بررسی تاثیر عناصر آلیاژی (قلع، آلومینیوم و مس) بر خوردگی آندهای سرب- اکسیدکبالت تولید شده به روش متالورژی پودر و مقایسه آنها با آند سرب-کلسیم-قلع مجتمع مس سرچشمه

نجمه لاری*[۱]، مریم احتشام زاده[۲]

[۱] دانشجوی دکترای مهندسی مواد، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران
[۲] دانشیار بخش مهندسی مواد، دانشگاه شهید باهنر کرمان
*** نویسنده مسئول:** n1lari@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۰/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۲/۰۳

چکیده

طی تحقیقات پیشین آند سرب- اکسیدکبالت به روش متالورژی پودر تولید گردید. نشان داده شد که آند تولیدی جایگزین بسیار مناسبی برای آند سرب-کلسیم- قلع مجتمع مس سرچشمه در جهت کاهش نرخ خوردگی این آندها می‌باشد. با توجه به این‌که تولید الکترودهای سه یا چهارتایی با زمینه سربی از طریق افزودن عناصر با خواص میکروساختاری الکتروکاتالیستی مثل قلع، مس،کلسیم، آلومینیوم و... می توانند نقش به‌سزایی در کاهش خوردگی آندهای سربی ایفا کنند و مقدار عناصر آلیـــــاژی گران‌قیمت را تقلیل دهند، در این تحقیق علاوه بر استفاده از اکسید کبالت در آند سربی از عناصر دیگری مانند قلع، آلومینیوم و مس نیز استفاده گردید و تاثیر این عناصر بر رفتار خوردگی آندهای سربی به روش متالورژی پودر مورد بررسی قرار گرفت. به منظور این بررسی، آندها توسط روش متالورژی پودر تولید و سپس توسط روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مقاومت به خوردگی این آندها مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به‌منظور بررسی سطح آند، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ نوری استفاده گردید. نتایج نشان داد که تنها آلومینیوم عنصری موثر در جهت کاهش نرخ خوردگی می باشد و عناصری مثل قلع و مس نرخ خوردگی را در مقایسه با آند سرب- اکسید کبالت و در نتیجه آند سرب-کلسیم- قلـــع افزایش می‌دهند. دلیل مطلوب بودن عنصر آلومینیوم در آند سرب- اکسید کبالت را می توان به علت ایجاد لایه محافظ اکسید آلومینیوم بر سطح آند دانست.

کلمات کلیدی: آندهای سرب- اکسیدکبالت، قلع، مس، آلومینیوم، متالورژی پودر، خوردگی، پتانسیودینامیک.

Investigating the Effect of Alloying Elements (Tin, Copper and Aluminum) on Corrosion Behavior of Metallurgy Powder Pb-Co_3O_4 Anodes and Comparison with Pb-Ca-Sn Anodes of Sarcheshmeh Copper Complex of Iran

Najmeh Lari*[1], Maryam Ehteshamzade [2]

[1]. PhD Student, Industrial & Scientific Research Organization of Iran
[2]. Associate Professor, Shahid Bahonar University of Kerman
*** Corresponding Author: n1lari@yahoo.com**

Submission: January 15, 2012 Acceptance: April 23, 2012

Abstract

In our previous research, a new Pb-Co_3O_4 anodic material was obtained using powder metallurgy method. The electrochemical and corrosion data indicate that the Pb-Co_3O_4 anode is a good candidate for further testing as a possible replacement for the conventional Pb-Ca-Sn anode. A key consideration is the cost. Cobalt costs have increased. It is observed that Corrosion resistance of lead anodes is improved by alloying with electrochemical–catalytical action or structural effect such as Sn, Cu, Ca, Al, etc. To reduce cost of Pb-Co_3O_4 anodes, we suggest adding some effective material to replace some of Co_3O_4 in this anode. In this study, the influence of tin, aluminum and copper on the lead-cobalt oxide was investigated. These anodes were obtained using powder metallurgy. Then, potentiodynamic polarization experiments were recorded to evaluate the corrosion performance of the anodes in copper electrowinning cells. Also, Scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy were used to characterize the surface of anode. The results showed when elements such as tin and copper alloyed with Pb-Co_3O_4 anodes, the corrosion resistant of these anodes decreased. The aluminum was the only element leading to more resistance corrosion anode. The addition of aluminum in anode can form an outer protective film of aluminum oxide, coating the electrode and preventing the loss of anode.

Keywords: Pb-Co_3O_4 anodes, Sn, Al, Cu, corrosion, powder metallurgy, potentiodynamic polarization.

۱- مقدمه

استفاده از آلیاژهای سربی به عنوان الکترود آند نامحلول در فرایند الکتروویننگ مس[1] بسیار متداول است [۱]. این آندها، معمولا دچار خوردگی می‌شوند. برای رفـــع این معضل می‌توان از دو روش استفاده کرد: الف) به محلول الکتروویننگ ترکیبات مناسبی مانند سولفات کبالت افزود. ب) از عناصر آلیاژی مطلوب در آند سربی بهره برد. تاثیر عناصر بر کمینه شدن سرعت خوردگی آندهای سربی را به سه دسته می‌توان تقسیم کرد: الف) عناصری با مکانیزم الکتروشیمیایی- کاتالیتیکی نظیر پلاتین، کبالت، نقره و در درجه پایین‌تر طلا، مس، نیکل و آهن. این عناصر جهت بهبود خواص الکتروکاتالیتیکی به الکترود آند سربی اضافه می‌شوند. ب) عناصری با اثر ساختاری بر آند مانند تانتالم، ایندیوم، قلع، بیسموت، آنتیموان و غیره. ج) عناصر با نقش اصلاح کنندگی ساختار آلیاژی مانند بسیاری از عناصر گروه ۱و۲ جدول تناوبی. بهترین حالت از لحاظ مقاومت به خوردگی هنگامی پیش می‌آید که آند شامل سه گروه بالا با هم باشد [۲].

امروزه‌درصنعت به‌طور گسترده‌ای ازآندهای Pb-Ca-Sn استفاده می‌گردد. افزودن قلع خواص شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی آلیاژهای سرب-کلسیم را بهبود می بخشد. همچنین قلع ضخامت اکسید سرب فیلم پسیو را کاهش و خواص هدایتی فیلم پسیو را اصلاح می کند [۳].

قلع با کلسیم و سرب ترکیبات Sn_3Ca یا Pb_xSn_yCa تشکیل می دهد. حضور این ترکیبات منجر به مقاومت مکانیکی و شیمیایی این آلیاژ می گردد [۴]. آندهای سرب-کلسیم- قلع محکم، یکنواخت، عاری از ترک و آخال، دارای ساختار ریزدانه و همچنین خوردگی یکنواختی دارند [۵]. گیس[2] بیان کرد که قلع مانع از تشکیل آلفا دی اکسید سرب از سرب فلزی می گردد. پاولوف[3] نیز تاثیر قلع را، مشارکت در شبکه کریستالی PbO/PbO_x دانست [۶]. در ترکیب آند، قلع دارای حد بهینه می باشد که بیشتر از حد بحرانی منجر به خوردگی بین دانه ای در آند می گردد [۷]. اگرچه افزودن قلع می تواند مقاومت فیلم آندی را کاهش دهد، ولی رشد لایه مقاوم الکتریکی بر آلیاژ سرب-کلسیم به علت حضور کلسیم در آلیاژ نمی تواند برطرف و متوقف شود. بنابراین آند سرب-کلسیم- قلع نمی تواند به طور رضایت بخشی به کار گرفته شود [۸و۹].

به منظور بهبود خواص الکتروشیمیایی آند سرب-کلسیم- قلع، تاثیر افزودن آلومینیوم به این آند بررسی گردید. ملاحظه شد که افزودن آلومینیوم در حالت مذاب می تواند سبب تشکیل فیلم محافظ بیرونی اکسید آلومینیوم بر سطح الکترود گردد. در نتیجه از کم شدن کلسیم در الکترود می کاهد. هرچند که خواص ساختاری این الکترود بهتر از الکترود سرب- کلسیم- قلع می باشد اما آلومینیوم تمایل به جدایش و غنی شدن در ساختار دارد. این پدیده به غلظت آلومینیوم در آلیاژ بستگی ندارد و به صورت تصادفی منجر به این حالت می شود [۳]. طی تحقیقات قبل، امکان سنجی تولید آندهای سرب- اکسیدکبالت به روش متالورژی پودر بررسی گردید و ملاحظه شد که این آندها مقاومت به خوردگی بسیار بالایی در مقایسه با آندهای سرب-کلسیم-قلع مجتمع مس سرچشمه دارا می باشند [۱۰]. در این تحقیق به منظور کاهش مقدار عنصر کبالت در آند از عناصری با خاصیت الکتروکاتالیستی دیگری مانند مس و عناصری با خواص ساختاری مانند آلومینیوم و قلع در کنار اکسید کبالت در آند سربی استفاده شد. همچنین از آنجایی که آلیاژهای چهارتایی ریختگی مقاومت به خوردگی بالایی دارند، در این تحقیق آند سرب- اکسید کبالت- قلع- (آلومینیوم یا مس) نیز تولید و رفتار خوردگی این آندها مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- تولید آندهای سرب- اکسید کبالت حاوی قلع، مس و آلومینیوم

آندهای سرب- اکسید کبالت حاوی قلع، مس و آلومینیوم به روش متالورژی پودر تهیه گردید. برای آماده سازی آندها از

[1] Copper Electrowinning
[2] Giess
[3] Pavlov

پودرهای تجاری سرب، قلع، آلومینیوم و پودر تترااکسیدتری کبالت (Merck) استفاده شد. با استفاده از قالب تهیه شده برای این کار به قطر یک سانتیمتر، نمونه ها توسط دستگاه پرس هیدرولیک یک طرفه ۶۰ تنی آماده گردیدند. سپس قرص‌های تهیه شده زینتر شدند. شرایط آماده‌سازی الکترودها در ادامه بیان شده است.

۱-۱-۲- آند سرب-اکسیدکبالت-قلع

به منظور بررسی تاثیر عنصر قلع بر آندهای سرب- اکسید کبالت، نمونه ها تحت شرایط جدول ۱ تولید گردیدند.

۲-۱-۲-آند سرب- اکسید کبالت-آلومینیوم

تاثیر عنصر آلومینیوم بر آند سرب - اکسید کبالت به روش متالورژی پودر بررسی شد. برای این کار نمونه‌ها طبق جدول۲ آماده گردیدند.

۳-۱-۲- آند سرب- اکسید کبالت - مس

برای بررسی تاثیر خاصیت الکتروکاتالیستی مس در آند سرب- اکسید کبالت، نمونه ای حاوی ۱٪ مس و ۳٪ کبالت در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت تف‌جوشی گردید.

۴-۱-۲- آند سرب- اکسید کبالت- قلع-آلومینیوم یا مس

همان‌طور که گفته شد، آلیاژهای چهارتایی ریختگی مقاومت به خوردگی بالایی دارند. لذا در این مرحله نمونه هایی برای به دست آوردن اثر همزمان آلیاژ چهارتایی آند سرب- اکسیدکبالت- قلع- مس و آند سرب- اکسیدکبالت- قلع- آلومینیوم به روش متالورژی پودر مطابق جدول۳ به دست آورده شد. اکسید کبالت و مس هر دو خاصیت مطلوب الکتروکاتالیتیکی دارند و قلع بر ریز ساختار آند تاثیر دارد. آلومینیوم نیز سبب ایجاد فیلم محافظ می شود.

۲-۲-آماده سازی الکترولیت جهت الکتروویننگ مس

الکترولیت جهت انجام آزمایش الکتروویننگ مس به فرمول زیر تهیه گردید:

۴۰gr/lit Cu^{+2} (0.39 M $CuSO_4.5H_2O$) , ۱۷۰ gr/lit (1.7M) H_2SO_4

۳-۲- روش انجام آزمایش

آزمایش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در یک سل شیشه‌ای در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد توسط دستگاه AMEL انجام شد. در این روش نمونه‌ها به صورت قطعات۱×۱سانتی‌متر مربع مانت شدند. از آندهای تهیه شده به عنوان الکترود کاری، پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود کالومل به عنوان الکترود مرجع استفاده گردید. قبل از انجام هر آزمایشی، به روش مکانیکی الکترودهای کاری تا سنباده ۲۴۰۰ پرداخت سطحی شدند.

۳- نتایج و بحث

۱-۳-تاثیر افزودن قلع به آند سرب- اکسید کبالت

تاثیر عنصر قلع بر رفتار خوردگی آندهای سرب- اکسید کبالت تحت شرایط مختلف بررسی شد. بدین منظور از روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک جهت ارزیابی مقاومت به خوردگی و از میکروسکوپ نوری و الکترونی جهت بررسی سطوح استفاده گردید.

۱-۱-۳- ارزیابی رفتار الکتروشیمیایی و مقاومت به خوردگی آندهای سرب- اکسیدکبالت- قلع به روش پلاریزاسیون

منحنی های پلاریزاسیون آندهای سرب- اکسیدکبالت- قلع و آندهای سرب- اکسیدکبالت بدون قلع تحت شرایط مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است.

پارامترهای به دست آمده از منحنی های پلاریزاسیون در جداول ۴ و۵ مشاهده می گردد.

جدول ۱: آندهای سرب- اکسید کبالت- قلع تولید شده به روش متالورژی پودر تحت شرایط متفاوت

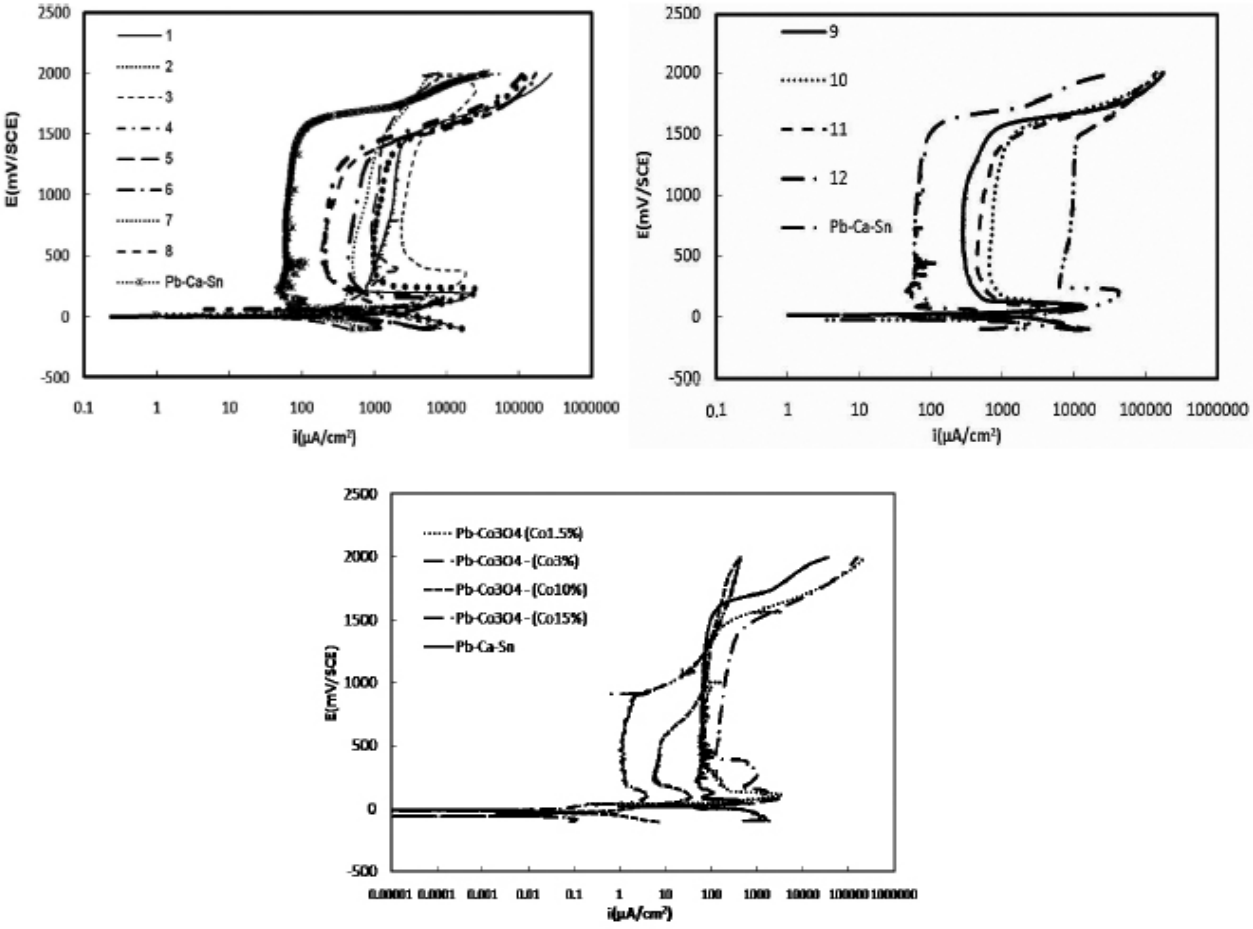
نمونه	آند	فشار پرس (MPa)	دمای تف جوشی(°C)	مدت زمان تف جوشی (hr)
۱	Pb-Co_3O_4(Co3%)-Sn1%	۱۲۰۰	۲۵۰	۲
۲	Pb-Co_3O_4(Co3%)-Sn2%	۱۲۰۰	۲۵۰	۲
۳	Pb-Co_3O_4 (Co3%) Sn2.6%	۱۲۰۰	۲۵۰	۲
۴	Pb-Co_3O_4(Co3%)-Sn1%	۷۰۰	۲۵۰	۲
۵	Pb-Co_3O_4(Co3%)-Sn1%	۷۰۰	۲۵۰	۶
۶	Pb-Co_3O_4(Co3%)-Sn2%	۷۰۰	۲۵۰	۶
۷	Pb-Co_3O_4(Co3%)- Sn2.6%	۷۰۰	۲۵۰	۶
۸	Pb-Co_3O_4(Co3%)-Sn0.5%	۷۰۰	۲۵۰	۶
۹	$PbCo_3O_4$(Co1.5%)Sn0.5%	۱۲۰۰	۳۵۰	۲
۱۰	Pb-Co_3O_4(Co3%)-Sn0.5%	۱۲۰۰	۳۵۰	۲
۱۱	Pb-Co_3O_4(Co3%)-Sn1%	۱۲۰۰	۳۵۰	۲
۱۲	Pb-Co_3O_4(Co10%)-Sn1%	۱۲۰۰	۳۵۰	۲

جدول ۲: آندهای سرب- اکسید کبالت-آلومینیوم تولید شده به روش متالورژی پودر تحت شرایط متفاوت

نمونه	آند	فشار پرس(MPa)	دمای تف جوشی(°C)	مدت زمان تف جوشی(hr)
۱	Pb-Co_3O_4(3%Co)-Al1%	۷۰۰	۲۵۰	۶
۲	Pb-Co_3O_4(5%Co)-Al2%	۱۲۰۰	۳۵۰	۲
۳	Pb-Co_3O_4(10%Co)-Al2%	۱۲۰۰	۳۵۰	۲

جدول ۳: آندهای سرب- اکسیدکبالت-قلع-آلومینیوم (مس) تولید شده به روش متالورژی پودر تحت شرایط متفاوت

نمونه	آند	فشار پرس (MPa)	دمای تف جوشی(°C)	مدت زمان تف جوشی(hr)
۱	Pb-Co_3O_4(Co0.5%)-Al0.5%-Sn0.5%	۱۲۰۰	۳۵۰	۲
۲	Pb–Co_3O_4(Co3%)-Al1%-Sn1%	۱۲۰۰	۳۵۰	۲
۳	Pb-Co_3O_4(Co3%)-Al2%-Sn0.5%	۱۲۰۰	۳۵۰	۲
۴	Pb-Co_3O_4(Co5%)-Al1%-Sn1%	۱۲۰۰	۳۵۰	۲
۵	Pb-Co_3O_4(Co10%)-Al2%-Sn2%	۱۲۰۰	۳۵۰	۲
۶	Pb-Co_3O_4(Co3%)-Sn1%-Cu1%	۷۰۰	۲۵۰	۶
۷	Pb–Co_3O_4(Co3%)-Al1%-Sn1%	۷۰۰	۲۵۰	۶



شکل ۱: منحنی های پلاریزاسیون تاثیر افزودن عنصر قلع به آند سرب- اکسید کبالت تحت شرایط مختلف.

جدول ٤: پارامترهای آزمایش خوردگی پلاریزاسیون
پتانسیودینامیک آند سرب - اکسید کبالت- قلع در محلول الکتروویننگ مس

شماره آند	$i_{crit}(\mu A/cm^2)$	$i_p(\mu A/cm^2)$	E_p(mV/SCE)	E_{corr}(mV/SCE)	$E-E_p$
۱	۲۰۱۲	۱۵۶۵	۱٦۸	٤۹	۱۲۳٤
۲	۲۵۹٦۵	۱۰۳٦	۲۰۰	۵۳	۱۱۳۰
۳	۱٦٦۷۲	۲٦٦۷	۳۰۲	۲۹	۱۰۳۷
٤	۸٤٤۰	۲۰۸	۱۳۷	٤	۱۰۵۵
۵	۱۹۵۵	۵۰٦	٤۵	-۷	۱۰۳۰
٦	۸۰۳۱	٦۹٤	۱۳۸	۰	۱۱۱٤
۷	۱۸۵۷	۱۲۹۳	۳۷۲	-۱	۱۱۲۸
۸	۱۹۵۵	۲۲۸	٤۵	-۳	۱۰۳۰
۹	۱۱۱٤۲	٦۳٦	۸۳	۲۰	۱۳٦۵
۱۰	۳۱۷۵	۹۲۱	٦۷	۵	۱۲۵۵
۱۱	۱۱٦۷	۵۱۱	٦۷	-۹	۱۲۲۷
۱۲	۳۰٤۷۸	۸۷۹۳	۱۳۷	-۱۸	۱۱۷۵

جدول ۵: نتایج آزمایش خوردگی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آند سرب- اکسید کبالت با درصدهای مختلف و آند سرب-کلسیم- قلع مجتمع مس سرچشمه در محلول الکتروویننگ مس

آند	i_{crit} (μA/cm²)	i_p (μA/cm²)	E_p(mV/SCE)	E_{corr}(mV/SCE)	$E-E_p$
Pb-Ca-Sn	٤٤٤	۶۷	٤٥	۱۵	۱۳۵۲
Pb-Co_3O_4(1.5%Co)	۳۳٤۱	۶۳	۹۹	۳۳	۱۱۱۰
Pb-Co_3O_4(3%Co)	۳۱۸٦	۱۵۳	۸۱	۱۷	۹۵۷
Pb-Co_3O_4(10%Co)	۳٦	۷	۹۳	-۲۸	۳۳۲
Pb-Co_3O_4(15%Co)	۳	۲	۷۱	-۲۴	٦۷۷

همانطور که ملاحظه می شود:

- با افزودن قلع به آند سرب- اکسید کبالت در روش متالورژی پودر میزان خوردگی آند نسبت به آند سرب- اکسید کبالت بدون قلع افزایش می یابد.
- در شرایط یکسان نمونه های ۱و۲و۳ که به ترتیب دارای ۱، ۲و ۲/۶٪ قلع می باشند و تحت فشار ۱۲۰۰ مگاپاسکال و در دمای ۲۵۰درجه تف جوشی شدند، بهترین نمونه از لحاظ مقاومت به خوردگی نمونه شماره ۲ می باشد. نسبت i_{crit}/i_p در این حالت بیشترین مقدار می باشد. این نسبت نشان دهنده موثر بودن فیلم پسیو در کاهش سرعت انحلال سطح آند می‌باشد؛ به عبارتی تحت فشار ۱۲۰۰ مگاپاسکال با دمای تف‌جوشی ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد بهترین غلظت بهینه ٪۲ نقره می باشد.
- نمونه های۱، ۴، ۵ و۱۱ که حاوی ۳٪ وزنی کبالت به همراه ۱٪ وزنی قلع می باشند و فقط شرایط آماده سازی چهار آند تغییر کرده است، در این میان کمترین دانسیته جریان پسیو را آند شماره ۴ دارا است. در این حالت فشار پرس، دما و زمان تف جوشی کمتر از بقیه موارد می باشد. با توجه به مدت زمان کم تف جوشی و دمای نه چندان زیاد، اجازه نفوذ قلع به مرزدانه ها کمتر داده می شود. در نتیجه عنصر قلع در آند چندان نمی تواند تجمع و ایجاد جدایش کند. هنگامی که مدت زمان تف جوشی بالا می رود و به ۶ ساعت می رسد، با همان ترکیب، فشار و دمای تف جوشی، نرخ خوردگی افزایش می‌یابد. علت آن را نفوذ قلع با گذشت زمان و ایجاد جدایش در ترکیب آند می توان دانست. البته می توان گفت که ذرات سرب با قلع محلول جامدی تشکیل داده که بر مرزدانه ها نفوذ کرده و سبب ایجاد خوردگی مرزدانه ای می شوند. همچنین باید خاطر نشان کرد که نمونه ۴ به وسیله آسیاب گلوله ای هم زده شده است و قلع به خوبی در سرب پخش گردیده است. در اینجا می توان به فرایند موثر مخلوط سازی یکنواخت بر بهبود مقاومت به خوردگی اشاره کرد.
- در شرایط یکسان نمونه های ۵،۶، ۷ و۸ و فقط تفاوت در غلظت قلع موجود درآند، کمترین مقاومت به خوردگی مربوط به آندی است که کمترین میزان قلع یعنی ۰/۵٪ را دارا می باشد. در این موارد همگی با فشار ۷۰۰ مگاپاسکال و در دمای ۲۵۰ درجه به مدت ۶ ساعت تف جوشی شده بودند. با افزایش غلظت قلع در آند تا ۲/۶٪ دانسیته جریان منطقه پسیو افزایش می یابد. وقتی غلظت قلع در آند بالا رود، جدایش در الکترود اتفاق می افتد و سبب تشدید خوردگی می شود. تقریبا می توان گفت که هر چه غلظت قلع کمتر باشد، کمتر خوردگی اتفاق می افتد، اما همان‌طور که در نتیجه دوم دیده شد، کمترین خوردگی متعلق به غلظت میانی قلع می باشد. با توجه به تفاوت فشار در این دو مورد می توان گفت که غلظت قلع به طور تصادفی موثر است و خوردگی آند سرب- اکسیدکبالت- قلع به عوامل شکل دهی در این پژوهش یعنی متالورژی پودر بستگی زیادی دارد.
- پتانسیل خوردگی آندها تقریبا در یک محـــــدوده می‌باشد. اما نمونه هایی که با فشار ۱۲۰۰مگاپاسکال پرس شده‌اند، در مقایسه با فشار۷۰۰ مگاپاسکال کمی پتانسیل

خوردگی بالاتری دارند. شاید بتوان گفت به دلیل کمتر بودن تخلخل در اثر فشار بیشتر میزان خوردگی کمتر شده و پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر نجیب تر سوق داده می‌شود.

➢ نتایج پلاریزاسیون نشان می دهد که اگر اکسیدکبالت در نمونه افزایش یابد، سبب افزایش خوردگی در حضور قلع می‌شود. می توان دلیل آن را حضور همزمان اکسیدکبالت و قلع در آند سربی دانست. از آنجایی که اکسید کبالت، ماده سرامیکی با مقاومت به خوردگی بالا می باشد این ماده به خوبی حفظ می شود و قلع خورده خواهد شد. هنگامی که خوردگی قلع بر سطح آند اتفاق می افتد، باعث ایجاد حفره بر سطح می گردد. حضور این حفرات سبب تشدید واکنش خوردگی می شوند.

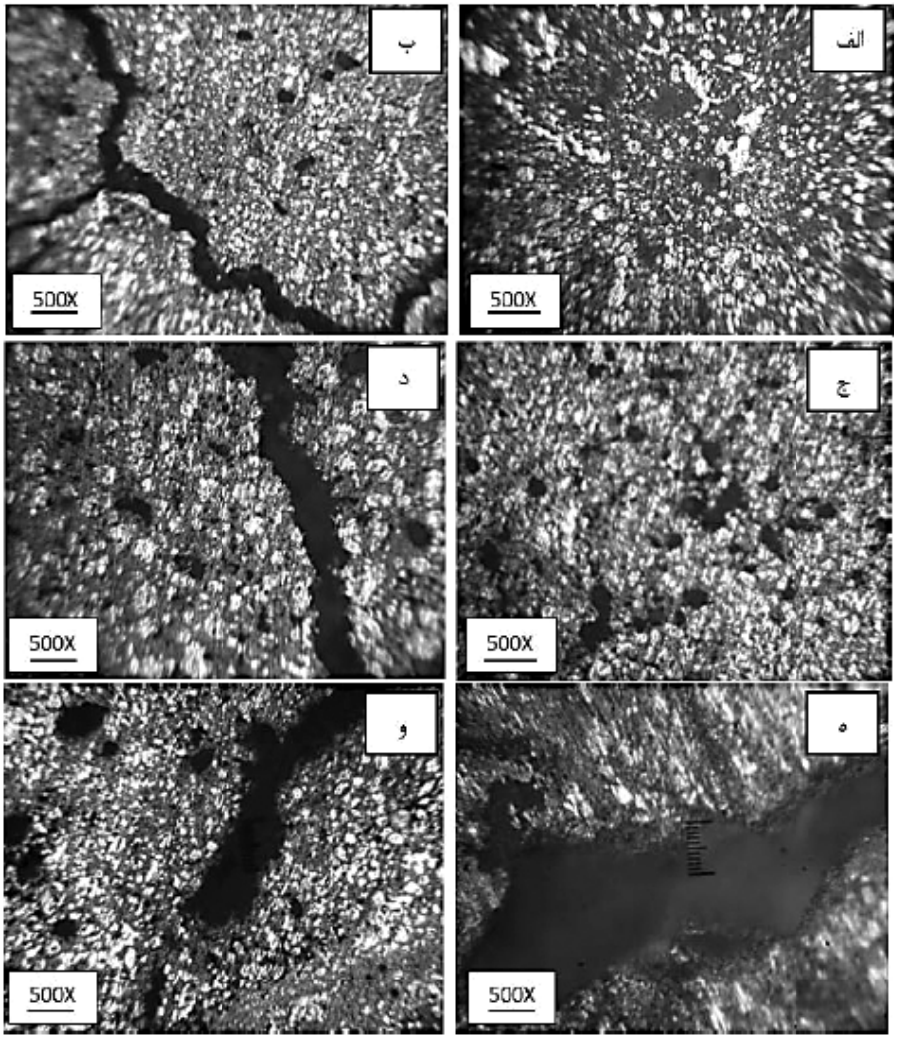
بنابراین علی‌رغم استفاده موثر قلع در آند ریخته گری از این عنصر در حالت متالورژی پودر به همراه اکسید کبالت نمی‌تواند مطلوب واقع شود و سبب افزایش میزان خوردگی می گردد. البته باید خاطر نشان کرد که در روش ریخته گری قلع در سرب حل می شود که منجر به بهبود خواص می‌گردد. اما در روش متالورژی پودر و در حضور اکسید کبالت منجر به حل قلع در سرب نمی شود و این فلز به صورت ذره باقی می ماند و یا لااقل بخشی از آن نامحلول باقی می مانند. در روش ریخته گری کبالت و نقره به صورت آلیاژی با سرب نمی‌توان به دست آورد. بنابراین حضور عنصر سومی مانند قلع در ترکیب استفاده می شود. این عنصر سبب می شود که کبالت و نقره در آلیاژ پخش یکنواخت داشته باشند. محصولاتی مانند سولفات قلع لایه مقاوم و چگالی بر آند در مقادیر کم نقره را باعث می شوند. کاهش وزن آلیاژ ریختگی Pb-Ag-Sn-Co دارای مقادیر کمی می‌باشد و لایه محافظ چگال و سنگینی بر سطح ایجاد می‌گردد. ایجاد لایه محافظ به علت حضور موثر Co در تشکیل لایه می باشد. حضور قلع در آلیاژ سبب ایجاد لایه ضخیم تر بر سطح می شود. لایه ضخیم تر منجر به عدم نفوذ Pb^{2+} در الکترولیت و به این ترتیب به Pb^{4+} اکسید می شوند و دی اکسید سرب به عنوان نتیجه ای از هیدرولیز این یون‌ها پدیدار می شوند [۲]. در روش متالورژی پودر چنین اثری ملاحظه نشد. پس قلع و اکسیدکبالت در روش متالورژی پودر همزمان نمی توانند مانند روش ریخته گری در آلیاژهای سربی مفید واقع شوند. بنابراین این عنصر تاثیر خوبی در آند سرب- اکسیدکبالت در روش متالورژی پودر نخواهد داشت. در آزمایش‌های انجام شده هر چند غلظت قلع در آند فاکتوری مهم می باشد، اما همان طور که مشاهده شد، فشار پرس، دمای پخت، مدت زمان پخت و همچنین میزان اکسید کبالت نیز بر نرخ خوردگی آند سرب-اکسیدکبالت-قلع موثرند.

۲-۱-۳- بررسی‌های میکروسکوپی آند سرب- اکسیدکبالت - قلع

اشکال ۲و۳ تصویر میکروسکوپ نوری آند سرب- اکسید کبالت- قلع نمونه های مختلف را قبل و بعد از غوطه وری در محلول نشان می دهد.

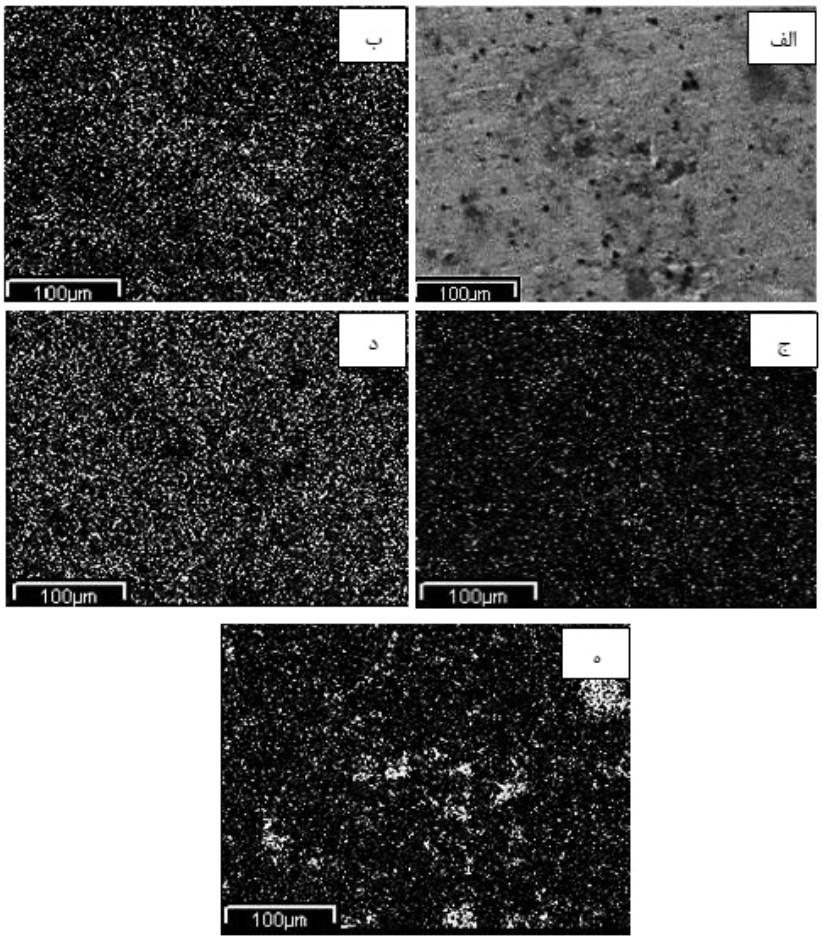
همچنین به منظور بررسی توزیع عناصر در آند سرب- اکسید کبالت- قلع آنالیز نقشه‌ای این آند گرفته شد. تصاویر در شکل ۳ قابل رویت است.

تصاویر میکروسکوپ نوری سطح آند نشان می دهدکه قبل از غوطه وری در محلول، ترک بر سطح وجود ندارد، اما هنگامی که آند در معرض محلول قرار گرفت، سطح دچار ترک می گردد. همان طور که ملاحظه می‌شود، سطح آند قبل از غوطه وری دارای تخلخل می باشد. بنابراین محلول از طریق این تخلخل‌ها وارد بدنه الکترود می شود و منجر به به‌وجود آمدن محصولات خوردگی در بدنه می گردد. محصولات تشکیل شده معمولا حجیم‌تر از مواد به کار رفته در بدنه می باشد. در نتیجه محصولات، ایجاد تنش در قطعه می کنند و منجر به بروز ترک در آند می شوند. همچنین باید توجه داشت که تقریبا افزایش عنصر قلع در آند سبب خوردگی بیشتر نمونه شده است. در نتیجه می توان گفت که این محصولات خوردگی ممکن است بیشتر به دلیل حضور قلع در ماده باشد. به منظور بررسی بیشتر تاثیر نحوه توزیع قلع در ماده آنالیز نقشه ای گرفته شد.



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ نوری آند حاوی قلع الف)آند شماره۴ قبل از غوطه وری، ب) آند شماره۴ بعداز غوطه وری، ج)آند شماره ۱ قبل از غوطه وری، د)آند شماره ۱بعداز غوطه وری، ه)آند شماره۲ بعداز غوطه وری، و)آند شماره ۳ بعداز غوطه وری در بزرگنمایی ۵۰۰.

آنالیز نشان می دهد که قلع تقریبا به خوبی در سطح آند پخش شده است، اما نمی توان به آسانی قضاوت کرد که آیا قلع در مرزدانه‌ها قرار گرفته یا خیر. کبالت به صورت جزایر پراکنده در سطح قرار دارد و این ماده به خوبی پخش نشده است. قلع نمی تواند مانند آلیاژ سرب-کبالت- قلع در روش ریخته گری به توزیع پودر اکسید کبالت در بدنه یاری کند. در نتیجه نمی تواند با تغییر در ساختار منجر به تغییر در لایه اکسید محافظ بر سطح و کاهش در نرخ خوردگی شود. همچنین باید در نظر داشت که قسمت زیادی از سرب اکسید شده است. به نظر قلع در سرب حل نشده و به صورت ذره در آند پخش شده است. اما در روش ریخته گری قلع در ماده به‌صورت محلول در می آید و ایجاد ترکیبات یوتکتیک در آند می کند. در آند سرب-کلسیم-قلع ریختگی، قلع با کلسیم و سرب ترکیبات Sn_3Ca یا $Pb_xSn_\gamma Ca$ تشکیل می‌دهند. حضور این ترکیبات منجر به مقاومت مکانیکی و شیمیایی این آلیاژ می گردد [۴]، اما در روش متالورژی پودر این اتفاق نمی افتد. دلیل دیگر برتری قلع در این آند ایجاد ترکیبات قلع و کلسیم با هم می باشد که در آند سرب-اکسیدکبالت از عنصر کلسیم استفاده نگردیده است.

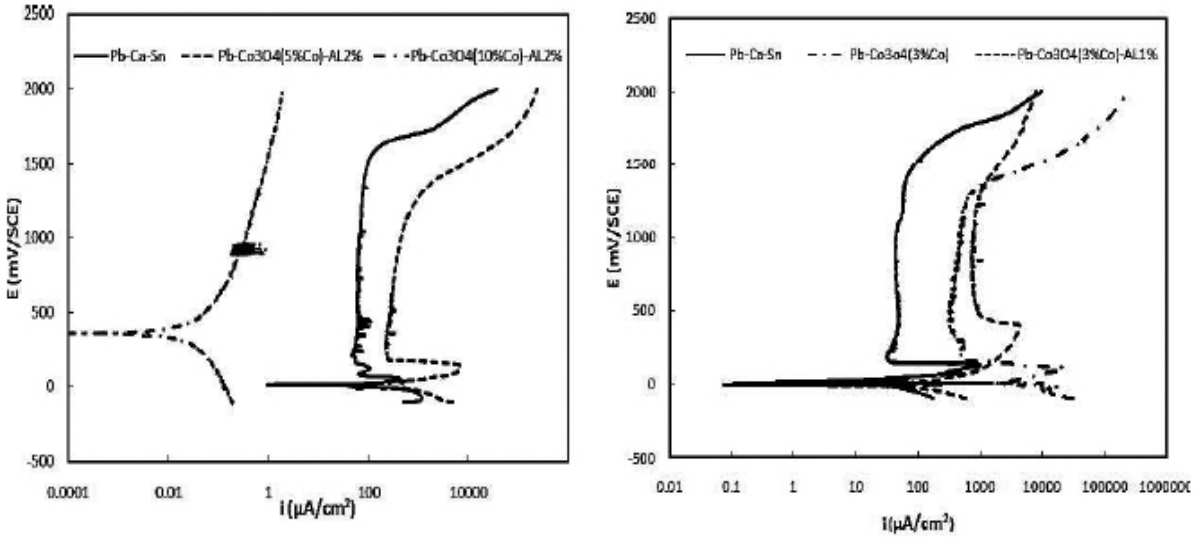


شکل ۳: آنالیز نقشه ای آند سرب- اکسیدکبالت (٪۳کبالت)- قلع٪۱ الف) سطح آند، ب)اکسیژن، ج)قلع، د)سرب، ه)کبالت.

۲-۳- تاثیر افزودن آلومینیوم به آند سرب- اکسید کبالت

تاثیر آلومینیوم بر رفتار خوردگی آندهای سرب- اکسید کبالت تهیه شده به روش متالورژی پودر تحت شرایط مختلف مطابق جدول ۳ توسط منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بررسی گردید. نتایج در شکل۴ ملاحظه می‌گردد. پارامترهای ترمودینامیکی و سینتیکی به دست آمده از منحنی های پلاریزاسیون شکل ۴ در جدول ۶ مشاهده می‌گردد. با استفاده از نتایج به دست آمده می توان گفت:

- با افزایش اکسیدکبالت در آند سرب- اکسیدکبالت- آلومینیوم دانسیته جریان پسیو کاهش، پتانسیل خوردگی و منطقه پسیو افزایش می یابد. در نتیجه نرخ خوردگی پایین می‌آید. این نتیجه تقریبا عکس اثر افزودن قلع به آند سرب- اکسید کبالت می باشد.
- هنگامی که آند سربی حاوی ۱۰٪ کبالت و ۲٪ آلومینیوم می باشد، دانسیته جریان پسیو به شدت کاهـــش می یابد؛ به‌طوری که نسبت به آند سرب-کلسیم- قلع و حتی آندهای حاوی ۱۰و ۱۵٪ کبالت نرخ خوردگی به میزان زیادی کاهش می یابد. در این مورد منطقه پسیو نیز نسبت به آندهای مذکور افزایش یافته است. وجود منطقه پسیو وسیع به علت وجود اکسید آلومینیوم تشکیل شده بر سطح آند می باشد.
- در حضور آلومینیوم در آند سربی حاوی ۳ و ۵٪ کبالت دانسیته جریان پسیو بیشتری نسبت به عدم حضور آلومینیوم در نمونه دارد. با افزودن آلومینیوم به آند سرب- اکسیدکبالت تمایل به جدایش در آلیاژ سربی دارد و این پدیده به صورت تصادفی اتفاق می افتد و به مقدار آلومینیوم در این آلیاژها وابسته نیست [۳].



شکل ٤: منحنی های پلاریزاسیون تاثیر افزودن عنصر آلومینیوم به آند سرب- اکسید کبالت تحت شرایط مختلف.

جدول٦: پارامترهای آزمایش خوردگی پتانسیودینامیک آند سرب- اکسید کبالت- آلومینیوم در محلول الکتروویننگ مس

$E-E_p$	E_{corr}(mV/SCE)	E_p(mV/SCE)	i_p (μA/cm^2)	i_{crit} (μA/cm^2)	آند
۸۸۰	-۱۵	۳۲۵	۱۰۶۱	۳۷۲۷	Pb-Co_3O_4(3%Co)-AL1%
۱۰۰۶	۱۷	۸۹	۲۷۳	۵۰۹۸	Pb-Co_3O_4(5%Co)-Al2%
۱٤۹٤	۳٦۱	-	۰/۵	-	Pb-Co_3O_4(10%Co)-Al2%

۳-۳-تاثیر افزودن مس به آند سرب- اکسید کبالت

تاثیر افزودن مس بر خوردگی آند سرب- اکسید کبالت به کمک روش پلاریزاسیون ملاحظه می‌گردد. فاکتورهای اساسی در بررسی منحنی های پلاریزاسیون در جدول ۶ برای این آند در مقایسه با حالتی که فاقد عنصر مس می باشد، آورده شده است.

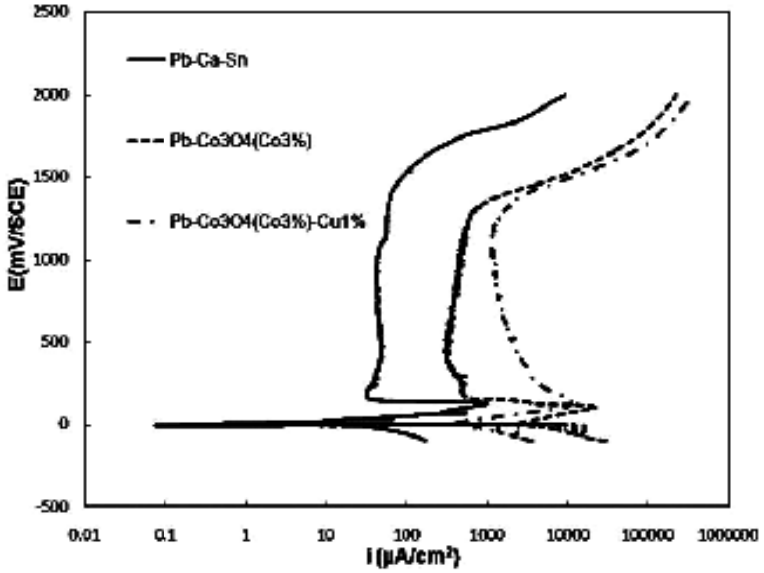
همانطور که دیده می شود:

- در شرایط یکسان تولید این دو آند، نرخ خوردگی در حضور مس در آند افزایش می یابد.
- پتانسیل منطقه پسیو و خوردگی در هر دو مورد تغییر نکرده است.

علی رغم اینکه این فلز جزء عناصر با خاصیت الکتروکاتالیتی می باشد، اما تاثیر مطلوبی بر آند سرب-اکسیدکبالت تولید شده به روش متالورژی پودر ندارد. حتی باید گفت این افزودنی بدترین تاثیر را نسبت به قلع و آلومینیوم در آند سرب- اکسیدکبالت دارد. می‌توان گفت احتمالا عدم انحلال مس در روش متالورژی پودر در مقایسه با روش ریخته گری منجر به بروز این پدیده گردیده است. به صورت ذره ماندن این عنصر سبب ایجاد تغییر در پتانسیل سطح و تشدید خوردگی می شود. البته باید متذکر شد که برای به دست آمدن نتیجه قطعی حضور مس در آند سرب- اکسیدکبالت باید تحقیق بیشتری انجام داد.

۴-۳- تاثیر افزودن مس یا آلومینیوم به آند سرب- اکسید کبالت- قلع

به منظور بررسی تاثیر افزودن مس یا آلومینیوم به آند سرب- اکسید کبالت-قلع تحت شرایط مختلف از روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (جدول ۷) جهت ارزیابی مقاومت به خوردگی و از میکروسکوپ نوری و الکترونی جهت بررسی سطوح آند استفاده گردید.



شکل ۵: منحنی های پلاریزاسیون تاثیر افزودن عنصر مس به آند سرب- اکسید کبالت در شرایط مختلف.

جدول ۷: پارامترهای آزمایش خوردگی پتانسیودینامیک آند سرب- اکسید کبالت- آلومینیوم در محلول الکتروویننگ مس

آند	i_{crit} ($\mu A/cm^2$)	i_p ($\mu A/cm^2$)	E_p(mV/SCE)	E_{corr}(mV/SCE)	$E-E_p$
$Pb-Co_3O_4(3\%Co)-Cu1\%$	۹٤۰۸	٤۳٤۸	۱۰۱	۰	۹۷۳
$Pb-Co_3O_4(3\%Co)$	۲۲۱۲۹	٦۱۳	۱۰۱	۰	۱۱۰۱

۱-۴-۳- ارزیابی رفتار الکتروشیمیایی و مقاومت به خوردگی آندهای سرب-اکسیدکبالت- قلع- آلومینیوم (مس) به روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آندهای سرب- اکسید کبالت- قلع-آلومینیوم یا مس بررسی گردید. نتایج در شکل ۶ ملاحظه می گردد. نتایج پلاریزاسیون به دست آمده برای الکترودهای مختلف تولیدی در جدول ۸ مشـــاهده می‌گردد. از جدول یادشده می توان گفت:

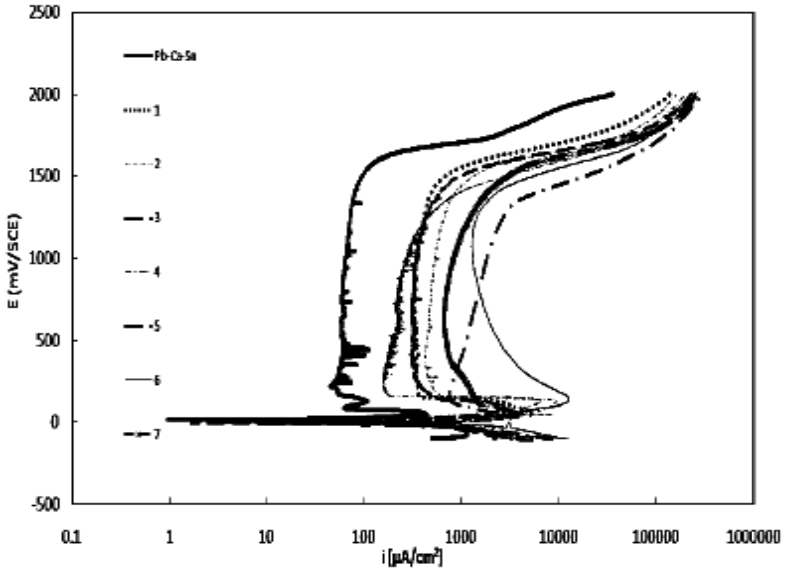
- فلز مس در مشارکت با آند سرب- اکسیدکبالت- قلع در مقایسه با آند سرب- اکسیدکبالت- قلع-آلومینیوم دارای i_p, E_p, i_{crit} بالایی می باشد. این سه پارامتر تعیین کننده نرخ خوردگی در منحنی های پسیو می باشند. هنگامی که مقدار این سه پارامتر زیاد باشد، سرعت خوردگی بالا می رود. در نتیجه آند سرب- اکسید کبالت- قلع- مس دارای خوردگی قابل توجهی می باشد. می توان به اثر سوء مس در آند بنا به دلایل ذکر شده پی برد.
- آلیاژ چهارتایی سرب- اکسیدکبالت- قلع- مس نرخ خوردگی کمتری نسبت به آلیاژ سه تایی سرب- اکسیدکبالت- مس دارد. این پدیده نشان می دهد که حضور قلع و مس در ساختار تاثیر مفید بر جای می گذارد. شاید بتوان گفت به دلیل پدیده نفوذ منجر به ترکیبات بین نشینی شده که این ترکیبات منجر به کاهش خوردگی می شود، اما در هر دو مورد و در شرایط یکسان، این دو آند نرخ خوردگی بیشتری نسبت به آند سرب- اکسید کبالت دارند. در کل قلع و مس تاثیر مطلوبی بر آند سرب-اکسیدکبالت نخواهند داشت.
- آلیاژ چهارتایی سرب- اکسید کبالت- قلع- آلومینیوم مقاومت به خوردگی بیشتری نسبت به آلیاژ سه تایی سرب- اکسیدکبالت- قلع دارد. آلومینیوم در این آند نیز به خوبی توانسته است خواص حفاظتی خود را به نمایش گذارد.

➢ با افزایش میزان اکسید کبالت در نمونه های سرب- اکسید کبالت- قلع- آلومینیوم مقاومت به خوردگی کاهش یافته است و دقیقا عکس نتایج سرب-اکسیدکبالت-آلومینیوم می باشد. همان‌طور که ملاحظه شد، آلومینیوم خواص مطلوبی در آند سرب- اکسید کبالت دارد. بنابراین می توان دلیل این واقعه را به علت حضور عنصر مخرب قلع در آند دانست.

➢ نمونه های شماره ۲ و۳ حاوی ۳٪کبالت و آلومینیوم می‌باشند. در شرایط یکسان با کاهش قلع و افزایش درصد آلومینیوم آند شماره ۳ دانسیته جریان پسیو و پتانسیل پسیو کمتری نسبت به آند شماره ۲ دارد. در اینجا نیز می توان به تفاوت تاثیر قلع و آلومینیوم در آند پی برد.

۲-٤-۳-بررسی های میکروسکوپی آند سرب-اکسیدکبالت- قلع-آلومینیوم

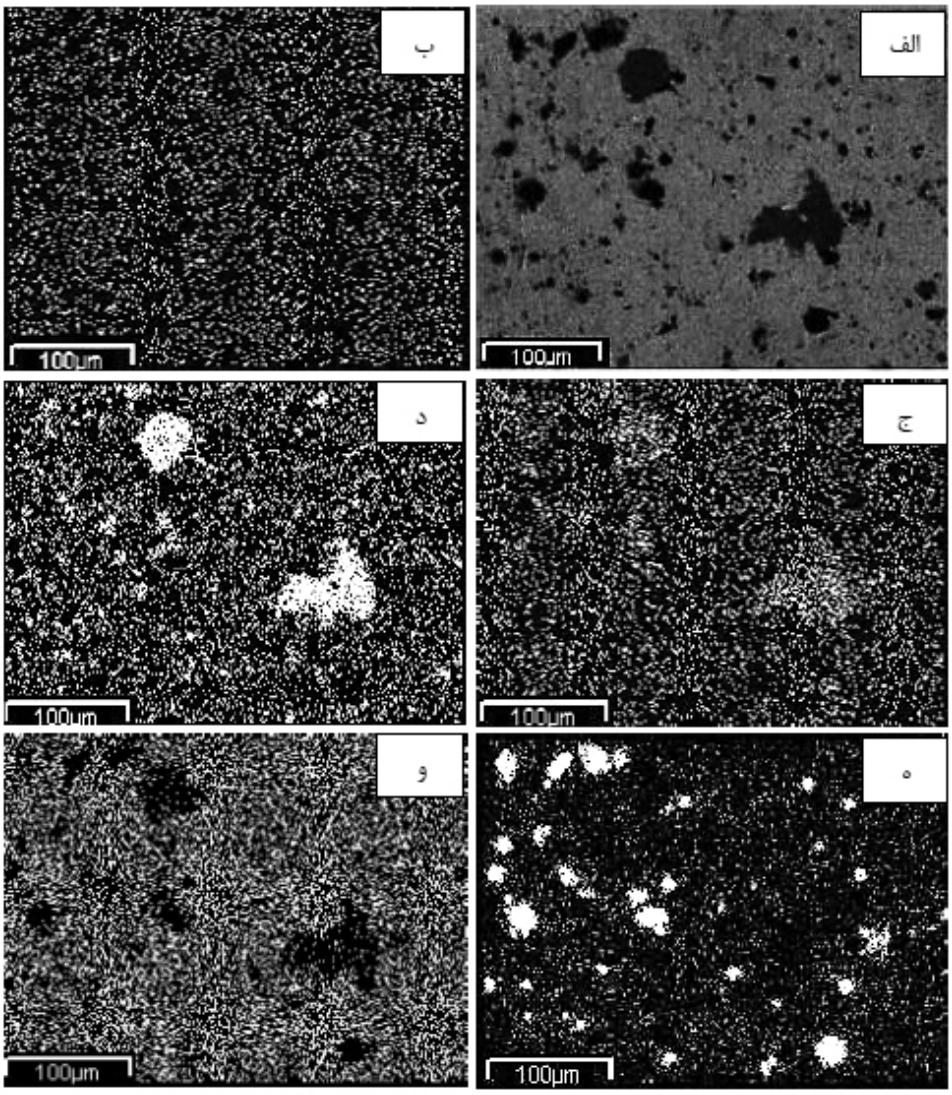
به منظور بررسی توزیع عناصر و تخلخل های موجود در آند سرب- اکسید کبالت- قلع- آلومینیوم، آنالیز نقشه ای این آند گرفته شد. تصاویر در شکل ۷ قابل رویت است.



شکل ٦: منحنی های پلاریزاسیون تاثیر افزودن عنصرآلومینیوم یا مس به آند سرب- اکسید کبالت- قلع در شرایط مختلف.

جدول ۸: پارامترهای آزمایش خوردگی پتانسیودینامیک آند سرب- اکسید کبالت قلع- آلومینیوم (مس) درمحلول الکتروویننگ مس

شماره آند	i_{crit} (μA/cm²)	i_p (μA/cm²)	E_p(mV/SCE)	E_{corr}(mV/SCE)	$E-E_p$
۱	٤۰۹۸	۳۸٦	٦۲	٥	۱۳۱۷
۲	۸۰٥٥	٦۰٤	۹۳	٥	۱۲٦٥
۳	۱۸٥٤	٥۰۱	٥۷	-٤	۱۲٤۷
٤	٥٥۷۲	۱۹۲	۱۰٦	-٤	۱۱٤۸
٥	۳٤۱۱	۸٥٥	۲۹	-۸	۱۲۰٤
٦	۱۱۳٦۹	۱۷٤۹	۱۳۳	۰	۱۰۱۳
۷	۳٤۳۷	۸۱٥	٤٦	-۲	۱۳۲٦



شکل ۷: آنالیز نقشه ای آند سرب-اکسیدکبالت (۳٪کبالت)-قلع ۱٪-آلومینیوم ۱٪ الف)سطح آند، ب)قلع، ج)اکسیژن، د)کبالت، ه)آلومینیوم، و)سرب.

آنالیز نقشه ای این آند نشان می دهد که قلع تقریبا به طور منظمی در آند پخش شده است، اما آلومینیوم این طور نیست و به طور تجمعی قرار دارند. مانند همه تصاویر پیشین اکسید کبالت نیز به خوبی پخش نشده است. اما در کل نسبت به آند سرب-اکسیدکبالت- قلع تخلخل کمتری مشاهده می‌گردد. در نتیجه یکی از دلایل خوردگی کمتر آند سرب-اکسیدکبالت-آلومینیوم-قلع را نسبت به آند سرب-اکسیدکبالت-قلع علاوه بر اثر محافظتی آلومینیوم، در کاهش تخلخل می توان دانست. در کل هر چه تعداد عناصر در آند بیشتر شوند می توانند به منزله نقش پر کنندگی منجر به کاهش تخلخل آند می شوند. در واقع علاوه بر نقش موثر هر یک از عناصر در تعیین رفتار خوردگی، بر میزان تخلخل آند نیز که مستقیما بر خوردگی آن تاثیر می گذارد، تاثیر گذار است.

۴- نتیجه گیری

- تحقیقات به عمل آمده نشان می دهد که می‌توان آندهای سه تایی و چهارتایی $Pb\text{-}Co_3O_4$ حاوی مس، آلومینیوم و قلع را به روش متالورژی پودر تولید کرد.

➢ نتایج نشان داد که افزودن قلع به آند سرب-اکسید کبالت در روش متالورژی پودر بر خلاف آند سرب-کلسیم- قلع تاثیر مطلوبی بر رفتار خوردگی این آند به جا نمی گذارد. علت را می توان به عدم انحلال قلع در آند به روش متالورژی پودر نسبت داد. در واقع قلع به صـورت ذره در آند باقی می‌ماند و به علت اختلاف پتانسیل سبب تشدید خوردگی آند سرب- اکسیدکبالت نسبت به عدم حضور این عنصر در ترکیب آند می شود. افزایش نرخ خوردگی با افزایش قلع و همچنین اکسیدکبالت در آند موید دیگری بر صحت گفته مذکور می باشد.

➢ افزودن آلومینیوم نتایج عکس قلع در آند سرب- اکسید کبالت به همراه داشت. با افزایش اکسیدکبالت در حضور آلومینیوم منجر به بهبود مقاومت به خوردگی می شود؛ تا جایی که آند سرب-اکسید کبالت(۱۰٪کبالت)-آلومینیوم به شدت نرخ خوردگی کاهش می یابد. این آند نسبت به آند سرب-کلسیم-قلع و حتی آند سرب-اکسیدکبالت حاوی ۱۵٪ کبالت مقاومت به خوردگی بالاتری دارد. رفتار این آند به علت تشکیل اکسید محافظ آلومینیـوم بر سطح الکترود می‌باشد. به وجود آمدن منطقه پسیو طولانی‌تر نسبت به عدم حضور آلومینیوم در آند، می تواند به خوبی این پدیده را توجیه کند.

➢ افزودن مس به آند سرب- اکسید کبالت منجر به افزایش خوردگی در آند نسبت به عدم حضور آن در آند می شود. علت را می توان مانند قلع در عدم انحلال مس در آند دانست و در نتیجه سبب تشدید خوردگی آند می گردد.

➢ افزودن آلومینیوم به آند سرب- اکسیدکبالت- قلع منجر به بهبود رفتار خوردگی این آند می شود. علت را می توان در به وجود آمدن اکسید آلومینیوم بر سطح آند دانست، زیرا از انحلال قلع در محلول جلوگیری می کند.

➢ افزودن مس به آند سرب- اکسیدکبالت- قلع منجر به وخیم‌تر شدن رفتار خوردگی آند می شود که در نتیجه منجر به بالا رفتن پتانسیل سطحی و تشدید خوردگی می شود.

مراجع

1. M. Moats, K. Hardee, C. Brown Jr JOM, Mesh-on-lead anodes for copper electrowinning, Aqueous Electrometallurgy , ProQuest Science Journals, 2003, Pp. 46.
2. I. Ivanov, Y. Stefanov, Z. Noncheva, M. Petrova, Ts. Dobrev, L. Mirkova, R. Vermeersch, J.-P. Demaere, Insoluble anodes used in hydrometallurgy Part I. Corrosion resistance of lead and lead alloy anodes, Hydrometallurgy, Vol. 57, 2000, Pp. 109–124.
3. H. Li , W.X. Guoa , H.Y. Chena, D.E. Finlowc, H.W. Zhoud, C.L. Doud, G.M. Xiaod, S.G. Pengd, W.W. Weid, H. Wangd , Study on the microstructure and electrochemical properties of lead–calcium–tin–aluminum alloys, Journal of Power Sources , 2008.
4. A.T.Kuhn, The Electrochimestry of Lead, 1979.
5. A.Hrussanov, L.Mirkov and Ts. Dobrev, Electrochemical properties of Pb-Sb, Pb-Ca-Sn and Pb-Co_3O_4 anodes in copper electrowinning, Electrochemistry, Vol. 32, 2002, Pp. 505-512.
6. D. Slavkov, B. S. Haran, B. N. Popov, F. Fleming, Effect of Sn and Ca doping on the corrosion of Pb anodes in lead acid batteries, Journal of Power Sources, Vol. 112, 2002, Pp. 199–208.
7. J. Xua, Xingbo Liu, X. Li, E. Barbero, C. Donga, Effect of Sn concentration on the corrosion resistance of Pb-Sn alloys in H_2SO_4 solution, Journal of Power Sources, Vol. 155, 2006.
8. Y. B. Zhou, C. X. Yang, W. F. Zhou, H. T. Liu, Comparison of Pb-Sm-Sn and Pb-Ca-Sn alloys for the positive grids in a lead acud battery, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 365, 2004, Pp. 108–111.

9. D.G. Li, G.S. Zhou, J. Zhang, M.S. Zheng, Investigation on characteristics of anodic film formed on PbCaSnCe alloy in sulfuric acid solution, Electrochimica Acta, Vol. 52, 2007, Pp. 2146–2152.

۱۰. نجمه لاری، مریم احتشام زاده، امیرصرافی، مسعود رضایی زاده، سهیل سروشیان، ساخت آند $Pb\text{-}Co_3O_4$ به روش متالورژی پودر و ارزیابی رفتار خوردگی آن در مقایسه با آند Pb-Ca-Sn مجتمع مس سرچشمه، دوازدهمین کنگره ملی خوردگی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، اردیبهشت ۱۳۹۰.