不能用实际使用的电流密度通过外推法算得,只能采用大电流测强化寿命,直到通过的电荷量达到标准。下面分别介绍在土壤或淡水介质环境、钢筋混凝土环境、海水介质环境中钛阳极强化寿命的检测方法。

2.1 土壤或淡水环境中钛阳极强化寿命检测方法

土壤或淡水环境中钛阳极的强化寿命检测方法如下:电解质用浓度为 1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液,电流密度为 10 000 A/m²,水浴温度保持在 (30 ± 5) °C。检

测装置如图 1 所示^[5]。



1.直流电源 2.电流表 3.电压表 4.盐桥 5.参比电极 6.阴极
7.阳极(测试电极) 8.水浴 9.橡胶塞

图1 钛阳极强化寿命检测装置

Fig. 1 Accelerated life test device for titanium anode

强化寿命检测完成时,在 10 000 A/m² 的电流密度下,阳极表面通过的总电荷密度和阳极实际使用寿命期限内阳极表面通过的总电荷密度有如下关系:

$$j_a t_a \geq j_s t_s \quad (1)$$

式中: j_a 为强化寿命检测中阳极表面的电流密度,A/m²; j_s 为实际使用过程中阳极表面的电流密度,A/m²; t_a 为强化寿命,h; t_s 为实际使用寿命,h。

2.2 钢筋混凝土环境中钛阳极强化寿命检测方法

加速阳极寿命检测不能应用于混凝土中,大电流会导致混凝土的提早破坏,加速实验必须在水溶液中完成。参考 NACE 标准^[6-7],阳极寿命检测在质量分数为 3% 的 NaCl 溶液、4% 的 NaOH 溶液和模拟孔隙液中进行。模拟孔隙液的成分配比为:每升溶液中含有 NaOH 26.3 g, KCl 10.74 g, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2.15 g。进行模拟孔隙液环境检测前,应先注入符合标准 ASTM C 788 的砂,再注入配好的模拟孔隙液。NaCl 和 NaOH 环境的检测不需要加入砂,所用的化学药品均为化学纯试剂级。检测过程中溶液的蒸发损耗用去离子水补充。检测装置如图 1 所示。

强化寿命检测完成时,在实验的电流密度下,阳极表面通过的总电荷密度和阳极实际使用寿命期限内阳极表面通过的总电荷密度的关系见式(1)。

2.3 海水介质中钛阳极强化寿命检测

海水介质强化寿命检测条件:电解液为0.5 mol/L的 H_2SO_4 溶液;电解液温度为 $(40 \pm 5)^\circ C$,电流密度为 20 kA/m^2 。海水介质中,钛阳极一般实际使用电流密度 $300 \sim 600 \text{ A/m}^2$,电极寿命要求10 a左右,钛阳极强化寿命要求大于 $150 \text{ h}^{[8-10]}$ 。检测装置如图1所示。

3 钛阳极和其他外加电流用辅助电极的比较

辅助电极是外加电流阴极保护中的重要部件,良好的辅助电极应当具有如下性质:1)良好的导电性能,工作电流密度大,极化率小;2)在苛刻的环境中,有良好的化学和电化学稳定性,消耗率低、寿命长;3)机械性能好,不易损坏,便于加工制造、运输和安装;4)综合保护费用低。废钢铁阳极、石墨阳极、高硅铸铁阳极、柔性阳极、钛阳极都可作为外加电流阴极保护用辅助电极。

废钢铁阳极是早期外加电流阴极保护用阳极材料,其来源广泛,价格低廉。由于溶解性阳极表面很少析出气体,因而在地床中不存在气阻问题。其缺点是消耗速率大,在土壤中为 $5 \sim 10 \text{ kg}/(\text{A} \cdot \text{a})^{[1]}$,使用寿命较短,多用于临时性保护或高电阻率土壤中。石墨阳极是由碳素在高温加热后形成的晶体材料,通常用石蜡、亚麻油或树脂进行浸渍处理,以减少电解质的渗入,增加机械强度。石墨阳极价格低廉,易于加工,但软而脆,在运输安装时易于损坏,随着新的阳极材料的出现,在地床中的应用逐渐减少。高硅铸铁阳极也是常用的一种辅助电极,当阳极电流通过时在其表面会发生氧化,形成一层薄的 SiO_2 多孔保护膜,可阻止基体材料的腐蚀,降低阳极的溶解速率,具有良好的导电性能。高硅铸铁硬度很高,耐磨蚀和冲刷性好,但不宜机械加工,只能铸造成型,另外脆性大,搬运和安装时易损坏^[1-2,11]。

柔性阳极是在铜芯上包覆导电聚合物而构成的连续性阳极,也称柔性阳极或缆形阳极,其中铜芯起导电作用,确保了纵向低电阻,可以把电流传到很远;而导电聚合物确保了横向有一较高电阻接地,使铜芯中的电流慢慢地“滴入”地中。聚合物阳极在土壤中使用,需在其周围填充焦炭粉末而构成阳极

地床,其在地床中最大允许工作电流为 52 mA/m ,其工作电流密度很低,可靠近被保护结构物铺设连续地床,因此可提供均匀、有效的保护。聚合物阳极安装简便,特别适于裸管或涂层严重破坏的管道、受屏蔽的复杂管网区、中小型储罐的保护以及高电阻率的土壤中。柔性阳极早期的主要应用是为解决覆盖层老化的旧管道阴极保护问题,现在在罐底的阴极保护中也有应用,但导电聚合物容易老化,其寿命不是最长,加上投资较大、埋设较深,因而目前较多罐底工程没有采用^[12-13]。

混合金属氧化物阳极是在钛基体上包覆一层具有电催化活性的混合金属氧化物而构成,最早应用于氯碱工业,后来推广应用于其它工业,包括阴极保护领域。电极表面为高催化活性的氧化物层所覆盖,因此具有极优异的物理、化学和电化学性能,极化小并且消耗率极低。若其表面有轻微损坏,在其基材表面就会生成一种惰性的不导电的氧化物,这样阳极的整体性能不会减弱。通过调整氧化物层的成分,可以使其适用于不同的环境,如海水、淡水、土壤中。目前大型储罐底大多数均采用此阳极,它已成为目前最为理想和最有前途的辅助阳极材料^[13,13-14]。

4 结论

钛阳极是外加电流阴极保护常用的一种辅助电极,随着钛阳极技术的不断进步,已设计出越来越多的适合各种环境使用的阴极保护钛阳极,钛阳极的制备方法采用热分解方法,钛阳极的涂层成分要根据使用环境进行选择,析氧环境选择以二氧化钛为主的涂层体系,析氯环境选择以二氧化钨为主的涂层体系。不同的使用环境,使用不同的钛阳极,强化寿命检测方法也不同。钛阳极由于其易于加工成各种形状,电极表面涂敷有高催化活性的贵金属氧化物,具有优异的物理、化学和电化学性能,使用寿命长,通过调整表面电催化活性氧化物的成分,可以应用于各种不同的环境,目前已成为外加电流阴极保护用最为理想和最有前途的辅助阳极材料。

参考文献:

- [1] 贝克曼 WV,施文克 W,普林兹 W. 阴极保护手册[M]. 胡士信,王向农,译. 北京:化学工业出版社,2005.

- [2] 胡学文,吴丽蓉,许崇武. 外加电流阴极保护用辅助阳极的研究现状及发展趋势[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(12): 546—548.
- [3] 黄永昌. 金属氧化物阳极及其在阴极保护中的应用[J]. 腐蚀与防护, 2008, 29(增刊): 32—36.
- [4] 张玉萍, 武志红, 鞠鹤, 等. 湿法冶炼中电沉积钴用钛阳极研究[J]. 稀有金属, 2009, 33(6): 898—890.
- [5] NACE Standard TM0108—2008, Testing of Catalyzed Titanium Anodes for Use in Soils or Natural Waters[S].
- [6] NACE Standard TM0294—2007, Testing of Embeddable Impressed Current Anodes for Use in Cathodic Protection of Atmospherically Exposed Steel-reinforced Concrete[S].
- [7] NACE Standard TM0294—2001, Testing of Embeddable Impressed Current Anodes for Use in Cathodic Protection of Atmospherically Exposed Steel-reinforced Concrete[S].
- [8] GB 9844—88, 隔膜法金属阳极电解槽制造技术条件[S].
- [9] HG/T 2471—2001, 电解槽金属阳极涂层[S].
- [10] 颜琦. 电极的强化检测与析氯寿命的表征[J]. 福建工程学院学报, 2007, 5(1): 29—31.
- [11] 郭超, 左禹, 翟克刚, 等. 混合金属氧化物涂层在酸碱和中性环境中的电化学反应[J]. 材料保护, 2008, 41(8): 10—12.
- [12] 孙明焯, 陈敏, 游世莹. 柔性阳极在城市燃气输配管线上的应用[J]. 燃气技术, 2006(381): 12—14.
- [13] 冯洪臣, 曹崇珍. 网状阳极在储罐底板阴极保护中的作用[J]. 油气储运, 1999, 18(10): 34—36.
- [14] 过梦飞. 混合金属氧化物网状阳极的设计和安装[J]. 油气储运, 2001, 20(6): 20—22.

(上接第91页)

构完整性遭到破坏,引起点火或发射失败,甚至发生危险。因此, Stacer 和 Husbard 认为应以 t_c 作为粘弹体系使用的低温下限,而不是玻璃化温度 t_g 为下限。

在低温条件下检测贮存 4 a 的某丁羟推进剂伸长率明显下降,如果发动机内装填了该推进剂,在点火瞬间推进剂药柱是否会发生断裂、结构完整性破坏、是否能够安全通过发动机点火试验,可以通过表 2 中的数据确定。根据表 2 中 t_{c1} , t_{c2} 的数据 ($t_{c1} > t_{c2}$),说明点火时间越短(10 ms),动态应力的作用频率越高,使得推进剂的 t_c 温度越高越容易变脆。表 2 中 t_{c1} , t_{c2} 值均高于 t_g ,同时 t_{c1} , t_{c2} 的值均比发动机的设计、使用温度(-50 ℃)更低,由此可以估计在发动机点火时推进剂药柱不会由高弹态向玻璃态转变,不会发生断裂与结构完整性破坏。通过发动机点火试验结果证实,某丁羟推进剂药柱结构稳定,说明利用动态力学性能低温临界温分析方法,预估发动机点火试验时不会由高弹态向玻璃态转变不会发生断裂结构完整性破坏的结果与发动机点火试验结果一致。

4 结语

采用 DMA 试验方法获得推进剂的动态力学性

能,利用时间-温度叠加等效原理和 WLF 公式得到推进剂点火瞬间的 t_c 数据,并用 t_c 数据预估发动机点火瞬间推进剂药柱不会由高弹态向玻璃态转变,不会发生断裂与结构完整性破坏。

参考文献:

- [1] STACER G R, HUSTARD D M. Propellants Pyrotechnics[J]. Explosives Pyrotechnics, 1991(16): 167—169.
- [2] 秦亚萍, 刘子如. 含能粘结剂低温动态力学性能临界温度[J]. 火炸药学报, 1999, 22(3): 45—48.