

特约专栏

牺牲阳极在舰船阴极保护中的应用和进展

杨朝晖¹, 刘 斌², 李向阳³, 杨海洋¹

(1. 钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所, 山东 青岛 266071)

(2. 海军装备研究院, 北京 100161)

(3. 中国钢研科技集团有限公司, 北京 100081)

摘 要: 分别论述了铝合金牺牲阳极、锌合金牺牲阳极、铁合金牺牲阳极的研究和发展过程, 总结了各种阳极的研发现状、研发热点和相应的阳极产品研发成果, 指出了针对特殊环境和细分市场领域的各种阳极, 是阳极新材料未来发展的主要方向。对于铝合金牺牲阳极, 介绍了常规铝合金牺牲阳极和包括海水环境低驱动电位阳极、油污海水低驱动电位牺牲阳极、适用于干湿交替环境的阳极和适用于高温环境中的阳极等在内的针对特殊环境和特殊材料的铝合金牺牲阳极在舰船阴极保护领域的应用, 总结了船舶用铝合金牺牲阳极的研究进展; 对于锌合金牺牲阳极, 主要介绍了锌合金牺牲阳极的发展历史、研究现状和相应的阳极产品; 对于铁合金牺牲阳极, 主要总结了铁合金牺牲阳极的研究现状和在舰船上的实际应用。

关键词: 牺牲阳极; 舰船; 阴极保护

中图分类号: TG 174.4⁺4 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2014)09-0618-05

Application and Progress of Sacrificial Anodes Used in the Cathodic Protection of Warships

YANG Zhaohui¹, LIU Bin², LI Xiangyang³, YANG Haiyang¹

(1. Qingdao Marine Corrosion Research Institute, Qingdao 266071, China)

(2. Naval Academy of Armament, Beijing 100161, China)

(3. China Iron & Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China)

Abstract: In this paper, research and development history of Al-alloy sacrificial anodes, Zn-alloy sacrificial anodes and Fe-alloy sacrificial anodes was referred, as well, research status, hotspot and research achievement of corresponding sacrificial anode products were summarized, meanwhile, ideas that sacrificial anodes used in the special environment and micro-segments market was direction of future development of new anode materials was pointed out. For the Al-alloy sacrificial anodes, application of Al-alloy sacrificial anodes used in the normal and special environment for the special materials including low-driving potential anode in the normal seawater and in the oil seawater, wet-dry cycling, high temperature environment used in the cathodic protection of warships was introduced, meanwhile, research progress of Al-alloy sacrificial anodes used in the ships was summarized; For the Zn-alloy sacrificial anodes, development status, history and corresponding Zn-alloy sacrificial anode products used in the warships was referred; For the Fe-alloy sacrificial anodes, status and practical application in the cathodic protection of warship was summarized.

Key words: sacrificial anode; warship; cathodic protection

1 前 言

实践证明, 阴极保护技术是舰船控制金属腐蚀有效的方法。在舰船上实施阴极保护后, 船体的保护度可达到90%以上, 压载舱阴极保护设计合理时保护度可达到50%~70%以上, 有效的抑制了腐蚀发生的可能

性^[1]。阴极保护分为牺牲阳极法和强制电流法, 对于舰船来说, 船体的保护两种方法皆可采用, 而基于安全和安装方面的考虑, 液体舱只能采用牺牲阳极法。因此, 相比强制电流法, 牺牲阳极法在舰船防护领域有更广泛的应用, 近年来, 其研究和开发得到广泛关注^[2-5]。

目前, 常用的牺牲阳极种类主要有铝合金、镁合金、锌合金牺牲阳极和铁阳极。由于镁合金牺牲阳极不适用于在海水等低电阻率介质中, 在舰船上用到的主要是铝合金、锌合金牺牲阳极和铁合金牺牲阳极。根据实际需要, 3种类型的牺牲阳极分别应用于不同的环境和船体部位。本文将针对舰船用牺牲阳极现状, 论述牺牲

收稿日期: 2014-03-01

第一作者及通讯作者: 杨朝晖, 男, 1967年生, 高级工程师,
Email: yzhaohui@tom.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.09.12

阳极的开发历程,总结牺牲阳极在舰船阴极保护中的应用和发展方向。

2 Al合金牺牲阳极的应用和发展方向

Al合金牺牲阳极因其具有材料来源广、密度低、性能稳定、电容量高、驱动电位较负等优点,已被广泛应用于保护海洋环境中金属构筑物如船舶、港工与海洋设施、海水冷却水系统和储罐沉积水等的腐蚀防护中。而在牺牲阳极舰船阴极保护中,铝合金牺牲阳极应用最广泛,用量最大。

2.1 Al合金阳极的开发历程

Al合金牺牲阳极的开发经历了由浅入深、由简单到复杂、由片面到全面的过程。从20世纪50年代采用Al-Zn、Al-In、Al-Sn等二元合金开始,Al合金阳极的研究逐渐深入,Al-Zn、Al-In、Al-Sn等二元合金的瓶颈在于电流效率低,实用性价比低。而伴随着20世纪60~70年代一系列多元铝合金阳极理论的提出和健全以及Galvalum I和Galvalum II等研发成果的出现,电流效率的问题得以解决。但是,Galvalum I和Galvalum II由于含Hg,对于环境构成负面影响,随后Al-Zn-In和Al-Zn-Sn等三元合金阳极快速发展。而伴随着研究领域的细分和深入,在Al-Zn-In系和Al-Zn-Sn系基础上加入有助于提升阳极性能的Cd, Si, Mg, Ti, Ga等元素,使得多元阳极得以快速发展并延续至今。

目前常用的Al合金牺牲阳极,以Al-Zn-In系为主。Al-Zn-In系合金不需要进行热处理,综合性能好,目前已发展成为研究最多、应用最广的一类Al合金牺牲阳极材料。GB4950-2002《铝-锌-钢系合金牺牲阳极》对于阳极成分和电化学性能都有明确的规定^[6],目前主要有Al-Zn-In-Cd、Al-Zn-In-Si、Al-Zn-In-Sn、Al-Zn-In-Sn-Mg和Al-Zn-In-Mg-Ti,其中Al-Zn-In-Cd、Al-Zn-In-Si、Al-Zn-In-Sn和Al-Zn-In-Sn-Mg属于1型,Al-Zn-In-Mg-Ti属于2型。1型和2型都要求开路电位区间为 $-1.18 \sim -1.10$ V,工作电位区间为 $-1.12 \sim -1.05$ V,二者的不同在于1型要求实际电容量 ≥ 2400 A·h/kg,电流效率 $\geq 85\%$,2型要求实际电容量 ≥ 2600 A·h/kg,电流效率 $\geq 90\%$ 。

2.2 现阶段应用热点和发展方向

随着阳极研究的深入,常规阳极已经不能完全满足实际需要,针对特殊环境、细分领域的阳极产品不断推出。特殊阳极主要包括用于干湿交替环境、高温环境、油污环境的铝合金牺牲阳极和针对高强度低驱动电位牺牲阳极等。这些特殊环境对于铝合金牺牲阳极的电化学性能影响更大,因此对提升铝合金牺牲阳极的自身性能

要求更高。

2.2.1 海水环境低驱动电位阳极

高强度是舰船常用金属材料,随着舰船技术的发展,其应用越来越广泛,对其强度的要求越来越高,相应的对腐蚀控制的要求也越来越高。普通的铝合金阳极驱动电位高,用于高强度的阴极保护时,可能导致高强度的过保护而发生氢脆现象。氢脆会使金属晶格发生高度变形,降低高强度的韧性和延性,导致脆化,一旦发现问题,将对舰船造成不可估量的影响和无法挽回的损失。近年来,国内外对于低电位Al合金牺牲阳极进行了大量的研究工作。法国的Guyader Le^[7]申请了用于保护高强度的低电位Al合金牺牲阳极Al-Ga的专利,其保护电位为 $-0.7 \sim -0.87$ V之间,但溶解形貌不均匀,局部腐蚀现象明显;中船重工七二五研究所^[8]开发了适用于海水环境中的Al-Zn-Ga-Si低电位Al合金牺牲阳极,以高纯Al为原料,添加元素Zn, Ga, Si,各成分的质量百分比是:Zn 0.05%~1.0%, Ga 0.05%~0.3%, Si 0.5%~1.5%;其他杂质元素 $Fe + Cu + Ni \leq 0.15\%$, $Ca \leq 0.15\%$,余量为Al,制作的阳极在天然海水的工作电位在 $-0.80 \sim -0.85$ V之间。

2.2.2 油污环境阳极

有时一些舰船体的舱底部位并不是纯粹海水环境,往往含有大量的油污,这就使一些铝合金牺牲阳极性能发生很大变化,在有油污的海水中通常使用的阳极表面很容易钝化,形成一层腐蚀产物硬壳,阳极局部腐蚀加剧,使其电流效率降低且溶解性能下降。

郝小军等^[9]研究了Al-Zn-In-Si-Zr阳极在常温油污环境中的应用性能,最佳成分为:Zn 4%~5%, In 0.018%~0.026%, Si 0.113%~0.127%, Zr 0.047%~0.113% (质量百分数,下同),余量为Al。该种阳极在常温油污海水中的电流效率大于86%,工作电位为 -1.075 V,上下波动在20 mV以内。

钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所^[10]通过现场实际调研,针对舰船实际需求,研发了适用于油污海水中的低驱动电位牺牲阳极,获得了专利。该牺牲阳极以高纯Al为主要原料,添加Zn, Bi, Si,其中各成分的质量百分比为:Zn 0.5%~2.0%, Bi 1.0%~3.0%, In 0.018%~0.022%, Si 0.10%~0.50%,其他杂质 $Mg + In + Ti \leq 0.15\%$, $Fe \leq 0.15\%$,余量Al。该阳极在油污海水中的工作电位在 $-0.75 \sim -0.85$ V之间,电流效率不低于75%,溶解均匀,产物易脱落。该阳极宏观照片如图1所示。

2.2.3 干湿交替环境阳极

干湿交替环境阳极主要应用于舰船压载水舱的腐

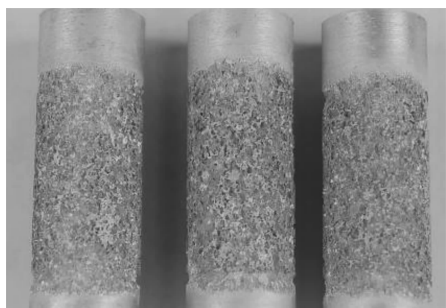


图 1 油污海水低电位牺牲 Al 阳极宏观照片
Fig. 1 Macrograph of low driving voltage sacrificial anode used in seawater with oily soil



图 3 优选配方试样的宏观照片
Fig. 3 Macrograph of sample with optimized ingredient

蚀。干湿交替环境属于较为苛刻的腐蚀环境，普通牺牲阳极在干湿交替的腐蚀环境下，表面腐蚀产物会在空气中脱水形成坚硬的氧化物，同时海水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等会残留在阳极表面的腐蚀产物膜中，接触空气后形成 Ca 、 Mg 盐等，而 Ca 、 Mg 盐与腐蚀产物混合干燥成壳。随着干湿循环的持续进行，腐蚀产物叠加会形成致密的壳层，导致阳极与海水的接触面积越来越小，最后失效，而体现在电化学性能上，阳极电位正移，活性降低，电流效率大幅下降。

国内外对于干湿环境下 Al 合金牺牲阳极的研究较多，马燕燕^[11]研究了 Al-Zn-In-Cd 阳极和 Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 阳极在干湿交替条件下的电化学性能，并通过阳极表面腐蚀产物形貌分析了干湿交替对于阳极性能的影响。试验结果表明，Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 耐干湿交替能力较好，而 Al-Zn-In-Cd 耐干湿交替能力差，不适合在干湿交替环境下使用；美国的 Jim Britton^[12]报道了应用于舰船压载水舱的牺牲阳极材料的成分，主要是严格控制了 Fe 和 Cu 等杂质含量，具体成分为：Zn 4.75% ~ 5.25%，In 0.016% ~ 0.025%，Si 0.12%，Fe $\leq 0.06\%$ ，Cu $\leq 0.003\%$ ，余量 Al。钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所^[5]在此研究基础上通过正交试验进行了优选，提出了最佳配方：Al-4.5% Zn-0.027% In-0.12% Si，并获得推广。图 2 与图 3 分别为该配方的 SEM 和宏观照片。

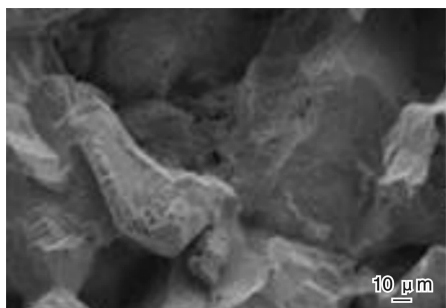


图 2 优选配方试样的 SEM 照片
Fig. 2 SEM micrograph of sample with optimized ingredient

2.2.4 高温海水环境阳极

舰船需保护的结构中存在高温环境，对于普通的 Al 阳极来说，随温度升高，Al 阳极电位正移，由于铝合金中的晶界偏析相的电化学特性受温度影响较大，温度较高时，铝表面更易钝化并且晶界偏析相可能转化为阴极性，使晶界更易于溶解，从而造成严重的晶间腐蚀，大量晶粒脱落，导致电流效率降低^[13]。

齐公台等^[14]通过添加稀土元素 Re，研制了适用于高温海水的 Al-Zn-In-Sn-Mg-Re 阳极，并指出了元素的影响。Re 的加入使 Al 合金晶粒变小，弥散相数量增加，有助于改善铝合金牺牲阳极的高温溶解性能。唐和清等^[15]研制了一种 HT 高温 Al 合金阳极，并指出高温下 Al 合金牺牲阳极性能下降可能与晶间腐蚀相关。

3 Zn 合金牺牲阳极的应用和发展方向

Zn 基牺牲阳极材料已有百年历史，它应用较为广泛，即可应用于土壤环境，有可应用于海水环境。Zn 的密度较大，理论电容量小，约为 $825 \text{ A} \cdot \text{h/kg}$ ，电流效率较高，通常在 95% 以上。

Zn 基牺牲阳极材料的发展主要有两大发展方向，一是采用高纯金属 Zn，严格限制杂质含量；二是采用低合金化的 Zn 基合金，同时减少杂质含量。从成本考虑，第二种方式存在优势。

目前应用在舰船上的 Zn 合金阳极中，Zn-Al-Cd 阳极应用效果最好，应用最为广泛。国标 GB/T4950-2002《Zn-Al-Cd 合金牺牲阳极》要求 Al 含量在 0.3% ~ 0.6%，Cd 含量在 0.05% ~ 0.12%，同时控制 Fe，Cu，Pb，Si 的含量^[18]。钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所对 Zn 阳极进行了大量的研究工作，研究的 Zn-0.45% Al-0.088% Cd 阳极电容量达到 $800 \text{ A} \cdot \text{h/kg}$ ，电流效率达到 97%。图 4 为 Zn 阳极电化学效率试验清除产物前与清除产物后的宏观照片。

4 Fe 合金牺牲阳极的应用和发展方向

利用 Fe 基材料作为电位较正金属结构（如 Cu 合金、

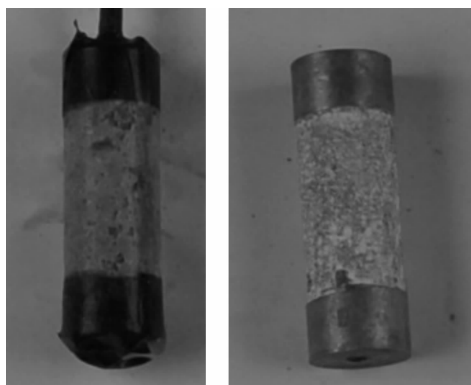


图4 Zn阳极宏观照片

Fig. 4 Macrograph of Zn-alloy sacrificial anode

不锈钢等)的牺牲阳极具有很好的应用前景,且材料来源广、价格低廉。

目前用于舰船阴极保护的Fe合金阳极材料包括Q235、20号钢、16Mn和45号钢等。文献[17]报道了用Q235钢作牺牲阳极,在流动海水中保护紫Cu,其效果优于Zn,Al阳极。文献[18]报道了用碳钢在海水中保护不锈钢达8年以上;罗兆红等^[19]系统报道了工业纯Fe、16MnR热轧钢、45号钢和Mn13铸钢几种Fe基合金牺牲阳极的电化学性能,结果表明,Fe基合金牺牲阳极具有对杂质元素不敏感,工作表面溶解均匀,可使Cu、Pb等电位较正金属的电位达到其保护电位,电流效率高,消耗慢的优点。

5 结 语

实践证明,牺牲阳极保护技术是控制舰船金属腐蚀有效的方法。Al合金、Zn合金和Fe合金牺牲阳极在舰船中都有着广泛的应用。舰船的腐蚀有自身的特点,既涉及特殊材料如高强钢材料等、又涉及到各种苛刻的腐蚀环境,包括油污环境、干湿交替环境、高温环境等,对于特殊材料,应确保阳极电位输出处于合适的区间。对于特殊的腐蚀环境,应充分认识到环境因素对于阳极性能的影响。

目前,舰船用牺牲阳极发展的趋势是既从提高阳极材料自身性能出发,也要研究环境因素对阳极的影响及阳极的快速评价方法。研究工作应从以下几方面展开:①高效阳极材料的研制,即通过改进合金成分、冶炼工艺(增加过滤、除渣等工序)、凝固条件、热处理工艺,开发电流效率更高,溶解均匀性更优的阳极材料。②用于特殊环境下的阳极材料研究。应用于深海、低温环境下的阳极;应用于舰艇某些高温环境中的阳极;应用于高强钢的低电位阳极;应用于淡海水环境中的阳极均是目前研究方向。③开发阳极新的功能。如采用阳极材

料改变某些金属材料的电位以消除异种金属间接触产生的电偶腐蚀。④合金元素作用机理和阳极溶解机理的研究。阳极电流效率损耗原因、合金元素的作用机理、负差异效应、阳极材料在各种特殊环境下的溶解机理均有待于进一步研究。⑤阳极评定方法的研究。寻求阳极性能的快速评价方法以替代耗时的恒电流筛选法;使用过程中的阳极的性能评价方法等均需要研究开发。可以预见,性能出色、适用范围广的阳极将会在未来舰船阴极保护领域得到应用并获得推广。

参考文献 References

- [1] Hu Shixin(胡士信). *Cathodic Protection Engineering Handbook* (阴极保护工程手册)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999: 129.
- [2] Li Jiarun(李佳润). *Study on Low Potential Al-alloy Sacrificial Anode under Oil-contaminated Seawater Environment* (油污海水环境中低电位铝合金牺牲阳极的研究)[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.
- [3] Li Weili(李威力), Yan Yonggui(闫永贵), Chen Guang(陈光), et al. Effect of Alloy Elements on Electrochemical Performance of Aluminum Sacrificial Anode(合金元素对铝基牺牲阳极性能的影响)[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报), 2012, 32(2): 127-131.
- [4] Huang Yanbin(黄燕滨), Song Gaowei(宋高伟), Ding Hudong(丁华东), et al. Research Progress of Sacrificial Anode Materials on Amphibian Vehicle(两栖车辆用牺牲阳极材料研究进展)[J]. *Journal of Academy of Armored Force Engineering*(装甲兵工程学院学报), 2011, 25(2): 81-84.
- [5] Li Jiarun(李佳润), Hu Yangdong(胡仰栋), Chen Xuezheng(陈学政), et al. Research on Chemical Composition of Sacrificial Anode for Some Offshore Jacket(平台导管架用牺牲阳极的成分研究)[J]. *Equipment Environmental Engineering*(装备环境工程), 2012, 10(2): 25-27.
- [6] The Seven Two Five Research Institute of China Shipbuilding Heavy Industry Group Company(中国舰船重工集团公司第七二五研究所). GB4948-2002 *Sacrificial Anode of Al-Zn-In Series Alloy* (铝-锌-锡系合金牺牲阳极)[S]. Beijing: Chinese Standard Press, 2002.
- [7] Guyader Le. *Consumable Anode for Cathodic Protection, Made of Aluminum-Based Alloy*: US5547560[P]. 1996-08-20.
- [8] The Seven Two Five Research Institute of China Shipbuilding Heavy Industry Group Company(中国舰船重工集团公司第七二五研究所). *One Low Voltage Sacrificial Anode of Aluminum Alloy*(一种低驱动电位铝合金牺牲阳极): China, 200810249622.2[P]. 2009-06-03.

- [9] Hao Xiaojun(郝小军). The Aluminum Alloy Sacrificial Anode Resistant to High Temperature Seawater and Smeary Seawater(耐高温、抗油污海水铝合金牺牲阳极的研究)[J]. *Development and Application of Materials* (材料开发与应用), 2000, 15(6): 22–27.
- [10] Central Iron and Steel Research Institute, Qingdao Marine Corrosion Research Institute(钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所). *One Low Voltage Sacrificial Anode of Aluminum Alloy Used in Oil contaminated seawater* (一种用于油污海水的低驱动电位铝合金阳极); China, 201110394634. 6[P]. 2013–08–14.
- [11] Ma Yanyan(马燕燕). *Study on Electrochemical Performance of Sacrificial Anode Under Seawater Wet-dry Cycling*(牺牲阳极在海水干湿交替条件下的电化学性能研究)[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2006.
- [12] Jim Britton. *Cathodic Protection Strategies for FPSO's* [EB/OL]. (2002) [2014]. <http://www.stoprust.com/7cpforfpsos.htm>.
- [13] Chen Xiuling(陈秀玲), Guan Jianqing(关建庆), Yin Yina(尹依娜), *et al.* High Temperature Sacrificial Anode Protection Technology for Oil-water Well In Oil Field(油田油水井高温牺牲阳极保护技术)[J]. *Corrosion & Protection* (腐蚀与防护), 2005, 26(12): 524.
- [14] Qi Gongtai(齐公台), Guo Zhihu(郭稚弧), Wei Bokang(魏伯康), *et al.* Electrochemical Performance High Temperature of Aluminum Sacrificial Anode of Various Sn Content(不同锡含量高温铝基牺牲阳极的电化学性能)[J]. *Materials Protection* (材料保护), 1999, 32(10): 29–30.
- [15] Tang Heqing(唐和清), Zheng Jiashen(郑家燊), Wei Bokang(魏伯康). Research of High Temperature Aluminum alloy sacrificial anode(HT 高温铝合金牺牲阳极的研究)[J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology*(华中理工大学学报), 1992, 20(4): 133–139.
- [16] The Seven Two Five Research Institute of China Shipbuilding Heavy Industry Group Company(中国舰船重工集团公司第七二五研究所). *GB4950–2002 Sacrificial Anode of Zn-Al-Cd Series Alloy*(锌–铝–镉合金牺牲阳极)[S]. Beijing: Chinese Standard Press, 2003.
- [17] Wang Yueyi(王曰义). Corrosion and Protection of Copper in the flowing seawater(紫铜在流动海水中的腐蚀与防护)[J]. *Development and Application of Materials* (材料开发与应用), 1994, 9(6): 24.
- [18] Shumacher M. *Seawater Corrosion Handbook*(海水腐蚀手册)[M]. Translated by Li Dachao, Yang Meng(李大超, 杨萌译). Bei Jing: National Defence Industry Press, 1985: 228.
- [19] Luo Zhaohong(罗兆红), Long Ping(龙萍), Yang Shiwei(杨世伟), *et al.* Performance of Fe-based Sacrificial Anode(铁基材料的牺牲阳极性能)[J]. *Corrosion & Protection* (腐蚀与防护), 1999, 20(1): 22.