文章编号: 1007- 967X(2007) 03- 0034- 04

耐高温锌基合金牺牲阳极的研制*

武 江, 刘贵甫, 张 洁
(葫芦岛有色金属集团有限公司, 辽宁 葫芦岛 125003)

摘 要: 介绍了实验室条件下制取耐高温锌基合金牺牲阳极的工艺及电化学性能的测试方法, 分析了合金元素、铸态组织等对合金电化学性能的影响。

关键词: 锌基合金; 牺牲阳极; 电化学性能
中图分类号: TG175. 3 文献标识码: A

0 前 言

防止金属腐蚀的方法很多, 电化学保护是最重要的方法之一, 它利用外部电流使被腐蚀金属电位发生变化从而减缓或抑制金属的腐蚀。向金属表面充入足够的阳极电流, 使金属发生阳极极化及电位变正并处为钝化状态, 金属溶解大为减缓, 成为阳极保护。在腐蚀金属表面充入足够的阴极电流, 使金属发生阴极极化, 及电位变负以阻止金属溶解, 称为阴极保护。[1] 阴极保护根据外部电流来源不同有外加电流法和牺牲阳极法两种。前者是将被保护金属与电源负极相连, 后者是将被保护金属与电位更负的牺牲阳极相连。牺牲阳极法具有不需要外加电源, 不会干扰邻近金属设施、电流分散能力好、易于管理和维护等优点, 得到了广泛的应用。

1 牺牲阳极的特点

作为牺牲阳极必须满足以下条件:

(1) 采用牺牲阳极法进行阴极保护时, 保护效果好坏与牺牲阳极材料本身的性能有着直接的关系。

(2) 电位足够负, 可供应充分的电子使被保护金属设备发生阴极极化, 但是电位又不宜太负, 以免在阴极区发生析氢反应, 损害被保护体表面有机涂层, 或引起被保护金属的氢脆。牺牲阳极的电位与保护电位之差称为驱动电位。一般说, 在导电良好的介质, 如海水中, 要求驱动电位在 0. 25 V 左右。

(3) 阳极的极化率要小, 电位及输出电流稳定。

(4) 理论发生电量要高, 或者说阳极材料的电容量要大。电容量指单位重量阳极溶解时所产生的电量, 用 A• h/ g 表示, 与电化学当量(g/ A• h) 成反比。

(5) 必须有高的电流效率(锌阳极与铝阳极在海水中的电流效率都大于 90%), 及实际电容量与理论电容量的百分比要大。高电流效率表示阳极的自腐蚀电流小, 金属溶解所产生的电量绝大部分用于阴极保护。

(6) 溶解均匀, 腐蚀产物松软易脱落, 不粘附于阳极表面或形成高电阻硬壳。此外, 腐蚀产物应无毒, 不污染环境。

(7) 材料价格低廉, 来源充分, 制造工艺简单。[2]

目前研制成功并广泛用于钢铁设施阴极保护的牺牲阳极材料有三大类: 镁阳极、铝阳极、锌阳极。其中, 镁阳极不能用于易诱发火花的环境, 铝阳极不能用于土壤环境, 而锌阳极使用的范围比较普遍, 既可以用于地下金属设施的保护, 也可以用于海船以及海上金属设施的保护, 效果理想。

近年来, 随着远洋采油业、船舶业和石油加工业的发展, 对牺牲阳极的要求越来越高, 在高温有油污的海水中、油田的污水处理大罐和化工管道、换热设备和热水锅炉以及高温海泥中等, 环境的温度都比较高, 普通的牺牲阳极则不能满足要求。在常温下使用的 Zn- Al- Cd 阳极在高温下(60 ℃) 使用, 阳极表面受到剧烈的晶间腐蚀和一定程度的溶解, 阳极性能恶化, 电流效率降低, 甚至电位变得比钢铁还正, 不仅不能保护钢铁设施, 反而加速其腐蚀。常温下使用的铝合金牺牲阳极在高温有油污的海水中表面容易钝化, 形成一层腐蚀产物硬壳, 使阳极局部腐蚀加剧, 电流效率降低, 使用寿命降低。因此, 一般

* 收稿日期: 2007- 02- 05
作者简介: 武 江(1966—) , 男, 高级工程师, 主要从事有色金属冶金技术研究及产品开发工作。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的锌合金和铝合金牺牲阳极在高温环境中的应用受到限制, 因此研究耐高温的阳极材料是很必要的。

在特定的条件下, 牺牲阳极的性能取决于合金的成分, 杂质的含量和铸造条件, 包括热处理工艺。因此, 通过加入合金元素, 控制铸造条件, 可以制备出耐高温的牺牲阳极材料。

2　试　验

原料: 0# 锌锭、纯铝、纯镁、纯锡、纯锰、纯镉

试验设备: 中频感应炉、非标石墨坩埚电阻炉、石墨捞渣装置、电烘箱、铜电量计、分析天平、金相显微镜、自制铸锭模具、ICP 光谱分析仪

2.1　锌合金的配制

2.1.1　锌—铝中间合金制取

首先在石墨坩埚炉配制 Zn—10% Al 二元中间合金, 先将锌锭熔化, 加热到 580~ 620 ℃, 加入铝锭, 待其熔化后用石墨棒搅拌, 使其成分均匀, 然后铸成小锭备用。

2.1.2　牺牲阳极合金配制

配制合金时, 先将 0# 锌锭加入中频感应电炉, 待其熔化后, 按合金成分要求下加入定量的锌—铝中间合金, 待其完全熔化后, 升高液体温度, 加入锰, 保温一段时间, 然后降低温度, 用铝箔包覆镁锭, 用钟罩压入锌液中, 以减少烧损。然后加入镉和锡。熔体采用 NH_4Cl 造渣, 并用石墨捞渣勺除渣, 以避免铁的进入。最后将合金液注入模具, 铸成所需棒状阳极。每炉制取三个阳极样品。

2.1.3　合金成分

通过 ICP 光谱分析仪对合金样品的分析检测, 成份如下:

铝: 0.1% ~ 0.6%; 镁: 0.2% ~ 0.5%; 锰: 0.6% ~ 1.3%; 锡: 0.05% ~ 0.5%; 镉: 0.05% ~ 1.0%; 余量为锌。

2.2　牺牲阳极电化学性能测试

2.2.1　阳极检测试样的制取

将棒状阳极加工成 16 mm × 48 mm 的圆柱体, 表面光洁度不低于 ▽7。一端加工出 M3× 5 的螺孔供出导线用。经污水乙醇、丙酮除油后于干燥器内干燥 24 h, 称重接出导线, 留工作面积 14 cm^2, 其余部分及两断面用绝缘胶密封。

2.2.2　电化学性能测定

采用国家标准 GB4948- 48 推荐的恒电流方法测定各试样于 65 ℃时的开路电位, 工作电位, 并根据式样失重和铜电量计阴极增重求出实际电容量和电流效率, 装置见图 1。

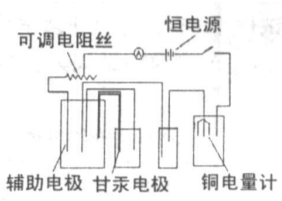


图 1　电化学性能测定装置

实验介质为人造海水, 其化学组成见表 1。实验周期为 10 d, 阴阳极面积比 60∶ 1, 阳极工作电流密度 1 mA/ cm^2, 饱和甘汞电极(SCE) 为参比电极。

表 1　人造海水化学组成

化合物	NaCl	$MgCl_2$	Na_2SO_4	$CaCl_2$	KCl	$NaHCO_4$	H_3BO_3	$CrCl_2$	NaF
浓度(g/L)	24.530	5.200	4.090	1.160	0.695	0.201	0.027	0.025	0.003

实验所需要的设备: 饱和甘汞电极, 辅助电极, 铜电量计, 可调电阻。

阳极输出电流按欧姆定律计算:

$$Ia = \nabla E / R$$

式中 ▽E ——驱动电位; R ——电路电阻。

驱动电位是牺牲阳极工作电位与被保护结构极化后的电位(即保护电位) 之差。电路电位通常取阳极接地(水) 电阻, 因为导线电阻占的比例很小。阳极电阻与介质的电阻率及阳极的大小和形状有关。

3　实验结果

3.1　实验前后试样重量

对实验前, 后的棒 3 状阳极试样用精密天平进行称重, 得出数据如下, 见表 2, 表 3。

表 2　实验前试样的重量

试样	试样 1		试样 2		试样 3	
	锌试样	铜阴极	锌试样	铜阴极	锌试样	铜阴极
重量(g)	68.2507	19.417 7	67.730 3	36.657 3	67.982 7	13.297 0
误差(g)	0.008 6	0.008 6	0.007 1	0.007 1	0.000 0	0.000 0
实重(g)	68.242 1	19.409	67.723 2	36.650 2	67.982 7	13.2970
工作面积(cm^2)	16.010 6	0.7~ 7	14.000 0	0.7~ 7	14.000 0	0.7~ 7

表 3　实验后试样的重量

试样	试样 1		试样 2		试样 3	
	锌试样	铜阴极	锌试样	铜阴极	锌试样	铜阴极
重量(g)	64.142 2	23.131 9	63.722 8	40.207 0	63.922 0	17.008 2
误差(g)	0.005 8	0.005 8	0.000 4	0.000 4	0.000 0	0.000 0
实重(g)	64.136 4	23.126 1	63.722 4	40.206 6	63.922 0	17.008 2

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3.2 试样的开路电位和工作电位

实验采用国家标准 GB4948－48 推荐的恒电流方法测定各试样于 65 ℃时的开路电位和工作电位, 实验以 10 d 为一个腐蚀测试周期, 得到的具体数据见表 4、表 5。

表 4 试样的开路电位

试样	试样 1	试样 2	试样 3
开始电位(V)	－1.107	－0.852	－1.033
结束电位(V)	－1.065	－0.977	－1.083

表 5 试样的工作电位

实验时间(d)	电位(V)(试样 1)	电位(V)(试样 2)	电位(V)(试样 3)
第一天	－1.074	－0.833	－1.087
第二天	－1.016	－0.821	－1.025
第三天	－1.022	－0.812	－1.025
第四天	－1.029	－0.950	－1.042
第五天	－1.024	－0.947	－1.028
第六天	－1.015	－0.846	－1.038
第七天	－1.019	－0.819	－1.034
第八天	－1.021	－0.848	－1.030
第九天	－1.012	－0.940	－1.029
第十天	－1.024	－0.938	－1.033

3.3 试样的电流效率

计算效率 η(%):

$$\eta = \frac{\triangle W_{Cu} / N_{Cu} \times 96\ 500}{\triangle W_{Zn} / N_{Zn} \times 96\ 500} \times 100$$

式中 $\triangle W_{Cu}$ ——铜电量计阴极增重;

N_{Cu} ——铜离子的克当量; N_{Cu}= 1.185 g/A•h;

$\triangle W_{Zn}$ ——试样的平均失重;

N_{Zn} ——锌离子的克当量; N_{Zn}= 1.219 g/A•h

表 6 试样的电流效率

试样	试样 1	试样 2	试样 3
η(%)	93.13	91.44	94.02

2.4 工作电位—时间曲线图

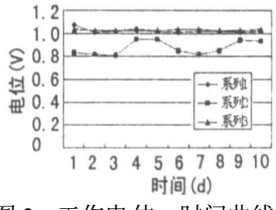


图 2 工作电位—时间曲线

根据实验数据, 绘制了试样在海水中腐蚀的工作电位和腐蚀时间的关系曲线图, 见图 2。

4 讨 论

4.1 添加元素对阳极性能的影响

铝, 促使晶粒细化, 减少杂质铁的有害影响, 向工业锌中添加 0.1% 的铝时, 铝可与 0.003% 的铁杂质形成固溶体, 这种固溶体的电位比纯铁的负。添加 0.3% 的铝, 可使得锌阳极的腐蚀产物变得疏松和容易脱落, 当铝含量小于 0.6% 时, 锌合金的金相结构为单体 a 固溶体[3]; 镁, 由于其活性较高, 可以保持阳极较负的工作电位, 同时可以减少腐蚀; 锰, 可以提高电流效率; 锡, 改善合金的电化学性能; 镉, 可以降低锌中的铁等杂质的影响, 优先与铁形成金属间化合物 Cd_2Fe_3, 这种化合物不参与阳极溶解过程, 从而改善了锌阳极的溶解性能, 同时也细化晶粒, 使表面溶解均匀。在合金中添加 0.06% 的镉时, 镉将于锌内的铅形成固溶体, 而固溶体的电位比铅的电位负, 所以可同样减缓锌合金的自腐蚀。[3]

4.2 对实验数据的分析

从以上的实验数据来看, 锌基牺牲阳极的电化学性能较好, 阳极电位较负, 而且电位比较稳定(尤其是试样 1, 其电位一直稳定在 1.02 左右)。锌阳极的电流效率较高, 都在 90% 以上, 具有较强的实用性。

实验中可以发现, 试样 2 与试样 1、3 有些不同, 其工作电位比正常值高, 而且不稳定, 波动较大。通过金相显微镜观察其组织结构, 发现其内部存在晶体缺陷, 组织不均匀, 因而电化学性能低劣。这种情况是在浇铸时造成的, 因此, 必须提高牺牲阳极的浇铸工艺。

从阳极的表面腐蚀情况来看, 其腐蚀属于全面腐蚀, 腐蚀很均匀, 偶尔有几处突起或凹陷。实验过程中, 锌基上的腐蚀产物很容易自行脱落, 露出新鲜的金属, 所以实验不易受腐蚀产物干扰, 精度较高。

5 结 论

(1) 合理的确定合金的成分组成及各种添加元素的加入量是制取高性能牺牲阳极的首要条件。通过试验来看, 以下的合金成份是比较合适的。

铝: 0.1%～0.6%; 镁: 0.2%～0.5%; 锰: 0.6%～1.3%; 锡: 0.05%～0.5%; 镉: 0.05%～1.0%。

(下转第 39 页)

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

渣滤高: 3.5 t/Zn, 拆压滤机频繁, 劳动强度大, 操作繁琐。

浸出时间长, 且温度高, 液固分离的设备容积较大, 阳极单耗高, 一方面是含氯的影响; 一方面是钙镁结晶的影响。渣中铅得不到回收。

锌的总回收率: 只有 75%~ 78%;

加工费: 5 500 元/t•Zn。

4.2 通过回转窑富集的方法

汽耗: 4 t/t•Zn

焦耗: 可以降低, 与目前电解锌系统的单台挥发窑处理现在的浸出渣能力相比, 处理天然氧化矿的能力有所提高。

窑渣的利用: 可以直接作为高级水泥熟料或烧结制砖的配料。

产出的氧化锌的使用: 可直接与酸化矿混配进入浸出系统, 充分发挥现有浸出富余的能力。

锌总回收率: 提高到 85%以上;

投资少: 产 1 万 t 锌量, 需上一台挥发窑, 一台多堂炉及附属收尘设备。

加工费用: 在 5 000~ 5 500 元/t•Zn。

此外, 用挥发窑处理对原料的适应性强, 操作方便, 生产时更加稳定, 能够综合回收其中的铅、镉, 且锌的回收率提高了 7%~ 10%, 同时还可以处理洗钴渣和回收的含锌品位低但 F、Cl 不高的物料, 设备投资少, 但使用范围较广, 总的经济效益较湿法高。

5 结　语

在锌精矿资源日趋紧张与价格越来越来高的形势下, 开发使用天然氧化矿炼锌已经成为当今有色行业的一个新的利益增长点, 尤其是那些远离矿山的有色企业更应该重视天然氧化矿的使用。根据一些使用天然氧化矿厂家的近几年的生产经验和我们的工业化实验研究的结果, 总结了氧化矿的一般生产工艺流程以及如何使用天然氧化矿初步作了探讨, 以供同行业参考。

Study and Application of Natural Oxidized- ore in Water- leaching System of Zinc Smelting

ZHANG Wei-lin

(Huludao Nonferrous Metals Group Co. Ltd, Huludao 125003, China)

Abstract: The article introduced the application of natural oxidized- ore for zinc smelting with watermethod, and how to use the oxidzed- ore rationally and economically, It summarized the general technological process, operating conditions and a variety of unit- consumption indication while using the natural oxidized- ore.

Key words: natural oxidized- ore; chemical component; smelting process

(上接第 36 页)(2) 合金的显微结构直接构成对牺牲阳极的电化学性能的影响, 而合金的显微结构主要随加热过程, 特别是铸造条件而发生变化。因此, 控制好铸造条件, 提高浇铸质量对制取高性能的牺牲阳极具有十分重要的意义。

参考文献:

[1] H. Л. 托马晓夫. 金属腐蚀及其保护的理论[M]. 北京: 机械工业出版社, 1964.

[2] 火时中. 电化学保护[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988.

[3] 胡士信. 阴极保护工程手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.

Development of High Temperature Zinc Alloy Sacrificial Anode

WU Jiang, LIU Gui-fu, ZHANG Jie

(Huludao Nonferrous Metals Group Co. Ltd, Huludao 125003, China)

Abstract: This paper described the process of developing High Temperature Zinc Alloy and the method of testing electrochemical performance under lab condition. It also analyzed the effect factors to electrochemical performance such as alloy composition, cast condition, etc.

Key words: zinc Alloy; sacrificial Anode; electrochemical performance

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net