

周生刚 竺培显 著

金属基层状复合 功能材料的研制与性能

JINSHUJI CENGZHUANGFUHE
GONGNENGCAILIAO DE YANZHI YU XINGNENG

 冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

金属基层状复合 功能材料的研制与性能

周生刚 竺培显 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2015

内 容 简 介

本书主要介绍了 Ti/Al、Pb/Al、Pb/钢、TiB₂/Al、Ti/Cu、Ti 基涂层电极等多种新型金属基层状复合功能材料的设计原理、制备工艺、界面结构、界面物化性能、电化学性能、应用节能机理分析。本书的内容汇集了作者所在的昆明理工大学金属基层状功能材料学科方向创新团队和先进电极材料创新团队多年来的研究成果。金属基层状复合功能材料打破了传统功能材料多以单金属(合金)为基体的结构设计模式,利用材料叠加互补效应,不仅发挥了各种单体材料的自身优势,而且使得各综合物化性能均得到不同程度的提升。

本书可供材料学、湿法冶金、电化学、水处理等专业的高等院校师生及科研人员、企业工程技术人员等参考。

图书在版编目(CIP)数据

金属基层状复合功能材料的研制与性能/周生刚,竺培显著. —
北京:冶金工业出版社,2015.5

ISBN 978-7-5024-6871-2

I. ①金… II. ①周… ②竺… III. ①金属基—复合材料—
功能材料—研究 IV. ①TB331

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 062493 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjchs@cnmp.com.cn

责任编辑 卢 敏 李 臻 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6871-2

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;固安华明印业有限公司印刷

2015 年 5 月第 1 版,2015 年 5 月第 1 次印刷

169mm×239mm;14.75 印张;330 千字;226 页

56.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgy.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

金属基层状复合材料是指利用复合技术使两种或多种物理、化学、力学性能不同的金属在界面上实现冶金结合而制备的具备特殊结构、功能的复合材料。近年来金属基层状复合材料作为复合材料的一个新兴和重要分支在一些特定应用领域,如结构功能一体化屏蔽材料、高导电耐腐蚀材料等方面的需求日益凸显。昆明理工大学金属基层状复合功能材料学科方向团队人员近十余年的研究工作,主要集中在铅基层状复合防辐射材料、湿法冶金用铅基与钛基等多个系列的金属基层状复合节能型阳极材料、高性能复合电池电极等功能材料的设计、制备工艺、界面结合质量无损评价、电化学性能评价与安全性评价等方面的研究,利用材料科学与工程学科的理论基础,针对新型高性能电池电极开发、核工业中核燃料储运防辐射泄漏领域,以及湿法冶金、电化学领域中高能耗、高污染等突出问题,做了大量研究和工作的,并取得显著成果。

现代湿法冶金、电化学学科是研究电极/溶液界面过程的一门学科。电极是电化学体系中的“心脏”,在电化学体系中至关重要的课题之一莫过于寻找和制备高性能的电极材料。我国电极工学专家张招贤先生及日本学者日根文男早就指出:电解金属最大的困难是选用合适的阳极材料。理想的阳极要求导电性好、析氧(氯)过电位低、性能稳定、耐蚀、可长期使用,阳极过程要求具有良好的电催化活性,以降低阳极反应的过电位和槽电压。对于阴极材料来说,其在电化学体系中发生还原反应,故选择的自由度比较大。但是对阳极材料来说,由于在阳极发生氧化反应而且往往反应条件比较苛刻,易导致阳极损耗,因此对于阳极材料的选择一直是电化学工业的一个难题。目前用于有色及稀有金属提取的不溶性阳极材料主要是钛基涂层电极和铅基

合金电极，它们分别主要适用于氯化物溶液（析氯型）、硫酸盐溶液（析氧型）介质。然而，作为基体材料的钛内阻大、价格高，铅强度低、密度大、易溶解、内阻大是不可避免的问题。而目前对它们的研究较多围绕着多元铅基金属的配比、组元选择、极板表面改性，以及在钛基表面涂层的成分选择和涂布工艺上进行。这些方法对改善电极的使用性能有一定成效，但对减小电极的内阻、降低槽电压及节能减耗没起到关键性作用。为此，寻找一些新型电极材料，以解决电解过程中上述的诸多理论、技术难题，已成为本领域竞相研究的重大课题，这不仅对稀有金属电解工业节省电能消耗、提高生产效率、提升产品质量有着重要的促进作用，而且对氯碱、化工、电镀、水处理、有机电合成、电渗析等应用领域的技术进步、节能减排、环境保护都有着重要意义。就此类问题，本书创新性地提出金属基层状复合节能阳极的新材料构想，利用较为简便的工艺制备出了一种集轻质、高强、优良导电性、长寿命、低电耗、高电流效率及高阴极产品等优势于一体的节能阳极。本书的核心内容是系统地阐述了金属基层状复合功能材料中作为电极材料用途的制备工艺及基础，作者在实验研究与层状复合界面的分析测试中，借助X射线衍射仪、扫描电子显微镜、高倍率透射电镜、电化学综合测试仪、显微硬度测试仪、万能力学试验机 etc 系统地分析了金属基层状复合电极基体的界面成分、力学特性、导电性、组织结构，以及所对应电极的电化学综合性能，并成功地将该技术应用于电积锌、电积镍、电积钴等行业。同时强调，金属基层状复合功能材料也是一项发展中的技术，它的应用范围将不断扩大，诸如Pb/钢复合材料因复合基体对射线、中子的吸收作用可以应用在核屏蔽领域，Pb/Al、Ti/Cu等复合板栅材料在蓄电池领域的应用也有着良好前景。其理论与实践也将进一步丰富和完善。

与本书密切相关的研究项目及课题有：国家高技术研究发展计划（“863”计划）项目和云南省科技厅联合资助项目“稀有金属电解用节能型层状复合电极材料的开发研究”（项目编号：2009AA03Z512，2009GA007），云南省科技厅重点新产品开发项目“节能型、低成本

Pb-Al 层状复合阳极的开发” (项目编号: 2014BA011), 国家自然科学基金项目 “铝-铅梯度复合电极材料的组织与性能研究” (项目编号: 50664005), 国家自然科学基金项目 “多能场作用下低银含量铅合金电极的可控成型及其电化学性能研究” (项目编号: 51201080), 国家自然科学基金 “节能型 Al 基/TiB₂/Mn、Pb、La 系氧化物涂层电极制备与性能的应用基础研究” (项目编号: 51264025)。本书的出版得到了云南省科技厅和昆明理工大学的大力支持。编写过程中, 还得到了云南省新材料制备与加工重点实验室和昆明理工大学材料复合技术研究所张自平高工、张喆硕士、朱坤亮硕士、王福硕士、张俊硕士、韩朝辉博士、范农杰硕士、许健硕士、张能锦硕士的大力支持和帮助, 统稿时得到了红河学院孙丽达老师的支持, 在此一并向他们表示由衷的感谢。

由于作者水平有限, 书中欠妥之处, 恳请各位读者不吝赐教。

作 者

2014 年岁末于昆明

目 录

0 绪论	1
参考文献	7
1 Ti/Al 层状复合材料的制备与性能	11
1.1 Ti/Al 层状复合材料的界面设计理论	11
1.2 Ti/Al 层状复合材料的制备	13
1.2.1 实验技术路线	15
1.2.2 试样的制备	15
1.3 测试技术与研究方法	19
1.3.1 复合基体界面层的显微组织与沉积层物相的测试	19
1.3.2 复合基体的界面电阻率与表面电势分布	20
1.3.3 复合基体力学性能测试	21
1.3.4 电极活性层分形维数计算	22
1.3.5 电极电化学性能测试	23
1.3.6 电极寿命测试	23
1.3.7 阳极中试	23
1.4 Ti/Al 层状复合材料的性能	24
1.4.1 Ti/Al 扩散界面层的显微组织及性能研究	24
1.4.2 不同保温时间下复合界面的 SEM、EDS 研究	29
1.4.3 Ti/Al 复合基体电极表面电势分布	32
1.4.4 Ti/Al 复合基体界面扩散层物相	33
1.4.5 Ti/Al 复合材料力学性能测试	35
1.4.6 Ti、Al 板厚度对复合基体电极电化学性能的影响	35
1.5 Ti/Al 复合界面扩散层生长动力学研究	37
1.5.1 Ti、Al 扩散系数对元素扩散的影响	38
1.5.2 Ti/Al 界面扩散层生长动力学模型	45
1.6 Ti/Al 层状复合基体电沉积 β -PbO ₂ 初探	49
1.6.1 复合基体涂层电极的构成与电沉积机理	49
1.6.2 电沉积 β -PbO ₂ 的热力学分析	50

1.6.3 Pb-H ₂ O 的电位-pH 值图	50
1.6.4 复合涂层分析	54
1.6.5 Ti/Al 基体电沉积 β -PbO ₂ 的优化实验	56
1.6.6 Ti/Al 基体电沉积 β -PbO ₂ 最佳工艺确定	65
1.7 Ti/Al/Ti/SnO ₂ +Sb ₂ O ₄ / β -PbO ₂ 电极的扩大中试	65
1.7.1 研究阳极的扩大中试	66
1.7.2 中试实验结果	69
1.7.3 新型 Ti/Al 层状复合基体电极的节能效果及节能机理探究	74
1.8 本章小结	79
参考文献	81
2 Pb/Al 层状材料的制备与性能	83
2.1 构建 Pb/Al 层状材料第三组元的选择	83
2.1.1 Pb/Al 界面设计	83
2.1.2 第三组元过渡物质 X 的优化选择	84
2.2 Pb/Al 层状材料的制备方法	87
2.2.1 热浸镀+浇铸法	87
2.2.2 固液包覆法	90
2.2.3 热压扩散焊接法	90
2.3 Pb/Al 层状材料的组织结构与性能表征	92
2.3.1 Pb/Sn/Al 界面组织结构	92
2.3.2 性能表征	110
2.4 本章小结	114
参考文献	115
3 Ti/Cu 层状复合材料的制备与性能	116
3.1 Ti/Cu 复合材料的制备方法	116
3.1.1 Ti/Cu 复合材料制备工艺研究现状	116
3.1.2 实验材料与设备	120
3.1.3 热压扩散炉设计及其结构	122
3.1.4 实验方案与技术路线	123
3.1.5 试样制备	123
3.2 界面显微组织观察	126
3.2.1 钛-铜界面组织形貌观察	126
3.2.2 添加铜箔试样复合界面形貌观察	127

3.2.3 钛-铝-铜试样界面形貌观察	128
3.3 力学性能及电学性能测试	128
3.3.1 试样抗弯强度测试	128
3.3.2 抗弯强度测试结果分析	129
3.3.3 界面导电性能测试	130
3.3.4 导电性测试结果分析	131
3.3.5 电极极化性能测试分析	132
3.4 本章小结	136
参考文献	136
4 Pb/钢层状复合材料的制备与性能	138
4.1 Pb/钢层状复合材料的制备方法	138
4.1.1 热压扩散焊接法	138
4.1.2 爆炸复合法	139
4.1.3 铸造复合法	140
4.1.4 轧制复合法	141
4.2 Pb/钢层状复合材料的组织结构与性能	142
4.2.1 热压扩散焊接法制备 Pb/钢层状复合材料的组织结构与性能	142
4.2.2 轧制复合法制备 Pb/钢层状复合材料的组织结构与性能	166
4.3 本章小结	182
参考文献	184
5 Al/TiB₂层状复合电极材料的制备与性能	187
5.1 电极材料结构设计	187
5.2 复合材料制备方法	189
5.2.1 基体材料的制备	189
5.2.2 电沉积 PbO ₂	192
5.3 材料组织与电化学性能分析	193
5.3.1 电极试样的制备与编号	193
5.3.2 表面物相分析	193
5.3.3 极化曲线测试	195
5.3.4 表面电镀 PbO ₂ 活性层工艺研究	200
5.4 本章小结	205
参考文献	206

6 钛基涂层电极材料的制备与性能	207
6.1 概述	207
6.1.1 表面涂层的组元配方与钛基涂层电极材料的结构设计	207
6.1.2 钛基涂层电极材料的种类	210
6.2 钛基涂层电极材料的制备方法	212
6.2.1 热分解法	212
6.2.2 溶胶-凝胶法	213
6.2.3 电沉积法	213
6.2.4 磁控溅射法	213
6.2.5 其他制备方法	214
6.3 钛基涂层电极材料的组织结构与性能表征	214
6.3.1 不同工艺条件下三元涂层 ($\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$) 的表面 形貌分析	215
6.3.2 不同工艺条件下三元 ($\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$) 的表面涂层 XRD 分析	218
6.3.3 不同工艺条件下三元 ($\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$) 涂层的电化学 性能分析	219
6.3.4 钛基电镀 PbO_2 电极	221
6.4 本章小结	223
参考文献	224

0 绪 论

随着科学技术的发展及各种新兴技术产业的出现,由单一的金属或合金组成的电极很难满足现代化生产对材料综合性能的需求,于是金属基层状复合电极材料在这个大背景下应运而生。金属基层状复合材料是由几层不同性能的金属通过特殊的加工制备方法复合而成的。与单组元相比,复合材料可以弥补各自的不足,获得单一金属所不具备的物理、化学性能以及力学特性,满足高强度、高比刚度、抗疲劳性、耐腐蚀、耐磨等性能的要求,与此同时能较大程度地节省稀有材料,降低成本,以获得催化性能更强、电化学性能更加稳定的新型电极材料。

目前国内外制备金属基层状复合材料的方法主要有:爆炸复合法、大塑性变形法、铸轧法、爆炸-轧制复合法、扩散焊接法、搅拌摩擦焊等。

(1) 爆炸复合法是利用炸药瞬间产生的巨大能量作为能源,使被焊金属表面变形、熔化和扩散,从而实现异种金属的焊接复合。主要适合于单张面积较大、厚的复合板材产品或复合板坯、多层复合板的生产。爆炸复合法的优点是:1) 不受材料熔点、塑性相差悬殊的限制,几乎所有的金属都适用于爆炸复合;2) 工艺简单,可远程操控,对设备和场地要求不高,成本较低;3) 一次可进行两层或者两层以上板材之间的焊接;4) 产品性能稳定,结合强度高,可维持母材性能且变形较小^[1];5) 不需要特别的表面处理工艺;6) 可完成大面积、高质量和多种形式的焊接,后续加工性能好^[2,3];7) 不发生界面反应且界面上看不到明显的扩散层,无脆性金属间化合物生成,产品组织均匀、性能稳定。其缺点是:1) 复合界面呈波浪形,存在残余应力,表面质量差,可控制性能差;2) 污染严重,生产过程噪声大,劳动条件差,有一定的危险性;3) 对母材本身的性能有一定要求,必须要有较强的耐冲击性和良好的塑性;4) 生产效率低,不适于连续化生产;5) 只能生产几何形状简单的工件^[4]。

根据复板和基板安装形式不同,爆炸焊接法可分为平行法与角度法。由于平行法操作略有不便且能量利用率低,冲击波对周围环境影响恶劣,因此生产实践中一般不用。而史长根^[5]等人发明的一种新型爆炸焊接方法——双立法,可明显改善平行法的不足。其可充分利用平行法上方耗散的冲击波,从而节省了至少1/2的装药量,大大降低了生产成本。并采用封闭式装药,削减了爆炸冲击波对周围环境的不利影响,此外爆炸焊接工艺易于精确控制且易形成标准的工艺流程。

爆炸焊接技术还可与传统工艺相结合形成制备金属复合板的新工艺。如赵铮^[6]等人在爆炸焊接和烧结复合法的基础上提出了一种利用粉末与金属板结合的工艺——爆炸压涂。除此之外,还有广为应用的爆炸-轧制法。

目前,爆炸复合技术在微观机理观察和分析方法上存在局限性,研究现处于瓶颈阶段。而开发全面、系统的爆炸焊接仿真系统将为爆炸复合技术的开发应用提供有力的手段^[7]。

(2) 大塑性变形法是指在轧机强大压力作用下,或与热作用相结合,使得复合的两金属在整个金属结合面上发生塑性变形、破裂,并在后续的扩散热处理中形成平面状的稳固冶金结合。大塑性变形法中研究得较多的是轧制复合法和挤压复合法。

(3) 轧制复合法是利用高温和轧制时产生的高压而使不同的金属实现焊合。轧制复合法包括热轧复合法和冷轧复合法。热轧复合是将基板和复板重叠后在周围焊接,再加热到一定温度后进行轧制,在高温和高压共同作用下,金属板间形成牢固结合。其适用于小批量、多品种和块式法生产。热轧具有工艺简单,成本低,界面结合牢固,所需轧制力小等优点。但仍存在厚度难控制、稳定性差,界面处易形成脆性的金属间化合物等问题^[8],目前一般通过在结合面上加工出0.01~3mm的齿状^[9]、加入中间金属夹层、采用复合热源或固相焊接^[10]等方法来改善其缺点。冷轧复合是以“表面处理—轧制复合—退火强化”为主要过程的三步法生产工艺,一般适用于大批量、成卷连续化生产^[11]。与热轧复合法相比,冷轧成型工艺更简单,可实现多种组元的结合,并可制得尺寸精确、成品率高、组织性能稳定的复合带卷,更为重要的是,冷轧可以实现大规模的工业化生产。但冷轧复合时的变形量往往高达60%~70%,轧制负荷大,对轧机要求高,基板复合较困难,因而其应用在一定程度上受到限制^[12]。

近年来国外推出了控制气氛轧制复合工艺,其综合了传统热轧复合工艺的特点,既可分别控制基体、复材轧制坯料的加热温度,又可采用带式法生产成卷的复合材料。同时将异步轧制引入此工艺中,即可实现更广的适用范围及更高的自动化程度。另外,在轧制法的基础上发展而来的累积叠轧复合法、热喷涂轧制复合法、钎焊热轧法、燃烧合成轧制法、包套轧制法等新工艺层出不穷,为制品质量和复合率的提高、降低成本提供有效方法^[13]。

(4) 挤压复合法是将界面清洁的组元金属组装成挤压坯,然后以适当的温度和挤压比参数挤压成型,并在压力作用下,实现界面的冶金结合。挤压法可发挥金属的最大塑性,具有极大的灵活性,产品尺寸精确,表面质量好,适用于生产管、棒、线材的复合型材。但制备的挤压管材内外层壁厚不均匀,易产生缺陷甚至破裂,金属的固定废料损失较大,工具消耗大,生产率较低,不适于连续化生产。

目前,研究者针对传统挤压工艺的不足,提出了多坯料挤压法^[14]。即开设多个挤压筒,放入不同坯料,改变挤压模结构,同时挤压生产出各种形状的复合管、棒材。此法可解决常规挤压模锭分流问题,简化工艺,可生产高强度空心型材。此外,还可将挤压法与轧制法相结合,得到挤压-轧制复合法^[15],其适用于制备宽度较窄的复合板,工艺简单,对设备要求不高。

(5) 爆炸-轧制复合法可生产不同金属组合的层状复合板,但对于生产较薄和对表面要求较高的层状金属复合板则比较困难。轧制复合法虽可以生产不同厚度和表面质量较高的层状复合板,但复合板的组元成分和宽度受到轧机轧制能力的限制。爆炸-轧制复合法是综合上述方法各自的优点而发展起来的工艺,即先通过爆炸复合制备出较厚的复合板坯,再根据不同的要求,通过热轧或冷轧或热轧+冷轧的工艺轧制成所需的复合板,一般适用于生产基层较薄的大面积复合板^[16]。热轧主要是为了获得要求的板材厚度,总加工量较大;冷轧主要是为了获得最终精确的板材厚度尺寸和理想的表面,总加工量较小。

爆炸-轧制复合法具有产品尺寸精度高、质量稳定、成本低廉、生产灵活、便于推广等优点。但其结合界面易生成脆性中间化合物,产量、生产率及成材率都比较低,工艺复杂,不易控制,无法实现大规模、连续化生产,且爆炸场所仍受到限制。

(6) 扩散焊接法是在低于母材熔点温度且不使母材出现变形下加压,利用界面出现的原子扩散而实现结合的方法。扩散焊接法分为无助剂自扩散焊接、无助剂异扩散焊接、有助剂扩散焊接、过渡液相扩散焊接、热等静压扩散焊接和相变超塑性扩散焊接等。扩散焊接法的优点为^[17]: 1) 可用于两种易形成脆性化合物且熔点和线膨胀系数相差较大的金属及金属与非金属之间的焊接; 2) 零件变形量小,焊后不必机械加工; 3) 焊接接合处的显微组织与母材非常接近,不存在过热组织的热影响区,焊接质量均匀; 4) 可焊接形状复杂、接触面多及波纹板结构; 5) 无污染、自动化生成能力强。与其他技术相比,扩散焊接工艺简单,可操作性强,可焊大断面接头,应用广泛,但其仍存在焊接热循环时间长,生产率低,焊件表面清洁度及装配精度要求高,工件有尺寸限制,复合强度较低,对生产设备与厂房条件要求较高等缺点。

当前,国外已广泛应用该技术,并开发出焊接接头性能优异的 TLP 扩散焊技术,并对其机理、工艺及应用方面进行了深入研究,使 TLP 扩散焊技术达到工程应用水平。而目前国内还处于研究和初步应用阶段,仍有工艺优化、中间层合金及新材料扩散焊开发、设备能力加强等问题急需解决^[18]。

(7) 搅拌摩擦焊接法^[19]是一种在机械力和摩擦热作用下的固相连接方法。其利用一个耐高温硬质材料制得的探头旋转插入被焊接工件,依靠搅拌头和被焊接材料之间的摩擦热,使搅拌头邻近区域的材料热塑性化。当搅拌头旋转着向前移

动时,热塑化的金属随着探头沿焊缝向后流动,随后在探头离开后的冷却过程中,在搅拌头轴肩与工件表层摩擦生热和锻压的共同作用下,形成固相焊接接头。

(8) 搅拌摩擦焊具有电源功率小、能实现冶金结合、便于实现自动化、焊件残余变形小、低成本、焊接接头质量高^[20]及能形成致密的焊缝等诸多优点,对于有色金属材料的连接,在焊接方法、接头的力学性能和生产效率上具有其他焊接方法无可比拟的优越性,可用来焊接一些传统熔焊方法难以焊接的金属材料^[21]。但搅拌摩擦焊也有其局限性,如焊接时的机械力较大,需要焊接设备具有很好的刚性;焊缝末尾通常有匙孔存在;焊速不是很高;不能实现添丝焊接;高熔点金属材料连接中的固相连接困难。

针对搅拌摩擦焊针与钢材接触而磨损,严重缩短工具使用寿命这一明显不足,张贵锋^[22]等人以摩擦热为热源,采用无针工具,从而避免针的磨损,消除了焊缝末端的匙孔,开发了一种灵活性强、节能、高效的“搅拌摩擦钎焊 FSB”,并成功制备了 Al/钢双金属复合板。其具有工具使用寿命长、耗能小、低成本、高生产率、对较硬母材的塑性变形能力要求较低等优点。

目前,该技术在国外的研究和应用主要还是铝合金、钢材等高熔点材料。随着研究的深入,其在航空、船舶、建筑、运输等领域的应用将不断扩大。近年来,搅拌摩擦焊在国内也引起了广泛重视,已具备从工艺、设备、控制到检验等整套完备的专业技术规模,并在基础理论研究上也形成了一定的独立体系,取得一定的实际应用^[23]。

金属基层状复合材料在湿法冶金、电化学等领域应用广泛。金属基层状复合电极打破了传统电极以单金属(合金)为基体的结构设计模式,这不仅发挥了各种金属的自身优势,还改变了传统极板的电流流向,均化电流分布,降低内阻,各个性能均得到不同程度的提升。同时对稀有有色金属电解工业节省电耗、提高生产率、提升产品质量有着重要促进作用,对化工、电镀、电渗析等应用领域的技术发展、节能减排、环境保护有着积极意义。

鉴于上述制备方法,再结合本课题组多年来在湿法冶金、电化学用节能型阳极材料方面的研究及相关文献,可为金属基层状复合材料在此类领域的深入应用奠定基础。目前金属基层状复合功能材料在湿法冶金及电化学领域的研究主要由铅基电极、钛基电极、铝基电极等大类组成。

(1) 铅基电极。铅合金因具有良好的耐腐蚀性和电化学性能,在湿法冶金工业中有着难以替代的地位。目前广泛应用的层状复合电极主要有 Pb/Al、Pb/钢等。

铅和铝是典型的难混溶体系,其物理、化学性质相差甚远,用它们合成的电极材料在力学性能、导电性、抗腐蚀性方面均存在着极大的互补性,一直被湿法

冶金工业用作电极锌、镍、钴等有色金属的不溶性阳极材料,具有广阔的应用前景^[24,25]。但由于铅、铝相互的固溶度很小,Pb/Al 界面结合往往存在缺陷,一般根据二元合金相图和键函数理论,通过向合金之间引入合适的第三组元作为过渡金属,来改善铅、铝之间的相容性,实现冶金结合。通常加入的元素为锡、铍^[26~29]等,可使制备的电极相比于传统铅合金电极材料,具有内阻小、导电好、抗弯强度高、耐腐蚀等优点。Pb/Al 基层状复合电极结构如图 0-1 所示。

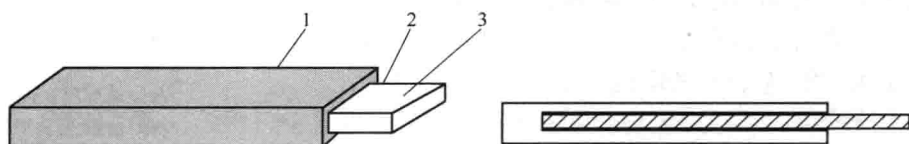


图 0-1 Pb/Al 基层状复合电极结构

1—Pb; 2—Bi/Al; 3—Al

制备方法^[30]为:首先在铝板上热浸镀或轧制一层过渡金属,再利用液-固梯度复合技术制备出外层为铅的复合体,以此解决铝与铅之间的界面相容问题,从而制备出 Pb/Al 层状复合电极材料。采用此种新型电极结构模式不仅解决了难混溶的难题,而且取得较好的节能效果。

Pb/钢基层状复合材料兼具了钢的高强度、良好的导电性,以及铅的优良电化学性能、耐腐蚀性、对 X 射线和 γ 射线有良好吸收性的优点,在电化学、核屏蔽等领域表现出诱人的开发潜力和应用前景。然而铅与铁热力学上的非混溶性影响了 Pb/钢层状复合材料的制备和应用,因此,如何改善铅与铁的互溶性成为本课题的关键。

以导电性优且质轻、低成本的钢作为层状复合的内芯,采用固-固复合法制备出外层为铅且呈“三明治式”结构的 Pb/钢基层状复合电极。其中内芯钢起到了降低基体内阻、均化电流密度分布、增加强度的目的。但由于铅、钢属于非互溶体系^[31~33],常规方法很难得到 Pb-Fe 系二元合金。梁方^[34~36]等人提出以锡作为第三过渡组元,通过铅-锡和钢-锡的互溶性解决铅-钢界面结合问题,制得铅-钢层状复合材料。与传统 Pb-1%Ag 合金电极相比,Pb/钢基层状复合电极具有催化活性高、槽电压、使用寿命长、机械强度高、质量轻的特点。Pb/钢基层状复合电极的结构如图 0-2 所示。

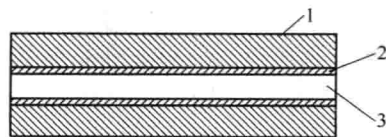


图 0-2 Pb/钢基层状复合电极结构

1—Pb; 2—Sn; 3—Fe

(2) 钛基电极。与铅基电极相比, 钛基电极因具有尺寸稳定、工作寿命长、工作电流密度高、耐蚀性好、质量轻、强度高等优点^[37,38], 在电极领域占有一席之地。目前广泛应用的钛基电极主要有 Ti/Al、Ti/Cu 等。

由于钛和铝的物理化学性质(如熔点、晶体结构、热导率、线膨胀系数)差异很大, 通常采用电弧喷涂、喷射沉积、复合轧制、熔融覆镀等工艺中的一种或多种在钛板表面单面涂敷铝层, 从而得到 Ti/Al 复合板, 再将两块 Ti/Al 复合板制备成以铝为内芯, 外层包覆钛的钛包铝层状复合电极材料^[39]。其内芯铝作为电极的集流载体和导电通道, 起到减小内阻和均化电流分布的作用, 而外层钛仍然保持“贵金属”的电化学性质。

所制备的 Ti/Al 层状复合电极具有内阻低、电流分布均匀、导电性好、耐蚀性好、成本低等优点^[40,41]。且界面结合性好, 槽电压比纯钛涂层阳极降低 10%~30%^[39], 达到节能降耗的效果。Ti/Al 基层状复合电极的结构如图 0-3 所示。

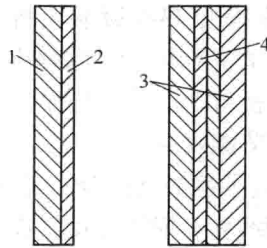


图 0-3 Ti/Al 基层状复合电极的结构

1, 3—Ti; 2, 4—Al

Ti/Cu 基层状复合电极^[42] (结构与 Ti/Al 相似) 是采用电弧喷涂法/熔铸法或喷射沉积法, 以铜为内芯、外层包覆钛制备而成的。其一方面利用钛优良的耐腐蚀性, 另一方面又兼顾铜良好的导电性, 从而具有电极稳定性高、工艺简单、易操作的特点。与纯钛基体材料电极相比^[43,44], Ti/Cu 基层状复合电极在导电性上有明显的优势, 由于内阻减小, 从而有效提高了电化学性能。同时槽电压与传统涂层钛电极相比降低了 100~800mV^[42], 节能效果显著, 因而有很大的应用前景。

(3) Al/TiB₂ 基层状复合。目前各种新型金属陶瓷不断涌现, 为阳极材料的选择提供了广阔范围。尤其是 TiB₂ 金属陶瓷以稳定性高、导电性好、耐蚀性强等优点著称, 且已具有成熟的材料制备技术和成膜、涂覆方法, 成为制备金属陶瓷复合材料的最佳增强体候选材料。而金属铝作为地球上较为丰富的资源, 它具有成本低、导电好、质量轻等众多优点, 但耐蚀性差也是金属铝的致命缺点。TiB₂ 属于六方晶系 C₃₂ 型结构的准金属化合物, 对铝具有良好的润湿性。对此, 根据性能互补的原则, 研究组提出了“三明治”式电极基体材料设计方案: 首先采用不同工艺(等离子喷涂、热压扩散等)在经表面粗化刻蚀后的铝板(或铝网)

上覆镀一层 TiB_2 金属陶瓷, 制备出“ TiB_2 包铝”的电极基体, 其内芯铝作为电极的集流载体和导电骨架, 起到减少内阻、加快电极对电子的传输速度和均化电流分布的作用。而外层 TiB_2 既是内芯铝的防腐保护层和电子传输层, 又是最外层活性涂层的联结强化中间过渡层。然后, 在 TiB_2 包铝的基体上通过电镀的方法覆盖一层 PbO_2 活性层, 最终制备一种催化活性高、成本低廉、使用寿命长、适应性广的节能型梯度复合功能电极, 其结构设计如图 0-4 所示。

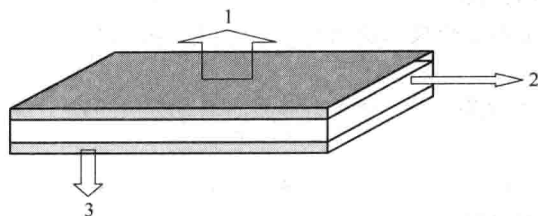


图 0-4 新型电极材料结构示意图

1—表面 PbO_2 镀层; 2—铝基体; 3— TiB_2 过渡层

目前, 有关金属基层状复合电极材料的文献较少, 但从应用前景及节能效果^[45]来看, 金属基层状复合电极材料与核屏蔽材料等的发展不可小觑。就制备技术而言, 发展新的工艺势在必行, 与传统工艺之间互补结合也不失为一个发展新途径。然而, 随着计算机技术的不断发展, 制备工艺将逐渐数字化、自动化。对于尚未完善明确的机理及现象, 仍缺乏理论研究的支持, 所以计算机模拟与仿真俨然成为推进先进制造技术发展的必要手段^[46]。但单一技术的发展并不足以推动金属层状复合材料研究的深入, 唯有结合机理、结构^[47]等不足, 才能全面发展此类材料。金属基层状复合电极材料属于湿法冶金、复合材料、材料加工及化学工业等多学科的交叉学科, 对其进行深入研究, 必将促进相关学科的发展, 并为相关行业的技术发展提供先导性研究成果与技术储备。而节能型金属基层状复合电极材料的广泛应用, 将为湿法电解冶金和电化学工业带来节能降耗、提高产品质量等重大实用价值, 具有重要的理论意义和良好的应用前景。

综上所述, 金属基层状复合功能材料的制备方法是多种多样的, 并且当前传统的单一或多种工艺方法之间的组合可满足所需不同形状、尺寸、结构、组分配比等异种材料从设计到制备成功的要求。在选择制备与加工方法时, 应该考虑到对不同金属基层状复合功能材料所提出的要求和遵循的经济性原则。当需要采用普通有色金属做原料时, 经济问题便是先决条件。但当需要的复合材料具有严格要求或是原料为稀贵、稀散金属时, 则也可兼顾工艺与经济的平衡性条件。

参 考 文 献

- [1] 李晓杰, 习鸿浩, 王小红. 爆炸焊接技术回顾与展望 [C] // 第三届“层压金属复合材