

铝合金牺牲阳极深海应用性能研究

张国庆¹, 钱思成¹, 张海兵², 梁健¹, 郭为民², 邢少华², 范林²

(1. 海洋石油工程股份有限公司设计公司, 天津 300451; 2. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东 青岛 266237)

摘要: **目的** 评价铝合金牺牲阳极在深海环境的电化学性能。**方法** 通过利用中国船舶重工集团公司第七二五研究所深海试验技术和装置, 原位测量三种铝合金牺牲阳极在南海 1200 m 深海环境的电化学性能。**结果** 三种阳极在 1200 m 深海环境下的开路电位均在 -1.17 V 左右, 工作电位在 -1.11 ~ -0.91 V 范围内。 $1^{\#}$ 和 $2^{\#}$ 阳极的实际电容量小于 2400 A·h/kg, 电流效率约为 80% , 表面存在明显的优先溶解和晶粒脱落现象, 表面腐蚀产物有结壳现象发生。 $3^{\#}$ 阳极的实际电容量约为 2500 A·h/kg, 电流效率大于 85% , 表面微观溶解形貌相对均匀, 但表面存在大面积未溶解区域, 且腐蚀产物不易脱落。**结论** 该研究结果为深海工程装备阴极保护设计提供了支撑。

关键词: 深海环境; 牺牲阳极; 电化学性能

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.04.006

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2019)04-0033-05

Performance of Aluminium Sacrificial Anodes in Deep Sea

ZHANG Guo-qing¹, QIAN Si-cheng¹, ZHANG Hai-bing², LIANG Jian¹, GUO Wei-min², XING Shao-hua², FAN Lin²
(1. Offshore Oil Engineering Co., Ltd, Tianjin 300451, China; 2. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266237, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate electrochemical properties of aluminum alloy sacrificial anode in the deep sea environment. **Methods** In this paper, electrochemical properties of three kinds of aluminum sacrificial anode in the South China Sea with 1200 m depth were measured with deep sea testing technique and equipment of State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute. **Results** The open circuit potential was about -1.17 V (vs Ag/AgCl) and the working potential was in the range of -1.11 to -0.91 V when the three anodes were in a deep sea environment of 1200m. The practical current capacity of $1^{\#}$ and $2^{\#}$ were both below 2400 A·h/kg and current efficiency were about 80% , and their dissolution morphologies were not uniform and corrosion product deposited on the surface. The practical current capacity of $3^{\#}$ was about 2500 A·h/kg and the current efficiency was more than 85% , however there was large undissolved area and corrosion productions adherent to the anode surface. **Conclusion** The study result provides supports for cathodic protection design of deep-sea engineering equipment.

KEY WORDS: deep sea environment; sacrificial anode; electrochemical properties

近年来, 随着海洋战略地位的不断提升, 深海开发逐渐成为国内外研究的热点, 大量深海工程装备投

入使用。深海工程装备常年服役于高压、强腐蚀性的深海环境, 腐蚀成为影响其安全可靠运行的关键共性

问题。牺牲阳极法作为一种常用的腐蚀防护手段,具有安装方便、无需维护、经济性好等优点,是解决深海工程装备腐蚀问题最有效的技术途径之一。

与表层海水环境相比,深海环境具有压力大、温度低、溶氧量等特点,装备材料阴极保护参数和牺牲阳极电化学性能均发生显著变化^[1-6]。由于环境条件变化,应用于表层海水常规牺牲阳极出现工作电位正移、电流效率降低等问题^[7-8],影响牺牲阳极保护效果和保护寿命。国内外学者通过添加合金元素、调整元素含量等研发了适用于深海的牺牲阳极^[9-12],并通过模拟试验手段评价了深海牺牲阳极在高压、低温、低溶解氧环境电化学性能。

为评价铝合金牺牲阳极在深海环境的电化学性能,通过采用中国船舶重工集团公司第七二五研究所开发的深海试验技术与装置测量了三种铝合金牺牲阳极在南海某海域 1200 m 深海环境的电化学性能,为深海工程装备阴极保护设计提供支撑。

1 试验

1.1 试验材料

以自主研发的三种铝合金牺牲阳极为研究对象,分别编号为 1[#]、2[#]、3[#],开展深海性能评价研究。牺牲阳极尺寸为 $\phi 40\text{ mm} \times 60\text{ mm}$,每种牺牲阳极加工 3 个试样,分别编号为 A、B、C,其中 A 和 B 用于工作电位和工作电流测量,C 试样用于开路电位测量。

1.2 试样处理

试验前测量各牺牲阳极初始质量,对试样进行封装,确保试样与水密电缆连接部位可承受 15 MPa 水压。试验结束后,对试样进行回收处理,记录试样腐蚀后的表面形貌,依据 GB/T 16545—2015 对牺牲阳极进行产物去除,记录去除产物后的表面形貌,称量,计算牺牲阳极电流效率。

1.3 试验方法

牺牲阳极深海工作电位、电流效率测试方法参照 GB/T 17848—1999《牺牲阳极电化学性能试验方法》开展,阴极筒尺寸为 $400\text{ mm} \times 160\text{ mm} \times 160\text{ mm}$,材料为 Q235 钢。

将牺牲阳极、参比电极、阴极筒组成的三电极体

系安装在深海试验框架中。每种牺牲阳极设置 2 个平行样,其中一组平行样采用高纯锌作为参比电极测量工作电位,另一组平行样采用 Ag/AgCl 作为参比电极测量工作电位。

1.4 试验装置

牺牲阳极工作电位和工作电流采用中国船舶重工集团公司第七二五研究所自主研发的深海原位电化学测试设备测量,电位测量范围为 $-2.5\sim 2.5\text{ V}$,精度不低于满量程的 0.1%,电流测量范围为 $-250\sim 250\text{ mA}$,精度不低于 $1\text{ }\mu\text{A}$,测量频率为 4 次/h,测量数据自动存储到测量装置中。

1.5 试验地点与试验时间

试验海域位于东沙群岛与西沙群岛中间位置(如图 1 所示),西距海南琼海约 420 km,北距香港约 350 km,距离湛江港约 500 km。试验海域水深约 1300 m,海底地势相对平坦,深海洋流缓慢。试验装置悬浮于水深 1200 m 处,试验时间为 112 d。

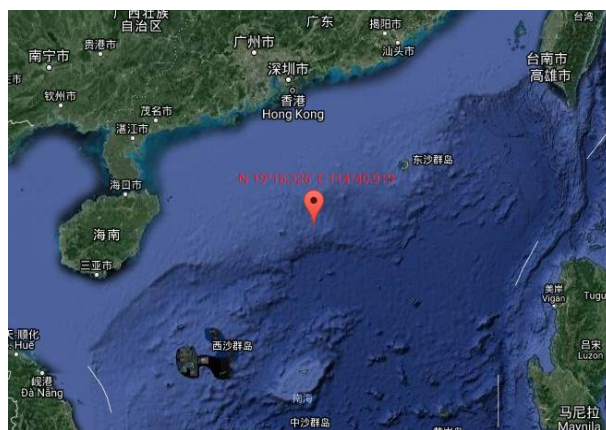


图 1 试验地点

2 结果与讨论

2.1 溶解形貌

溶解形貌是评价牺牲阳极性能的重要指标之一,牺牲阳极溶解越均匀,表面腐蚀产物沉积越少,牺牲阳极性能越好,电流效率越高。1200 m 深海环境工作 112 d 后,腐蚀溶解形貌如图 2 所示。牺牲阳极试

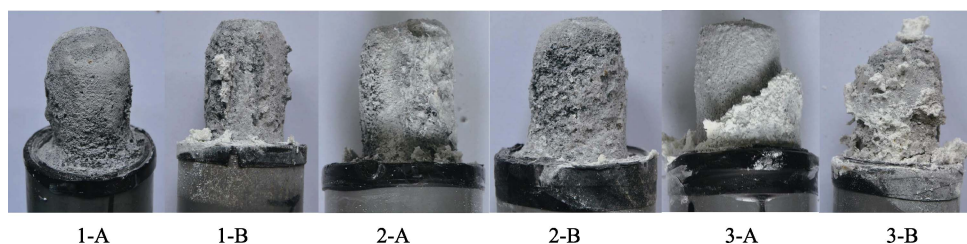


图 2 去除腐蚀产物前牺牲阳极深海溶解形貌

样处理前，牺牲阳极试样表面都有一定的腐蚀产物层覆盖，其中 3[#]阳极试样的腐蚀产物层较多，1[#]和 2[#]阳极材料腐蚀产物更容易脱落，但 1-B 和 2-A 试样存在比较明显的结壳现象。去除腐蚀产物后，如图 3 所示，1[#]阳极和 2[#]阳极整体溶解形貌较均匀，但表面密布蚀坑，晶粒脱落现象明显，而 3[#]阳极存在未溶解区

域，但其表面蚀坑较少，没有发生晶粒脱落现象。通过三维光学显微镜对牺牲阳极溶解形貌进一步分析，如图 4 所示。光学放大照片清晰地显示 1[#]阳极和 2[#]阳极的微观表面存在大量的晶粒优先溶解和脱落，留下较深的蚀坑，深度最大可达 2 mm 以上，3[#]阳极的微观表面溶解更均匀，3-A 试样表面几乎没有蚀坑存在。

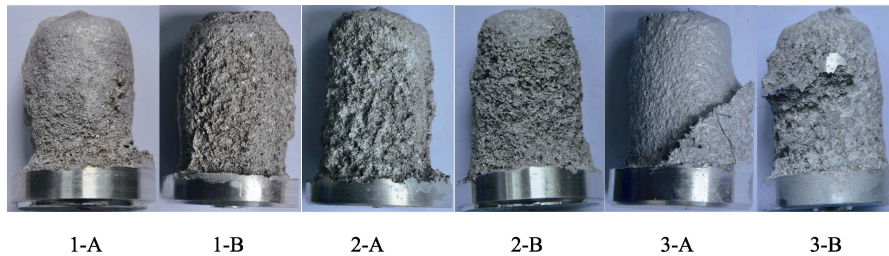


图 3 去除腐蚀产物后牺牲阳极深海溶解形貌

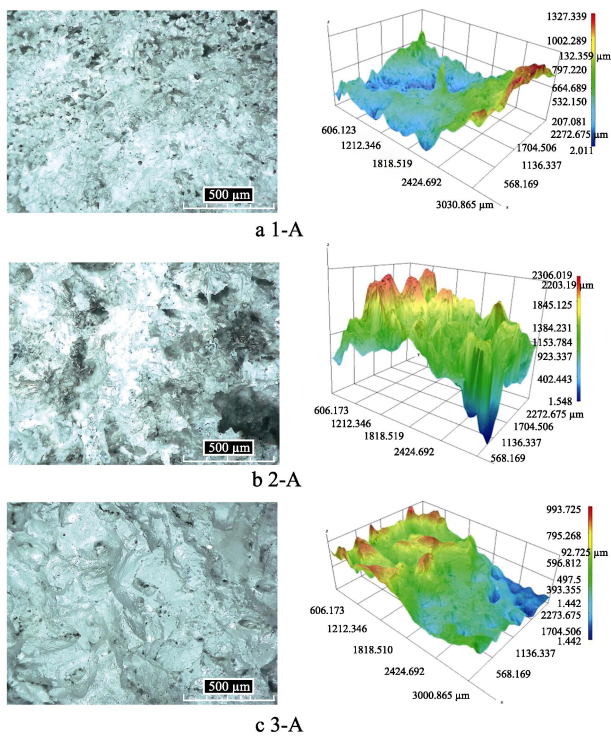


图 4 牺牲阳极深海微观溶解形貌

2.2 电化学性能

1) 开路电位。三种牺牲阳极在 1200 m 深海环境中的开路电位测试结果如图 5 所示，1[#]牺牲阳极开路电位处于-1.178~-1.160 V 范围内，2[#]牺牲阳极处于-1.178~-1.164 V 范围内，3[#]牺牲阳极处于-1.176~-1.160 V 范围内。三种牺牲阳极开路电位基本相同，相差不超过 10 mV。在测试周期内，三种阳极开路电位的波动范围不超过 20 mV，说明三种阳极的开路电位相对稳定。开路电位测试结果表明，三种牺牲阳极可用于深海合金钢阴极保护。

2) 工作电位。三种牺牲阳极在 1200 m 深海环境中的工作电位测试结果如图 6 所示，1[#]牺牲阳极工作

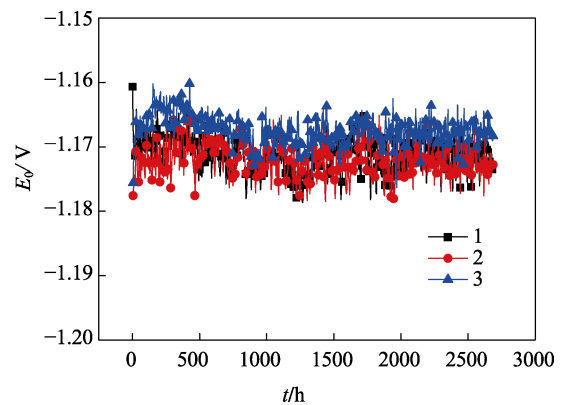


图 5 三种牺牲阳极在 1200 m 深海中的开路电位

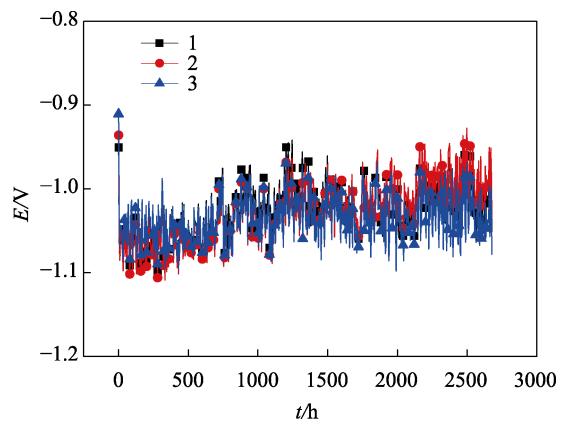


图 6 三种牺牲阳极在 1200 m 深海中的工作电位

电位处于-1.102~-0.942 V 范围内，2[#]牺牲阳极处于-1.109~-0.928 V 范围内，3[#]牺牲阳极处于-1.098~-0.911 V 范围内。三种牺牲阳极工作电位均处于-1.11~-0.91V 范围内，满足低合金钢牺牲阳极阴极保护要求，其中 3[#]阳极的电位稍正于 1[#]和 2[#]阳极。

3) 工作电流。三种牺牲阳极在 1200 m 深海环境中的工作电流测试结果如图 7 所示，由测试结果可知，三种牺牲阳极的工作电流均呈现快速下降然后缓慢减少的趋势。在入水初期的几个小时内，牺牲阳极

的发出电流约从 150 mA 以上快速降低至 120 mA 以下, 然后随着时间的延长, 发出电流量在 60~100 mA 范围内波动。对比而言, 2[#]牺牲阳极的平均发出电流量最大, 其次是 1[#]阳极, 而 3[#]阳极的发出电流量相对较低。通过对发出电流与时间进行积分, 计算阳极的累计产生电量见表 1。

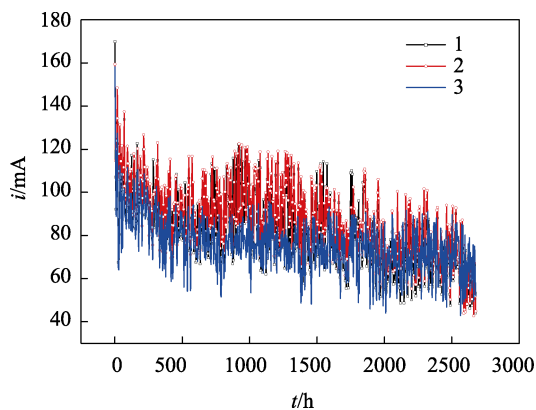


图 7 三种牺牲阳极工作电流测试结果

表 1 三种牺牲阳极的发出电流和产生电量

试样	初始发流量/ mA	平均发流量/ mA	累计发出电量/ (A·h ⁻¹)
1-A	169.88	82.20	220.29
1-B	142.85	78.80	211.17
2-A	159.41	87.04	233.28
2-B	175.39	84.88	227.49
3-A	158.20	75.45	202.21
3-B	167.84	79.50	213.05

4) 实际电容量与电流效率。通过计算牺牲阳极的质量损失和累计产生电量得出三种牺牲阳极在 1200 m 深海环境中的实际电容量和电流效率见表 2。由表 2 可知, 1[#]牺牲阳极的实际电容量约为 2300 A·h/kg, 电流效率大于 80%; 2[#]牺牲阳极的实际电容量最低, 在 2200~2300 A·h/kg, 电流效率小于 80%; 3[#]牺牲阳极的实际电容量最高, 约在 2500 A·h/kg, 电流效率超过 85%, 消耗率约为 3.5 kg/(A·a)。

表 2 三种牺牲阳极的实际电容量和电流效率

编号	质量/g		质量损失/g	发流量/ (A·h ⁻¹)	实际电容量/ (A·h·kg ⁻¹)	电流效率/%	消耗率/ (kg·A ⁻¹ ·a ⁻¹)
	试验前	试验后					
1-A	217.627	121.68	95.947	220.29	2295.94	80.07	3.82
1-B	217.539	128.983	88.556	211.17	2384.63	83.16	3.67
2-A	204.893	102.687	102.206	233.28	2282.42	78.78	3.84
2-B	204.313	102.679	101.634	227.49	2238.29	77.26	3.91
3-A	206.231	126.163	80.068	202.21	2525.42	88.08	3.47
3-B	206.151	120.627	85.524	213.05	2491.08	86.88	3.52

5) 综合电化学性能。通过对平行试样取平均值, 得出三种牺牲阳极在 1200 m 深海中的综合电化学性能见表 3。可以发现, 三种牺牲阳极在 1200 m 深海环境中的开路电位和工作电位基本相当, 开路电位在

-1.17 V 左右, 工作电位在 -1.1~-0.9 V 范围。三者的实际电容量和电流效率相差较大, 3[#]阳极的综合电化学性能相对较好, 其次为 1[#]阳极, 而 2[#]阳极的实际电容量和电流效率均最低。

表 3 三种牺牲阳极的综合电化学性能

材料	开路电位 (vs. Ag/AgCl) /V	工作电位 (vs. Ag/AgCl) /V	实际电容量/ (A·h·kg ⁻¹)	电流效率/%	消耗率/ (kg·A ⁻¹ ·a ⁻¹)
1 [#]	-1.1713	-1.102 ~ -0.942	2340.29	80.70	3.74
2 [#]	-1.1722	-1.109 ~ -0.928	2260.36	77.94	3.88
3 [#]	-1.1675	-1.098 ~ -0.911	2508.26	86.49	3.49

3 结论

通过实海环境测试三种铝合金牺牲阳极材料在 1200 m 深海环境下的电化学性能, 得出如下结论。

1) 三种阳极在 1200 m 深海环境下的开路电位均在 -1.17 V 左右, 工作电位在 -1.11~-0.91 V 范围, 三者相差不大。

2) 3[#]阳极的实际电容量约为 2500 A·h/kg, 电流效率大于 85%, 表面微观溶解形貌相对均匀, 但表面存在大面积未溶解区域, 且腐蚀产物不易脱落。

3) 1[#]和 2[#]阳极的实际电容量小于 2400 A·h/kg, 电流效率约为 80%, 表面存在明显的优先溶解和晶粒脱落现象, 表面腐蚀产物有结壳现象发生。

参考文献:

- [1] ZHANG T, YANG Y G, SHAO Y W, et al. A Stochastic Analysis of the Effect of Hydrostatic Pressure on the Pit Corrosion of Fe-20Cr Alloy[J]. *Electro Acta*, 2009, 54(15): 3915-3922.
- [2] MOR E D, BECCARIA A M. Effects of Temperature on the Corrosion of Copper in Sea Water at Different Hydrostatic Pressures [J]. *Mater Corrs*, 1979, 30(8): 554-558.
- [3] LI W L, YAN Y G, CHEN G, et al. The Effect of Temperature and Dissolved Oxygen Concentration on the Electrochemical Behavior of Al-Zn-In Based Anodes[J]. *Procedia Eng*, 2011, 12: 27-34.
- [4] BECCARIA A M, POGGI G, WANG Y Z. Effect of Heat Treatments on Cu-Ni 70/30 Alloy Pitting Susceptibility in Sea Water at Different Temperatures[J]. *Mater Corrs*, 1994, 45(10): 562-569.
- [5] RAGAB A, ALAWI H, SOREIN K. Corrosion Fatigue of Steel in Various Aqueous Environments[J]. *Fatigue. Fract. Eng. Mater. Struct.* 2010, 12(6): 469-479.
- [6] MIM R L R C. *Materials in Marine Technology*[M]. London: Springer-Verlag, 1994.
- [7] 贾红刚. 模拟深海环境对铝基牺牲阳极电化学性能的影响研究[J]. *现代制造技术与装备*, 2014(4): 24-25.
- [8] 胡胜楠, 张涛, 邵亚薇等. 模拟深海环境下 In 元素对 Al-Zn-In 牺牲阳极活化性能的影响[C]// 第六届全国腐蚀大会论文集. 银川: 中国腐蚀与防护学会, 2011.
- [9] 赵聪敏. 模拟深海环境下铝合金牺牲阳极电化学性能的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- [10] 刘奎仁, 杨浩, 高腾跃, 等. 一种深海用高效铝合金牺牲阳极及其制造方法: 中国, 201510418356.1[P]. 2017-01-25.
- [11] 李晓刚, 杜翠薇, 刘凯, 等. 一种深海环境用高性能铝合金牺牲阳极及其制备方法: 中国, 201610211695.[P]. 2016-07-06.
- [12] 李威力. 新型深海铝合金牺牲阳极研制及性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.