

平台导管架用牺牲阳极的成分研究

李佳润^{1,2}, 胡仰栋¹, 陈学政², 韩冰²

(1. 中国海洋大学, 山东 青岛 266003;
2. 钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 根据南海某采油平台导管架用牺牲阳极技术规范书对阳极性能的要求, 选取并制备了9种成分的阳极进行了电化学性能试验, 筛选出了成分和电化学性能均满足设计要求的成分配方。并对筛选出的样品进行进一步的宏观和微观腐蚀形貌分析, 对蚀坑处进行了能谱分析, 讨论了相关合金元素的作用机理。

关键词: 腐蚀; 牺牲阳极; 合金元素; 导管架; 扫描电镜

中图分类号: TG172.5; TG174.41 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)02-0025-05

Research on Chemical Composition of Sacrificial Anode for Some Offshore Jacket

LI Jia-run^{1,2}, HU Yang-dong¹, CHEN Xue-zheng², HAN Bing²

(1. Ocean University of China, Qingdao 266003, China;
2. Qingdao Research Institute for Marine Corrosion, China Iron & Steel Research Institute, Qingdao 266071, China)

Abstract: 9 kinds of different composition of sacrificial anodes were selected to test the electrochemical capacity according to the request of CP technical regulation for some jacket, then some kinds of chemical composition are screened out finally. Further macroscopic and microscopic morphology analysis and EDS analysis on etch-pit was executed, the mechanism of the relevant alloy element was discussed in this article.

Key words: corrosion; sacrificial anode; alloying element; jacket; SEM

近年来随着海洋石油工业的迅速发展, 国家对海洋平台的建设投入不断加大, 由海水腐蚀引起的导管架安全隐患也显得尤为突出。目前新建导管架均采用裸钢, 无油漆保护, 阻止锈蚀往往采用阴极保护法。由于导管架结构复杂, 采用强制电流法往往存在过保护和欠保护的现象, 因而牺牲阳极保护是目前比较常用的方法。由于裸钢所需阴极保护电流

很大的缘故, 一个导管架往往要安装几十甚至上百吨牺牲阳极。设计方往往根据具体海域水文资料, 保护电流密度和使用年限等参数, 经过数值模拟计算, 设计牺牲阳极的规格、成分及分布方式。在实际生产环节, 生产商考虑生产成本控制, 往往将关键活化元素如 In 等控制在很低的范围, 进而导致在实际应用时产生牺牲阳极成分满足设计要求, 但电化学

收稿日期: 2012-12-01

作者简介: 李佳润(1984—), 男, 辽宁盖州人, 硕士, 工程师, 主要从事牺牲阳极的性能研究和生产管理工作。

性能达不到要求的情况,由此带来保护效果欠佳或达不到保护电位要求的问题。

Al-Zn-In-Si 配方牺牲阳极现已在阴极保护中得到广泛应用。GB/T 4948—2002 铝合金牺牲阳极中,已对 A14 型阳极进行了成分和电化学性能的要求。本工作根据项目技术规范书要求,在规定的成分范围内炼制阳极试样,按照 GB/T 17848—1999 牺牲阳极电化学性能试验方法的要求进行了试验,筛选电化学形貌满足要求的成分样,结合 SEM 和能谱分析技术,研究并讨论了合金元素对溶解形貌和电

化学性能的影响规律。

1 试验

1.1 试样成分确定

技术规范书要求的牺牲阳极电化学性能要求如下:理论电容量 $\geq 2500 \text{ A} \cdot \text{h}/\text{kg}$; 开路电位 $\leq -1.10 \text{ V}$ (Ag/AgCl); 工作电位 $\leq -1.05 \text{ V}$ (Ag/AgCl)

化学成分见表 1。

表 1 牺牲阳极设计成分

Table 1 Composition of sacrificial anode

元素	Zn	In	Si	Cd	Fe	Cu	Al
质量分数/%	3.0~6.0	0.013~0.04	0.08~0.15	0.002(Max)	0.10(Max)	0.006(Max)	余量

元素 Si 在铝中溶解度很小,室温下几乎为 0。阳极中只有少量 Si 溶解在固溶体中,其余一般以“点状”第二相形式或和其它杂质元素(如与 Fe 形成 $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}$ 相)集中在枝晶间区和晶界处^[2]。Si 的引入会增加铝阳极中的阴极相,加剧析氢自腐蚀。但 Si 也有积极作用,可细化晶粒并使由 Fe 引起的针状有害相减少,其添加量在 0.1%~0.3% (文中百分数皆为质量分数)为宜^[3]; 黄志强指出,实际生产过程中,为了使牺牲阳极的各种合金元素在控制范围内,通常情况下,牺牲阳极的冶炼元素配比一般应选择比中间值稍高值^[4],另外 GB/T 4948—2002 中对 Al-Zn-In-Si 阳极 Si 含量也限制在 0.10%~0.15% 范围内。综合以上观点,选取元素 Si 含量为固定值 0.12%。

按技术规范要求,Zn 含量分别选择 3.75%, 4.5%, 5.25% 三个水平, In 的含量分别选择 0.02%, 0.027%, 0.034% 三个水平,共有 9 组样品,成分见表 2。

1.2 试样制备

Al-Zn-In-Si 阳极成分见表 2。主要材料选择实际工程使用的 99.85% 工业铝锭,而不选用 99.99% 的高纯铝锭,原因是试验用高纯铝锭内含有微量的 Fe, Cu, Si 阴极性杂质,不能代表工程实际铝锭的性能,其电位也往往比工业铝锭更负^[5]。合金元素选取 99.995% 的锌锭、99.993% 的镓锭, Si 的添加是通过使用 Al-Si 合金(Si 的质量分数为 20%)获得的。采用

表 2 九组牺牲阳极成分

Table 2 Composition of 9 kinds of anode

编号	w(Zn)%	w(In)%	w(Si)%	Al
1#	3.75	0.020	0.12	余量
2#	3.75	0.027	0.12	余量
3#	3.75	0.034	0.12	余量
4#	4.5	0.020	0.12	余量
5#	4.5	0.027	0.12	余量
6#	4.5	0.034	0.12	余量
7#	5.25	0.020	0.12	余量
8#	5.25	0.027	0.12	余量
9#	5.25	0.034	0.12	余量

电阻炉融化铝锭,加热至 780 °C 保温一段时间,扒渣后加入用铝箔包覆的其它合金元素后,用石墨棒搅拌的同时通以氮气,均匀后再扒渣、浇铸^[6]。空冷至室温后车加工成 $\phi 16 \text{ mm} \times 48 \text{ mm}$ 的圆棒,每种成分 3 根。熔炼完毕采用原子吸收光谱进行成分分析,同设计成分基本一致, Fe 的质量分数均小于 0.10%。

1.3 电化学性能试验

电化学性能分析采用 GB 17848—1999 牺牲阳极电化学性能试验方法中的常规试验法,海水为青岛小麦岛天然海水,参比电极选择 Ag/AgCl。电化学试验结束后,将试样浸泡在 68% 的浓硝酸中 10 min,

用去离子水清洗、干燥、称量,计算电化学性能参数。

1.4 SEM形貌和能谱分析

从腐蚀样棒上切片,用无水乙醇超声清洗后再用去离子水清洗、干燥。用JSM-6700F场发射扫描电子显微镜观察腐蚀形貌,并对蚀坑成分进行能谱测试。

2 结果与讨论

2.1 阳极电化学性能

九组铝阳极电化学性能见表3。

表3 9组铝阳极电化学性能

Table 3 Electrochemical performance of 9 kinds of anode

编号	开路电位/V	工作电位/V	实际电容量/(A·h·kg ⁻¹)	电流效率/%	溶解形貌
1#	-1.106	-1.1081~-0.9927	2357.66	81.58	严重局部溶解
2#	-1.107	-1.1173~-1.0607	2376.44	82.23	局部溶解
3#	-1.103	-1.1162~-1.0868	2534.24	87.69	均匀溶解
4#	-1.102	-1.1088~-1.0451	2370.82	82.32	严重局部溶解
5#	-1.120	-1.1122~-1.0753	2501.57	86.86	均匀溶解
6#	-1.116	-1.1160~-1.0673	2466.14	85.63	均匀溶解
7#	-1.107	-1.0872~-1.0316	2437.01	85.21	局部溶解
8#	-1.101	-1.1092~-1.0565	2441.01	85.35	局部溶解
9#	-1.111	-1.1138~-1.0634	2480.19	86.72	均匀溶解

从表3可知,九组阳极开路电位均满足要求,工作电位除1#,4#,7#外基本满足要求,说明In元素含量较低时不利于阳极的活化,进而导致工作电位不能满足要求;实际电容量只有3#和5#满足要求,6#,9#接近要求值。从溶解形貌看,在Zn含量一定时,随着元素In含量的提高,阳极的溶解形貌均得到改善,说明在适当范围内提高In元素的含量,可以起到改善阳极腐蚀形貌的作用。3#,5#,6#,9#溶解均较为均匀且电容量均较高,说明在成分、试验条件接近的情况下,可以直观地通过溶解形貌定性判断阳极实际电容量大小。

2.1.1 实际电容量与电流效率

九组阳极实际电容量及电流效率与阳极成分关系如图1所示。可以看出,随着In含量的提高,阳极电容量和电流效率总体(除图1b的5#外)有升高的趋势,原因是由于恒电流密度放电时,Zn和In以“溶解-再沉积”的活化机理沉积在基体表面的Al₂O₃表面膜上,形成富集相,Zn的沉积可破坏氧化膜致密性,In削弱氧化膜和基体之间的结合力并引发点蚀^[7],而In的含量增高恰恰增大了该情况发生的概率,使电容量和电流效率提高。6#实际电容量低于5#的原因,可能是由于In的含量超过该Zn浓

度下In在Al-Zn固溶体中的溶解度^[1],过量的In以点状形式偏析存在于晶界,产生“过活化”作用,产生自腐蚀所致。故Zn与In在活化铝阳极过程中存在一定的配合作用。

考察实际电容量,只有3#,5#满足要求,6#,9#电容量虽未达到2500 A·h/kg,但电流效率较高且宏观溶解形貌均匀,故将这四种阳极进行进一步分析。

2.1.2 工作电位-时间曲线

四种阳极的电位-时间曲线如图2所示。可以看出,四种阳极的工作电位均满足要求且电位值在试验期间均无异常变动。其中3#阳极在试验期间工作电位波动最小,在5 d后几乎处于稳定状态,电位较其它三种阳极更负一些,是比较理想的成分配方。

2.2 阳极的溶解形貌

溶解形貌是牺牲阳极的重要性能指标。实际工程应用中,经常出现由于不均匀溶解而造成的阳极提前从铁芯上脱落的现象,严重影响保护效果^[8]。四种阳极的宏观溶解形貌见图3,可以看出四种阳极均为均匀溶解,其中3#溶解均匀,没有较大蚀坑;5#溶解较均匀,但工作面蚀痕较3#深;6#,9#阳极表面金属颗粒度进一步加大,腐蚀产物中有发亮的银色颗

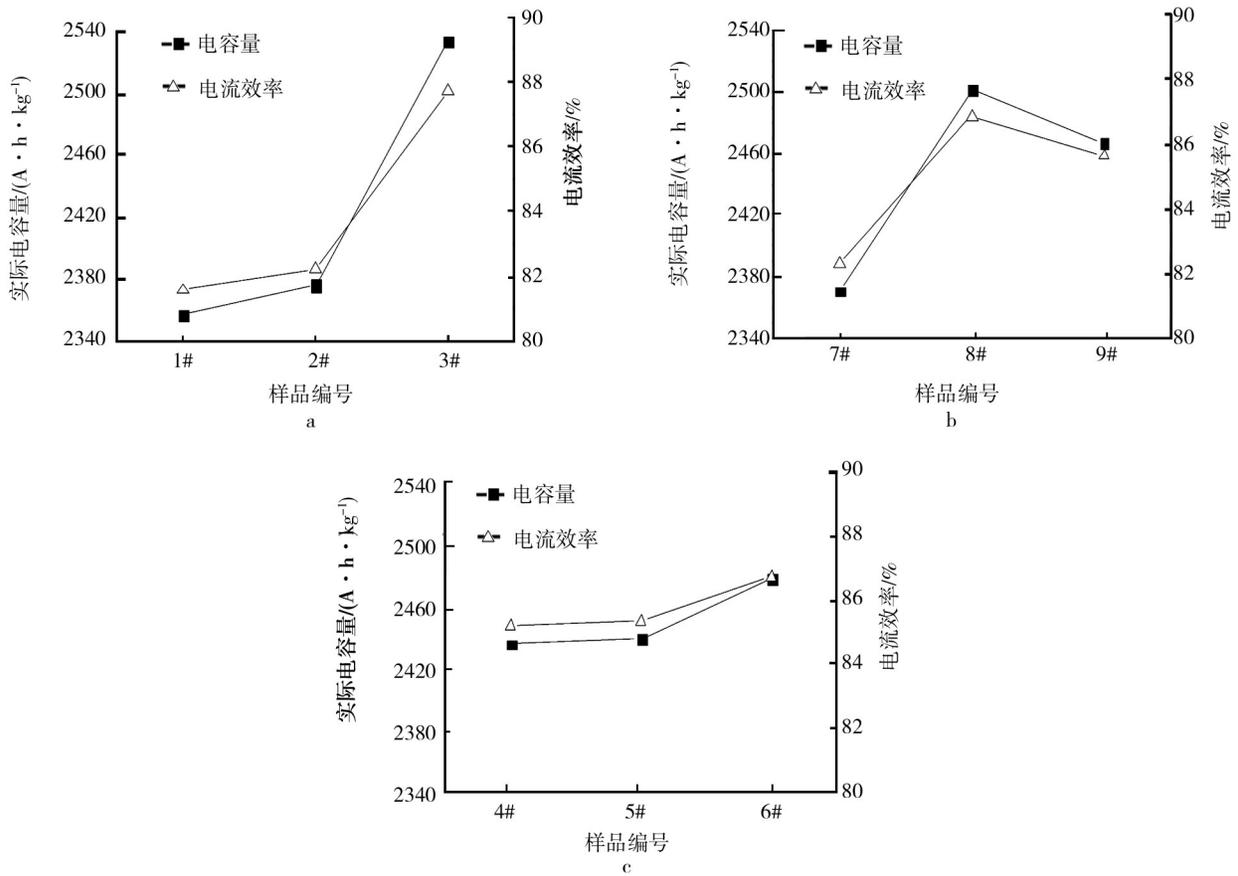


图1 九组阳极的实际电容量和电流效率

Fig. 1 Actual capacity and current efficiency of 9 kinds of anode

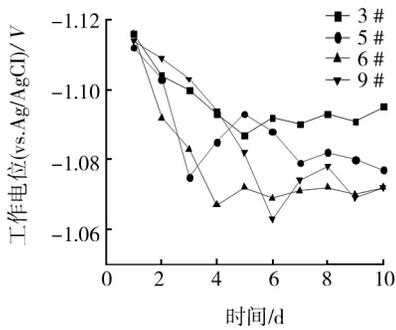


图2 四种阳极的工作电位-时间曲线

Fig. 2 Working potential-time curve of 4 kinds of anode

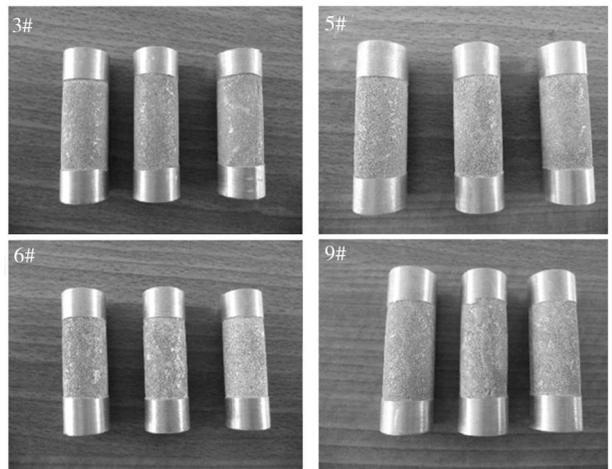


图3 四种阳极宏观溶解形貌

Fig. 3 Macroscopic dissolve morphology of 4 kinds of anode

粒,说明有未溶解的铝合金脱落。分析原因可能是由于常温下Zn在Al中的固溶度为2%^[9],过量的Zn于冷却过程中在晶界上出现偏析,这样的偏析相发生优先溶解而导致晶粒脱落,阳极溶解速度过快,腐蚀较深,进而降低电流效率。

四种阳极放大的SEM形貌见图4。3#合金溶解均匀,无片层状形貌部分,但存在一定的“凸出相”,

在溶解过程中可能会脱落造成实际电容量的降低;5#蚀坑向纵深发展,且存在未溶解的表面,因此溶解质量损失少,电容量高;6#活化区域溶解较深,形貌

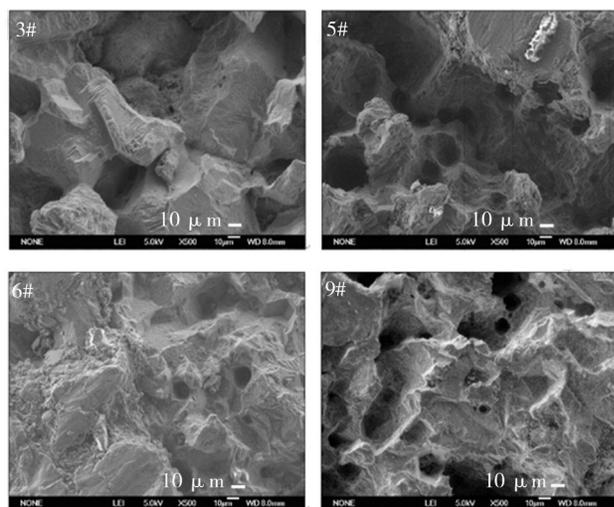


图4 四种阳极微观溶解形貌

Fig. 4 Microscopic dissolving morphology of 4 kinds of anode

显示阳极呈大块的“片层状”脱落,降低电容量和电流效率;9#微观蚀坑纵深发展严重,情况类似于6#,但片层脱落情况要比6#轻,说明Zn含量提高可以使由In点蚀造成的缺陷均匀化。

综上所述,3#配方宏、微观溶解形貌均匀,电化学性能满足要求,为最佳成分。其次是5#和9#配方。

2.3 阳极的表面能谱分析

SEM结束后,对3#试样表面蚀坑处进行了能谱分析,结果如图5所示。

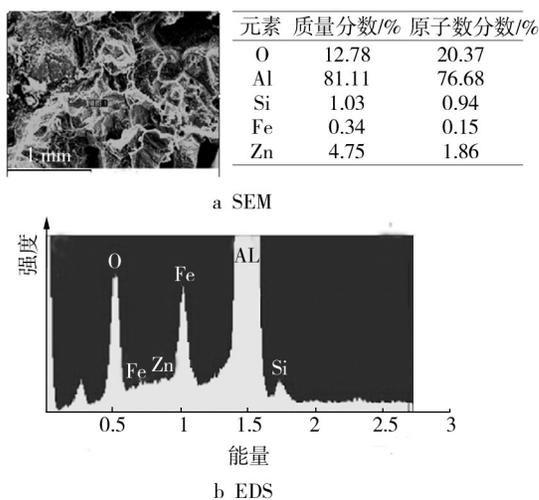


图5 3#试样表面蚀坑处SEM及EDS

Fig. 5 SEM and EDS of corrosion pit on 3# anode

蚀坑处Zn质量分数为4.75%,高于实际值3.75%。原因可能是由于作为阴极相的Zn溶解之后

又回沉到铝阳极表面,服从Reboul^[10]的“溶解-再沉积理论”,也有可能是由于过量的Zn在该测试区域存在偏析导致Zn含量较高。Si含量接近设计成分的9倍,杂质Fe含量也为原来的3倍以上,原因应为该处存在Si,Fe的富集形成的偏析阴极相,促进了阳极的点蚀发生^[8-10]。蚀坑内未发现In的特征峰,可能是由于含量较低而被系统忽略。

3 结论

1) 优选出了Al-Zn-In-Si阳极配方为3#,即Al-3.75%Zn-0.034%In-0.12%Si,其各项电化学指标符合设计要求,溶解形貌均匀。由于In价格昂贵,也可考虑选择5#配方:Al-4.5%Zn-0.027%In-0.12%Si。

2) 随着Zn,In含量的提高,阳极电容量和电流效率总体有升高的趋势,是由于Zn和In以“溶解-再沉积”的活化机理形成富集相引起的,Zn和In在活化阳极的过程中存在一定的配合作用。

3) 经过能谱分析,元素Si和杂质元素Fe在蚀坑内含量较高,说明少量的Fe,Si元素会促进阳极发生点蚀,适度的含量对阳极活化有重要作用。

参考文献:

- [1] 吴益华. 合金元素在铝基牺牲阳极活化过程中的作用[J]. 中国腐蚀与防护学报,1989,9(2):113—120.
- [2] 宋曰海. 高性能铝、锌、镁合金系列牺牲阳极材料的研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2003:28—32.
- [3] 郝小军. 铝锌系合金电化学性能的研究[D]. 天津:天津大学,2004:3—5.
- [4] 黄志强. 牺牲阳极制造质量控制与检验[J]. 中国造船,2004,45(增刊):295—298.
- [5] 马力. 低驱动电位Al-Ga合金牺牲阳极及其活化机制[J]. 中国腐蚀与防护学报,2010,30(4):329—332.
- [6] 龙萍. 固溶处理对Al-Zn-In-Si-Sn阳极电化学性能的影响分析[J]. 装备环境工程,2005,2(2):12—16.
- [7] 钱鸣,黄永昌. XPS定量法研究Al-Zn-In牺牲阳极表面组成[J]. 中国腐蚀与防护学报,1990,10(4):339—345.
- [8] SUN H J, HUA S Z. Zn's Role in Dissolution of Al Sacrificial Anodes[J]. Chin Journal of Oceanology and Limnology, 1990,8(4):354—362.
- [9] 李威力. 合金元素对铝基牺牲阳极性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报,2012,32(2):127—132.
- [10] REDING J T, NEWPORT J J. The Influence of Alloying Elements on Aluminum Anodes in Sea Water[J]. Materials Protection,1966,5(12):15—18.