

不同温度下铝牺牲阳极合金元素对工作电位影响的灰箱分析^{*}

刘学庆^{1, 2} 张经磊¹ 郭公玉¹ 王 佳^{1, 3} 李相波^{1, 2} 刘玉珊¹

(¹中国科学院海洋研究所)

(²中国科学院研究生院)

(³腐蚀与防护国家重点实验室)

目前, 城市用水中约 80 % 是工业用水, 而工业用水中约 80 % 是工业冷却水。为节约淡水, 人们试图利用海水代替淡水做工业冷却水。但在海水冷却系统中, 换热器的出口及其后续部分的钢铁设施由于海水温度较高(一般在 50 °C 左右, 有的还大于 55 °C), 腐蚀现象相当严重, 解决该部位的腐蚀防护问题是直接利用海水代替淡水做工业冷却水中不可缺少的一个环节。牺牲阳极是防止海水中钢铁设备腐蚀的一种行之有效的方法, 但常用的几种牺牲阳极在该温度下不能适用。因此, 找出牺牲阳极性能在不同温度下的变化规律, 对研制能在高温下使用的牺牲阳极有着重要的理论和实际意义。

工作电位是牺牲阳极一项重要的性能指标。牺牲阳极只有具备了足够负的工作电位, 才能在实际应用中保持足够的驱动电压(朱相荣等, 1999; 火时中, 1988), 达到长期使用的目的。有关文献报道了牺牲阳极添加元素对工作电位的影响(朱承德等, 1997; Gururappa, 1997; 张信义等, 1996), 但哪些元素对阳极工作电位的影响更大些, 元素对工作电位的影响是否有一定的规律, 却均无报道。本文作者根据以上文献选择元素, 自制了 28 种铝基牺牲阳极, 并按国标 GB4948—85 的方法进行实验, 用灰箱分析的数学方法对得到的数据进行分析, 所得结果对研制高温海水中如何应用牺牲阳极有一定的指导作用。

一、材料与方法

1. 阳极熔炼

将称好的铝锭(纯度 $> 99.85\%$)放入石墨坩埚, 加热到融化后开始测温, 至 720 °C 时开始加入已计算好比例的各种合金元素。用钟罩将合金元素压入熔融体底部, 并搅拌 15min 以上。当材料温度在 720 ~ 740 °C 时, 扒掉浮渣, 进行浇铸, 一次完成。浇铸模具为

^{*} 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 4380 号。

国家科委“九五”攻关项目, 96-916-01-02 号。

收稿日期: 2001 年 8 月 15 日。

专用的石墨模具, 浇铸前预热至 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 。

2. 试样制备

将试样加工成 $\phi 16 \times 48 \text{ mm}$ 的小圆柱形, 表面光洁度为 $\nabla 7$, 用无水乙醇去除表面油污, 放入干燥器, 24h 后第一次称重, 称后再次放入干燥器内, 隔 24h 后第二次称重。两次称重结果之差若大于 0.0004 g , 需要再次放入干燥器 24h, 如此反复, 直至两次称重相差不超过 0.0004 g 。将两次称重的平均值作为试样重量。阳极中部留下 14 cm^2 为实验面积, 将其余部分及联结铜棒涂封(中国国家标准局, 1985)。

3 实验方法

实验装置如图 1 所示。烧杯(图中 3)中介质为取自青岛海滨过滤干净的海水, 容器(图中 4)中介质为自来水。用控温装置(图中 13)控制自来水温度, 使它能将海水温度分别保持在 20°C 、 40°C 、 60°C 。实验中的参比电极为饱和甘汞电极。将试样浸入达到控制温度的海水中, 4h 后测开路电位; 接通电路, 调节回路中可调电阻(图中 5), 使牺牲阳极工作电流稳定在 14 mA (电流密度为 $1\text{ mA}/\text{cm}^2$), 每天测 1 次牺牲阳极的工作电位, 连续测 10 d; 实验结束后, 断开电路 0.5h 后测牺牲阳极的开路电位; 取出试样, 观察表面溶解状况, 去除涂封物后, 除净试样表面的腐蚀产物, 用蒸馏水清洗干净, 吹干; 铜电量计用蒸馏水清洗, 吹干; 将上述牺牲阳极和铜电量计阴极称重, 方法同前; 绘制工作电位-时间曲线。

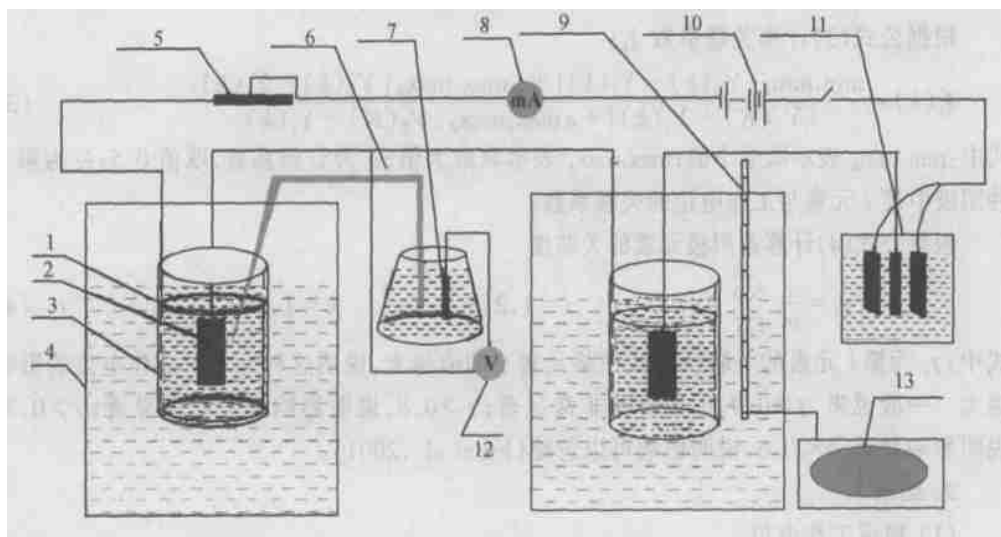


图 1 铝牺牲阳极性能测试装置

1. 辅助阴极; 2. 牺牲阳极; 3. 烧杯; 4. 容器; 5. 可调电阻; 6. 盐桥;
7. 参比电极; 8. 电流表; 9. 温度计; 10. 电源; 11. 铜电量计;
12. 电位测量仪表; 13. 控温装置

二、灰箱分析结果与讨论

1. 灰箱分析简介

灰箱分析又称“灰关联度分析”、“灰色理论”(曹鸿兴等, 1988), 是我国邓聚龙教授(1990)

创立的一种分析方法。该分析方法被广泛应用于各个领域(Fu et al., 2001; Li et al., 2001; Zhang et al., 2000; 曹鸿兴等, 1988)。箱体内部因素之间的相互关系完全未知的系统 往往被称为“黑箱”;与此相反, 箱体内部因素之间的相互关系完全已知的系统 往往被称为“白箱”;类似的, 介于二者之间, 对箱体内部因素之间的相互关系所知不完全的系统就被称为“灰箱”。因为在腐蚀系统中, 工作电位与元素之间的关系不是很明确, 所以适合用灰箱分析的方法进行研究。

2. 灰箱分析的步骤

用公式(1)对各阳极元素成分进行无量纲均值化处理

$$Y_i(k) = \frac{X_i(k)}{\frac{1}{m} \sum_{k=1}^m X_i(k)} \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad k = 1, 2, 3, \dots, m \tag{1}$$

式中: X_i 为阳极 k 中 i 元素的成分含量; m 为阳极种数; n 为元素种数; Y_i 为无量纲均值化后结果。

用公式(2)对各阳极的工作电位进行无量纲均值化处理

$$Y_0(k) = \frac{X_0(k)}{\frac{1}{m} \sum_{k=1}^m X_0(k)} \quad k = 1, 2, 3, \dots, m \tag{2}$$

式中: X_0 为各阳极工作电位数; Y_0 为无量纲均值化后结果。

根据公式(3)计算关联系数 ξ_i :

$$\xi_i(k) = \frac{\min_i \min_k |Y_0(k) - Y_i(k)| + \alpha \max_i \max_k |Y_0(k) - Y_i(k)|}{|Y_0(k) - Y_i(k)| + \alpha \max_i \max_k |Y_0(k) - Y_i(k)|} \tag{3}$$

式中: $\min_i \min_k$ 表示取最小值; $\max_i \max_k$ 表示取最大值; α 为分辨系数, 取值 0.5; ξ_i 为第 k 种阳极中某 i 元素与工作电位的关联系数。

根据公式(4)计算各阳极元素的关联度

$$\gamma_i = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \xi_i(k) \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad k = 1, 2, 3, \dots, m \tag{4}$$

式中: γ_i 为第 i 元素的关联度。式中某元素 γ 的值越大, 说明这种元素对工作电位的影响越大。一般说来, $\gamma > 0.9$, 说明影响非常显著; $\gamma > 0.8$, 说明影响相对比较显著; $\gamma > 0.7$, 说明影响显著; $\gamma < 0.6$, 说明影响可以忽略(Fu et al., 2001)。

3. 结果

(1) 稳定工作电位

根据 10d 实验的工作电位曲线, 得出各阳极的稳定工作电位(见表 1)。

按国标 GB4948—85 的规定, 铝—锌—镉系牺牲阳极的工作电位应在 $(-1.12 \sim -1.05)\text{V}$ 之间。由表 1 可看出: 在 20°C 时, 有 23 种阳极满足要求; 在 40°C 时, 有 22 种阳极满足要求; 在 60°C 时, 有 18 种阳极满足要求。共有 17 种阳极的工作电位在 3 个温度下都满足要求, 说明自制的铝牺牲阳极的工作电位在高温海水中符合国标要求, 亦反映出本文作者所选元素对工作电位的影响较大。

(2) 关联度

将表 1 的数值按灰箱分析的步骤进行分析(图 2)。

由图 2 可以看出, In、Zn、Ga、Mg, 尤其是 In、Zn 的关联度数值明显大于其他元素。在 3 个温度下, In、Zn 的关联度数值始终> 0. 9, 明显超过其他元素, 说明它们对铝阳极的工作电位贡献最大。在本实验中, 3 个温度下其关联度均符合国标的 17 种牺牲阳极, 其成分全部含 In、Zn, 8 种含 Ga、Mg。这个结果与灰箱分析的结论相符。

表 1 铝阳极在 20℃、40℃、60℃下稳定工作电位(VS. SCE)

编 号	温度/℃			编 号	温度/℃		
	20	40	60		20	40	60
	电位(－V)	电位(－V)	电位(－V)		电位(－V)	电位(－V)	电位(－V)
01	0. 95	0. 95	0. 96	15	1. 12	1. 07	1. 07
02	0. 94	1. 08	0. 95	16	1. 08	1. 03	0. 97
03	0. 94	0. 93	0. 94	17	1. 11	1. 05	1. 06
04	1. 11	1. 08	1. 06	18	1. 11	1. 07	1. 05
05	0. 94	1. 09	1. 06	19	1. 08	1. 04	0. 99
06	1. 05	1. 10	1. 08	20	1. 11	1. 07	1. 06
07	1. 12	1. 09	1. 06	21	1. 11	1. 07	1. 06
08	1. 12	1. 09	1. 07	22	1. 06	1. 02	1. 00
09	1. 12	1. 07	1. 10	23	1. 09	1. 06	1. 03
10	1. 12	1. 08	1. 05	24	1. 11	1. 08	1. 07
11	1. 11	1. 08	1. 06	25	1. 11	1. 09	1. 07
12	1. 10	1. 05	0. 99	26	1. 10	1. 07	1. 04
13	0. 96	0. 95	0. 98	27	1. 11	1. 08	1. 06
14	1. 11	1. 08	1. 06	28	1. 11	1. 08	1. 05

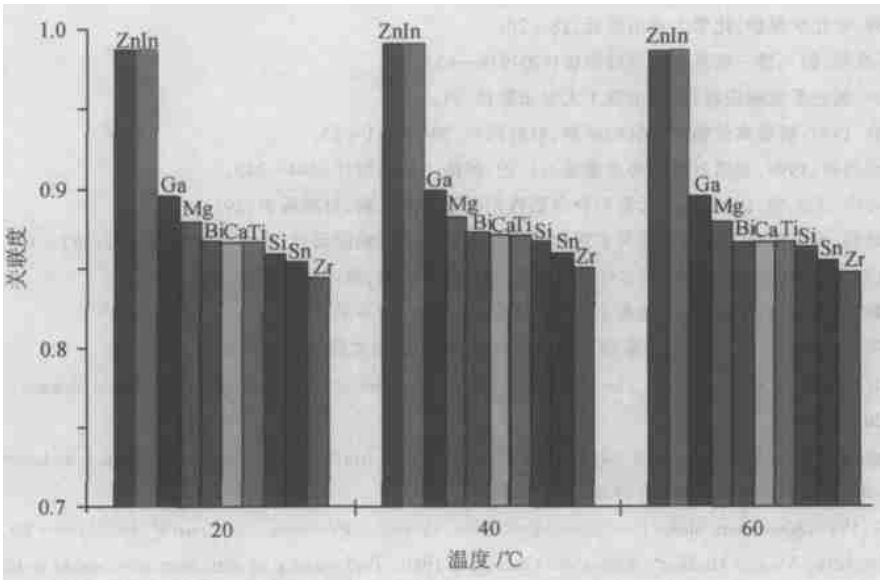


图 2 各元素与工作电位在 20℃、40℃、60℃下的关联度

图中各元素的关联度数值均超过 0.8,说明各元素对工作电位的影响都比较大,这与由表 1 得出的结果是相符的。由表 1 还可发现,少部分牺牲阳极的工作电位不理想,均偏正,但含有相同元素的其他阳极的电位则均偏负,说明阳极的电位不仅与元素的种类有关,而且与元素的含量有关。只有含量合适,才能充分发挥各种元素的作用。

比较 3 个温度下各元素的关联度数值的顺序可看出,数值的大小顺序基本相同, $(\text{In}, \text{Zn}) > \text{Ga} > \text{Mg} > (\text{Bi}, \text{Ca}, \text{Ti}) > \text{Si} > \text{Sn} > \text{Zr}$ 。括号中的元素表示对工作电位的影响程度接近。说明元素对工作电位的影响顺序基本不受温度的影响,较为一致。这为研制高温海水中的牺牲阳极时选择添加元素提供了一个理论依据。

三、结 论

灰箱分析适用于信息不够完全的体系。本文对 20℃、40℃、60℃时铝牺牲阳极的元素与工作电位的相关性运用了灰箱分析法,得出了阳极元素与工作电位的关联度值。结果表明: (1)In、Zn 的关联度数值在 3 个温度下始终大于 0.9,远远超过其他元素,表明它们对工作电位的影响最大,是铝牺牲阳极的最主要添加元素; (2)Ga、Mg 对工作电位的影响也很大,仅次于 In、Zn,其关联度数值也明显大于其他元素; (3)元素对工作电位的影响顺序基本相同,而且不受温度的影响,为: $(\text{In}, \text{Zn}) > \text{Ga} > \text{Mg} > (\text{Bi}, \text{Ca}, \text{Ti}) > \text{Si} > \text{Sn} > \text{Zr}$; (4)对提高工作电位来说,In、Zn、Ga、Mg 是建议添加元素,但它们的加入量必须适当。

参 考 文 献

火时中, 1988, 电化学保护, 化学工业出版社, 18~20。
中国国家标准局, 铝—锌—镉系合金牺牲阳极(GB4948—85)。
邓聚龙, 1990, 灰色系统理论教程, 华中理工大学出版社 91。
朱承德、李异, 1997, 新型高效牺牲阳极的研制, 材料保护, 30(8): 21~23。
朱相荣、王相润等, 1999, 金属材料的海洋腐蚀与防护, 国防工业出版社, 244~245。
张信义、火时中、王元玺, 1996, 合金元素对合金牺牲阳极性能的影响, 材料保护, 29(2): 3~5。
郭金玉、张经磊、侯保荣等, 1995, 合金元素对铝基牺牲阳极性能影响的研究, 海洋与湖泊, 26(4): 397~401。
康兴伦译, 1973, 合金元素对应用于海水中的铝基牺牲阳极的影响, 海洋科学译报, 3: 8~13。
曹鸿兴、郑耀文、顾今, 1988, 灰色系统理论及应用, 气象出版社, 27~31。
翟军、盛建明, 1997, MGM(1, N)灰色模型及应用, 系统工程理论与实践, 5: 109~113。
Breslin, C. B., Carrol, W. M., 1993, The activation of Aluminum by activator elements, *Corrosion Science*, 35(1~4): 197~203。
Fu Chaoyang, Zheng Jiashen, Zhao Jingmao and Xu Weidong, 2001, Application of grey relational analysis for corrosion failure of oil tubes, *Corrosion Science*, 43(5): 881~889。
Gurrappa L., 1997, Aluminium alloys for cathodic protection, *Corrosion Prevention & Control*, 44(3): 69~80。
Hirotaoka Ohkohchi, Minoru Hachiya, Katsutomo Okamoto, 1980, Performance of aluminum alloy anode in high temperature sea mud, 10th ICMC: 1013~1017。
Li Yi, 1988, Dissolution and current efficiency of aluminum anodes in sea water at varied temperature, *Corrosion and corrosion control for offshore and marine construction proceedings of international conference*, 325~329。
Li Yuchun, Zhang Fang, Yang Changzhu, Bai Weihua 2001, The use of “grey system” analysis methodology for automated boiler water chemistry control in electric power plants, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 48(2): 96~98。

Zhang Jinglei, Hou Baorong, Huang Yanliang, Guo Gongyu, 2000. Grey interrelation analysis of alloy elements and steel corrosion, *Materials and Corrosion*, 51(7) : 514~517.

GREY BOX ANALYSIS TO ASSESS THE INFLUENCE OF ADDITIONAL ELEMENTS IN ALUMINUM SACRIFICIAL ANODE ON ITS WORKING POTENTIAL AT VARIOUS TEMPERATURE^{*}

LIU Xueqing^{1,2}, ZHANG Jinglei¹, GUO Gongyu¹,

WANG Jia^{1,3}, LI Xiangbo^{1,2}, LIU Yushan¹

(¹*Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Sciences*)

(²*Graduate School of the Chinese Academy of Sciences*)

(³*State Key Laboratory for Corrosion and Protection of Metals*)

Abstract

To save freshwater, people want to replace freshwater with seawater for cooling in industry. However, in seawater cooling system, the corrosion of the outlet of heat-exchanger and its following steel components is very serious. Application of Al sacrificial anode is one effective method to prevent steel equipment in seawater from corrosion, but at 50 °C, Al anodes in common use are not applicable. So it is important to study the relevant rules governing Al anode performance at high temperature. Since the working potential is an important factor affecting the performance of Al anode, we try to find the rules governing how additional elements affect the working potential at various temperature.

Twenty-eight kinds of Al sacrificial anode were made for the experiment by the method of the Chinese National Standard GB4948—85. The interrelation of additional elements in the Al anode and the working potential of anode were studied by the method of grey box analysis. The results showed that the influencing order of elements on the working potential was the same on the whole; and that In, Zn, Mg and Ga were good additional elements for aluminum sacrificial anode in order to get negative working potential.

^{*} Contribution No. 4380 from the Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Sciences.