

溶胶-硬脂酸封闭法对锌与铝阴极间结合力的影响

刘建华^a, 谭敏^a, 彭瑛^b, 刘双义^a, 肖利^a

(湖南工业大学 a.冶金与材料工程学院 b.土木工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: **目的** 降低电锌与铝阴极间的结合力, 提高剥锌效率, 研究锌电积过程中锌成核以及结合力的变化情况。**方法** 采用溶胶-硬脂酸封闭法对铝阴极表面进行处理, 通过电子扫描显微镜观察铝阴极表面形貌及锌电积初期成核情况, 采用万能试验机测试锌铝间结合力, 同时结合电沉积实验考察封闭铝板对电流效率的影响。**结果** 封闭铝板表面微孔被封闭, 整体光滑平整。与普通铝板相比, 其成核率较低, 以晶核的长大为主。结合强度呈现出“中心高、四周低”的规律, 且结合力随着电积次数的增加而增大。封闭铝板局部结合强度峰值自 5.64 kg/cm² 增加到 6.34 kg/cm², 相较普通板结合强度降低了 30% 左右, 在很大程度上降低了剥锌难度。封闭铝板电流效率的平稳性也优于普通铝板。**结论** 采用溶胶-硬脂酸封闭法来降低铝阴极与锌间结合力, 降低剥锌难度和提高脱锌效率, 切实可行。

关键词: 锌电积; 表面封闭法; 腐蚀; 结合力; 微观形貌

中图分类号: TG174; TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)01-0045-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.01.008

Effects of Sol-Stearic Acid Sealing on Adhesion of Electrodeposited Zinc to Aluminium Cathodes

LIU Jian-hua^a, TAN Min^a, PENG Ying^b, LIU Shuang-yi^a, XIAO Li^a

(a.School of Metallurgy and Material Engineering,

b.School of Civil Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

ABSTRACT: The work aims to variation of zinc nucleation and adhesion during zinc electrodeposition by reducing adhesion of electrodeposited zinc to aluminum cathodes, which results in improvement of zinc stripping efficiency. Sol-stearic acid sealing was applied to aluminum cathodes, surface morphology of cathode surfaces and nucleation during initial zinc electrodeposition were observed with scanning electron microscope, adhesion between zinc and aluminum was tested with universal testing machine, and effects of sealed sheet on current efficiency were investigated by performing electrodeposition experiment. Micropores on the surface of sealed sheet were sealed, and the plate was smooth and flat as a whole. Nucleation rate of the sealed sheet was lower than that of common aluminum sheet. The former mainly featured in development of crystal nucleus. In addition, its bonding strength was “high in the center, and low all around”, and the adhesion increased as electrodeposition times increased. Local maximum bonding strength of the sealed sheet increased from 5.64 kg/cm² to 6.34 kg/cm², about 30% lower than

收稿日期: 2017-07-27; 修订日期: 2017-09-05

Received: 2017-07-27; Revised: 2017-09-05

基金项目: 湖南省自然科学基金项目 (2015JJ5016); 国家自然科学基金项目 (51774127)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province (No.2015JJ5016) and the Natural Science Foundation of China (No.51774127)

作者简介: 刘建华 (1959—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为有色金属冶炼工艺及冶金物理化学。

Biography: LIU Jian-hua (1959—), Male, Doctor, Professor, Research focus: non-ferrous metal metallurgy and metallurgical physical chemistry.

通讯作者: 彭瑛 (1964—), 女, 教授, 主要研究方向为工程力学。

Corresponding author: PENG Ying (1964—), Female, Professor, Research focus: engineering mechanics.

that of common sheet, which significantly reduced difficulty of zinc stripping. Moreover, the current efficiency of sealed sheet was more stable than that of the aluminium sheets. It is practical to reduce adhesion of zinc to aluminium cathodes, reduce difficulty of zinc stripping and improve zinc stripping efficiency.

KEY WORDS: zinc electrodeposition; surface sealing; corrosion; adhesion; microstructure

锌工业生产中,对电锌与铝阴极间结合力有特定的要求^[1]。结合力过小会导致电积过程中锌片脱落,影响生产的正常进行^[2-3];结合力过大将造成工人剥锌劳动强度增加^[4]。尽管机械剥锌设备的推广可减少人力的运用^[5],但结合强度增大也会影响自动剥锌设备的正常运行,甚者造成电锌无法剥离,需将铝阴极浸泡在强酸性电解液中以溶解未剥离的锌。这一操作不仅增加工时,而且腐蚀铝阴极,缩短其使用寿命,增加生产成本。

J. S. HAN 等研究了氟氯离子对湿法冶金各个环节的影响^[6],观察了电积过程中氟离子浓度差异对锌成核过程、铝阴极剥锌前后形貌^[7]的影响,得出电解液组成特别是氟离子浓度的增加,将使结合力增加,造成剥锌困难^[8-9]。PAUL ANDRIANNE 等对降低结合力的方法进行研究,得出刷板操作是一种方便、高效的方法^[10],该操作主要是减少铝板表面残留锌,避免其作为二次电积成核的位置。K. H. C KELLY 研究了极板晶粒、热力学、电镀与电解液组成对铝阴极与电锌间结合力的影响,结果表明铝阴极晶粒越小,结合力越大,其结合不仅是简单的物理锚定,还有大量不同活性点的吸附^[11]。PING GU 等考察了阴极材料对结合

力的影响,发现铝硅合金可降低结合力,提高阴极耐氟特性^[12-13]。SANKUM NUSEN 等研究了极板表面形貌、金属间化合物电积和卤族元素,发现氯离子仅破坏氧化铝膜层,而氟离子将腐蚀铝基体,形成大量腐蚀孔,进而造成锌铝间物理结合紧密,结合力增加,故氟离子也是造成电锌粘板的主要原因^[14-15]。

此外,随着低氟闪锌矿的日渐枯竭,高氟闪锌矿的开采将会成为常态,继续通过降低电解液中氟氯离子浓度来减少粘板现象,将大幅增加电解液净化的成本。本文采用表面封闭法改变铝表面膜层结构,在提高铝阴极耐腐蚀性能的同时^[16-17],以期降低电锌与铝阴极间结合力。通过观测铝阴极表面形貌、成核情况、结合强度变化、电流变化规律,进一步说明电积过程中铝阴极表面形貌变化对结合力的影响。

1 实验

1.1 实验材料与方法

实验采用纯铝(>99.6%)加工成铝阴极,对铝板表面依次采用 1500#、2000#、2500#砂纸进行打磨,抛光后待用。铝板耐蚀处理基本工艺见图 1。



图 1 铝板耐蚀处理工艺流程

Fig.1 Treatment process of aluminum cathode surface

预处理工艺为:碱性化学除油(50 g/L NaOH, 2~3 min)→去离子水洗→冷风吹干→酸洗出光(200 g/L HNO₃, 1~2 min)→去离子水洗→冷风吹干。对预处理的铝板采用硫酸直流阳极氧化工艺^[18]:电解液为 200 g/L 硫酸+20 g/L 草酸+15 g/L 丙三醇,氧化电流密度为 1.3~1.5 A/dm²,氧化时间为 30~60 min,常温。封闭工艺:铝盐水解得到氢氧化铝溶胶,加入硬脂酸形成溶胶-硬脂酸体系,将阳极氧化板放入该体系中浸煮 30 min。老化工艺:对封闭后的试样用去离子水清洗,放入鼓风干燥箱中(温度为 80~130 ℃)老化 24 h,冷却后待用。通过以上处理工艺得到的铝阴极称为溶胶-硬脂酸封闭铝阴极(简称封闭铝板),而仅经打磨抛光的铝阴极称为普通铝阴极(简称普通铝板)。

1.2 电沉积实验

恒电流电积实验分别采用普通铝板和封闭铝板作阴极,条件如下:阴极电流密度为 600 A/m²,电积温度为 45 ℃,电解液成分为 60 g/L Zn²⁺、160 g/L H₂SO₄、300 mg/L Cl⁻和 70 mg/L F⁻,极间距为 2.5 cm,阴极和阳极有效面积比为 1:1。铝阴极两侧安装绝缘条,防止短路和阴极板两面电锌粘结难剥离等问题。电积分为锌成核实验和 24 h 循环电积实验。锌成核实验主要观测电积初期在封闭铝板与普通铝板上成核位置、数量及形貌的变化。1 cm²的阴极试样实验 20 s 后,采用去离子水清洗、干燥,使用 JSM-6510 型扫描电子显微镜(日本电子)对铝阴极形貌进行观察。24 h 循环电积实验主要是观察多次电积循环实验

后阴极表面形貌、结合强度以及电流效率变化情况。电积期间测定电解液中 Zn^{2+} 浓度, 通过向体系中添加 ZnO 以保证电解液成分的稳定。电积装置如图 2 所示。

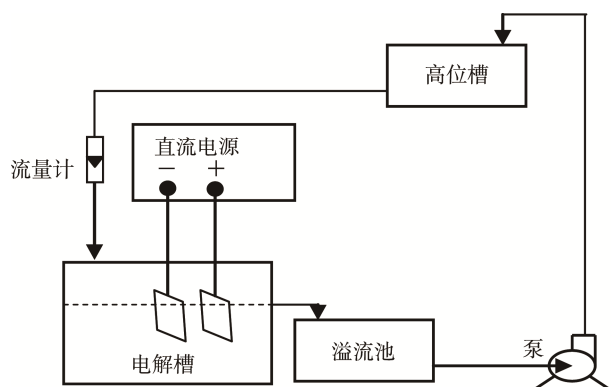


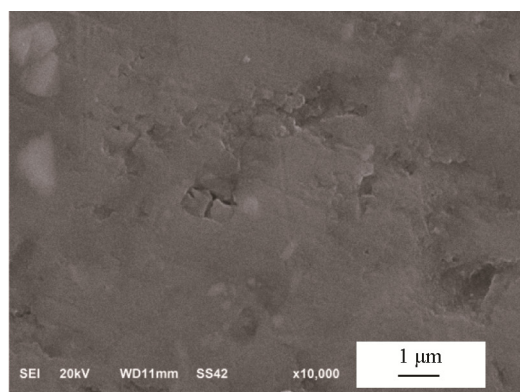
图 2 电积装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of electroplating device

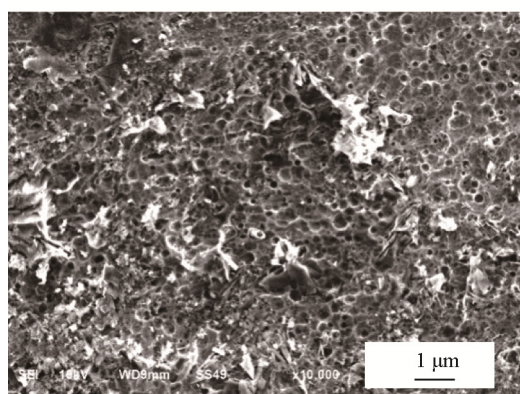
2 实验结果与讨论

2.1 表面微观形貌

为了获取更多关于铝阴极与电锌间结合力的信息, 采用扫描电镜对封闭铝板与普通铝板 50 次循环电积前后的表面进行观察, 结果如图 3 和图 4 所示。



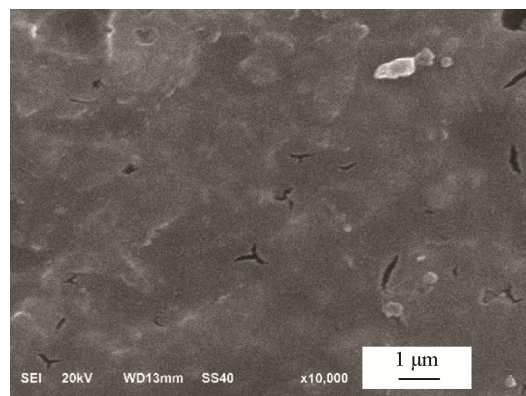
a 电积前



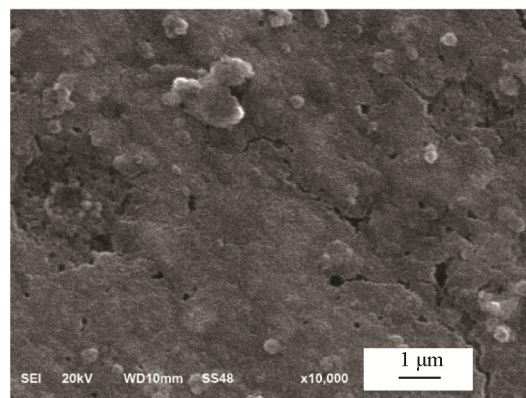
b 50次循环电积后

图 3 普通铝板表面形貌

Fig.3 The unsealed cathode's morphology before (a) and after 50 cycles (b) of electrodeposition



a 电积前



b 50次循环电积后

图 4 封闭铝板表面形貌

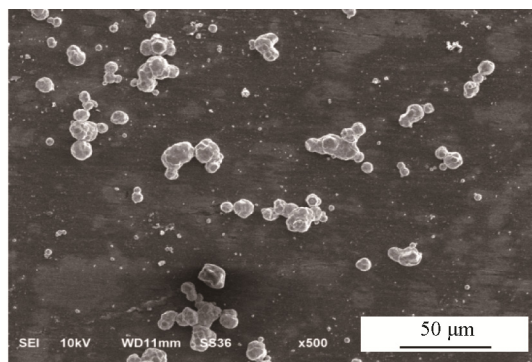
Fig.4 The sealed cathode's morphology before (a) and after 50 cycles (b) of electrodeposition

从图 3 可以看出, 普通铝板表面存在因铸造工艺形成的些许气孔。随着电积次数的增加, 普通铝板表面因腐蚀而产生了大量微孔, 这大大增加了阴极的表面积, 促使腐蚀破坏加剧, 因此大量的新鲜铝表面暴露出来作为锌电积成核点, 致使结合力提高。而从图 4a 中可以看出, 经过溶胶-硬脂酸封闭后形成了勃姆石结构的覆盖层, 降低了孔底部致密氧化层被腐蚀的风险^[19-20], 减少了锌的成核率, 避免了锌自纳米微孔电积形成牢固物理咬合, 从而达到降低结合力的目的。

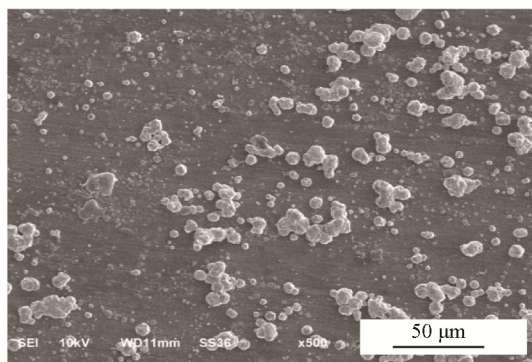
封闭铝板表面腐蚀孔洞被膜层覆盖, 阻止了铝基体进一步被破坏, 有效地抑制了结合力的急剧增加, 而表面微裂纹多来自封闭老化处理时, 因失水分子而产生的膜收缩。在使用过程中, 裂纹受到电液腐蚀, 会有一定的加深及延伸, 造成结合力有一定的上升, 但相比普通铝板表面大量的腐蚀孔而言, 其结合力增长幅度更小, 且阴极的使用寿命将会更长。

2.2 封闭工艺对形核初期的影响

在 600 A/m^2 电流密度下分别对普通铝板和封闭铝板进行首次电积以及第 50 次电积成核初期观察, 研究二者在锌电积初期成核位置、成核数量以及成核速率等方面的差异, 观测结果如图 5 和图 6 所示。



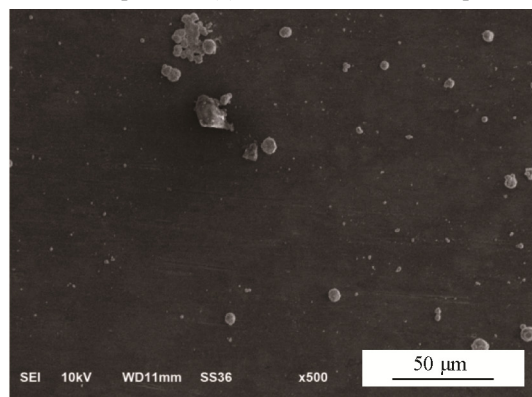
a 首次电积



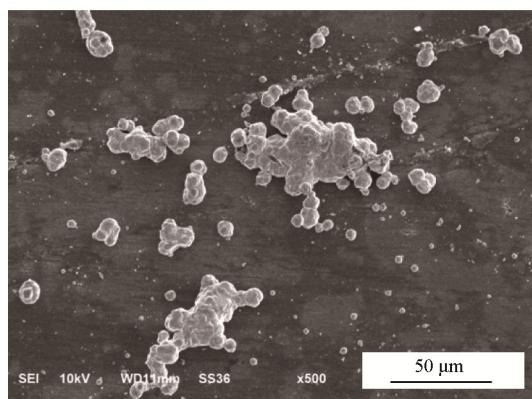
b 第50次电积

图5 普通铝板初期锌成核扫描电镜图

Fig.5 SEM of Zinc nucleation on the unsealed cathode after the 1st electrodeposition (a) and the 50th electrodeposition (b)



a 首次电积



b 第50次电积

图6 封闭铝板初期锌成核扫描电镜图

Fig.6 SEM of Zinc nucleation on the sealed cathode after the 1st electrodeposition (a) and the 50th electrodeposition (b)

从图5可以看出,普通铝板在首次电积初期会形成微小的锌核,在第50次电积时,其初期成核数量远远超过其首次电积时成核数目,以点状分布居多。这是由于普通铝板表面存在大量腐蚀微孔,孔底部致密氧化层易被腐蚀,铝基体暴露,从而放电成核。锌核密度增大形成了密集的锌铝结合点,从而可造成整体电锌与铝板的结合力增加^[21-23]。封闭铝板表面被勃姆石膜层覆盖存在一定数量的裂纹,而随着电积次数增加,锌成核沿着裂纹生长,多连接成线或面,因此锌铝结合点少,成核密度降低,锌与铝阴极的结合力相对减小,故而可降低其剥锌难度^[24]。

2.3 结合力测定

从电积实验得到沉积锌的铝阴极,线切割成方片(1.5 cm×1.5 cm)。采用胶水(3M, CA40H)将拉拔件与方片按照图7所示进行粘合。采用万能测量试验机测定结合力,通过拉拔实验得到一个使锌片脱离铝阴极的最大力 F ,求出电锌与铝阴极结合强度 $Adherence=F/S$, $Adherence$ 值越大,结合越紧密。通过测定不同部位的 $Adherence$ 值,得出阴极板上结合强度的分布规律。

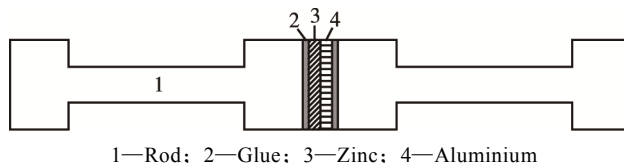


图7 结合力测试件粘合示意图

Fig.7 Schematic diagram of adhesion test piece

通过测定结合力,得到不同部位的结合强度,如图8所示。普通铝板首次电积时,其与锌间结合强度峰值可达 7.8 kg/cm^2 ;在第50次电积时,与锌间结合强度峰值为 10.83 kg/cm^2 ,升高幅度为 38.85% 。封闭铝板首次电积时,结合强度峰值为 5.64 kg/cm^2 ,在第50次电积时增加到 6.34 kg/cm^2 ,升高幅度仅为 12.41% 。二者的结合强度分布均为“中心高、四周低”,随着电积次数的增加,结合强度均呈成上升趋势。但封闭铝板结合强度峰值的增长幅度远低于普通铝板,有效地降低了剥锌难度。

由以上分析可见,结合力测试结果和形貌分析及成核实验结论保持一致,均说明溶胶-硬脂酸封闭法通过对铝表面微孔进行封闭,有效地降低了电锌与铝阴极的结合力;同时裂纹的存在又为锌的附着提供了必要的结合点,不至于出现锌板在电积过程中脱落的情况。铝阴极中心部位结合强度最大,随着测试部位向四周移动逐渐减小,此规律很大程度上受平板间导电边缘效应^[25-26]的影响,即边缘处存在电场发散现象,中心部位电流强度大。加之阴极板边缘处溶液的扰动,中心位置相比四周更容易击穿膜层放电,故而

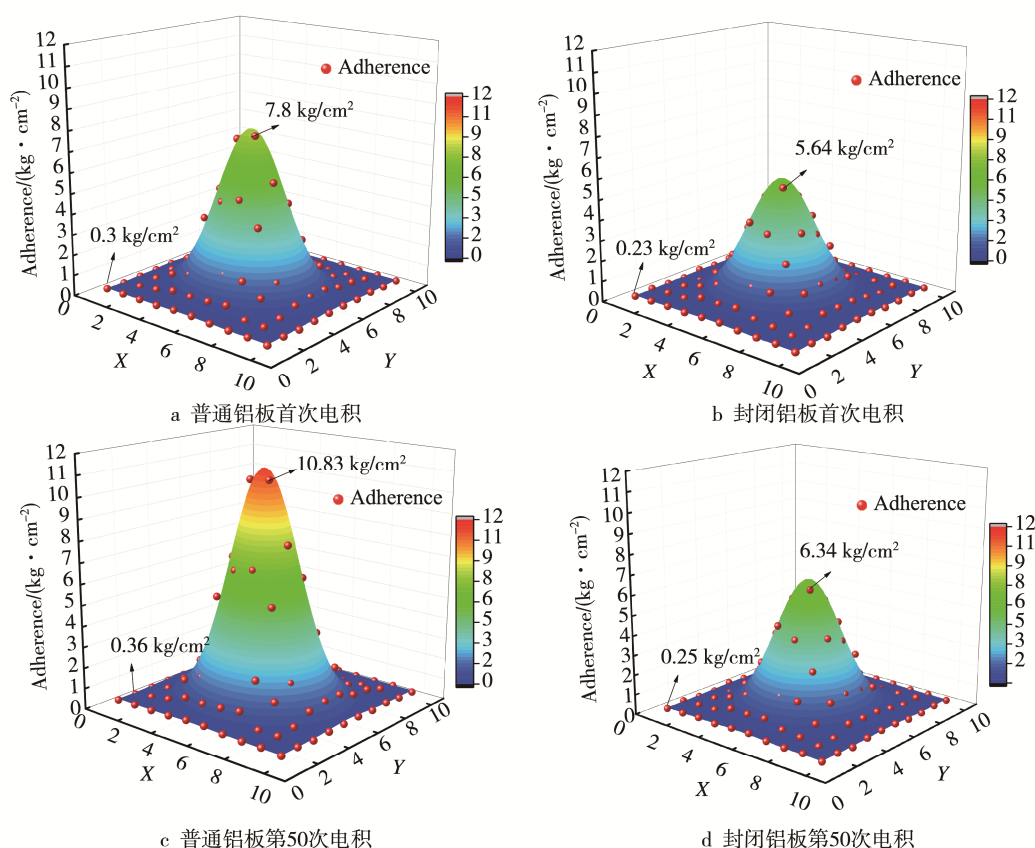


图 8 铝阴极与电锌结合力分布图

Fig.8 Adhesion distribution after (a) the unsealed cathode's 1st electrodeposition, (b) the sealed cathode's 1st electrodeposition, (c) the unsealed cathode's 50th electrodeposition, and (d) the sealed cathode's 50th electrodeposition

中心部位成核率高于四周,致使中心位置电锌与铝阴极的结合更加紧密。

2.4 电流效率对比结果

封闭铝板和普通铝板进行 24 h 循环电积实验,取得了电流效率随时间的变化曲线,如图 9 所示。封闭铝板的电流效率变化比较平稳,普通铝板前期的电流效率高于封闭铝板,但随着电积次数的增加,其电流效率逐渐降低。因为封闭铝板表面形成勃姆石耐腐蚀膜层,该膜层对铝阴极的导电性有轻微影响,故而

前期电流效率低于普通铝板^[27]。此外,勃姆石膜层造成锌电积初期成核率低于普通铝板,也造成电流效率略低于普通铝板。随着电积次数的增加,封闭铝板表面性能变化不大,电流效率较为平稳;而普通铝板因受到腐蚀破坏,加之钝化作用使其表面导电性能变差,电流效率降低。

总体来看,溶胶-硬脂酸封闭法对于锌沉积电流效率有积极影响。成核率的降低和耐氟离子腐蚀特性的加强,对于降低电锌与铝阴极间结合力、减少粘板现象以及大幅提高剥锌效率具有重要意义。

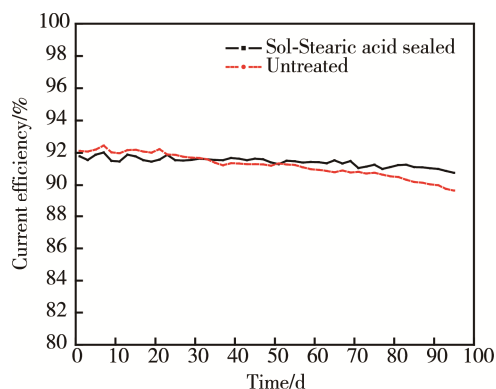


图 9 锌电积电流效率对比图

Fig.9 Comparison diagram of zinc electrodeposition current efficiency

3 结论

1) 普通铝板在电积过程中,表面产生大量腐蚀孔,加剧了铝阴极的腐蚀破坏,而封闭铝板表面氧化微孔被具备耐蚀性的勃姆石结构覆盖,减少了铝板的腐蚀,延长了阴极使用寿命。

2) 在电积过程中,普通铝板表面氧化微孔一方面致使锌与铝形成物理咬合,另一方面大量腐蚀孔的产生增加了锌成核点。而封闭铝板表面被勃姆石膜层覆盖,锌成核率低于普通铝板,导致结合强度降低。

3) 锌板与铝阴极间结合强度呈现“中心高、四周

低”的变化规律,这是受平板间导电以及边缘效益的影响。此外封闭铝板结合强度的降低幅度在 25%~30%,后期结合强度的降低幅度更是高达 40%。

4) 封闭铝板循环电积的电流效率表现出更好的平稳性。

参考文献:

- [1] WU X, LIU Z, LIU X. The Effects of Additives on the Electrowinning of Zinc from Sulphate Solutions with High Fluoride Concentration[J]. Hydrometallurgy, 2014, 141(2): 31-35.
- [2] IVANOV I. Increased Current Efficiency of Zinc Electrowinning in the Presence of Metal Impurities by Addition of Organic Inhibitors[J]. Hydrometallurgy, 2004, 72(1/2): 73-78.
- [3] 杨棣, 谢刚, 杨大锦, 等. 添加剂在电解制备高纯锌过程中对阴极锌质量的影响分析[J]. 矿冶, 2014, 23(1): 46-49.
- ANG Di, XIE Gang, YANG Da-jin, et al. Effect of Additives on Quality of Cathode Zinc in the Process of Electrolytic Preparation of High Purity Zinc[J]. Mining and Metallurgy, 2014, 23(1): 46-49.
- [4] 彭容秋. 重金属冶金学[M]. 第 2 版. 长沙: 中南大学出版社, 2004: 300-315.
- PENG Rong-qiu. Heavy Metal Metallurgy[M]. 2nd Edition. Changsha: Central South University Press, 2004: 300-315.
- [5] 金鑫. 电解锌 2.6 m² 大型极板长周期电解生产实践[J]. 中国有色冶金, 2012, 41(3): 1-3.
- JIN Xin. Practice on Long-period Zinc Electrolysis Technology Adopting 2.6 m² Large Electrode Plate[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012, 41(3): 1-3.
- [6] PARSONAGE D, SINGH P, NIKOLOSKI A N. Adverse Effects of Fluoride on Hydrometallurgical Operations[J]. Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review, 2012, 35(1): 44-65.
- [7] HAN J S, O'KEEFE T J. Electrochemical Evaluation of the Adherence of Zinc to Aluminum Cathodes[J]. Surface & Coatings Technology, 1992, 53(3): 231.
- [8] HAN J S, O'KEEFE T J. The Degradation of Aluminum Cathodes by Fluoride Ion during Zinc Electrowinning[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1992, 22(7): 606-612.
- [9] HAN J. The Role of Fluoride in the Adherence of Electrodeposited Zinc to Aluminum Cathodes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1990, 101(5): 239-243.
- [10] ANDRIANNE P, SCOYER J, WINAND R. Zinc Electrowinning — A Comparison of Adherence-reducing Pretreatments for Aluminium Cathode Blanks[J]. Hydrometallurgy, 1980, 6(1): 159-169.
- [11] KELLY F H C. Adherence of Electrodeposited Zinc to Aluminum Cathodes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1954, 101(5): 239-243.
- [12] GU P, PASCUAL R, SHIRKHAZADEH M, et al. The Influence of Intermetallic Precipitates on the Adhesion of Electrodeposited Zinc to Aluminum Cathodes[J]. Hydrometallurgy, 1995, 37(3): 283-300.
- [13] MACKINNON D J, BRANNEN J M. Aluminium Cathode Effects in Zinc Electrowinning from Industrial Acid Sulphate Electrolyte[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1986, 16(1): 127-133.
- [14] XUE T, COOPER W C, PASCUAL R, et al. Effect of Surface Conditioning on Zinc Nucleation Using Aluminium Cathodes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1991, 21(3): 231-237.
- [15] VASILAKOPOULOS D, BOUROUSHIAN M, SPYRELLIS N. Texture and Morphology of Pulse Plated Zinc Electrodeposits[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(10): 2869-2875.
- [16] LEE J, KIM Y, JANG H, et al. Cr₂O₃ Sealing of Anodized Aluminum Alloy by Heat Treatment[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 243(4): 34-38.
- [17] WHELAN M, CASSIDY J, DUFFY B. Sol-Gel Sealing Characteristics for Corrosion Resistance of Anodised Aluminium[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 235(12): 86.
- [18] 赵旭辉, 左禹, 赵景茂. 铝阳极氧化膜在 NaCl 溶液中的电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(4): 562-567.
- ZHAO Xu-hui, ZUO Yu, ZHAO Jing-mao. Electrochemical Properties of Anodized Aluminum Films in Sodium Chloride Solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(4): 562-567.
- [19] LEE J, JUNG U, KIM W, et al. Effects of Residual Water in the Pores of Aluminum Anodic Oxide Layers Prior to Sealing on Corrosion Resistance[J]. Applied Surface Science, 2013, 283(11): 941-946.
- [20] HU N, DONG X, HE X, et al. Effect of Sealing on the Morphology of Anodized Aluminum Oxide[J]. Corrosion Science, 2015, 97(1): 17-24.
- [21] NUSEN S, YOTTAWEE N, DAOPISSET S, et al. The Role of Surface Grinding, Intermetallic Precipitates and Halide Ions on Zinc Deposition and Adhesion on Aluminium Cathode in Zinc Electrowinning[J]. Hydrometallurgy, 2012, 113-114(5): 143.
- [22] MAHBOOB S S, SWANSON K, GONZALEZ J A, et al. On the Use of Atomic Force Microscopy and Scaling Analysis to Quantify the Roughness of Zinc Electrodeposits Produced From an Industrial Acid Sulfate Electrolyte Containing Glue[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2016, 46(5): 1-11.
- [23] DHAK D, MAHON M, ASSELIN E, et al. Characterizing Industrially Electrowon Sticky Zinc Deposits[J]. Hydrometallurgy, 2012, 111(111): 136-140.
- [24] NUSEN S, YOTTAWEE N, DAOPISSET S, et al. The Role of Surface Grinding, Intermetallic Precipitates and Halide Ions on Zinc Deposition and Adhesion on Aluminium Cathode in Zinc Electrowinning[J]. Hydrometallurgy, 2012, 113-114(5): 143-154.
- [25] 方玉明, 李普. 考虑边缘效应的平行平板式静电微执行器 Pull-in 模型[J]. 传感技术学报, 2011, 24(6): 848-852.
- FANG Yu-ming, LI Pu. A Pull-in Model for Parallel-plate Electrostatically MEMS Actuators with the Fringing Field Effect[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2011, 24(6): 848-852.
- [26] 雷建华. 极板厚度对电容边缘效应影响的理论和仿真分析[J]. 电脑与电信, 2013, 15(8): 52-53.
- LEI Jian-hua. Simulation and Analysis of the Influence of Plate Thickness on Capacitive Edge Effect[J]. Computer and Telecommunication, 2013, 15(8): 52-53.
- [27] 谭敏, 刘一宁, 刘建华, 等. 表面封闭法对铝阴极耐腐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 229-235.
- TAN Min, LIU Yi-ning, LIU Jian-hua, et al. Effect of Surface Sealing on Corrosion Resistance of Aluminum Cathode[J]. Surface Technology, 2017, 46(3): 229-235.