

磁性氧化铁阳极的研制及其电化行为*

季明棠 牟肇翠 杨芳英 倪湘毓

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

刘崇琳

(北京市粉末冶金研究所)

提要 采用烧结法, 研制了一种磁性氧化铁阳极, 该电极机械性能较好, 电阻率不高。在海水、海淡混合水、淡水及盐渍土多种介质中动电位极化和恒电流电解试验表明, 电极极化不大, 消耗率低, 进一步改进电极构形和尺寸后, 可在上述环境中试用。

磁性氧化铁电极是一种消耗率低, 耐高电压, 应用环境广泛, 可在海水、淡水、海淡混合水以及土壤中应用而颇具吸引力的辅助阳极, 国外很早就对该类电极进行了多方面的开发研究^[2,3,5,8,9], 近些年来又在大型海上设施的外加电流保护系统中得到了成功的应用^[7]。国内对于该类电极的开发研究较少, 仅见过有关 Fe_3O_4 铁氧体电极材料的研究报道^[1], 目前尚未见在工业上广泛应用。我们研制了一种磁性氧化铁电极, 经在海水、海淡混合水、淡水及盐渍土中的试验研究表明, 其物理和电化性能都相当好。准备进一步改进电极构型后进行试生产和工业性试用。

一、电极制备工艺简介

在 Fe_3O_4 粉末中加入少量添加剂, 然后加压成型, 置于 1100—1300℃ 高温炉中在控制气氛下烧结, 制备成试验电极。

二、试验内容和方法

1. 电极物理性能测试和金相结构分析

用水中失重法测定电极的密度, 用双臂电桥四点法测定电极电阻率, 还测定了电极的抗弯强度并对电极进行了 X 光分析和金相分析, 又采用磷菲诺林比色法分析了电极组分中三价铁与两价铁的原子比, 即 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (AR)。

2. 稳定电位测定

将上述电极分别浸泡到海水、1:1 海淡混合水及淡水中, 室温下测量电极的稳定电位及其变化。

3. 电极极化性能测试

用环氧树脂涂封上述电极的非试验表面, 使电极工作面积为 2cm^2 , 然后将电极分别

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1576 号。

收稿日期: 1987 年 11 月 9 日。

1) 达丽君, 1980。一种新型阳极材料—— Fe_3O_4 铁氧体的研制及其在外加电流阴极保护中性能研究。

浸泡到盛海水、1:1 海淡混合水及自来水的玻璃槽中,在室温下进行阳极极化曲线测定。测定采用动电位扫描法,信号源为 DCD-2 型超低频信号发生器,恒电位仪为 HDV-7 型,记录仪为 LZ3-204 型,辅助电极为大面积铂丝电极,参比电极为饱和甘汞电极,扫描速度为 360mV/min。

4. 耐蚀性测定

耐蚀性测定采用了两种方法,一是经大电流密度电解后测定电极的铁离子溶出量,二是在通用电流密度下测定电极经较长时间电解后的失重。前者是将暴露面积为 2cm^2 的试验电极分别浸泡到分盛 2000ml 海水、1:1 海淡混合水及自来水的玻璃槽中,采用大面积铂丝做阴极,对电极通以阳极电流。海水及海淡混合水通电电流密度为 $1000\text{A}/\text{m}^2$,自来水为 $100\text{A}/\text{m}^2$,通电时间为 15 小时,用比色法测定电介质中铁的溶出量。后者是将表面积为 $8-10\text{cm}^2$ 的电极分别浸泡到体积为 4.5m^3 的海水池中(平均每星期更换海水一次)、流动的 1:1 海淡混合水及自来水中,另外还埋置于细砂和软泥各占 50% 且由海水饱和浸渍过的盐渍土中,进行不同电流密度下的恒电流阳极电解试验。电解电源为恒电流仪,阴极为大面积积炭钢板,电解时间为 20 天左右,试验结束后通过测定失重求得电极在上述各种环境中的耐蚀率。

5. 极化电位测定

试验装置和方法同耐蚀性测定试验,其中参比电极为饱和甘汞电极。测定了电极在不同介质中不同电流密度下阳极极化电位随时间的变化情况,考察了电极在较长时间内极化电位的稳定性。

三、结果和讨论

1. 制备的试验用电极示于图 1,测得的电极物理机械性能列于表 1,电极金相照片及

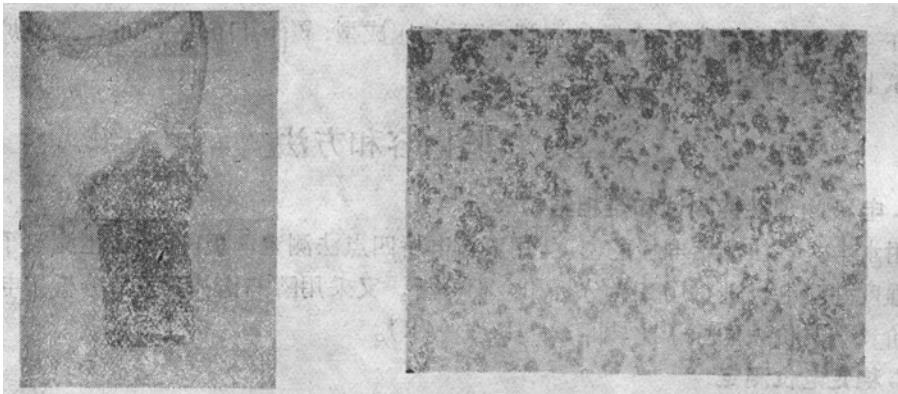


图 1 试验电极

图 2 电极金相结构(320×)

Fig. 1 Magnetite anode for experiment

Fig. 2 Morphology of magnetite anode (320×)

表 1 电极材料的物理机械性能

Tab. 1 Physical performance of magnetite anode

密度 (g/cm^3)	抗弯强度 (kg/cm^2)	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
4.6	400	0.5

X 光分析谱线图示于图 2 和图 3, 测得电极的原子比 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (AR) 为 1.89。

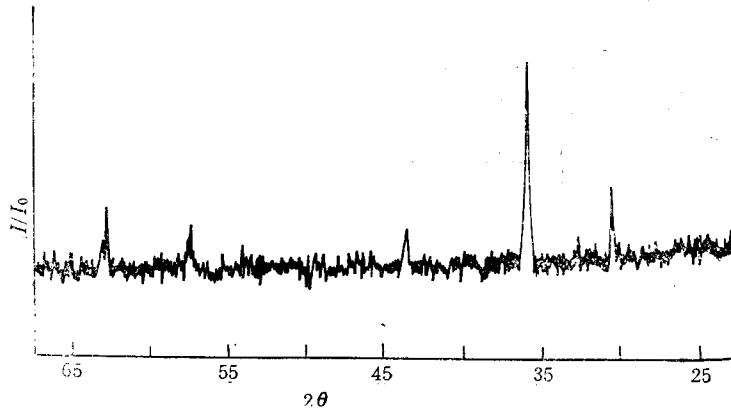


图 3 磁性氧化铁电极 X 光谱线图

Fig. 3 X-ray diffraction data of magnetite anode

由表 1 可见, 所研制的电极材料物理性能基本与国内外报道的同类电极相近。例如, 电极材料密度为 $4.6\text{g}/\text{cm}^3$, 高于文献[8]所介绍的苏联几种磁性氧化铁电极的密度 ($3.27\text{—}3.52\text{g}/\text{cm}^3$)。电极材料密度高, 有助于防止水的渗透, 可避免电极因渗水而导致电接头腐蚀, 这已得到试验证实。电极材料抗弯强度也与文献[8]报道的相近, 强度较好, 对电极的实际应用意义很大。

电阻率是磁性氧化铁电极性能的另一个重要指标。本电极电阻率为 $0.5\Omega \cdot \text{cm}$, 不大于资料[8]中所列电极材料的电阻率 ($0.1\text{—}0.6\Omega \cdot \text{cm}$)。

X 光谱分析结果(图 3)表明, 电极材料组成主要为 Fe_3O_4 。对于纯 Fe_3O_4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) 而言, 其 AR 为 2。本电极测得的 $\text{AR} = 1.89$, 与 2 相近, 说明电极材料基本上为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ 结构。AR 值对磁性氧化铁电极的电阻率影响很大, 当 AR 接近于 2 但小于 2 时, 材料电阻率较小; AR 大于 2 时, 电阻率将会有大幅度增加^[5]。本电极材料电阻率不高, 与控制 $\text{AR} < 2$ 有关。图 2 表明, 本电极组织结构均匀, 使电极的微量消耗能够在表面上均匀进行。电极消耗均匀, 保证了电极材料能有较高的利用率。

2. 电极浸泡在海水、1:1 海淡混合水及淡水中的稳定电位随时间的变化情况示于图 4。由图 4 可见, 电极在上述三种介质中的稳定电位都在 $+0.05\text{—}0.08\text{V}$ (SCE) 之间, 并且随时间变化不大。测得的一些电极的稳定电位与此有些差异, 个别有 $\pm 200\text{mV}$ 的波动。

3. 电极在海水、1:1 海淡混合水及淡水中的阳极极化曲线分别示于图 5—7。由图 5 可见, 电极在海水中的极化曲线初始部分斜率较大, 但电位超过 $+1.30\text{V}$ (SCE) 以后, 电流急剧增大, 曲线在较大电流范围内比较平坦而近于一直线, 其斜率约为 $0.8\text{V}/\text{dec}$ 。对应于 $500\text{A}/\text{m}^2$ 的高电流密度, 电极电位不到 $+2.0\text{V}$ 。可见, 电极的极化率相当小。相比之下, 高硅铸铁阳极在电流密度远小于 $500\text{A}/\text{m}^2$ 时, 极化电位已超过 $+2\text{V}$ ^[1]。很显然, 从极化性来看, 本电极优于高硅铸铁阳极。图 6 为电极在 1:1 海淡混合水中的阳极极化曲线, 其形状与海水中的极化曲线基本相似, 仅斜率稍大。说明本电极在海淡混合水中

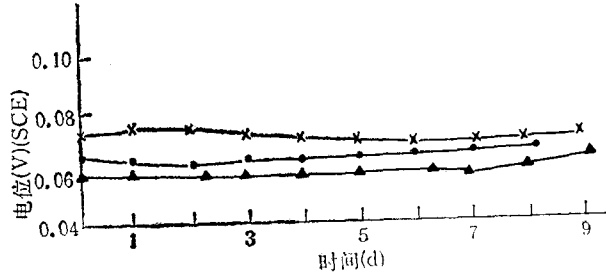


图 4 电极在不同介质中稳定电位随时间的变化情况

Fig. 4 Potential-time curves of magnetite anode in various electrolytes

●—●海水; ×—×海淡混合水; ▲—▲淡水。

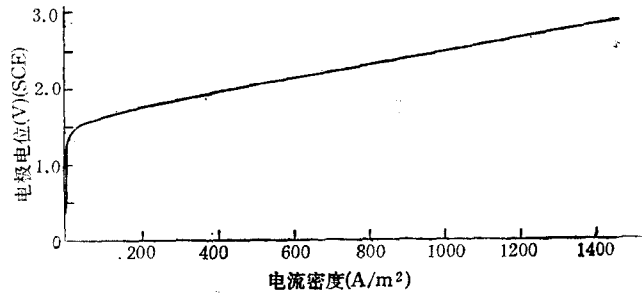


图 5 电极在海水中的阳极极化曲线

Fig. 5 Anodic polarization curve for magnetite anode in seawater

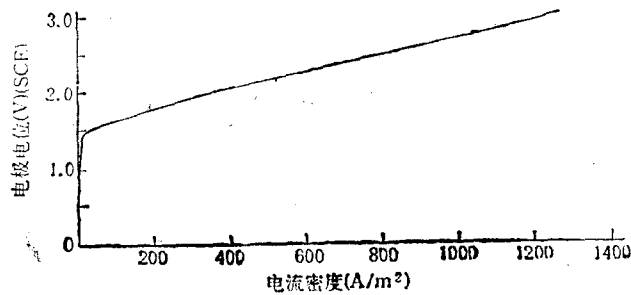


图 6 电极在 1:1 海淡混合水中的阳极极化曲线

Fig. 6 Anodic polarization curve for magnetite anode in 1:1 sea-fresh water

的极化性也是相当令人满意的。

图 7 显示, 电极在淡水中在 $100\text{A}/\text{m}^2$ 电流密度范围内极化率也相当小, 电极电位在 $+1.7\text{V}$ 以下, 表明本电极在淡水中实用电流密度下极化电位也不高。

4. 电极在不同介质中电解 15 小时后铁的溶出量及电解 20 天后电极的消耗量, 分别列于表 2 和表 3。

表 2 和表 3 说明, 无论是大电流密度下的电解试验还是常用电流密度下较长时间的电解试验, 都表明所研制的电极具有相当好的耐蚀性。例如, 国外报道的磁性氧化铁电极

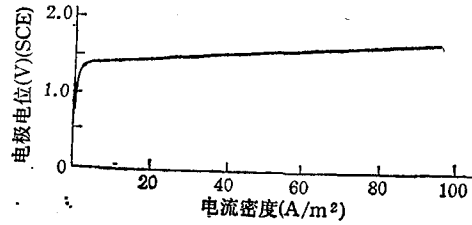


图 7 电极在淡水中的阳极极化曲线

Fig. 7 Anodic polarization curve for magnetite anode in fresh water

表 2 电极在不同介质中 15 小时电解后铁的溶出量

Tab. 2 Weight loss of iron after 15 hours electrolysis in various electrolytes

介 质	电 流 密 度 (A/m ²)	铁 的 溶 出 量	
		[mg/(h · cm ²)]	[g/(A · a)]
海 水	1000	3.03×10^{-2}	3.4
1:1 海淡混合水	1000	5.35×10^{-2}	4.6
淡 水	100	8.9×10^{-3}	7.7

表 3 电极在不同介质中 20 天电解后电极消耗量

Tab. 3 Weight loss of magnetite after 20-days electrolysis in various electrolytes

介 质	电 流 密 度 (A/m ²)	电 极 消 耗 量 [g/(A · a)]
海 水	200	2.9
	300	7.0
1:1 海淡混合水	200	2.5
	300	5.2
淡 水	50	7.5
	100	10.8
盐 渍 土	42.5	31.2
	85	35.9

的平均消耗率一般为 $5-80\text{g}/(\text{A} \cdot \text{a})$ ^[6], 在 $190\text{A}/\text{m}^2$ 电流密度下为 $4.09\text{g}/(\text{A} \cdot \text{a})$ ^[7]。我们的电极在 $200\text{A}/\text{m}^2$ 电流密度下消耗率仅为 $2.9\text{g}/(\text{A} \cdot \text{a})$, 优于国外同类电极, 更大大优于高硅铸铁阳极($250-1000\text{g}/(\text{A} \cdot \text{a})$ ^[4])。又如在盐渍土中, 在 $85\text{A}/\text{m}^2$ 电流密度下, 本电极的消耗率为 $35.9\text{g}/(\text{A} \cdot \text{a})$, 而资料[4]中提到的磁性氧化铁电极在土中当电流密度为 $10\text{A}/\text{m}^2$ 时消耗率为 $100\text{g}/(\text{A} \cdot \text{a})$ 。可见在土壤环境中我们的电极耐蚀性也高于

国外同类电极,而与国内报道的 Fe_3O_4 铁氧体电极在相似条件下的消耗率, 44.07—59.90 $\text{g}/(\text{A} \cdot \text{a})$ 相近。本电极在淡水中在 $50\text{—}100\text{A}/\text{m}^2$ 电流密度下消耗率为 $7.5\text{—}10.89\text{g}/(\text{A} \cdot \text{a})$, 远小于高硅铸铁在淡水中 $10\text{A}/\text{m}^2$ 下的消耗率 ($50\text{—}200\text{g}/(\text{A} \cdot \text{a})$)^[4]。另外, 电极在 1:1 海淡混合水中的消耗率也不大。总之, 本电极在海水、海淡混合水、淡水及盐渍土中消耗率都不高, 可以在这些环境中使用。电极耐蚀性好, 这从电极试验前后的表观状态也能看出。累计通电 3 个多月的电极, 其表面状态与试验前变化不大, 只有轻微的腐蚀, 且分布相当均匀, 没有严重局部腐蚀现象。电极耐蚀性与电极 AR 值关系很大, 本电极控制 AR 在 2 附近, 保证了电极有良好的耐蚀性^[5]。

5. 电极在不同介质中某些特定电流密度下极化电位及其随时间变化情况示于图 8。从图中可见, 在各试验介质中各相应电流密度下极化电位都不高, 大多在 $+2.5\text{V}$ 以下, 并且随时间延续, 极化电位波动也不大。表明电极在较长时期运行中极化电位稳定, 反映了电极有较好的稳定性。

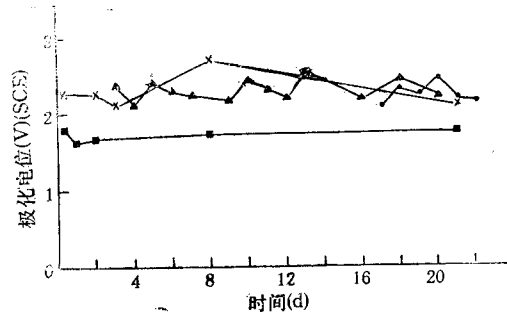


图 8 电极在不同介质中极化电位与时间关系

Fig. 8 Polarization potential-time curves of magnetite anode in various electrolyte

●—● 海水中, 电流密度为 $300\text{A}/\text{m}^2$; ▲—▲ 海淡混合水, 电流密度为 $300\text{A}/\text{m}^2$;
×—× 淡水中, 电流密度为 $100\text{A}/\text{m}^2$; ■—■ 盐渍土中, 电流密度为 $42.5\text{A}/\text{m}^2$ 。

四、结 语

研制了一种磁性氧化铁电极, 试验表明, 该电极机械性能较好, 电阻率不高, 极化不大, 消耗率低, 可在海水、海淡混合水、淡水及盐渍土多种介质中应用。其综合性能与国内报道的同类电极相近。该电极若用于海淡水交变混合的沿海河口区及其淤泥区, 将能更好地发挥其适用介质广泛的优越性。也可考虑在某些工业电解及水处理系统中进行开发利用。目前我们制得的电极尺寸尚小, 准备进一步改进电极构型, 制备出较大尺寸电极后在工业上推广试用。

参 考 文 献

- [1] 邓天影, 侯保荣, 1979. 高硅铸铁合金在海水中的阳极性能及应用。金属腐蚀与防护, 4: 44。
- [2] 永井 隆、伊藤哲郎、武井 武, 1959. 磁性酸化鉄、電極の酸化比かその電気化学的性質に及ぼす影響。電気化学 27: 596—599。
- [3] 永井 隆、伊藤哲郎、武井 武, 1960. 磁性酸化鉄陽極の電氣的, 電気化学的ならひに機械的性質におよぼす添加酸化物の影響。電気化学 28: 149—152。
- [4] 日本学术振興會編, 1972. 金属防食技術便覽。日刊工業新聞社, 585 页。

- [5] Itai, R., M. Shibuya, T. Matsumura, 1971. Electrical resistivity of magnetite anodes. *J. Electrochem* **113** (10): 1709—1711.
- [6] Jakobs, J. A., 1981. A comparison of anodes for impressed current systems. *Materials Performance* **20** (5): 18.
- [7] Linder Björn, 1979. Magnetite anodes for impressed current cathodic protection. *Materials Performance* **18** (8): 17—20.
- [8] Зорин, А. И., Е. А. Никитенко, Э. Ш. Ханкин, 1972. Применение магнетита для анодных заземлителей систем катодной защиты. *Коррозия и Защита* 12: 10—12.
- [9] Зорин, А. И., Е. А. Никитенко, С. А. Коровников, 1973. Исследование некоторых физико-механических свойств и анодного поведения материала на основе плавленого магнетита в средах, содержащих хлориды. *Коррозия и Защита* 13: 3—4.

THE ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF A NEW MAGNETITE ANODE IN VARIOUS ENVIRONMENTS*

Ji Mingtang, Mu Zhaohui, Yang Fangying, Ni Xiangyu

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao*)

and

Liu Chonglin

(*Institute of Powder Metallurgy of Beijing*)

ABSTRACT

By adding a small quantity of chemicals to the Fe_3O_4 powder, then shaping them under pressure and sintering them at about $1100\sim 1300^\circ\text{C}$ in controlled atmosphere, a new magnetite anode was developed. Its physical performance and analysis of its structure show that this anode is of good mechanical strength ($400\text{kg}/\text{cm}^2$), low resistivity ($0.5\Omega\cdot\text{cm}$) and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}=1.89$. The tests of potentiodynamic polarization scans and galvanostatic electrolysis made in seawater, sea-fresh water, fresh water and saline mud show that the anode has the characteristics of low polarization (polarized potential under 2.0V , at $500\text{A}/\text{m}^2$ in seawater), low consumption ($2.9\text{g}/(\text{A}\cdot\text{a})$, at $200\text{A}/\text{m}^2$ in seawater; $35.9\text{g}/(\text{A}\cdot\text{a})$, at $85\text{A}/\text{m}^2$ in saline mud). The authors suggest that this anode might be ready for use in various environments if further perfected in shape and size.

* Contribution No. 1576 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.