



氟、氯对 Pb-Ag 阳极氧化膜层和 腐蚀行为的影响

钟晓聪¹, 王瑞祥¹, 刘庆生¹, 蒋良兴², 吕晓军², 赖延清², 李 勘²

(1. 江西理工大学 冶金与化学工程学院, 赣州 341000;
2. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘要: 对比研究锌电积电解液中氟、氯对 Pb-Ag 阳极恒流极化(500 A/cm^2) 72 h 后氧化膜层表面形貌、内部结构、物相组成和基底腐蚀的影响。结果表明: 氟、氯抑制 PbO_2 的生长, 提高膜层中 PbO_n 、 $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ 的含量。在含氟溶液中, 氧化膜层表面呈鳞片状, 内部孔洞、空隙增多, 致密度降低; 基底出现腐蚀孔洞, 随着氟浓度增大, 腐蚀孔洞增多、孔径增大、腐蚀深度变大。在含氯溶液中, 氧化膜层表面呈胶结状, 致密度与无氯电解液中的相当, 但紧密层厚度明显减小; 基底出现腐蚀坑, 腐蚀深度小于含氟溶液中的。此外, 分析了氟、氯对 Pb-Ag 阳极腐蚀行为的影响机制。氟主要通过降低氧化膜层致密度加剧 Pb-Ag 阳极的腐蚀, 而氯主要通过减小氧化膜层厚度加剧阳极的腐蚀。

关键词: 锌电积; 铅阳极; 氟; 氯; 氧化膜层; 腐蚀

文章编号: 1004-0609(2018)-04-0792-10

中图分类号: TF813

文献标志码: A

铅合金阳极由于具有成本低、稳定性好的优点广泛应用于有色金属电积工序^[1-3]。在锌电积工序, 阴极发生锌离子的还原沉积, 铅阳极上主要进行析氧反应^[4]。在服役过程中, 铅阳极表面会缓慢形成一层具有保护性的氧化膜层。该膜层覆盖合金基底进而抑制电解液对基底的氧化腐蚀。因此, 铅阳极又被称为“惰性阳极”^[5]。然而, 铅阳极在高电流密度和高硫酸浓度条件下服役, 氧化膜层并不是完全惰性的。氧化膜层致密度较差, 与基底的结合强度不高, 易开裂脱落, 导致基底裸露并加剧基底腐蚀^[6]。据测算, 一个年产 30 万 t 锌的冶炼厂需要配备 3 万块阳极, 每块阳极成本约 300 美元, 假设阳极使用 2.5 年后全部更换, 阳极的成本折合人民币约 2200 万元/年^[7]。因此, 改善铅合金阳极耐腐蚀性能, 延长阳极寿命, 具有重要的工业应用价值。为改善铅阳极的耐腐蚀性能, 国内外研究主要集中在以下几个方面: 1) 铅阳极合金成分优化与调控^[8-10]; 2) 铅阳极结构优化^[11-13]; 3) 铅阳极表面预处理技术研发^[14-16]; 4) 电解液成分调控^[17-19]。

随着资源品位下降, 矿物成分日趋复杂, 锌电积电解液中氟、氯浓度逐步攀升。氟、氯对铅阳极性能

的不利影响逐渐凸显, 引发行业广泛关注。氟、氯主要来源于锌精矿, 经过精矿焙烧和锌焙砂回转窑处理, 锌精矿中 70% 的氟、氯可以挥发除去。剩下 30% 的氟、氯则随锌焙砂进入电解系统^[20]。由于在电解过程中电解液循环使用, 氟、氯在循环过程中不断累积, 导致电解液中氟、氯浓度逐步攀升。目前, 锌冶炼工业电解液中氟、氯浓度可以分别达到 100 和 500 mg/L, 有些冶炼厂甚至分别超过 200 和 1000 mg/L^[19]。随着直接浸出工艺的推广, 锌精矿中的氟、氯将 100% 进入电解液, 电解系统的氟、氯浓度将进一步大幅攀升。在此背景下, 大量的资金和人力被投入到锌电解液除氟、氯工艺的开发。

在开发电解液除氟、氯工艺的同时, 锌冶炼工业亟待认识清楚氟、氯对铅阳极性能的影响。研究氟、氯对铅阳极性能的影响规律和内在机制, 有助于新型耐氟、氯铅阳极的开发和设计, 并指导锌电解液氟、氯浓度的调控。课题组前期分别研究了氟、氯对铅合金阳极电化学行为的影响^[21-22]。本文作者进一步研究不同浓度氟、氯对 Pb-Ag 阳极氧化膜层性质和腐蚀行为的影响, 考察氟、氯对铅阳极性能的影响随浓度的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51374240, 51164011, 51564021); 湖南省自然科学基金资助项目(13JJ1003); 江西理工大学博士启动基金资助项目(jxxjbs16026)

收稿日期: 2017-02-21; 修订日期: 2017-05-24

通信作者: 蒋良兴, 副教授, 博士; 电话: 0731-88830474; E-mail: lxjiang@csu.edu.cn

变化规律。此外, 氟、氯均属卤族元素, 通过对氟、氯对阳极性能的影响的差异, 为锌电积工业分别应对氟、氯浓度攀升难题提供理论指导。

1 实验

1.1 试样制备

工作电极为河南豫光锌业有限公司提供的压延 Pb-Ag(0.9%)合金。用电火花线切割机将合金加工成 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的试样。经焊接铜导线和义齿基托树脂密封获得工作面积为 1 cm^2 的工作电极。对电极采用表面积为 4 cm^2 的铂片电极, 参比电极为 Hg/Hg₂SO₄/饱和 K₂SO₄ (0.64 V vs. SHE)。如无特殊说明, 文中出现的电位均参照该参比电极。进行电化学测试前, 用 SiC 砂纸将工作电极打磨至光亮, 去离子水冲洗干净备用。

H₂SO₄ 溶液由分析纯 H₂SO₄ 和去离子水配制。采用 160 g/L H₂SO₄ 溶液模拟工业用电解液, 标记为 BE 溶液。氟、氯分别以 NaF 和 NaCl 的形式加入。本研究中使用了多种不同氟、氯浓度的 H₂SO₄ 电解液, 为了表述方便, 对每一种电解液进行编号, 如表 1 所列。实验过程中电解液的温度控制在 $(35 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ 。

表 1 电解液编号及其氟、氯浓度

Table 1 Connotation and fluoride/chloride concentration of different electrolytes

Connotation	$c(\text{F})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{Cl})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
BE	0	0
BE50F	50	0
BE100F	100	0
BE200F	200	0
BE250Cl	0	250
BE500Cl	0	500
BE750Cl	0	750

1.2 测试方法

Pb-Ag 阳极在不同电解液中模拟恒流电解(500 A/m^2), 电解 72 h 后取出阳极, 去离子水冲洗干净, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 8 h。然后分别采用扫描电子显微镜 (MIRA 3, TESCAN, Czech Republic) 和 X 射线衍射仪 (D/max 2500, Rigaku Co., Japan) 检测氧化膜层的形貌和物相。采用“封装固定-打磨抛光”的方法获得阳极的截面, 然后采用扫描电子显微镜观察阳极的内部

结构。此外, 将极化后的阳极在沸腾的糖碱溶液(20 g/L 葡萄糖+100 g/L NaOH) 中浸泡 5 min 以溶解去除阳极表面氧化膜层, 去离子水冲洗干净并烘干, 然后用扫描电子显微镜观察基底的腐蚀形貌。Pb-Ag 阳极 72 h 恒流极化(500 A/m^2) 后立即采用计时电位法分析氧化膜层中不同物相的含量, 极化电流为 -25 A/m^2 , 极化时间为 2 h。

2 结果与讨论

2.1 氧化膜层表面形貌

图 1 所示为 Pb-Ag 阳极在不同氟浓度 H₂SO₄ 溶液中恒流极化 72 h 过程中生成的氧化膜层的表面形貌, 每个形貌图右上角插图为高倍数形貌图。图 1(a)所示为 Pb-Ag 阳极在 BE 溶液中生成的氧化膜层形貌。氧化膜层呈典型的“珊瑚礁”状, 膜层表面粗糙、疏松且孔洞多。该形貌特征主要是由两个因素导致的^[23]: 一是析氧反应产生的氧气气泡冲刷所致; 二是 PbSO₄ 向 PbO₂ 转变所致, 由于两者摩尔体积相差大, 导致转变过程中膜层收缩, 膜层内部出现孔洞。从高倍数形貌图可以发现, 氧化膜层表面分布有大量的方形微孔。这些区域的主要成分是 PbO₂, 方形微孔分布在 PbO₂ 的表面^[23]。图 1(b)所示为 Pb-Ag 在 BE50F 溶液中生成的氧化膜层的形貌。可以看出, 膜层表面“珊瑚礁”减少, 平整度提高。膜层表面出现一些小碎片, 而且可以观察到大量针孔。从微观上看, PbO₂ 区域膜层表面较光滑, 上面出现较多的深孔。这些深孔对应于低倍数形貌图中观察到的针孔。当氟浓度提高到 100 mg/L (BE100F), 膜层表面出现大量的鳞片, 如图 1(c)所示。很多区域鳞片已明显脱落, 鳞片下面的膜层同样出现孔洞。按照 Pavlov 的析氧机理^[24], 析氧反应不仅在膜层/电解液界面进行, 还可在膜层内部空隙处进行。这些区域与电解液接触, 并进行析氧反应, 产生的氧气气泡冲击表面的鳞片, 从而导致鳞片脱落。在 BE200F 溶液中(见图 1(d)), 膜层表面的鳞片状更加明显。然而这些鳞片相较图 1(c)中的更薄, 表面更光滑平整, 而且与底部的膜层结合的更紧密。此外, 膜层表面细小针孔数量较 BE50F 和 BE100F 溶液中的少。从微观上看, PbO₂ 区域光滑平整, 表面分布有少量裂缝。

图 2 所示为不同氯浓度 H₂SO₄ 溶液中恒流极化 72 h 后氧化膜层的表面形貌。图 2(a)所示为 BE 溶液中的氧化膜层形貌。图 2(b)~(d)所示分别为 BE250Cl、BE500Cl 和 BE750Cl 溶液中生成的氧化膜层表面形

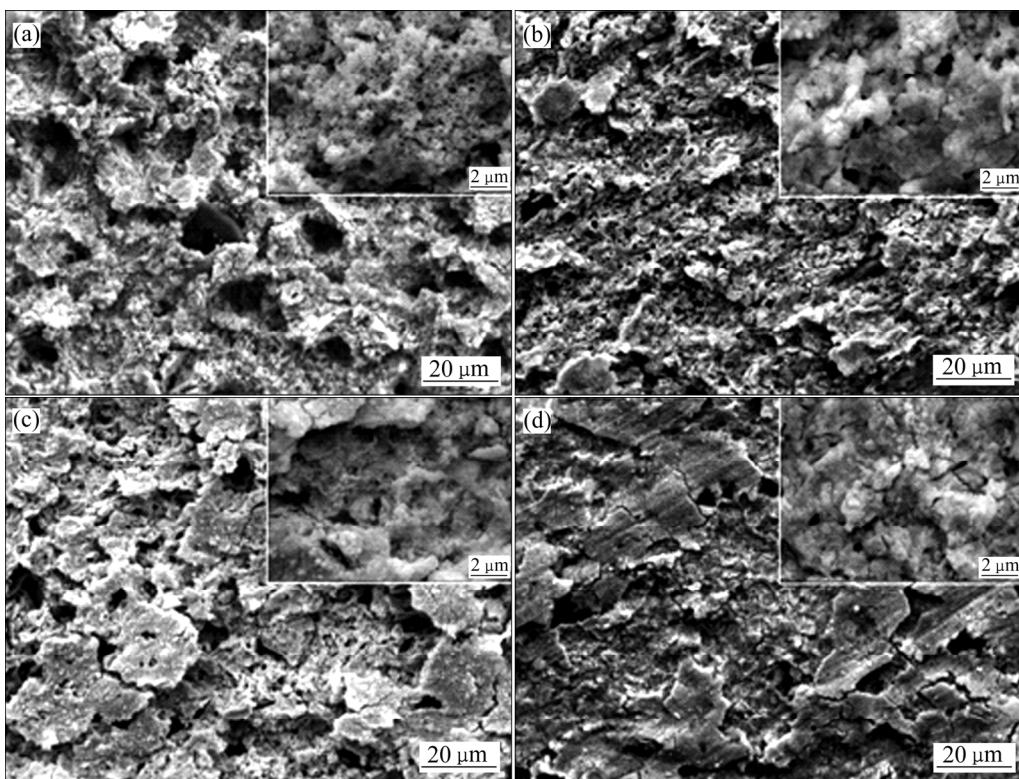


图1 Pb-Ag阳极在不同氟浓度 H_2SO_4 溶液中恒流极化72 h后氧化膜层表面形貌

Fig. 1 Surface morphologies of anodic layers on Pb-Ag anode formed through 72 h galvanostatic polarization in H_2SO_4 solutions with fluoride ion at different concentrations: (a) BE; (b) BE50F; (c) BE100F; (d) BE200F

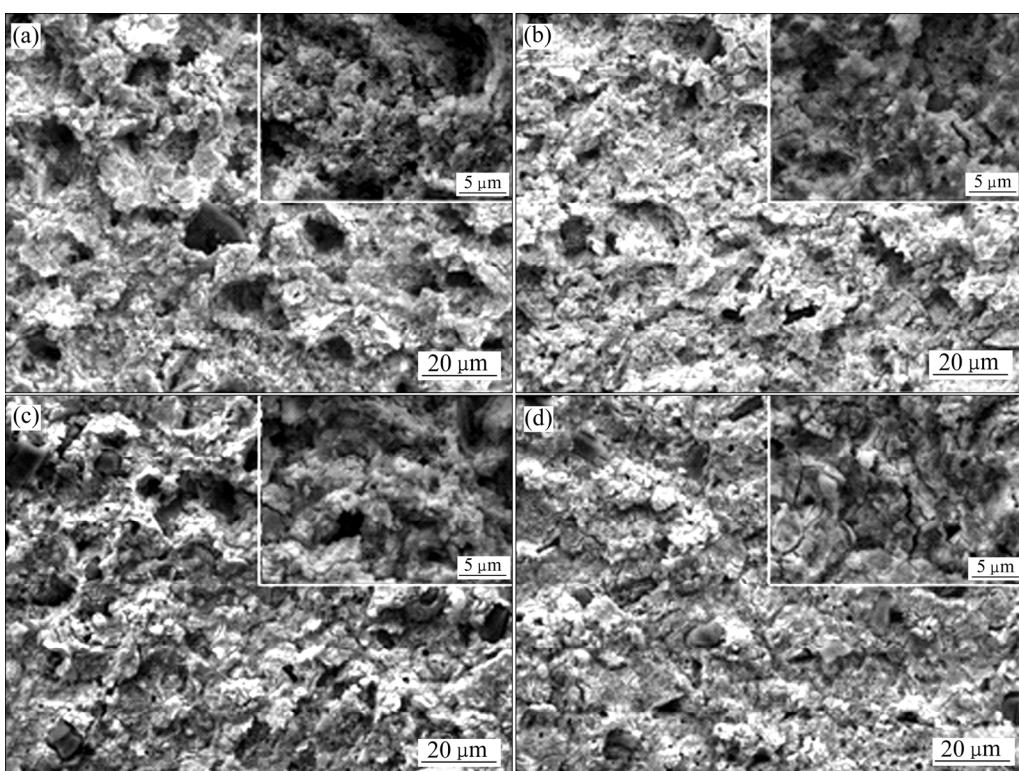


图2 Pb-Ag阳极在不同氯浓度 H_2SO_4 溶液中恒流极化72 h后氧化膜层表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of anodic layers on Pb-Ag anode formed through 72 h galvanostatic polarization in H_2SO_4 solutions with chloride ion at different concentrations: (a) BE; (b) BE250Cl; (c) BE500Cl; (d) BE750Cl

貌。在 BE250Cl 溶液中(见图 2(b))生成的膜层表面礁状块体变少, 平整度较高。从微观形貌可以看出, 膜层表面呈现胶结状(板结状), 表面平整, 方形微孔数量大大减少。当氯浓度提高到 500 mg/L(见图 2(c)), 膜层表面平整度进一步提高, 膜层呈现明显的胶结状, 类似干涸的泥浆。膜层表面孔洞减少, 但胶结区域出现较多的裂缝。微观形貌表明, 膜层表面的方形微孔进一步减少, 并出现裂缝和较大的孔洞。在 BE750Cl 溶液中(见图 2(d)), 胶结状形貌特征更加明显。膜层孔洞减少, 平整度增加。从微观形貌上看, 裂缝数量增加, 裂缝宽度变大。在高氯浓度溶液中, 裂缝的出现与膜层胶结程度增加有关。膜层在干燥过程中, 膜层收缩, 胶结程度高的膜层缓冲空间更小, 所以更容易开裂。由于缺乏原位表征, 这一点有待进一步证实。

对比含氟和含氯 H₂SO₄ 溶液中氧化膜层表面形貌可以发现, 氟、氯均使礁状凸起减少, 膜层表面平整度提高。在含氟溶液中, 膜层表面呈鳞片状, 膜层表面出现较多针孔; 而在含氯溶液中, 膜层表面呈胶结状, 膜层表面致密度较高。

2.2 氧化膜层内部结构

氧化膜层作为铅阳极和电解液之间的物理屏障,

氧化膜层内部结构对阳极性能有重大影响。因此, 需要研究氟、氯对氧化膜层内部结构的影响。本研究采用“固定封装-打磨抛光”的方法获得了氧化膜层的截面形貌, 如图 3 和 4 所示。图中上方黑色区域为封装材料, 即绝缘树脂, 中间深灰色区域为氧化膜层, 下部灰白色区域为 Pb-Ag 基体。Pb-Ag 基体出现的黑色区域为打磨过程嵌入的 SiC 颗粒。

图 3 所示为 Pb-Ag 阳极在不同氟浓度 H₂SO₄ 溶液中极化 72 h 后阳极的截面形貌。图 3(a)所示为 BE 溶液中极化的阳极的截面形貌, 膜层表面非常不平整。凸起部位疏松多孔, 对应于膜层表面的“珊瑚礁”。靠近基底的膜层则致密无孔洞。截面证实了 H₂SO₄ 溶液中 Pb 阳极表面膜层呈双层结构, 即膜层由外部的疏松层和内部的紧密层组成^[2]。在 BE50F 溶液中(见图 3(b)), 膜层表面无明显凸起, “珊瑚礁”大大减少, 表面平整度高于 BE 溶液。膜层无明显的双层结构, 膜层内部出现较多孔洞。当氟浓度增加到 100 mg/L 时(见图 3(c)), 膜层截面形貌与 BE50F 中的相似, 同样出现较多孔洞, 膜层厚度略有增加。当氟浓度达到 200 mg/L 时(见图 3(d)), 膜层内部出现大量的裂缝和孔洞, 膜层呈碎块状, 致密度差。

图 4 所示为 Pb-Ag 阳极在不同氯浓度 H₂SO₄ 溶液中极化 72 h 后阳极的截面形貌。图 4(a)所示为 BE 溶

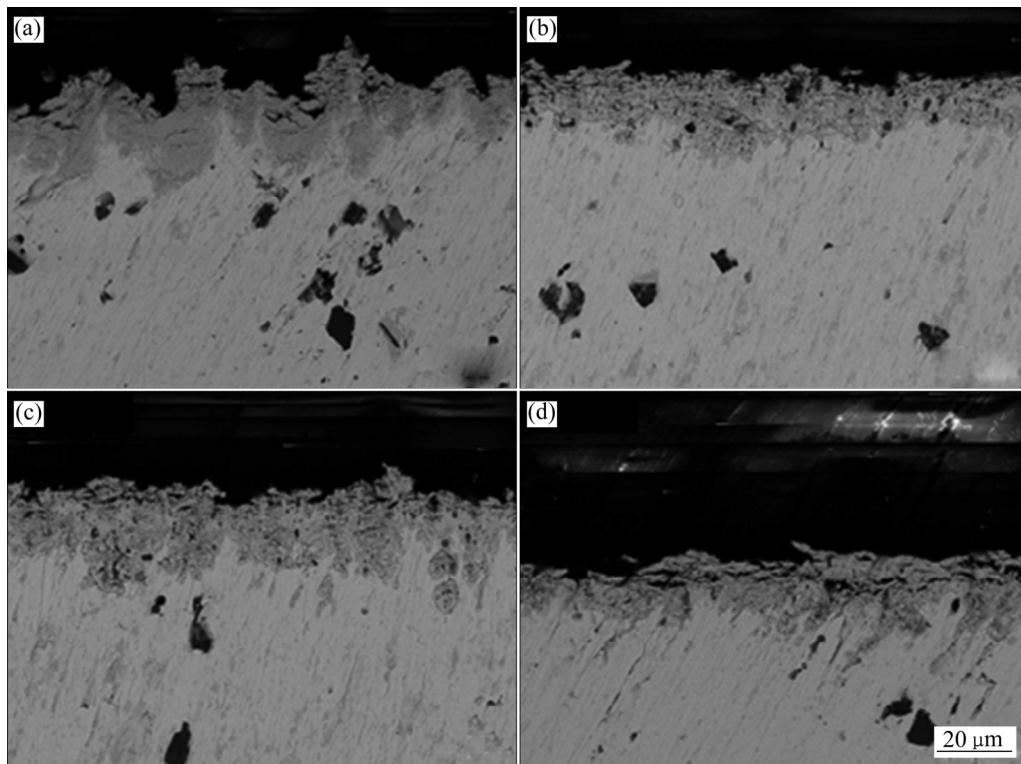


图 3 Pb-Ag 阳极在不同氟浓度 H₂SO₄ 溶液中恒流极化 72 h 后阳极截面形貌

Fig. 3 Cross-section morphologies of Pb-Ag anode after 72 h galvanostatic polarization in H₂SO₄ solutions with fluoride ion at different concentrations: (a) BE; (b) BE50F; (c) BE100F; (d) BE200F

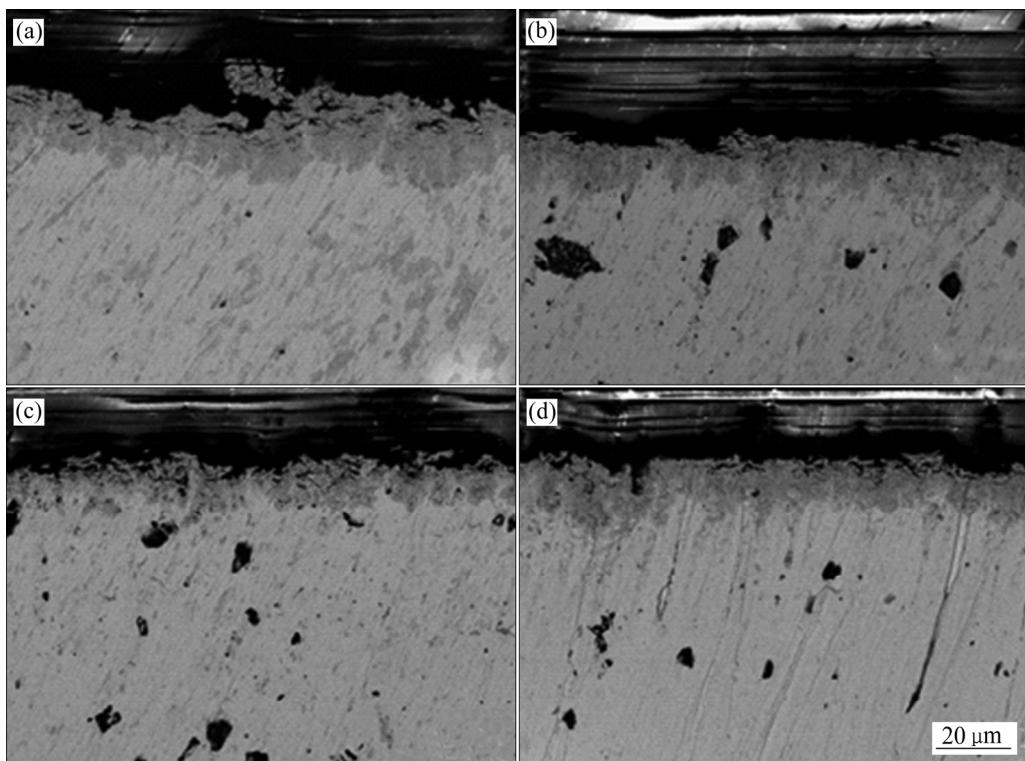


图 4 Pb-Ag 阳极在不同氯浓度 H_2SO_4 溶液中恒流极化 72 h 后阳极截面形貌

Fig. 4 Cross-section morphologies of Pb-Ag anode after 72 h galvanostatic polarization in H_2SO_4 solutions with chloride ion at different concentrations: (a) BE; (b) BE250Cl; (c) BE500Cl; (d) BE750Cl

液中膜层的截面形貌。在 BE250Cl 溶液中(见图 4(b)), 膜层无明显疏松层, 膜层表面平整度高于 BE 溶液中的, 这与含氯溶液中膜层表面形貌结果一致。可以发现, 在 BE250Cl 溶液中氧化膜层厚度明显小于 BE 溶液中的。在 BE500Cl 溶液中(见图 4(c)), 外部疏松层出现少量孔洞和空隙, 致密度较 BE250Cl 溶液中的差。紧密层厚度小, 低于 BE 和 BE250Cl 溶液中的紧密层厚度。当氯浓度进一步提高到 750 mg/L(见图 4(d)), 外部疏松层薄, 紧密层厚度较 BE500Cl 溶液中的稍大。总体上, 相较 BE 溶液, 含氯溶液中氧化膜层表面无“珊瑚礁”状凸起, 平整度高。内部紧密层致密度与 BE 溶液中的紧密层致密度相当。含氯溶液中疏松层厚度较小, 紧密层厚度也远小于 BE 溶液中的。

对比含氟和含氯 H_2SO_4 溶液中氧化膜层截面形貌可以发现, 在含氟溶液中, 紧密层出现较多孔洞, 高氟溶液中氧化膜层内部甚至出现大量裂缝和空隙, 膜层致密度低。在含氯溶液中, 紧密层致密度与 BE 溶液中的相当, 但膜层厚度较小, 尤其是紧密层厚度远小于 BE 溶液中的。

2.3 氧化膜层物相

氧化膜层的物相组成决定了氧化膜层的导电性、

析氧反应活性位点的数量和分布。因此, 本节主要研究不同浓度的氟、氯对 Pb-Ag 阳极氧化膜层物相的影响。XRD 的检测深度为微米级, 可以获得膜层表面的物相信息。为了获得膜层整体的物相信息, 本研究还采用计时电位(CP)法来分析氧化膜层的物相组成。

图 5 所示为 Pb-Ag 阳极在不同氟、氯浓度 H_2SO_4 溶液中极化 72 h 后氧化膜层的 XRD 谱。在不同氟浓度 H_2SO_4 溶液中(见图 5(a))生长的氧化膜层主要物相均为 PbO_2 和 $PbSO_4$ 。铅阳极氧化膜层中的 PbO_2 有两种晶型, 分别为 α - PbO_2 和 β - PbO_2 ^[25]。图中最强衍射峰为 α - PbO_2 的特征峰。在含氟溶液中, XRD 谱中 α - PbO_2 的特征峰峰强较 BE 溶液中的低, 说明在含氟溶液中氧化膜层 α - PbO_2 的含量更低。 2θ 约为 26° 处对应的是 β - PbO_2 的特征峰^[25], 在含氟溶液中 β - PbO_2 的特征峰相较 BE 溶液中的稍微明显些。观察 $2\theta \approx 32^\circ$ 处的特征峰, 可以发现含氟溶液中的 $PbSO_4$ 的特征峰也更加明显, 说明氟的存在提高了膜层中 $PbSO_4$ 的含量。值得注意的是, 在 $2\theta \approx 62^\circ$ 处出现了 Pb 的特征峰^[25], Pb 特征峰的出现是由膜层的厚度较小或者膜层致密度差导致的。在含氟溶液中生长的膜层的 Pb 特征峰较 BE 溶液中的更为明显, 这是因为含氟溶液中膜层中孔洞较多, 致密度更低。

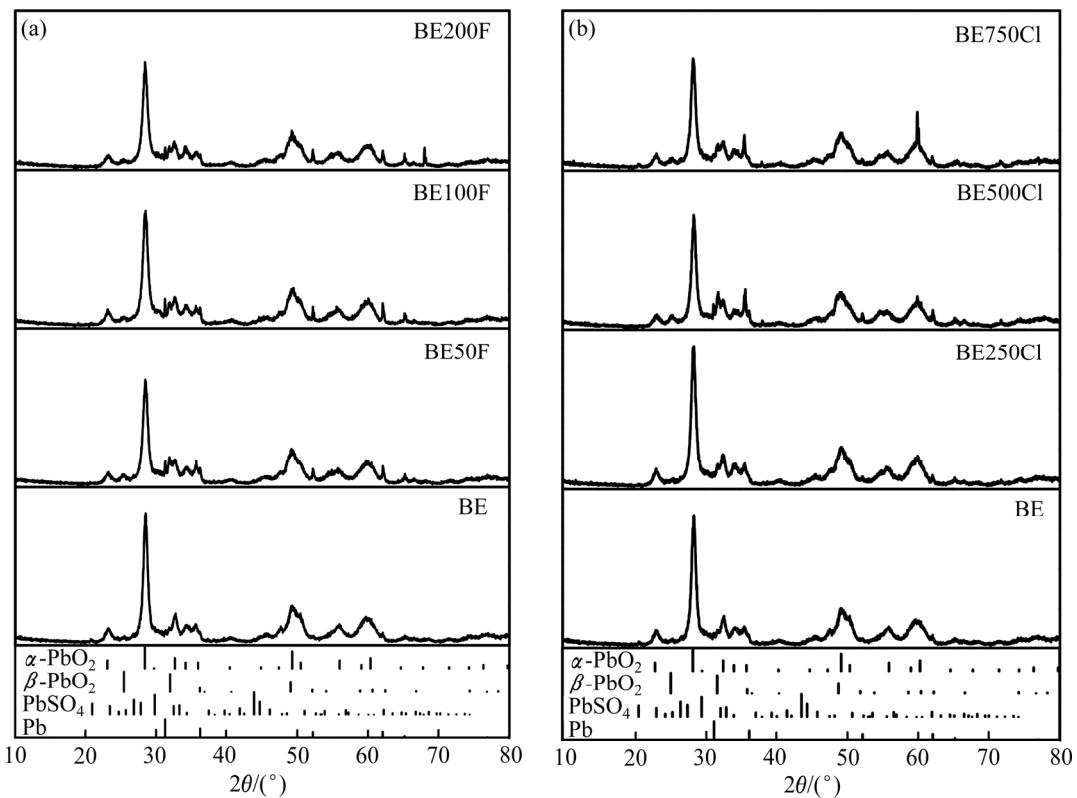


图 5 Pb-Ag 阳极在不同氟、氯浓度 H_2SO_4 溶液中恒流极化 72 h 后氧化膜层 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of anodic layers on Pb-Ag anode after 72 h galvanostatic polarization in H_2SO_4 solutions with fluoride/chloride ions at different concentrations

在不同氯浓度 H_2SO_4 溶液中(见图 5(b)), 4 种电解液中生成的氧化膜层主要物相同样为 PbO_2 和 PbSO_4 。随着氯浓度增大, PbO_2 的特征峰峰值强度降低。这说明随着氯浓度增加, 氧化膜层的 PbO_2 含量降低。在含氯溶液中, XRD 谱中的 PbSO_4 的特征峰明显, 表明膜层中 PbSO_4 的含量有所增加。含氯溶液中 Pb 的特征峰峰强高于 BE 溶液中的, 而且 BE500Cl 溶液中的 Pb 的特征峰峰强最高。这可能是含氯溶液中膜层厚度, 尤其是紧密层厚度减小导致的。

本研究中还对极化 72 h 后的 Pb-Ag 阳极进行了计时电位(CP)测试。在还原电流的作用下, 氧化膜层组分相继还原, 并在 CP 曲线上出现还原电位平台, 如图 6 所示。图 6(a)所示为 Pb-Ag 阳极在不同氟浓度 H_2SO_4 溶液中极化后的 CP 曲线。CP 曲线上首先在 0.95 V 附近出现电位平台, 对应于 $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ 的转变^[26]。可以发现, 氟的存在大大减少了 PbO_2 还原的电位平台的持续时间, 即还原电量减少, 说明膜层中 PbO_2 的含量更少。在 BE100F 和 BE200F 溶液中该平台较 BE50F 溶液中的平台更短, 说明随着氟浓度升高, 膜层中 PbO_2 的含量降低。在 -0.85 V 处 CP 曲线出现第二个电位平台, 对应于 PbO_n 和 $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ 的还原^[26]。BE 溶液中该平台长度最短, BE50F 溶液次之, 而 BE100F

和 BE200F 溶液中平台最长。证实了随着氟浓度增大, 膜层中 PbO_n 和 $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ 含量逐渐增加。

图 6(b)所示为 Pb-Ag 阳极在不同氯浓度 H_2SO_4 溶液中极化后的 CP 曲线。由图 6(b)可见, 随着氯浓度增加, $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ 还原平台长度依次减小, 说明氧化膜层中 PbO_2 含量随着氯浓度的增加而依次降低。在 -0.7~ -1.0 V 电位区间, 含氯溶液中的电位斜肩比 BE 溶液中的长, 说明氯的存在也提高了膜层中 PbO_n 和 $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ 的含量。

氟、氯都不利于 PbO_2 的生长。随着氟、氯浓度增加, 氧化膜层中 PbO_2 含量减少, 而 PbO_n 和 $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ 含量逐渐增加。氟和氯对氧化膜层物相的影响相似, 但氟对氧化膜层物相的影响程度比氯大。

2.4 基底腐蚀形貌

铅阳极的腐蚀发生在基底/氧化膜层界面。基底的腐蚀形貌不仅反映基底的腐蚀程度, 还可以反映合金的腐蚀特性, 有助于判断合金腐蚀类型并为改善铅合金阳极耐腐蚀性能提供理论参考。

图 7 所示为 Pb-Ag 在不同氟浓度 H_2SO_4 溶液中极化 72 h 后基底的腐蚀形貌。在 BE 溶液中(见图 7(a)), 合金基底整体较平整, 腐蚀较均匀。基底上分布了一

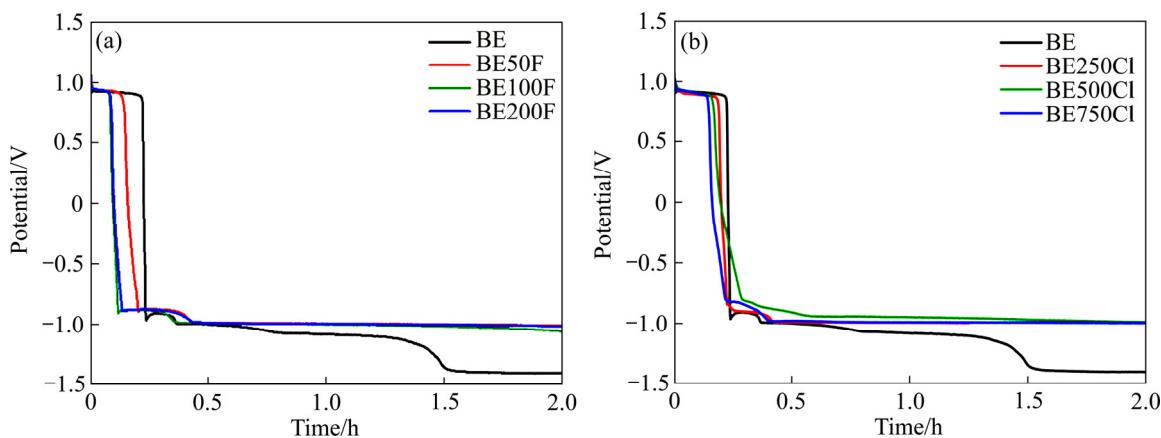


图 6 Pb-Ag 阳极在不同氟、氯浓度 H_2SO_4 溶液中恒流极化 72 h 后阴极极化计时曲线

Fig. 6 Chronoamperometry curves of Pb-Ag anode after 72 h galvanostatic polarization in H_2SO_4 solutions with fluoride/chloride ions at different concentrations: (a) With fluoride; (b) With chloride

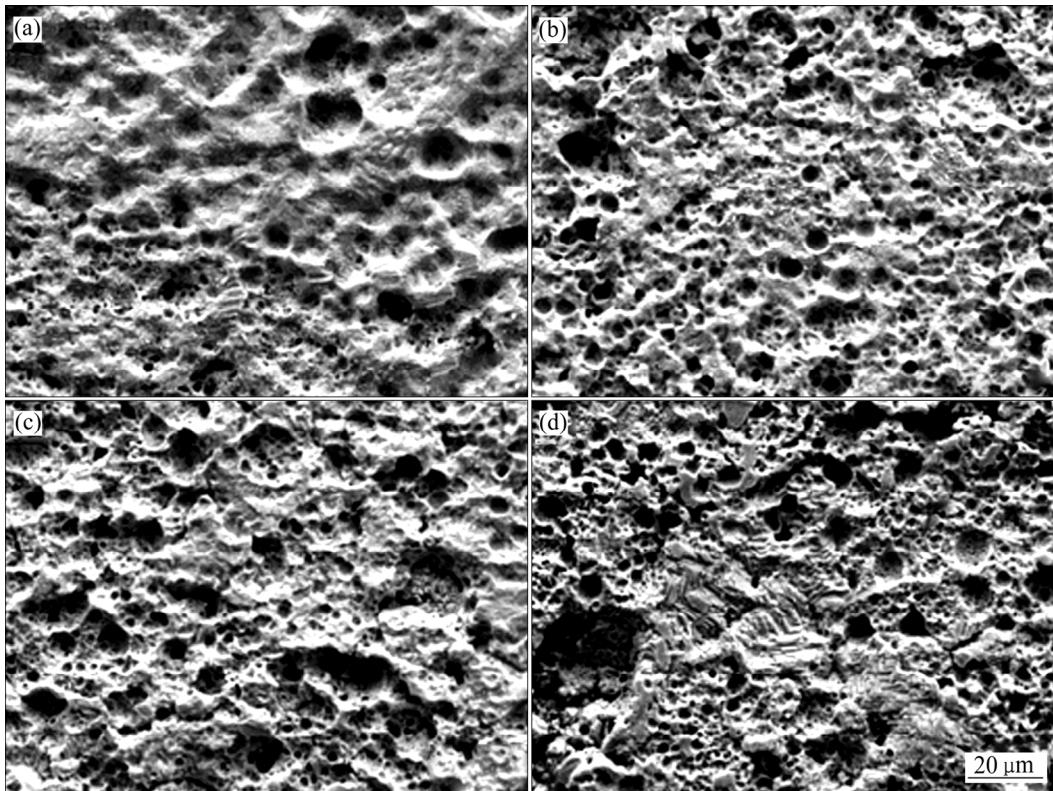


图 7 Pb-Ag 阳极在不同氟浓度 H_2SO_4 溶液中恒流极化 72 h 后基底腐蚀形貌

Fig. 7 Metallic substrate corrosion morphologies of Pb-Ag anode after 72 h galvanostatic polarization in H_2SO_4 solutions with fluoride ion at different concentrations: (a) BE; (b) BE50F; (c) BE100F; (d) BE200F

些腐蚀坑，深度较小，局部有较多的细小腐蚀孔洞。在 BE50F 溶液中(见图 7(b)), 腐蚀孔洞数量大大增加, 孔洞直径增大, 腐蚀深度变深, 腐蚀比 BE 溶液中的严重。在 BE100F 溶液中(见图 7(c)), 基底的平整度较 BE 和 BE50F 溶液中的差, 腐蚀不均匀, 局部出现大量腐蚀坑和孔洞, 腐蚀深度进一步增大。氟浓度上升到 200 mg/L 时(见图 7(d)), 基底的腐蚀不均匀程

度增加, 基底分布有大量的腐蚀孔洞, 腐蚀孔洞直径增加, 腐蚀深度较 BE100F 溶液中的大很多。

相较 BE 溶液, 含氟溶液中基底腐蚀孔洞多, 腐蚀深度大, 基底的腐蚀不均匀程度大, 局部腐蚀严重。随着氟浓度增大, 腐蚀孔洞增多, 孔径变大, 腐蚀深度增大。结合氧化膜层的形貌和内部结构分析, 氟加剧基底腐蚀的原因是含氟溶液中膜层呈鳞片状, 膜层

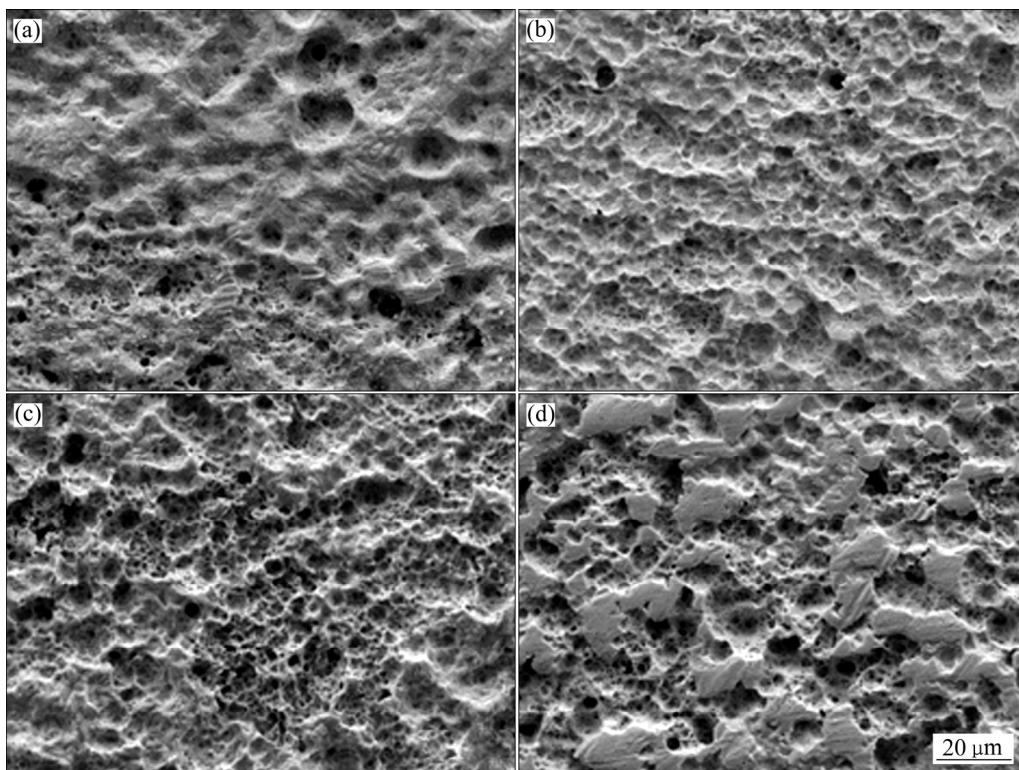


图 8 Pb-Ag 阳极在不同氯浓度 H_2SO_4 溶液中恒流极化 72 h 后基底腐蚀形貌

Fig. 8 Metallic substrate corrosion morphologies of Pb-Ag anode after 72 h galvanostatic polarization in H_2SO_4 solutions with chloride ion at different concentrations: (a) BE; (b) BE250Cl; (c) BE500Cl; (d) BE750Cl

内部孔洞多,致密度差。尤其在高氟溶液中,膜层内部出现大量空隙和裂缝,这些因素均会增加电解液接触基底的几率,从而加速基底的氧化腐蚀。此外,根据已有研究报道,氟半径小,反应活性高,在极化初期可以快速腐蚀基底,加剧 Pb 以 Pb^{2+} 溶出^[14-15]。这也可能是氟加剧 Pb-Ag 阳极腐蚀的一个原因。

图 8 所示为 Pb-Ag 在 BE、BE250Cl、BE500Cl 和 BE750Cl 这 4 种溶液中恒流极化 72 h 后合金基底的腐蚀形貌。在 BE250Cl 溶液中(见图 8(b)),合金基底出现连续的腐蚀坑,呈现麻面腐蚀特征。腐蚀深度较 BE 溶液中的大,腐蚀均匀。当氯浓度升高到 500 mg/L 时(见图 8(c)),基底平整度低,腐蚀相较 BE250Cl 溶液更剧烈,局部腐蚀严重。有意思的是,当氯浓度进一步升高到 750 mg/L 后(见图 8(d)),基底腐蚀非常不均匀,平整区域腐蚀程度低,低洼区域出现类似 BE500Cl 溶液中的腐蚀形貌。

氯的存在加剧基底的腐蚀,随着氯的浓度的增加,基底腐蚀不均匀性增大,局部腐蚀严重。结合氧化膜层的形貌、结构和基底腐蚀形貌分析,氯加剧基底腐蚀的原因是含氯溶液中膜层厚度小,尤其是紧密层厚度小导致的。这会增加电解液接触基底的几率,

从而加速基底的氧化腐蚀。此外,氯在溶液中呈自由离子态,而氟多以 HF、 HF^- 等形式存在, Cl^- 在膜层孔洞中传输能力较氟强,而且 Cl^- 与金属的络合能力强。因此,铅阳极服役过程中,一旦 Cl^- 接触合金基底, Cl^- 同样会加速基底的腐蚀。

3 结论

- 1) 在含氟溶液中,氧化膜层表面呈鳞片状,氧化膜层内部孔洞多、致密度低。在高氟电解液中,膜层空隙和裂缝多,膜层呈碎块状;在含氯溶液中,膜层表面呈现胶结状,平整度和致密度较高,但是氧化膜层紧密层厚度明显小于 160 g/L H_2SO_4 溶液中的。
- 2) 氟、氯均抑制 PbO_2 的生长。随着氟、氯浓度增加,膜层中 PbO_2 含量减少,而 PbO_n 和 $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ 含量逐渐增加。

- 3) 氟、氯均会加剧 Pb-Ag 阳极基底的腐蚀。在含氟溶液中,基底出现大量腐蚀孔洞,随着氟浓度增加,腐蚀孔径变大,腐蚀深度增大;在含氯溶液中,基底出现连续腐蚀坑。随着氯浓度增大,腐蚀坑数量增多,

腐蚀深度小幅增大。

4) 氟主要通过降低氧化膜层致密度加剧 Pb-Ag 阳极的腐蚀, 而氯主要通过减小氧化膜层厚度加剧阳极腐蚀。

REFERENCES

- [1] FELDER A, PRENGAMAN R D. Lead alloys for permanent anodes in the nonferrous metals industry[J]. Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 2006, 58(10): 28–31.
- [2] CLANCY M, BETTLES C J, STUART A, BIRBILIS N. The influence of alloying elements on the electrochemistry of lead anodes for electrowinning of metals: A review[J]. Hydrometallurgy, 2013, 131/132: 144–157.
- [3] IVANOV I, STEFANOV Y, NONCHEVA Z, PETROVA M, DOBREV T, MIRKOVA L, VERMEERSCH R, DEMAEREL J P. Insoluble anodes used in hydrometallurgy Part I. Corrosion resistance of lead and lead alloy anodes[J]. Hydrometallurgy, 2000, 57: 109–124.
- [4] MA R, CHENG S, ZHANG X, LI S, LIU Z, LI X. Oxygen evolution and corrosion behavior of low-MnO₂-content Pb-MnO₂ composite anodes for metal electrowinning[J]. Hydrometallurgy, 2015, 159: 6–11.
- [5] TUNNICLIFFE M, MOHAMMADI F, ALFANTAZI A. Polarization behavior of lead-silver anodes in zinc electrowinning electrolytes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(4): C170–C180.
- [6] PAVLOV D, DINEV Z. Mechanism of the electrochemical oxidation of lead to lead dioxide electrode in H₂SO₄ solution[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1980, 127(4): 855–863.
- [7] MATTHEW T. Corrosion of lead anodes in metallic electrowinning environments[D]. Vancouver: The University of British Columbia, 2011.
- [8] MCGINNITY J J, NICOL M J. The role of silver in enhancing the electrochemical activity of lead and lead-silver alloy anodes[J]. Hydrometallurgy, 2014, 144(4): 133–139.
- [9] ELSAYED A R, IBRAHIM E M, MOHRAN H S, ISMAEL M, SHILKAMY H A. Effect of indium alloying with lead on the mechanical properties and corrosion resistance of lead-Indium alloys in sulfuric acid solution[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015, 46(5): 1995–2006.
- [10] LI D G, WANG J D, CHEN D R. Effects of Sm and Y on the electron property of the anodic film on lead in sulfuric acid solution[J]. Journal of Power Sources, 2013, 235(8): 202–213.
- [11] MOHAMMADI M, ALFANTAZI A. The performance of Pb-MnO₂, and Pb-Ag anodes in 2 Mn(II)-containing sulphuric acid electrolyte solutions[J]. Hydrometallurgy, 2015, 153: 134–144.
- [12] ZHANG Y, CHEN B, GUO Z. 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.
- [13] MOHAMMADI M, ALFANTAZI A. Anodic behavior and corrosion resistance of the Pb-MnO₂ composite anodes for metal electrowinning[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(6): C253–C261.
- [14] RAMACHANDRAN P, NAGANATHAN K, BALAKRISHNAN K, SRINIVASAN R. Effect of pretreatment on the anodic behaviour of lead alloys for use in electrowinning operations. I [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1980, 10(5): 623–626.
- [15] RAMACHANDRAN P, VENKATESWARAN K V, NANDAKUMAR V. Activated lead electrode for electrowinning of metals[J]. Bulletin of Electrochemistry, 1996, 12(5): 346–348.
- [16] ZHONG Xiao-cong, JIANG Liang-xing, LIU Fang-yang, LI Jie, LIU Ye-xiang. Anodic passivation of Pb-Ag-Nd anode in fluoride-containing H₂SO₄ solution[J]. Journal of Central South University, 2015, 22(8): 2894–2901.
- [17] WU X, LIU Z, LIU X. Chloride ion removal from Zinc sulfate aqueous solution by electrochemical method[J]. Hydrometallurgy, 2013, 134/135: 62–65.
- [18] MOHAMMADI M, MOHAMMADI F, HOULACHI G, ALFANTAZI A. The role of electrolyte hydrodynamic properties on the performance of lead-based anodes in electrometallurgical processes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(3): E27–E33.
- [19] LIU H, WANG Y Y, CHAI L Y, XIAO H J, PEI F. Effect of impurities in recycling water on Pb-Ag anode passivation in zinc electrowinning process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(7): 1665–1672.
- [20] 俞娟, 杨洪英, 李林波, 崔雅茹, 朱军. 全湿法炼锌系统中氟氯的影响及脱除方法[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(6): 17–21.
YU Juan, YANG Hong-ying, LI Lin-bo, CUI Ya-ru, ZHU Zhu. Effects of fluoride and chloride on zinc hydrometallurgical system and their removal methods[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(6): 17–21.
- [21] 钟晓聪, 蒋良兴, 吕晓军, 赖延清, 李勘, 刘业翔. 氯离子对Pb-Ag-RE合金阳极电化学行为的影响[J]. 金属学报, 2015, 51(3): 378–384.
ZHONG Xiao-cong, JIANG Liang-xing, LU Xiao-jun, LAI Yan-qing, LI Jie, LIU Ye-xiang. Effects of chloride ion on the electrochemical behavior of Pb-Ag-RE alloy anode[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2015, 51(3): 378–384.
- [22] ZHONG X, YU X, JANG L, LU X, LIU F, LAI Y. Influence of fluoride ion on the performance of Pb-Ag anode during long-term galvanostatic electrolysis[J]. JOM, 2015, 67(9): 2022–2027.
- [23] MOHAMMADI M, MOHAMMADI F, ALFANTAZI A. Electrochemical reactions on metal-matrix composite anodes for

- metal electrowinning[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(4): E35–E43.
- [24] PAVLOV D, ROGACHEV T. Dependence of the phase composition of the anodic layer on oxygen evolution and anodic corrosion of lead electrode in lead dioxide potential region[J]. Electrochimica Acta, 1978, 23(11): 1237–1242.
- [25] CHEN T, HUANG H, MA H, KONG D. Effects of surface morphology of nanostructured PbO_2 thin films on their electrochemical properties[J]. Electrochimica Acta, 2013, 88: 79–85.
- [26] CIFUENTES L, ASTETE E, CRISÓSTOMO G, SIMPSON J, CIFUENTES G, PILLEUX M. Corrosion and protection of lead anodes in acidic copper sulphate solutions[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2005, 40(4): 321–327.

Effects of fluoride and chloride ions on anodic layer and corrosion behavior of Pb-Ag anode

ZHONG Xiao-cong¹, WANG Rui-xiang¹, LIU Qing-sheng¹, JIANG Liang-xing², LÜ Xiao-jun², LAI Yan-qing², LI Jie²

(1. School of Metallurgical and Chemical Engineering,

Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Effects of fluoride and chloride ions on surface morphology, inner structure, phase composition of anodic layer and substrate corrosion of Pb-Ag anode were comparatively investigated after 72 h galvanostatic electrolysis ($500 \text{ A}/\text{cm}^2$) in zinc electrolyte. The results show that both fluoride and chloride ions inhibit the growth of PbO_2 in anodic layer, and increase the concentration of PbO_n and $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$. In the presence of fluoride ion, anodic layer surface presents scale-like morphology, the inner part of anodic layer shows lower compactness with large numbers of holes and crevices. As fluoride ion concentration ascended, the number and diameter of corrosion holes presented on the metallic substrate increase, and the corrosion depth increases. In the presence of chloride ion, anodic layer surface shows the cement structure, the inner compactness is similar with that in H_2SO_4 solution without chloride ion, while the thickness of compact layer decreases largely. Metallic substrate shows the corrosion pits, and the corrosion depth is smaller than that in fluoride ion containing electrolyte. Furthermore, the influence mechanism of fluoride and chloride ions on corrosion behavior of Pb-Ag anode is analyzed. Fluoride ion accelerates the corrosion of metallic substrate through decreasing compactness of anodic layer, while chloride ion deteriorates the corrosion of Pb-Ag anode mainly through decreasing the thickness of anodic layer, especially the thickness of inner compact layer.

Key words: zinc electrowinning; lead anode; fluoride; chloride; anodic layer; corrosion

Foundation item: Projects(51374240, 51164011, 51564021) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(13JJ1003) supported by Hunan Provincial Natural Science Foundation, China; Project(jxxjbs16026) supported by the Doctoral Scientific Research Foundation of Jiangxi University of Science and Technology, China

Received date: 2017-02-21; **Accepted date:** 2017-05-24

Corresponding author: JIANG Liang-xing; Tel: +86-731-88830474; E-mail: lxjiang@csu.edu.cn

(编辑 何学锋)