

## 锡对改善铅-钢层状复合材料结合界面及其性能的影响

梁 方, 竺培显, 周生刚, 孙德林, 马会宇

(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093)

**摘 要:** 通过引入锡元素作为过渡组元来解决铅-钢界面的结合问题。借助于扫描电镜及能谱仪研究铅-锡-钢层状复合材料的界面形貌及界面处元素分布; 通过三点弯曲试验及线性伏安扫描曲线分别研究铅-锡-钢层状复合材料的抗弯强度和电化学性能。结果表明: 利用真空热压扩散烧结法可制备界面冶金式结合的铅-锡-钢层状复合材料; 铅-锡-钢层状复合电极与传统二元 Pb-1%Ag 电极相比, 其析氧电位负移 80 mV, 催化活性提高了 8 倍, 抗弯强度提高了 44.1%。

**关键词:** 铅-锡-钢层状复合材料; 过渡组元; 界面; 真空热压扩散烧结

**中图分类号:** TG44      **文献标志码:** A

## Influence of tin on improving bonding interface and performance of lead-steel laminated composites

LIANG Fang, ZHU Pei-xian, ZHOU Sheng-gang, SUN De-lin, MA Hui-yu

(Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Tin was introduced as the transition constituent to solve the combining problem of lead-iron interface. The morphology and distribution of elements on interface were studied by scanning electron microscope and energy dispersive spectrometer. The physical and electrochemical performances of the composites were investigated by three-point bending test and linear sweep voltammetry. The results show that the lead-tin-iron composites with metallurgical-type interface can be prepared by diffusion sintering with pressing in vacuum. The polarization potential of the composites electrode is lower than that of Pb-1%Ag alloy electrode by 80 mV, the activity is eight times higher than that of Pb-1%Ag alloy, and the strength of the composites is higher than that of Pb-1%Ag alloy by 44.1%.

**Key words:** lead-tin-steel laminated composites; transition constituent; interface; diffusion sintering with pressing in vacuum

湿法炼锌由于具有生产能力大、效率高、操作条件好、环境污染低且能综合回收有价金属等优点, 已被世界各国广泛采用。但是在湿法炼锌工艺中, 电沉积是主要的耗电工序, 其电耗占整个工艺能耗 70%以上, 因此, 降低电沉积电耗对于湿法炼锌厂降低生产成本有着积极的意义<sup>[1]</sup>。湿法冶金中影响锌电解直流电耗的因素有很多, 但影响直流电耗的主要因素是电流效率和槽电压。阳极材料一直是影响电沉积过程中

槽电压变化的关键因素<sup>[2]</sup>。传统阳极是一种铅合金材料, 存在着压量大、强度低、易弯曲、内阻大等缺点, 因此开发新型节能电极材料迫在眉睫。铁、铅都是面心立方结构, 它们都有较好的塑性, 但弹性模量相差甚大, 两者物理性能比较如表 1 所列。

根据复合材料互补叠加效应, 若能将这两种材料进行复合, 将得到一种导电性好、强度高、质量轻的新型复合材料。从 Pb-Fe 二元相图可知, 铅、铁属于

**基金项目:** 国家高技术研究发展计划资助项目(2009AA03Z512); 国家自然科学基金资助项目(51074082)

**收稿日期:** 2011-11-22; **修订日期:** 2012-03-20

**通信作者:** 竺培显, 教授, 博士; 电话: 0871-5160625; E-mail: E-mail: zhu\_pei\_xian@163.com

表1 金属铅、铁的物理性能比较

Table 1 Physical property comparison between Fe and Pb

Element	Lattice parameter/nm	Density/(g·cm <sup>-3</sup> )	Resistivity/(μΩ·m)	Modulus/GPa
Pb	0.4949	11.33	20.65	16.46
Fe	0.2863	7.86	0.097	200

非混熔体系, NUNES 等<sup>[3]</sup>研究了利用高能球磨法制备的 Fe<sub>0.95</sub>Pb<sub>0.05</sub> 合金经过不同球磨时间后的固溶度, 经过 20h 的球磨后, X 射线衍射及差热分析结果表明在 Fe<sub>0.95</sub>Pb<sub>0.05</sub> 合金中仍存在铅单质。因此, 利用常规手段很难获得 Pb-Fe 系二元合金。由于锡具有熔点低、耐腐蚀性能好、流动性好及良好的润湿性, 广泛应用于制备合金焊料。周生刚等<sup>[4-8]</sup>提出了以铅为包覆层, 钢为中间层的铅-钢层状复合材料。为了解决铅-钢界面结合问题, 在前人对于层状复合材料理论和制备技术的研究基础上, 本文作者提出以锡为第三过渡组元, 通过铅-锡和钢-锡的互溶性解决铅-钢界面结合问题, 从而制备出一种新型的铅-锡-钢层状复合材料并对其性能进行初步研究。

## 1 实验

实验采用 Q235 钢板及 Pb-1%Ag 合金作为铅-锡-钢复合材料基材。在钢板上热浸镀锡, 将镀锡钢板与预处理的铅板放入真空热压扩散炉中预以 43MPa 压力进行扩散烧结, 分别制备了 6 组试样: a(220 °C, 2.5 h), b(220 °C, 3 h), c(230 °C, 2.5 h), d(230 °C, 3 h), e(240 °C, 2.5 h), f(240 °C, 3 h)。采用相同方法制备未加第三组元的试样 g(240 °C, 3 h)。铅-锡-钢复合试样结构示意图如图 1 所示。

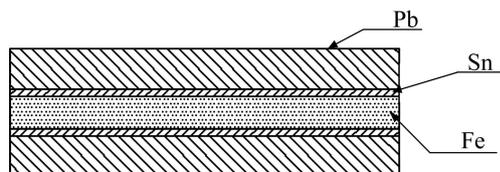


图1 铅-锡-钢复合试样结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of structure of lead-tin-iron composite sample

利用 CHI 604D 电化学工作站, 通过对比在 0.5 mol/L 硫酸溶液中铅-锡-钢层状复合阳极试样和传统二元 Pb-1%Ag 合金阳极试样的线性伏安扫描曲线 (Linear sweep voltammetry, LSV), 研究该复合材料的

电化学性能。根据国家标准金属材料弯曲性能测试方法<sup>[9]</sup>中对于金属材料三点弯曲试验的要求分别制备了 4 组试样, 借助于日本岛津公司电子万能试验机 (AG-IS) 对同一时间不同扩散温度 (220, 230 和 240 °C) 的铅-锡-钢层状复合样和二元 Pb-1%Ag 合金样的抗弯强度进行了测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铅-锡-钢复合材料界面的形貌

铅-锡-钢复合材料的界面微观形貌图如图 2 所示。

在扩散焊接过程中, 材料的物理接触是材料之间发生扩散的必要前提。由于铅基体软、塑性好, 在 220~240 °C 时, 铅基体发生蠕变填补钢表面镀锡层的凹凸部位, 从而使镀锡钢板与铅板达到良好的物理接触。从试样 a、b 和 c 的背散射电子形貌图中 (见图 2) 可以看出, 界面结合处没有凹坑或者空洞。图 2(a)~(g) 中左侧亮区为铅, 右侧暗区为铁, 中间为界面。根据 Arrhenius 方程<sup>[10]</sup>:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

式中:  $D$  表示扩散系数;  $D_0$  为扩散常数或频率因子;  $Q$  为扩散激活能, J/mol;  $R$  为气体常数;  $T$  为扩散温度, K。  $D_0$  和  $Q$  随成分和结构而变, 与温度无关。故可对式 (1) 进行数学处理得不同温度下的扩散速率与其对应温度之间的关系式。

$$\ln \frac{D_2}{D_1} = \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2)$$

由式 (2) 可知, 随着温度升高, 原子的扩散速率增大。在试样 a 的界面结合处分布着大量弥散颗粒。在相同保温时间内, 随着温度不断提高, 各元素扩散速率增加, 试样 c 中弥散颗粒完全消失。

为了研究弥散颗粒物的成分, 对试样 a 中的颗粒物进行了 EDS 点分析, 如图 3 所示, 成分分析结果如表 2 所列。

点 1 在铅基体上主要元素为铅; 点 2 处颗粒物主要成分为铅和银, 本次实验采用的铅板主要成分为铅、银, 而铜元素可能是样品制备过程引入的; 点 3 处位于界面结合处, 该点处弥散颗粒物主要成分为铅、锡、铁和说明界面结合处发生了扩散, 锡的加入极大地改善了铅、铁元素的非互溶性。

从试样 a、b 和 c 的背散射电子图可看出, 保温一

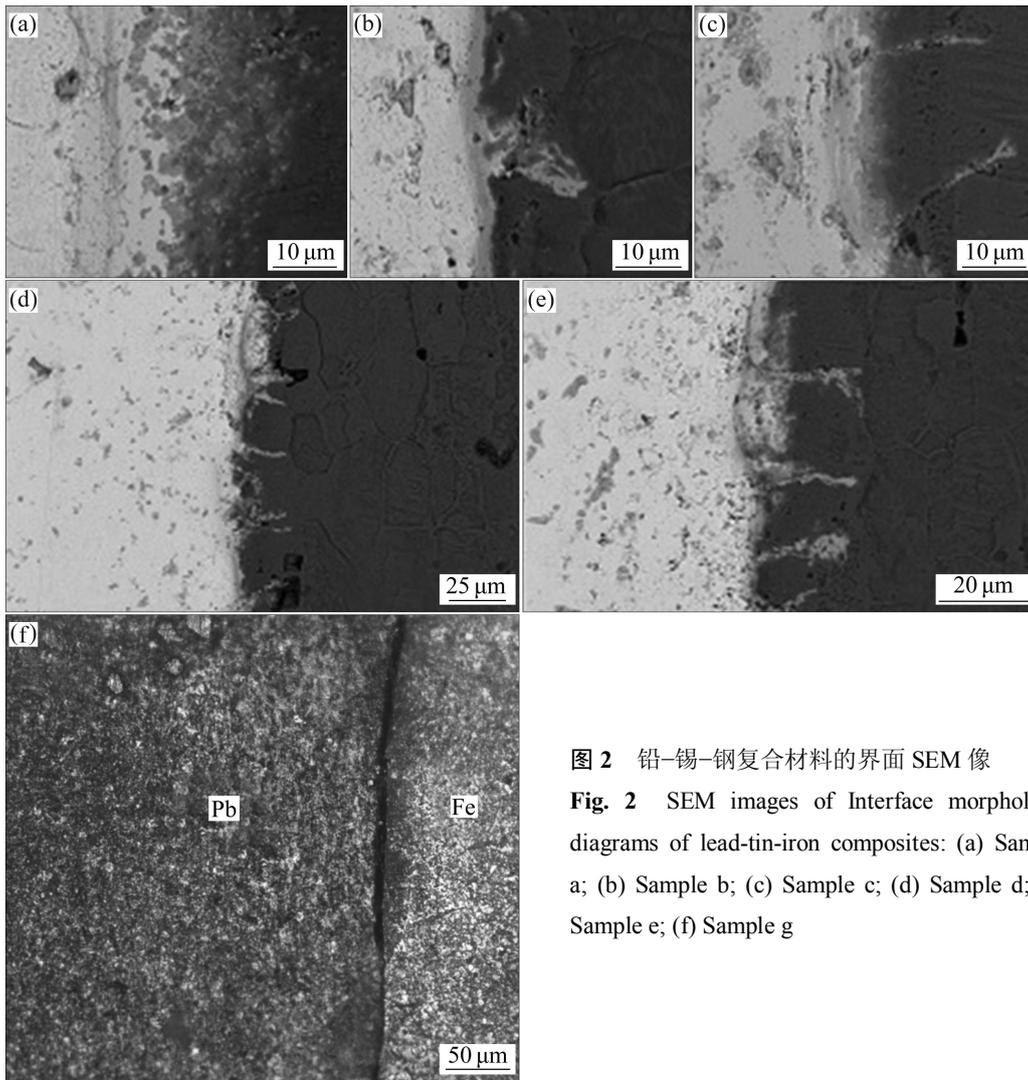


图2 铅-锡-钢复合材料的界面 SEM 像

Fig. 2 SEM images of Interface morphology diagrams of lead-tin-iron composites: (a) Sample a; (b) Sample b; (c) Sample c; (d) Sample d; (e) Sample e; (f) Sample g

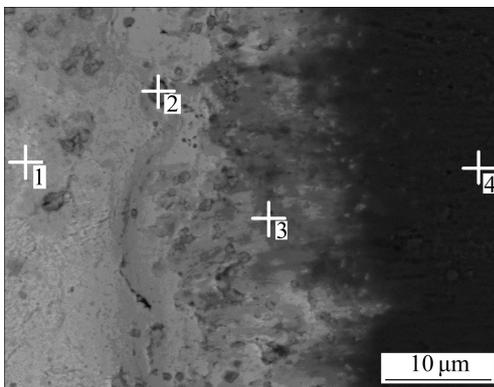


图3 铅-锡-钢复合材料的 EDS 分析位置

Fig. 3 Positions of EDS analysis of lead-tin-iron composites

定时间后, 镀锡层与铅基体、钢基体发生互扩散而消失, 最终形成了 3 种元素共存的界面。试样 a 的元素分布图如图 4 所示。

从试样 d 和 e 连接接头背散射电子形貌图(见图

表2 EDS 元素分析结果

Table 2 Results of elemental analysis by EDS

Point No.	Mass fraction/%				
	Pb	Sn	Fe	Ag	Cu
1	100	0	0	0	0
2	39.76	0	0	53.12	7.22
3	81.37	7.72	10.91	0	0
4	10.76	2.57	86.67	0	0

2(d)和(e)中可以看出, 在连接接头处发生了界面沿钢晶界迁移的现象, 这与扩散连接中界面迁移的化学诱发晶界迁移机制吻合。在铅、锡、钢扩散连接中, 由于界面区域铅、锡、钢化学成分差异造成的溶质浓度梯度, 为连接界面处新相的界面迁移提供了驱动力。在本实验中, 界面处有铅、锡、铁三种元素, 成分复杂, 而且从 Fe-Sn 二元合金相图<sup>[11]</sup>中可知, 在低于 240 °C 下可能存在 Fe<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>、FeSn、FeSn<sub>3</sub> 种金属间化合物。

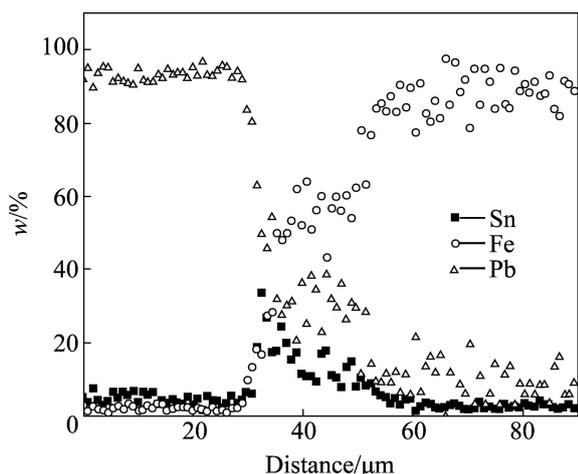


图 4 沿试样 a 界面法线方向的元素分布

Fig. 4 Interface elements distribution of sample along normal direction

雷军鹏等<sup>[12]</sup>对 Fe-Sn 体系金属间化合物纳米粒子的初生相进行了预测, 结果表明 Fe-Sn 系中金属间化合物的初生相为  $\text{FeSn}_2$ , 故试样 d 和 e 界面处存在  $\text{FeSn}_2$ 。从 Pb-Sn 二元合金相图<sup>[11]</sup>中可知, 在 240 °C 以下 Pb-Sn 形成  $\alpha+\beta$  两相混合物。在连接接头界面处元素分布复杂, 形成的物相种类繁多。对于连接接头界面处的物相分析有待进一步研究。

试样 g 未镀第三组元过渡层金属, 从其界面形貌图(见图 2(f))来看, 铅、钢之间只是简单的机械咬合。

总之, 从铅-锡-钢复合材料界面形貌及 EDS 分析可知: 引入第三过渡组元锡, 利用真空热压扩散焊法的方法能够解决铅、铁界面结合的问题, 得到了界面冶金式结合的铅-锡-钢层状复合材料。

## 2.2 电化学性能结果与分析

图 5 所示为铅-锡-钢层状复合试样与 Pb-1%Ag 合金试样在 0.5mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的 LSV 曲线。由图 5 可知, 由于试样 g 未使用第三过渡组元, 其析氧电位、致钝电位  $E_p$  均较试样 d 和 Pb-1%Ag 合金试样的高, 这是由于试样 g 中铅基体与钢板之间以机械搅合的形式连接, 并未达到纳米级的冶金式结合, 故界面电阻较大导致样品的整体内阻明显增大, 从而影响其电化学性能。对比试样 d 与 Pb-1%Ag 合金样, 从图 5 可以看出: 1) 在电流密度为  $-0.1 \text{ A/cm}^2$  时, 试样 d 的析氧电位为 2.02 V, Pb-1%Ag 合金样的析氧电位为 2.10 V, 试样 g 的析氧电位为 2.18 V; 试样 d 与 Pb-1%Ag 合金试样相比, 析氧电位负移 80 mV, 说明试样 d 对电荷的转移速度加快, 催化活性提高。有学

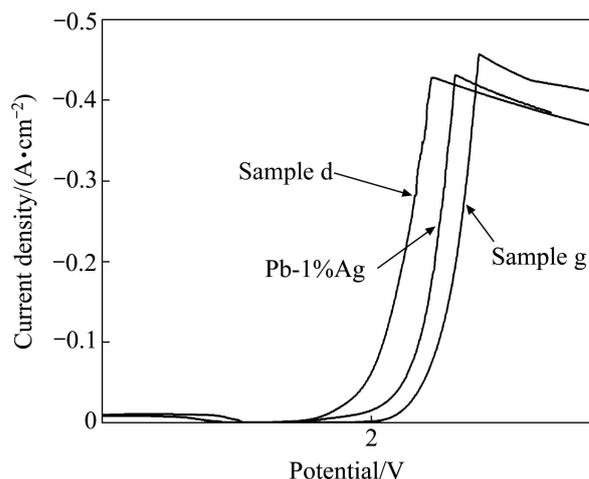


图 5 铅-锡-钢层状复合试样与 Pb-1%Ag 合金试样 LSV 曲线

Fig. 5 LSV curves of lead-tin-steel laminated composite and lead alloys

者研究认为<sup>[13]</sup>: 极化电位每降低 100 mV 催化活性提高 10 倍, 故试样 d 的催化活性较 Pb-1%Ag 合金样的催化活性提高了 8 倍。2) 试样 d 最先达到峰电流强度  $i$  钝化, 其致钝电压  $E_p$  为 2.10 V; Pb-1%Ag 合金试样的致钝电压为 2.20 V; 相比之下, 试样 d 较早地发生了钝化反应, 极大地减少了电极的腐蚀溶解。3) 在同一极化电位下, 铅-钢复合试样的电流密度大于铅合金试样的电流密度, 说明铅-钢复合试样的导电性好于铅合金试样。

由此可知, 铅-锡-钢层状复合材料作为阳极材料较传统二元 Pb-1%Ag 合金阳极材料的电化学性能优异。

## 2.3 三点弯曲试验测试结果与分析

4 种试样的三点弯曲试验测试应力—应变曲线结果如图 6 所示。抗弯强度计算结果如表 3 所列。由以上计算可得, 在 3 个试验样品中, 试样 1 的抗弯强度最高, 为 113 MPa, 故试样可以承受较大载荷; 试样 2 和 3 的抗弯强度比较接近, 分别比试样 1 的抗弯强度低 6 和 13 MPa。试样 2 和 3 的扩散温度较高, 铅基体发生退火晶粒长大而导致强度降低。Pb-1%Ag 合金试样的抗弯强度为 77.7 MPa, 小于 3 个复合试样。试样 1 的抗弯强度比 Pb-1%Ag 试样的高 35.3 MPa, 即较 Pb-1%Ag 合金试样的抗弯强度提高了 44.1%。在 3 组层状复合试样变形过程中, 连接接头处均没有发生撕裂, 说明连接接头结合牢固。HAHPARAST 和 DAVIES<sup>[14]</sup>研究了利用烧结方法制备的铁-铅和铁-铅-锡合金用作轴承材料的潜力, 结果表明, 在铅、铁混

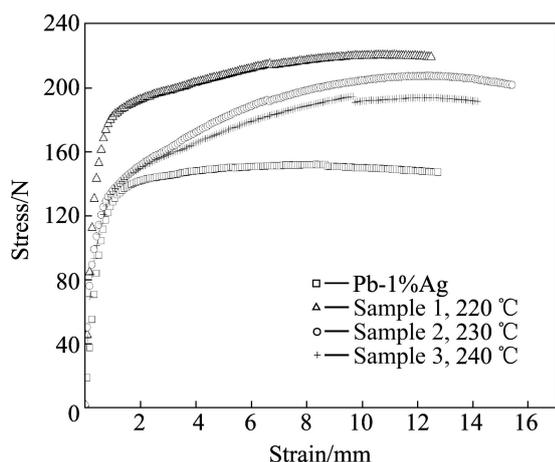


图6 试样在三点弯曲试验的应力—应变曲线

Fig. 6 Stress—strain curves of samples after three-point bending testing (Samples 1, 2 and 3 are lead-tin-steel laminated composites prepared at 220, 230 and 240 °C for 2.5 h, respectively.)

表3 三点弯强度计算结果

Table 3 Strength results of three-point bending

Sample No.	Bending strength/MPa
1	113
2	107
3	100
Pb-1%Ag	77.7

合物中加入 1.5% (质量分数)锡元素能最大限度地改善该轴承材料的力学性能。但锡元素的加入量超过2%后, 由于生成了脆性金属间化合物, 力学性能反而下降。从试样 a 的 EDS 分析结果可知, 连接接头处 Sn 的质量分数大于 2%, 则连接接头处可能生成了脆性金属间化合物。从图 6 所示应力—应变曲线中可以看出, 3 组复合试样在变形到一定程度时, 曲线上都出现了很小的突降, 然后继续增加。可能是脆性金属间化合物破裂所致, 具体原因还需经一步研究。总体来说铅—锡—钢复合材料的力学性能要好于二元 Pb-1%Ag 合金材料的力学性能。这表明铅—锡—钢复合材料在核屏蔽材料领域具有一定应用前景。

### 3 结论

1) 铅—锡—钢层状复合电极的吸氧电位较 Pb-1%Ag 合金电极的吸氧电位负移 80 mV, 催化活性显著提高; 铅—锡—钢层状复合电极较早地发生了钝化反

应, 从而极大地减少了电极的腐蚀溶解, 提高了电极的使用寿命。

2) 通过三点弯曲试验可以看出, 铅—锡—钢复合材料的抗弯强度较铅合金的提高了 44.1%, 在最终达到屈服后界面没有发生开裂, 界面结合牢固。

3) 铅—锡—钢层状复合材料结合界面处出现弥散颗粒, 研究表明该物相主要由铅、铁和锡 3 种元素组成。

### REFERENCES

- [1] 王彦军, 谢刚, 杨大锦, 李永佳, 肖婷蔓. 降低电积锌直流电耗的现状分析[J]. 湿法冶金, 2005, 24(4): 208-211.  
WANG Yan-jun, XIE Gang, YANG Da-jin, LI Yong-jia, XIAO Ting-man. Analysis on decreasing of direct current power consumption in zinc electrowinning [J]. Hydrometallurgy, 2005, 24(4): 208-211.
- [2] 唐守层. 降低锌电解直流电耗生产实践[J]. 湖南有色金属, 2004, 20(3): 22-24.  
TANG Shou-ceng. Comprehensive production of reduced direct current consumption with zinc electrolysis process [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2004, 20(3): 22-24.
- [3] NUNES E, PASSAMANI E C, LARICA C, FREITAS J C C, TAKEUCHI A Y. Solubility study of Fe<sub>0.95</sub>Pb<sub>0.05</sub> alloy prepared by high energy ball milling [J]. J All Comp, 2002, 345: 116-122.
- [4] 周生刚, 竺培显, 孙勇, 黄子良, 孙丽达. Pb-Al 层状复合材料制备与性能初探[J]. 热加工工艺, 2008, 37(24): 5-7.  
ZHOU Sheng-gang, ZHU Pei-xian, SUN Yong, HUANG Zi-liang, SUN Li-da. Study on fabrication and properties of Pb-Al laminated compound electrode materials [J]. Hot Work Technol, 2008, 37(24): 5-7.
- [5] 周生刚, 张瑾, 竺培显, 孙勇, 黄子良. Pb-Sn-Al 复合电极的制备及其性能初步研究[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2009, 31(6): 600-603.  
ZHOU Sheng-Gang, ZHAN Jin, ZHUN Pei-Xian, SUN Yong, HUANG Zi-Liang. Fabrication and properties of Pb-Sn-Al laminated composite electrode materials [J]. Journal of Yunnan University: Natural Sciences, 2009, 31(6): 600-603.
- [6] 竺培显, 周生刚, 孙勇, 黄文芳, 杨秀琴, 许健, 张瑾. 液固包覆法制备 Al-Pb 层状复合材料及其界面研究[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(4): 1-5.  
ZHU Pei-xian, ZHOU Sheng-gang, SUN Yong, HUANG Wen-fang, YANG Xiu-qin, XU Jian, ZHANG Jin. Study on interface of Al-Pb composite prepared by liquid-solid coating method [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 30(4): 1-5.
- [7] 周生刚, 竺培显, 黄文芳, 杨秀琴, 许健. Pb-Al 二元体系液—固界面自由能的热力学理论计算[J]. 物理化学学报, 2009,

- 25(11): 2177-2180.
- ZHOU Sheng-gang, ZHU Pei-xian, HUANG Wen-fang, YANG Xiu-qin, XU Jian. Thermal theoretical calculation of the liquid-solid interfacial free energy in Pb-Al binary system [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2009, 25(11): 2177-2180.
- [8] 竺培显, 周生刚, 孙勇, 陈敬超, 黄子良, 孙丽达. Bi对Pb-Al层状复合电极材料制备与性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39(5): 911-914.
- ZHUN Pei-xian, ZHOU Sheng-gang, SUN Yong, CHEN Jing-chao, HUANG Zi-liang, SUN Li-da. Effect of Bi on preparation and performance of Pb-Al laminated composite electrode materials [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(5): 911-914.
- [9] GB/T14452-93. 金属弯曲力学性能试验方法[S].
- GB/T14452-93. Metallic materials-determination of bending mechanical properties [S].
- [10] 潘金生, 仝健民, 田民波. 材料科学基础[M]. 北京: 清华大学出版社, 1998: 460-475.
- PAN Jin-sheng, TONG Jian-min, TIAN Min-bo. Basic materials science [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1998: 460-475.
- [11] 戴永年. 二元合金相图集[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 510-517.
- DAI Yong-nian. Binary alloy phase diagrams[M]. Beijing: Science Press, 2009: 510-517.
- [12] 雷军鹏, 董星龙, 赵福国, 吕波, 黄昊, 雷明凯. Fe(Ni)-Sn体系金属间化合物纳米粒子中初生相的预测[J]. *金属学报*, 2008, 44(8): 922-926.
- LEI Jun-peng, DONG Xing-long, ZHAO Fu-guo, LÜ Bo, HUANG Hao, LEI Ming-kai. Prediction of the primary intermetallic compound nanoparticles formed in Fe(Ni)-Sn system [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, 44(8): 922-926.
- [13] 司云森, 杨显万. 电化学极化过程实验数据处理分析的研究[J]. *昆明理工大学学报: 理工版*, 2003, 28(1): 170-173.
- SI Yun-sen, YANG Xian-wang. Analytical study on the experimental data in the electrochemical polarization process [J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology: Natural Science Edition*, 2003, 28(1): 170-173.
- [14] SHAHPARAST F, DAVIES B L. A study of the potential of sintered iron-lead and iron-lead-tin alloys as bearing materials [J]. *Wear*, 1978; 50(1): 145-153.

(编辑 何学锋)