

铝基牺牲阳极清洗除锈方法

张经磊 郭公玉

(中国科学院海洋研究所)

铝基牺牲阳极(以下简称铝阳极)日益广泛地用于海洋钢铁构筑物的保护中。阳极的电流效率是评定其性能好坏的重要指标。在铝阳极的研制过程中,选择适当的清洗液,将试验过的阳极清洗除锈,是必不可少的步骤。这里,选择一种好的清洗液是比较关键的。清洗液必须干净、彻底、迅速地除去腐蚀产物,同时又对基体金属不产生任何浸蚀溶解作用,或者所产生的浸蚀溶解小到可以忽略不计,否则会给实验结果带来误差。目前,所用的清洗液有很多种^[2,4,5],一般都是使用者根据各自的条件任意选取。尚无统一的规定和标准。本工作的目的就是对这些方法进行系统的研究比较,以期从中选出更为适用的方法。

根据对清洗液的实际要求,本工作从两个

方面进行:(1)清洗液对基体金属浸蚀度(即空白失重)的比较;(2)清洗液对腐蚀产物溶解速度的比较。实验选出了三种比较好的方法。

一、试验方法和结果

(一)清洗液对基体金属浸蚀度(空白失重)的测定

1. 清洗液:试验选取了七种清洗液配方,其化学成分和实验温度见表1第2、3栏。所用试剂均为AR级。用普通蒸馏水配制。

2. 试验用阳极:铝阳极样品是我们自己研制的^[1],其化学成分列于表2。形状为 $\phi 2 \times 6\text{cm}$ 的圆棒。表面经车床加工,光洁度为V6。

得到的腐蚀规律不同,连续挂片时潮差区腐蚀轻,全浸区腐蚀稍重,分别挂片则正相反。这主要是在连续挂片时形成了宏观电池所引起的。

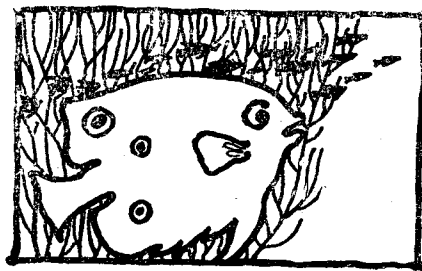
2. 在浅海区时,由于所形成的宏观电池的阳极面积,即全浸部分的面积较小,与深海区相比较它的腐蚀速度要快一些。有关工程设计人员应予以注意。

3. 在潮差区,钢材虽受到一定程度的保护,但是仍有腐蚀,特别是在潮差区的上部,由于浸水时间较短,腐蚀仍然很严重。又由于浪花飞溅区与潮差区没有一个明显的界限,所以对腐蚀最严重的浪花飞溅区采取特殊防腐措施时,应当延伸至潮差区更为合适。

4. 关于宏观腐蚀电池形成的原因,一般认为是由于氧的浓度不同所造成的^[1,5]。对此,有待于进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 大西正次, 1976. 海洋构造物の腐食と防食. 防錆管理 20 (2):24—34.
- [2] 友野理平, 1976. 腐食防食用語事典. オーム社. p39.
- [3] 岡本 剛, 1977 (新版). 腐食と防食. 大日本図書. p105.
- [4] 門智, 1976. 低合金鋼の海水腐食. 防食技術 25 (3):173—190.
- [5] 事務局, 1974. 海洋構造物の腐食と防食. 防錆管理 18 (1):8—14.
- [6] Laque, F. L., 1975. Marine Corrosion, John-wiley Sons, Inc. p52.
- [7] Humble, H. A., 1949. Corrosion 5:(292).



总表面积为 44cm²。

3. 试验方法: 将车好的试样先用水冲洗干净, 然后用丙酮、无水酒精浸泡并用脱脂棉擦拭以去油污。取出, 用热风吹干后即放入氯化钙干燥器中, 24 小时后用万分之一天平称重。

取清洗液 300ml 倒入烧杯中, 然后将烧

杯放入电水浴锅中, 并按需要控制清洗液的温度。把称量好的试样浸入清洗液中, 并不时摇动。半小时后, 取出试样, 用水冲洗干净, 放入无水酒精中脱水, 用热风吹干, 放入干燥器中, 24 小时后在同一天平上称量。由两次称重结果计算各种清洗液对铝阳极基体金属的浸蚀度(空白失重)。所得结果列于表 1 第 4、5 栏内。

表 1 清洗液配方、温度及试验结果

配 方 编 号	溶 液 化 学 成 分	实验温度 (°C)	平均总失重 ²⁾ (mg)	空白失重 (g/m ² ·hr)	完全溶解 100mg 腐蚀产物所需时间 (分)
1	5% HNO ₃ ^[5]	20	0.8	0.36	100
2	5% HNO ₃ (容量比) + 1% K ₂ Cr ₂ O ₇ ^[5]	20	0.3	0.14	100
3	10% HNO ₃ ¹⁾	20	1.2	0.54	38
4	65% HNO ₃ ^[2,5]	20	0.6	0.27	10
5	20% H ₃ PO ₄ + 8% CrO ₃ ^[4,5]	20	0.3	0.14	4.5
6	4% CrO ₃ 10% H ₃ PO ₄ } 1:1 混合液(体积比) ^[2,8]	20	0.3	0.14	19
7	同 6	80	0.3	0.14	3

1) 自己加的一种。

2) 由于三种铝阳极的失重相差很小, 所以取其平均值列出。

表 2 试验用铝阳极化学成分

试样 编号	合金元素含量(%)							
	Zn	Mg	Sn	In	B	Zr	Be	Al
1	4.8	— ¹⁾	0.09	—	—	—	—	余量
2	2.48	—	—	0.026	0.0012	0.0001	0.0008	余量
3	0.47	3.0	—	0.024	0.0005	—	—	余量

1) “—” 在冶炼时未加入, 也未进行分析。

(二) 清洗液对腐蚀产物溶解速度的测定

1. 腐蚀产物的制取: 用阳极强制溶解法制取铝阳极腐蚀产物。其装置如图 1 所示。在 20×15×25 cm 的玻璃缸内, 放入一块铝阳极和铁板, 倒入适量的天然海水。用 JWL-30 型晶体管稳流电源通以直流电, 铁板接负极, 铝阳极接正极, 使铝阳极进行强烈的溶解。此时, 生成的腐蚀产物沉降缸底。待腐蚀产物有足够量时, 断电, 静止一段时间后倾去上部清液并小心地将阴极块状物去掉。

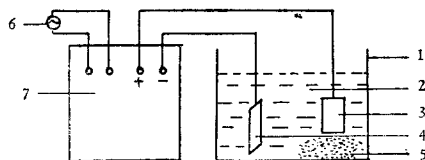


图 1 腐蚀产物制取示意图

1. 玻璃缸, 2. 海水, 3. 铝阳极, 4. 辅助阴极, 5. 腐蚀产物, 6. 交流电源, 7. JWL-30 型直流稳流器。

将含有大量絮状阳极腐蚀产物的溶液先在高速离心机上离心沉淀。然后, 将沉淀物分别用蒸馏水洗滌及真空抽滤三次。再用无水酒精脱水, 放入真空干燥器中, 在室温下 (10—16°C) 用真空泵抽气干燥。

将干燥好的腐蚀产物用玻璃棒捣成细粉粒状备用。腐蚀产物经有关单位分析, 其化学成分主要为: Al(OH)₃ 和 Al₂O₃·H₂O, 与海水中的铝腐蚀产物成分基本相同^[6]。

2. 试验方法: 取清洗液 150ml 倒入

200ml 的烧杯中。然后, 将烧杯放入电水浴锅中, 并控制清洗液温度到所需要值。将预先称好的 100mg 腐蚀产物细粉粒放入清洗液中, 同时用玻璃棒搅拌。在放入腐蚀产物的同时, 按动秒表记录时间。

与此同时, 用另一只烧杯盛入相同的清洗液做为空白溶液, 并将试验液不时地与空白溶液对比, 观察透明度的变化。当试验液与空白液的透明度相同时即停止秒表, 作为腐蚀产物完全溶解的终止时间。各种清洗液完全溶解 100mg 腐蚀产物所需时间列于表 1 第 6 栏内和示于图 2。

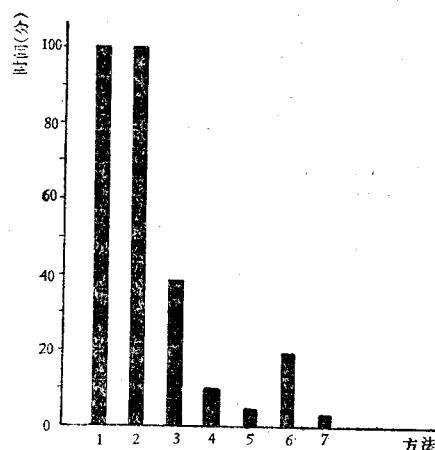


图 2 各种清洗液完全溶解 100mg 腐蚀产物所需时间对比图

二、讨 论

(一) 由表 1 和图 2 可以看出, 七种清洗液对本实验中所采用的三种铝阳极基体金属浸蚀度(空白失重)最高的为 $0.54\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ [方法(3)], 最低的为 $0.14\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ [方法(2), (5), (6), (7)], 最大值约为最小值的 4 倍。而它们对腐蚀产物的溶解速度, 方法(7)最快, 仅用 3 分钟。方法(5), (4)次之。(3), (6)为第三。方法(1), (2)最慢, 竟达 100 分钟, 是方法(7)的 33 倍多。

通过比较可看出, 清洗液的优劣主要表现在对腐蚀产物的溶解速度上。

根据试验结果, 我们认为(7), (5),

(4)三种方法可作为铝阳极在海水中形成的腐蚀产物的清洗液。其余几种, 特别是(1), (2)是很差的, 不宜采用。

(二) 上面所推荐的三种方法各有其特点。在实际应用中, 要根据具体条件选取合适的方法。例如, 配方(4), 即 65% HNO_3 (浓硝酸), 酸雾较大, 对人身健康有危害。另外其空白失重和对腐蚀产物的溶解速度都比(5), (7)差。但此法不需要配制溶液, 在通风厨内或室外操作时简单易行。

与配方(4)相较, (5), (7)方法要预先配制溶液。此法也很方便, 且酸雾小。方法(7)需要加热到 80°C , 虽然麻烦点, 但从图 2 可以看出, 此法溶解腐蚀产物的速度最快, 空白失重也是最小的一种, 并且还有节约药品的优点。故, 此法最佳。我们的实验^[1]也证明此法确实能达到干净、快速、空白失重小的要求。

(三) 由表 1 看出, 所选用的清洗液配方均具有强烈的氧化性。这主要是由铝的特性决定的。铝的一个重要特性就是在氧化性介质中具有强烈的钝性。而其腐蚀产物则无此性质。当把带有腐蚀产物的铝合金(铝阳极是铝合金的一种)浸入清洗液时, 基体金属由于强烈钝化不受浸蚀, 而腐蚀产物无钝性, 很快溶解, 这样便达到了只清除腐蚀产物而不浸蚀基体金属的目的。

本实验测空白失重所用试样为铝基牺牲阳极, 与其它铝及铝合金相比是最不易钝化的一种铝合金。所以, 凡对铝阳极能产生足够的钝化、不浸蚀基体金属的清洗液, 当然对其它铝及铝合金就更为适用。因而, 我们认为本实验中所推荐的清洗铝阳极方法完全适用于其它铝及铝合金腐蚀产物的清洗。

(四) 本报告所推荐的清洗方法, 尽管空白失重很小, 但仍然还是有一点。这也是清洗液普遍存在的问题。对基体金属绝对不浸蚀的清洗液是不存在的。所以, 对极端耐蚀的铝合金进行清洗除锈时, 仍需空白校正。为了消除使用者的操作误差, 校正方法最好用平行样品对照法和外推法^[7]。(下转第 15 页)

以就不会使用一个共同的客观标准, 结果也会有出入。故用 δ_p 或 δ_N 法是比较好的。

为了说明对于很多调查项目如何进行海洋环境质量综合评价的问题, 在某海区的污染调查中, 选用氰化物代表有机物, 用汞代表无机元素, 加上总 α 放射性的含量, 先算出各项的

P_i 值和 δ 值:

$$\begin{aligned} & (P_{Hg} \pm \delta_1) + (P_{\alpha} \pm \delta_2) + (P_{CN} \pm \delta_3) \\ &= (P_{Hg} + P_{\alpha} + P_{CN}) \pm \sqrt{\delta_1^2 + \delta_2^2 + \delta_3^2} \\ &= 0.866 \pm 0.168 \end{aligned}$$

这样便可根据总的均方误差 0.168 来作表、画图 (表 1, 图 2), 在 $\bar{P} + 1\delta = 1.054$ 的等值

圈内说明三种污染物的总和已超标, 很大可能是污染造成的, 超过越多, 污染的可能性就越大, 污染也越严重。从表 1 和图 2 可以清楚地看出某海域西北部受污染的位置及其范围。

δ_p 法或 δ_N 法既能用于单个项目的评价, 又能用于很多项目的评价。

本文旨在抛砖引玉, 希望通过不断的理论研究和调查实践的验证, 求得一个国内外都切实可行的评价海洋环境质量的科学方法。(参考文献略)

表 1 某海区综合评价计算表

站号	21	22	23	31	32	...	75	81	82	平均值	均方差
氰化物 (P_{CN})	0.4	0.2	0.3	0.3	0.3	...	0.2	0.2	0.2	0.242	0.118
α 放射性 (P_{α})	0.7	0.8	0.88	0.68	0.6	...	0.56	0.56	0.52	0.588	0.117
汞 (P_{Hg})	0.084	0.056	0.056	0.052	0.056	...	0.066	0.038	0.04	0.056	0.022
ΣP_i	1.184	1.056	1.236	1.032	0.956	...	0.826	0.798	0.76	0.886	0.168

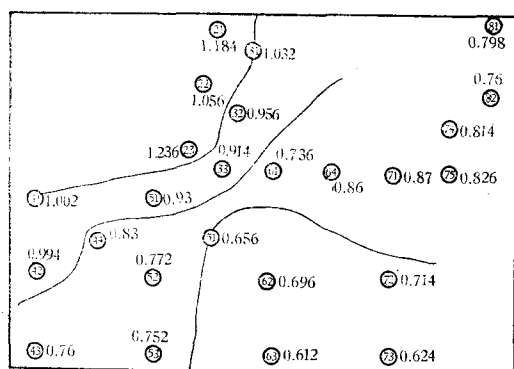


图 2 某海区综合评价示意图

$\Sigma P = 0.886 \pm 0.168$; $P_{\alpha} = 0.588 \pm 0.117$;
 $P_{Hg} = 0.056 \pm 0.022$; $P_{CN} = 0.242 \pm 0.118$;
 ~为等值线。



(上接第21页)

参 考 文 献

- [1] 郭公玉、张经磊, 1979. 金属腐蚀与防护 79 (4):15—21.
- [2] 日本學術振興会第97委员会电气防食分科会, 昭和45年. 防食技術 19(4):20.
- [3] 芬克, F. W. 等, 1970. 海洋环境中金属的腐蚀, p152.
- [4] 维而利克, S. 等, 1965. 铝及其铝合金的化学

与电解处理. p26. 毛歆铭译。

- [5] 巴赫华洛夫, Г. Т. 等, 1958. 金属的腐蚀与防护, p108. 陈克镛译。
- [6] 毕毕可夫, H. H. 等, 1971. 海船电化学保护, p113. 海船电化学保护翻译组译。
- [7] Mercer, A. D., Butler, G. and M. Warren, 1977. British Corrosion Journal 12 (12):122.
- [8] Lennox, T. J., Peterson, M. H. and R. E. Groover, 1968. Materials Protection 7 (2): 35.