

压载舱锌阳极失效原因分析及实验室研究

朱飞越, 张国庆, 吕建伟, 宋博

(海洋石油工程股份有限公司, 天津 300452)

摘要: **目的** 找到压载舱锌阳极失效原因, 并提出整改方案。**方法** 对服役环境进行调研、阳极化学成分检测、电化学性能检测以及阳极表面形貌检测。**结果** 干湿交替以及高温的环境是造成锌阳极发生钝化的主要原因。在干湿交替环境下, 阳极腐蚀表面晶粒松散, 晶界宽度大, 发生晶间腐蚀和晶粒脱落, 造成了阳极失效。**结论** 通过该项目的实验研究, 得出了锌阳极的适用条件, 在干湿交替的环境以及高温环境 (50 °C) 下, 不推荐使用锌阳极, 建议使用铝阳极。

关键词: FPSO; 压载舱; 锌阳极; 失效; 实验研究

DOI: 10.7643/ issn.1672-9242.2020.10.010

中图分类号: TG172

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2020)10-0063-05

Failure Analysis and Laboratory Study of Zinc Anode in Ballast Tank

ZHU Fei-yue, ZHANG Guo-qing, LYU Jian-wei, SONG Bo

(Offshore Oil Engineering Co., Ltd, Tianjin 300452, China)

ABSTRACT: The work aims to find out the cause for failure of zinc anode in ballast tank and put forward the repair plan. The service environment was investigated, the chemical composition of anode was tested, the electrochemical properties were inspected and the surface morphology was detected. The dry-wet alternating environment and high temperature were main causes for passivation of zinc anode. Under dry-wet alternating environment, the grains on the corroded surface of anode were loose, the width of grain boundary was large and the intergranular corrosion and grain shedding occurred, resulting in anode failure. Through the experimental study of this project, the applicable conditions of zinc anode are obtained. In the dry-wet alternating environment and at high temperature (50 °C), aluminum anode instead of zinc anode is recommended.

KEY WORDS: FPSO; ballast tank; zinc anode; failure; experimental study

浮式生产储卸油装置 FPSO (Floating Production Storage and Offloading) 是集生产、储油、卸油为一体的海上浮式生产装置。FPSO 处于恶劣的海洋环境中, 腐蚀是非常严重的, 对于 FPSO 船体的防腐措施一般是船体水线以下外表面采用涂层与牺牲阳极阴极保护联合的方式, 水线以上外表面采用涂层防护。根据现场调研情况, 某 FPSO 压载舱的阳极经过服役 15 年, 外形尺寸基本没有变化, 基本没有消耗, 考

虑到舱壁发生了严重的腐蚀, 判断舱室的锌阳极没有发生作用。

1 现场调研

通过现场调研发现, 压载舱内上部阳极十分干燥, 钝化层致密, 且阳极边棱十分清晰, 腐蚀量很小。底部阳极腐蚀产物上部钝化层较为湿润, 边棱较为圆

收稿日期: 2020-03-20; 修订日期: 2020-04-20

Received: 2020-03-20; Revised: 2020-04-20

作者简介: 朱飞越 (1989—), 男, 工程师, 主要研究方向为海洋石油工程腐蚀与控制设计和研究工作。

Biography: ZHU Fei-yue (1989—), Male, Engineer, Research focus: corrosion and control design and research of offshore oil engineering.

滑, 腐蚀产物堆积, 外观比较疏松。中部阳极的情况介于上部阳极和底部阳极的中间。锌合金阳极分别位于压载舱的上部、中部和底部, 如图 1 所示。



a 压载舱上部



b 压载舱中部



c 压载舱底部

图 1 锌合金阳极的安装位置

Fig.1 Installation position of zinc alloy anode:

a) upper part of ballast tank; b) middle part of ballast tank; c) bottom of ballast tank

2 实验

2.1 化学成分

随机选取了失效锌阳极基体的两个位置进行取样, 然后根据 GB/T 12689.12 进行化学成分分析, 结果见表 1。由表 1 可见, 阳极中的化学成分相对稳定, 杂质元素质量分数符合技术要求^[1-4]。

2.2 显微观察

首先采用金相显微镜对阳极材料进行初步观察, 再利用扫描电镜进行深入分析。从图 2 可以看到锌合金阳极清晰的晶粒轮廓和晶界, 锌晶粒之间紧密堆积, 晶粒大小在 117~398 μm 之间, 呈六面体晶型^[5-6]。

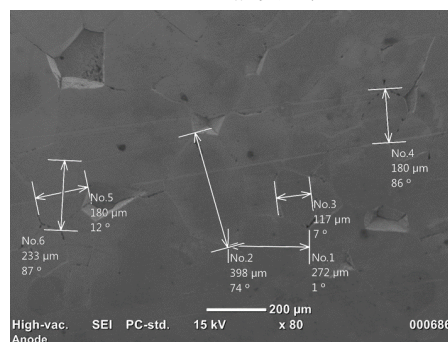
表 1 牺牲阳极的化学成分

Tab.1 Chemical composition of sacrificial anode %

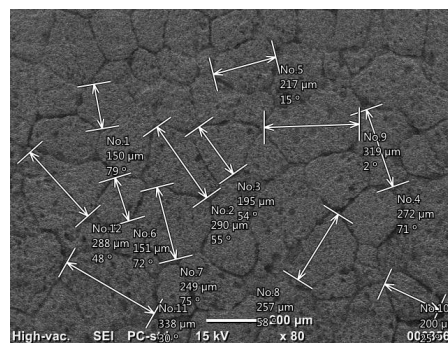
	Al	Cd	Fe	Cu	Pb	Si
No. 1	0.45	0.11	0.004	<0.002	<0.002	<0.002
No. 2	0.45	0.10	0.002	<0.002	<0.002	<0.002
标准 要求值	0.3~0.6	0.05~0.12	≤ 0.005	≤ 0.005	≤ 0.005	≤ 0.125



a 金相显微镜图片



b 位置 1



c 位置 2

图 2 牺牲阳极的显微结构

Fig.2 Microstructure of sacrificial anode:

a) metallographic microscope picture; b) SEM picture of position 1; c) SEM picture of position 2

2.3 化学性能 (干湿交替条件)

干湿交替条件通过对牺牲阳极交替进行海水浸泡和空气干燥来实现, 以 24 h 为一种状态的试验周期, 整个试验过程阳极总的浸泡时间为 240 h。在干湿交替条件下, 牺牲阳极的工作电位 (vs. SCE) 初期约为 -1.045 V, 但是随着浸泡时间的延长, 工作电位不断变正, 最高可以达到 -1.004 V。这是由于阳极在浸泡周期内发生了腐蚀, 腐蚀产物附着于阳极表面, 进入干态时阳极表面腐蚀产物被干燥结块, 多次

交替之后，腐蚀产物在阳极表面形成全面而致密的壳，导致阳极表面被钝化^[7-11]。同时，空气中的氧气含量高于海水中，表现出较正的工作电位。干湿交替方法测得的阳极材料的电容量为 739.4 Ah/kg，显著降低，可见有部分晶粒未完全被腐蚀溶解，可以推测有晶粒脱落的情况。

阳极材料经干湿交替试验后的表面形貌如图 3 所示，可以看出，经 65℃ 干湿交替电化学性能试验

后，阳极腐蚀表面晶粒松散，晶粒边棱圆滑，晶界宽度大，具有晶间腐蚀和晶粒脱落的迹象。

2.4 钝化层成分分析

本次研究的 FPSO 压载舱室的温度在 50~60℃ 之间，根据 ISO 9227，在不同温度（45、55、60℃）下对牺牲阳极间断喷淋海水试验。经历 4 天试验后，阳极的表面腐蚀形貌如图 4 所示。经不同温度下的海

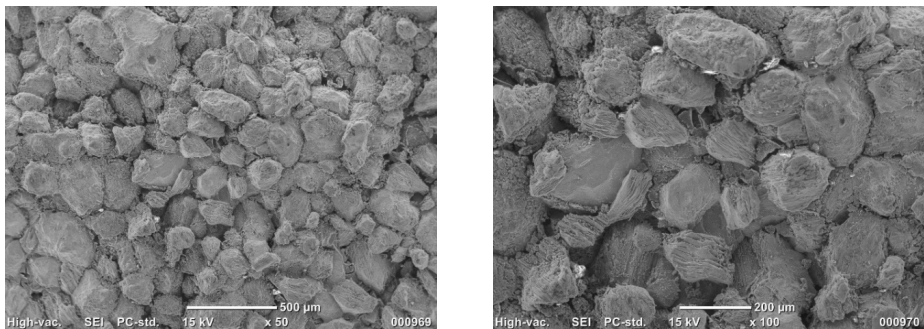


图 3 阳极材料经干湿交替试验后的表面形貌
Fig.3 Surface morphology of anode material after dry-wet alternating test

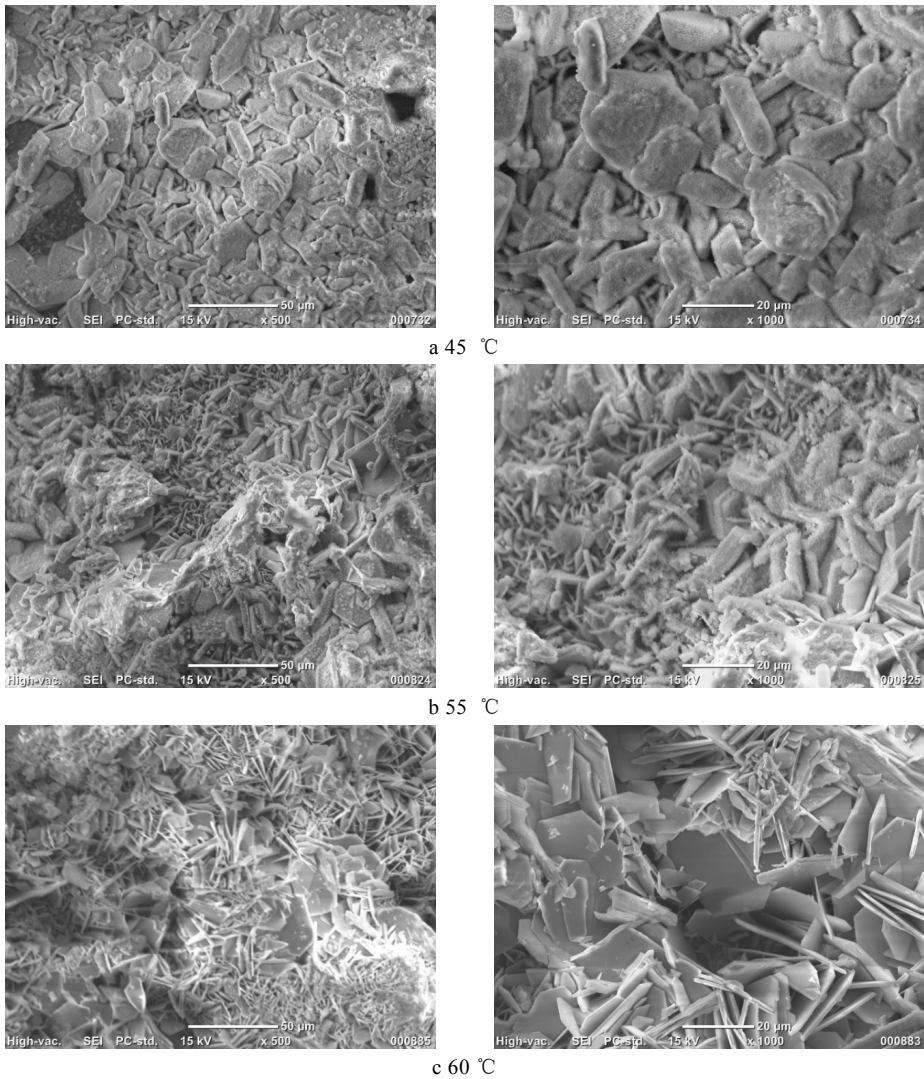


图 4 阳极材料经间断喷淋海水试验后的表面形貌
Fig.4 Surface morphology of anode material after intermittent seawater spraying test

水喷淋后, 阳极材料表面有柱状晶体和片状晶体, 其中柱状晶体为 ZnO , 片状晶体为 $\text{Zn}_{12}(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_3(\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。随着温度的升高, 片状晶体的含量有所增加^[12-17]。这些片状晶体属于难溶的化合物, 这些产物一旦形成, 很难脱落, 即使在后续没有杂散电流流入时, 也将保持一个钝化状态。因此当阳极表面出现片状晶体腐蚀产物时, 情况是非常危险的^[18-20]。

3 结论

1) 干湿交替以及高温环境是造成锌阳极发生钝化的主要原因。在干湿交替的环境下, 高温环境下形成的钝化层为难溶物质, 这些产物一旦形成, 很难脱落, 将保持一个钝化状态, 阻止电流的发出。

2) 在干湿交替环境下, 阳极腐蚀表面晶粒松散, 晶粒边棱圆滑, 晶界宽度大, 发生了晶间腐蚀和晶粒脱落, 这也造成了阳极失效。

3) 通过该项目的实验研究, 得出了锌阳极的适用条件, 在干湿交替以及高温环境 ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下, 不推荐使用锌阳极, 建议使用铝阳极。

该项目的研究结果, 可为后期的工程项目设计提供宝贵的实验数据支持。

参考文献:

- [1] 龙萍, 李庆芬. 热海水中 Zn-Al-Cd 阳极腐蚀机理探讨[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(4): 235-238.
LONG Ping, LI Qing-fen. Discussion on the Mechanism of Zn-Al-Cd Anode Corrosion in Hot Sea Water[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2007, 19(4): 235-238.
- [2] 张明. 电厂海水冷却系统泵体阴极保护数值仿真和优化设计[D]. 湛江: 广东海洋大学, 2013.
ZHANG Ming. Numerical Simulation and Optimization Design of Pump Body Cathodic Protection in Seawater Cooling System of Power Plant[D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University, 2013.
- [3] 李延年. 牺牲阳极保护在我厂冷换设备中的应用—— Al-Zn-In-Si 阳极取代三元锌阳极[J]. 石油化工腐蚀与防护, 1991(3): 25-33.
LI Yan-nian. The Application of Sacrificial Anode Protection in the Cold Exchange Equipment of Our Plant— Al-Zn-In-Si Anode Replacing Ternary Zinc Anode[J]. Corrosion and Protection in Petrochemical Industry, 1991(3): 25-33.
- [4] 梁虎. Al-Zn-In 系牺牲阳极极化性能研究及实海试验[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
LIANG Hu. Study on the Polarization Performance of Al-Zn-In Sacrificial Anode and Its Sea Trial[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.
- [5] 万冰华, 费敬银, 王少鹏, 等. 牺牲阳极材料的研究、应用及展望[J]. 材料导报, 2010, 24(10): 87-92.
WAN Bing-hua, FEI Jing-yin, WANG Shao-peng, et al. Research, Application and Prospect of Sacrificial Anode Materials[J]. Materials Reports, 2010, 24(10): 87-92.
- [6] 龙晋明, 郭忠诚, 樊爱民, 等. 牺牲阳极材料及其在金属防腐工程中的应用[J]. 云南冶金, 2002, 31(3): 142-148.
LONG Jin-ming, GUO Zhong-cheng, FAN Ai-min, et al. Sacrificial Anode Materials and Their Application in Metal Anticorrosion Engineering[J]. Yunnan Metallurgy, 2002, 31(3): 142-148.
- [7] 赵聪敏, 杜敏, 黄志强, 等. Al-Zn-In-Si 牺牲阳极材料的电化学性能[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(9): 780-783.
ZHAO Cong-min, DU Min, HUANG Zhi-qiang, et al. Electrochemical Properties of Al-Zn-In-Si Sacrificial Anode Materials[J]. Corrosion and Protection, 2012, 33(9): 780-783.
- [8] 张有慧, 张林, 易桂虎, 等. 动态海水温度对 Al-Zn-In-Mg-Ti 牺牲阳极性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(6): 471-474.
ZHANG You-hui, ZHANG Lin, YI Gui-hu, et al. Effect of Dynamic Seawater Temperature on the Performance of Al-Zn-In-Mg-Ti Sacrificial Anode[J]. Corrosion and Protection, 2013, 34(6): 471-474.
- [9] 李威力, 闫永贵, 陈光, 等. 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.
LI Wei-li, YAN Yong-gui, CHEN Guang, et al. Study on Low Temperature Electrochemical Performance of Al-Zn-In Sacrificial Anode[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2009, 21(2): 122-124.
- [10] GB/T 17848—1999, 牺牲阳极电化学性能测试方法[S].
GB/T 17848—1999, Test Method for Electrochemical Performance of Sacrificial Anode[S].
- [11] GB/T 4950—2002, 锌-铝-镉合金牺牲阳极及化学分析方法[S].
GB/T 4950—2002, Zinc Aluminum Cadmium Alloy Sacrificial Anode and Chemical Analysis Method[S].
- [12] 李欣欣. 几种 Zn 基二元及三元合金液体结构研究[D]. 济南: 山东大学, 2013.
LI Xin-xin. Study on Liquid Structures of Several Zn Based Binary and Ternary Alloys[D]. Jinan: Shandong University, 2013.
- [13] KAEWMANEKUL T, LOTHONGKUM G. Effect of Aluminium on the Passivation of Zinc-aluminium Alloys in Artificial Seawater at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ [J]. Corrosion Science, 2013, 66(1): 67-77.
- [14] 宋曰海, 郭忠诚, 樊爱民, 等. 牺牲阳极材料的研究现状[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(1): 24-28.
SONG Yue-hai, GUO Zhong-cheng, FAN Ai-min, et al. Research Status of Sacrificial Anode Materials[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2004, 16(1): 24-28.
- [15] 李昇, 李永广. 在役海底管线牺牲阳极失效分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(1): 61-64.

- LI Yi, LI Yong-guang. Failure Analysis of Sacrificial Anode of In-service Submarine Pipeline[J]. Chinese Journal of Corrosion and Protection, 2002, 22(1): 61-64
- [16] 刘辉, 孙明先, 马力, 等. 杂质元素对铝基牺牲阳极的影响研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(17): 438-441.
- LIU Hui, SUN Ming-xian, MA Li, et al. Research Progress on the Influence of Impurity Elements on Aluminum Based Sacrificial Anode[J]. Materials Guide, 2011, 25(17): 438-441
- [17] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化与表面处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- ZHU Zu-fang. Anodizing and Surface Treatment Technology of Aluminum Alloy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010
- [18] 朱祖芳. 铝型材表面处理技术发展之过去和未来十年[J]. 电镀与涂饰, 2002, 21(2): 44-50.
- ZHU Zu-fang. The Past and Future Ten Years of the Development of Aluminum Profile Surface Treatment Technology[J]. Electroplating and Finishing, 2002, 21(2): 44-50
- [19] 袁海兵, 黄承亚, 谢刚. 铝合金硬质阳极氧化工艺的研究[J]. 表面技术, 2007, 36(5): 46-47.
- YUAN Hai-bing, HUANG Cheng-ya, XIE Gang. Study on Hard Anodizing Process of Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2007, 36(5): 46-47.
- [20] 李贤成. 铝件黑色缎面阳极氧化[J]. 电镀与涂饰, 2002, 21(4): 61-62.
- LI Xian-cheng. Anodizing of Black Satin for Aluminum Parts[J]. Electroplating and Finishing, 2002, 21(4): 61-62.