

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.07.002

不同预处理铝基铅合金惰性阳极组织和性能研究

李远会^{1*}, 雷源源¹, 黄碧芳¹, 陈步明², 郭忠诚²

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025;

2. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 鉴于铝基体优越的导电性、强度比和耐氧化酸性, 新型铝基铅合金惰性阳极材料已经成为湿法冶金阳极材料研究热点之一。本文将研究轧制、铝基界面镀锡和阳极氧化、表面压花等不同处理工艺对 Al/Pb-0.3%Ag 惰性阳极组织和综合使用性能的影响。结果表明, 不同处理工艺对 Al/Pb-0.3%Ag 合金阳极组织形貌、力学性能、界面相容、电化学腐蚀以及表面物相组成有着不同的影响。其中阳极氧化-轧制-压花处理 Al/Pb-0.3%Ag 合金阳极晶粒细小均匀, 界面相容好, 具有良好机械性能和电化学耐蚀性能。

关键词: 铝基铅合金; 预处理; 惰性阳极材料; 组织; 性能

中图分类号: TG174.451

文献标识码: A

Study on Inert Anode Organization and Properties of Different Pretreatment Aluminum-Based Lead Alloys

LI Yuanhui^{1*}, LEI Yuanyuan¹, HUANG Bifang¹, CHEN Buming², GUO Zhongcheng²

(1. Faculty of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Due to the excellent conductivity, strength ratio and resistance to oxidizing acid of aluminum matrix, new composite lead alloys inert anodes on aluminum substrates have become one of the research hotspots in hydrometallurgy. In this paper, the effects on the microstructure and comprehensive performance of Al/pb-0.3%Ag inert anodes were studied in rolled, tin plated and anodized to interface and surface embossing pretreatment process. The results show that different pretreatment processes have different effects on the morphology, mechanical properties, interfacial compatibility, electrochemical corrosion and surface phase composition of Al/Pb-0.3% Ag composite inert anodes. The Al/Pb-0.3% Ag composite inert anodes prepared by anodized-rolled-embossed have fine and uniform grain size, good interface compatibility, good mechanical properties and electrochemical corrosion resistance.

Keywords: lead alloys on aluminum substrates; pretreatment; inert anodes; microstructure; property

通常湿法电积锌阳极采用 Pb-Ag 合金板, 该阳极析氧过电位高、机械强度低、蠕变变形、腐蚀率高^[1-3], 直接影响电积锌能耗和阳极使用寿命。因

此, 开发轻质催化节能、惰性耐蚀阳极是湿法炼锌工艺研究的热点之一。工业纯铝具密度小, 良好的导电、导热和塑性加工性能, 且在含有多氧酸介质中有

收稿日期: 2021-11-08

修回日期: 2022-04-19

作者简介: 李远会(1976—), 贵州遵义人, 硕士, 副教授, 从事材料表面改性研究。Email: 1319427147@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金(51564029)

一定的抗腐蚀性能。鉴于铝基体优越的导电性和强度比,以工业纯铝为内芯基体的复合铅阳极可以解决传统铅阳极能耗、使用寿命、冶金操作等关键工艺问题^[3-5]。铝、铅元素物化性质各异,且铝合金表面易氧化,纯铝与铝合金界面相容结合弱,冶炼制备困难,往往需对铝基表面预处理处理。本文研究了轧制、铝基镀锡和阳极氧化界面预处理、表面压花等不同处理工艺对 Al/Pb-0.3%Ag 惰性阳极组织和综合使用性能的影响。

1 阳极制备和实验方法

1.1 阳极制备

先将铝基芯硬质阳极氧化、镀 Sn 处理。采用 SG2-7.5-10 电阻炉坩埚熔炼 Pb-0.3%Ag 合金,向预处理好的铝基浇铸熔液,冷却,脱模轧制 6 mm 厚板。用剪板机剪成尺寸 6 mm×2 mm 的 Al/Pb-0.3%Ag 合金阳极,同一模型表面压花,以备实验待用。

1.2 组织结构测试

铅合金质地软,还极易发生表面氧化,潮湿的空气、CO₂ 气氛或水都易使铅的表面被氧化,氧化后的表面覆盖一层黑灰色的氧化物膜^[6]。采用机械-化学抛光铅合金样品表面。本实验采用 DHV-1000 金相显微镜观测轧制前后 Al/Pb-0.3%Ag 合金金相组织,荷兰 XL30ESEM-TMP 扫描电镜观察 Al/Pb-0.3%Ag 界面结合形貌和阳极氧化物表面形貌,德国 D8ADVANCEX 射线衍射仪检测不同处理 Al/Pb-0.3%Ag 阳极极化后表面物相组成。

1.3 硬度测试

采用上海 FALCON 硬度仪测试不同处理 Al/Pb-0.3%Ag 合金维氏硬度 HV。测试每个合金试样表面 5 个点相应值,取其平均值。

1.4 加速腐蚀实验

阳极板用铜导线连接,环氧树脂涂封非工作区域。为了快速检测 Al/Pb-0.3%Ag 阳极腐蚀速率,采用阳极表面单位面积大电流加速腐蚀试验^[7],预处理阳极为铝基铅合金,阴极为纯铝板,电解液组成为 150 g/L 的 H₂SO₄,具体实验条件见表 1。采用失重法计算铅合金阳极极化 8 h 后腐蚀率。

表 1 加速腐蚀实验参数

Tab.1 Test parameters of accelerated corrosion

阳极电流密度/(A·m ⁻²)	1000、2000、5000
温度/°C	30
电极间距/cm	3
时间/h	8

2 结果与讨论

2.1 显微组织

图 1 为铝基阳极氧化预处理的 Al/Pb-0.3%Ag 合金铸态、轧制后显微组织图。在图 1(a)中,铸态阳极表面无明显的粗晶枝状组织,第二相银颗粒粒度粗大,存在偏析现象。在图 1(b)中轧制后铅合金晶粒度变小,银相颗粒状细化、分散均匀。轧制形变铸态铅银合金,造成合金内部高位错密度和内能,利于再结晶形核、生长,破坏铸态粗大晶粒组织结构,细化晶粒,晶粒度均匀,减少偏聚,更有利于改善铝基铅合金机械性能。

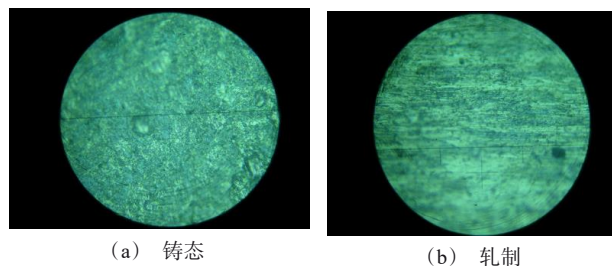


图 1 轧制前后铝基阳极显微组织

Fig.1 Microstructure of cast and rolled inert anodes on aluminum substrates

2.2 阳极表面硬度

从表 2 看出,不同预处理轧制后,Al/Pb-0.3%Ag 铝基阳极表面硬度较铸态 Al/Pb-0.3%Ag 表面硬度均有所增加。其中阳极氧化-轧制-压花预处理阳极表面硬度最高。轧制过程中的变形织结具有高密度位错缠结,变形储能无法在变形-再结晶时间内释放完毕,残留在合金内部^[8],出现加工硬化现象。相对铸态铅合金,轧制处理后铝基铅合金阳极合金表面硬度得到提高。

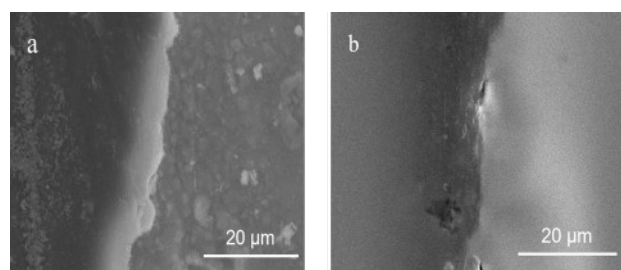
2.3 阳极截面形貌

从图 2 不同预处理铝基铅合金阳极截面 SEM

表2 不同预处理 Al/Pb-0.3%Ag 铅合金阳极硬度

Tab.2 Hardness of different pretreatment to Al/Pb-0.3%Ag inert anodes on aluminum substrates

编号	不同预处理阳极/(wt%)	维氏硬度/HV
1	Al/Pb-0.3%Ag(铸态)	40
2	Al/Pb-0.3%Ag(阳极氧化-轧制)	43
3	Al/Pb-0.3%Ag(镀 Sn-轧制)	43
4	Al/Pb-0.3%Ag(阳极氧化-轧制-压花)	44
5	Al/Pb-0.3%Ag(镀 Sn-轧制-压花)	43



(a) 阳极氧化-轧制-压花

(b) 镀 Sn-轧制-压花

图2 不同预处理铝基阳极截面SEM图(×2000)

Fig.2 Cross-section SEM of inert anodes on aluminum substrates after different pretreatment

看出,铝基硬质阳极氧化-轧制-压花处理铅合金阳极没有空洞、缝隙以及微裂纹等界面相容缺陷,界面结合强度较好。铅合金铝基镀 Sn-轧制-压花处理铅合金界面相容局部裂痕。可能是表面阳极氧化呈蜂窝状,原位陶瓷氧化物耐磨,浇筑轧制后铅合金填充“蜂窝”,相互咬合,界面缺陷少。而镀锡层在浇筑轧制过程中,表面铝锡金属熔点相对较低,导热系数不同,热浇冷凝不均出现裂纹源,轧制扩展纹理,导致出现裂纹等现象。

2.4 阳极腐蚀率

从表3看出,在 H_2SO_4 腐蚀溶液体系中,各组不同预处理铝基铅合金惰性阳极材料阳极极化8 h的腐蚀规律均相似,即随着电流密度的增大,阳极腐蚀速率也增大。其中,阳极氧化-轧制-压花处理 Al/Pb-0.3%Ag 合金在不同电流密度下的腐蚀速率均最小,具有最好的耐蚀性。轧制-压花处理后,铅合金阳极横截面各个方位没有连续、完整的晶界和枝晶界网络,立体晶界断片状,薄化,密度减小,阻碍沿晶界纵深腐蚀;阳极表面晶粒细小致密,易于形成稳定致密氧化膜和钝化膜^[8-9],向内腐蚀均匀,腐蚀

速率下降。轧制、压花预处理增加表面积,阳极真实电流密度降低,析氧反应相对均匀,表面析氧冲刷力小,表面腐蚀产物不易脱落,有利于阳极腐蚀速率下降。铝基界面相容性成为影响阳极的极化腐蚀速度的主要因素。不同预处理铝基的铅合金中铝导体不同程度有效分流铅合金阳极电流,阳极极化电流不同,腐蚀速度不同。腐蚀液浸入铝基界面上的裂纹缺陷,加速腐蚀,也是轧制-压花 Al/Pb-0.3%Ag 和镀 Sn-轧制-压花 Al/Pb-0.3%Ag 阳极腐蚀速率大的原因之一。阳极氧化-轧制-压花处理 Al/Pb-0.3%Ag 合金界面缺陷少,有效阻隔腐蚀液;导电性好,表面析氧冲刷均匀,大大提高抗腐蚀能力。

表3 不同预处理阳极极化8 h的腐蚀速率

Tab.3 Polarized corrosion rate in 8 hours to inert anodes in different pretreatment

不同预处理阳极	电流密度/ ($A \cdot m^{-2}$)	腐蚀速率/ ($g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
Al/Pb-0.3%Ag (轧制-压花)	1000	4.9152
	2000	13.8889
	5000	26.1259
Al/Pb-0.3%Ag (镀 Sn-轧制-压花)	1000	5.4165
	2000	11.1842
	5000	23.3910
Al/Pb-0.3%Ag (阳极氧化-轧制-压花)	1000	3.6550
	2000	8.3466
	5000	21.0833

2.5 腐蚀产物形貌及物相

图3为不同预处理 Al/Pb-0.3%Ag 阳极在 H_2SO_4 体系中,电流密度 $5000 A/m^2$ 加速腐蚀8 h后的SEM图。从图3看出,轧制-压花 Al/Pb-0.3%Ag 合金阳极加速腐蚀氧化膜呈珊瑚形状,孔隙度相对大。而镀锡-轧制-压花 Al/Pb-0.3%Ag 及阳极氧化-轧制-压花 Al/Pb-0.3%Ag 合金阳极极化表面氧化物致密,但排列不规整,粗糙度大。相对铅合金阳极,铝基铅合金复合阳极减少阳极电阻,电解槽电压,降低析氧过电位,提高催化活性^[10]。在相同加速腐蚀实验工艺条件下,铝基铅合金阳极界面相容性成为表面形貌形成重要因素。预处理铝基后阳极导电性好,阳极表面单位面积电子数增加,同一电流密度下,阳极铅氧化物形核、生成速率提高。轧制-

压花 Al/Pb-0.3%Ag 阳极的铝基界面未预处理,相容结合弱,阳极表面电阻相对高,参与阳极反应电子数减少,不利于析氧过电位降低,大量活性氧原子参与表面氧化反应,产生残余应力,局部反应物破裂,难以抵抗析氧冲刷,脱落成孔洞。这种无铝基预处理的 Al/Pb-0.3%Ag 阳极氧化膜容易脱落,进而腐蚀铅合金阳极“新鲜”内层,阳极腐蚀速率增大,这与加速腐蚀失重率测试结果一致。铝基表面硬质阳极氧化、镀锡预处理的 Al/Pb-0.3%Ag 界面相容性改善,缺陷相对较少。阳极反应过程中析氧过电位减低,阳极表面析氧反应均匀,减少对表面反应物冲刷力。这样,致密氧化膜能有效阻挡阳极表面内层腐蚀,起到保护阳极作用,增强铝基铅合金阳极耐腐蚀性。

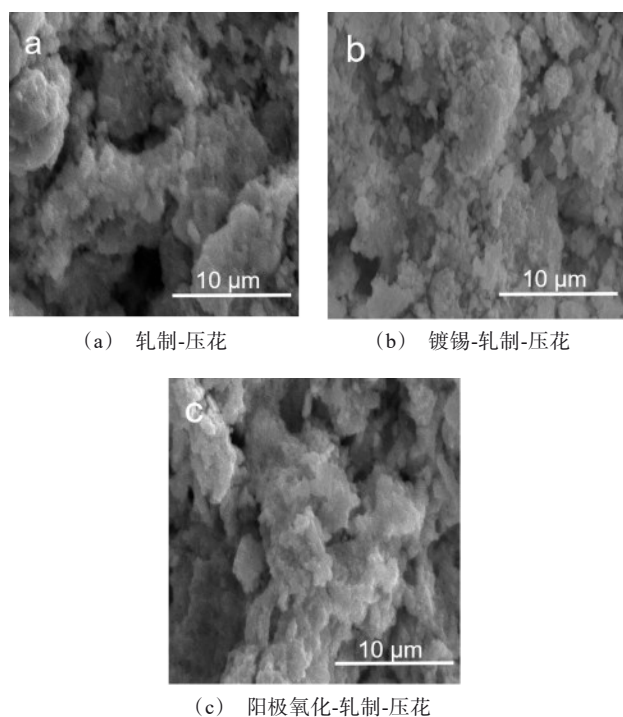
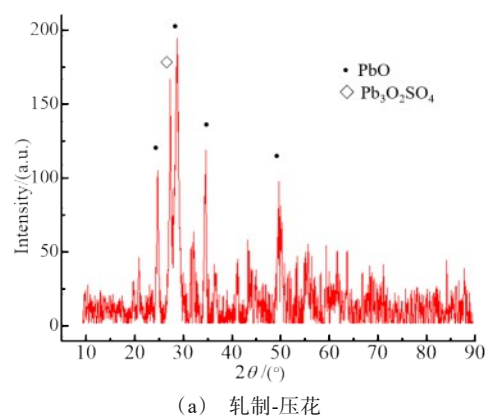


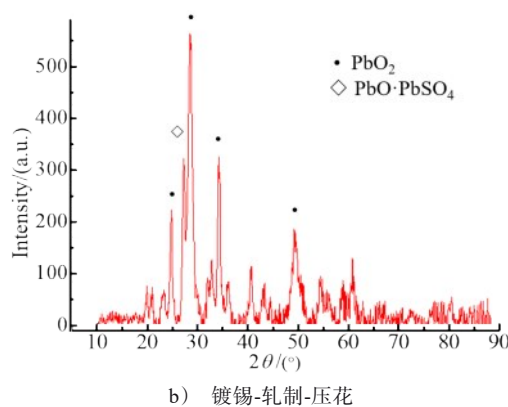
图 3 不同预处理阳极极化腐蚀后 SEM 图

Fig.3 SEM of polarized corrosion products in different pretreatment to inert anodes

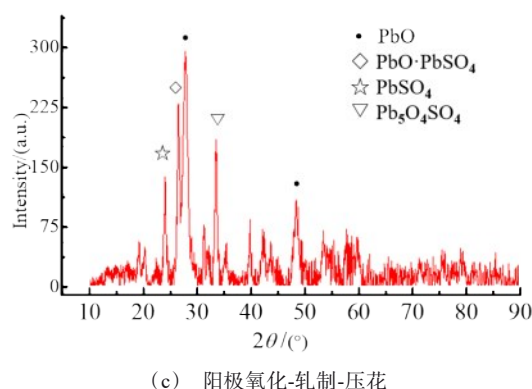
图 4 为不同预处理阳极在 H_2SO_4 体系中,电流密度 $5000 A/m^2$ 加速腐蚀 8 小时后极化腐蚀产物 XRD 图。轧制-压花 Al/Pb-0.3%Ag 合金阳极表面极化产物主要由 PbO 及 $Pb_3O_2SO_4$ 组成;镀锡-轧制-压花 Al/Pb-0.3%Ag 阳极表面物相主要为 PbO_2 及 $PbO \cdot$



(a) 轧制-压花



(b) 镀锡-轧制-压花



(c) 阳极氧化-轧制-压花

图 4 不同预处理阳极极化腐蚀产物 XRD 图

Fig.4 XRD pattern of polarized corrosion products in different pretreatment to inert anodes

PbO_4 ; 阳极氧化-轧制-压花 Al/Pb-0.3%Ag 阳极表面物质较为复杂,有 PbO、 $PbSO_4$ 、 $PbO \cdot PbSO_4$ 及 $Pb_5O_4SO_4$ 物质。这可能与预处理铝基铅合金阳极的界面相容性、导电性各异,导致其阳极表面参与电化学反应电子数、析氧过电位高低不同,造成其阳极表

面极化反应路径、历程,以及相应的腐蚀氧化物、残余应力也就不尽相同,铅氧化物的物化性质各异从而导致其耐蚀性差异。预处理铝基后的阳极相对未预处理铝基的阳极电流效率高,阳极极化率小,析氧反应均匀,表面铅氧化产物残余应力小。未预处理铝基的轧制-压花 Al/Pb-0.3%Ag 阳极表面极化铅氧化物残余应力大,镀锡-轧制-压花 Al/Pb-0.3%Ag 阳极表面极化 PbO₂ 物质脆性大,都会受析氧反应冲刷开裂脱落。而轧制-阳氧-压花 Al/Pb-0.3%Ag 阳极表面的复杂铅氧化物,致密耐蚀,与界面结合牢固,能有效抵挡析氧冲刷腐蚀,其腐蚀速度小。

3 结论

不同预处理工艺组合对 Al/Pb-0.3%Ag 合金阳极金相组织、力学性能、界面相容、加速腐蚀率以及表面腐蚀组织形貌、物相组成有着不同的影响。其中阳极氧化-轧制-压花预处理 Al/Pb-0.3%Ag 合金阳极晶粒细小均匀,界面相容性好,具有良好的机械性能和电化学耐蚀性能,在湿法电化学冶金领域有着广泛的应用前景。

参考文献

- [1] 庄思伟, 吴冰, 段宁, 等. 锌电沉积阳极的研究进展[J]. 复合材料学报, 2021, 38(5): 1313-1330.
- [2] Lafront A, Zhang W, Ghali E, et al. Electrochemical noise studies of the corrosion behavior of lead anodes during zinc electro-winning maintenance[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(22): 6665-6675.
- [3] Zhang Y C, Chen B M, Guo Z C, et al. Electrochemical properties and microstructure of Al/Pb-Ag and Al/Pb-Ag-Co anodes for zinc electrowinning[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2014, 27(2): 331-337.
- [4] Xu R D, Huang L P, Zhou J F. Effects of tungsten carbide on electrochemical properties and microstructural features of Al/Pb-PANI-WC composite inert anodes used in zinc electrowinning[J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 125/126: 8-15.
- [5] Han Z H, Zhu P X, Liu J H, et al. Preparation and properties of Pb/Sn/Al laminated composite anode for zinc electrowinning[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(51): 29147-29154.
- [6] Zhou X Y, Wang S, Ma C Y, et al. Effect of Ag content and β -PbO₂ plating on the properties of Al/Pb-Ag alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2018, 47(7): 1999-2004.
- [7] 汪世川, 王腾, 闫文凯, 等. 不同浓度盐酸刻蚀对钛基锡铈氧化物涂层电极活性和寿命的影响[J]. *材料保护*, 2019, 52(1): 59-64.
- [8] 李建平, 姜洪锋, 毛大恒, 等. 轧制变形量对铸轧铝合金板带性能的影响[J]. *材料工程*, 2012, 4: 17-21.
- [9] 李劫, 钟晓聪, 蒋良兴, 等. 铝合金微观结构对其腐蚀行为的影响[J]. *功能材料*, 2015, 46(5): 26-31.
- [10] Zhang Y C, Chen B M, Yang H T, et al. Anodic behavior and microstructure of Al/Pb-Ag-Co anode during zinc electrowinning[J]. *Journal of Central South University*, 2014, 21: 83-88.