

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ СВИНЦА В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ. I

Е. В. Криволапова и Б. Н. Кабанов

Лаборатория Государственного Подольского аккумуляторного завода.

Вопрос о коррозии свинца в окислительной среде имеет большое практическое значение. Разрушение положительных пластин свинцового аккумулятора вследствие коррозии решеток, даже при нормальных условиях эксплуатации, является, как известно, одной из основных причин выхода аккумулятора из строя. На коррозионную стойкость положительных решеток оказывает влияние состав сплава, электролита и другие факторы. Имеется ряд работ, в которых рассматривается вопрос о замене сурьмы в сплаве кальцием, натрием, кадмием и другими металлами [1]. Однако, эти исследования есен и касаются вопроса увеличения прочности положительных решеток, то только попутно, имея основной целью уничтожение вредного действия сурьмы на отрицательный электрод и отчасти замену дефицитной в некоторых странах сурьмы. Что касается патентной литературы, то для улучшения характеристик аккумулятора предлагается к сплаву свинца с сурьмой добавлять Mo , Te , Cd , Sn , Mg или добавлять к свинцу взамен сурьмы щелочные, щелочно-земельные металлы, Hg , Al , Sn , Te , Cd и др. Однако следует отметить, что иностранные патенты часто противоречивы и непроверены.

Ряд исследований посвящен изучению влияния на коррозионную стойкость положительных решеток примесей к электролиту. Жиллет [2], исследовавшая влияние ряда добавок на срок службы аккумулятора, нашла, что значительный вред приносят примеси солей ряда металлов (платины, железа, ртути и др.), соляной кислоты в количестве от 0.50% и уксусной кислоты от 1%. Вайнел [3] при определении действия загрязняющих примесей методом взвешивания пластин нашел, что сильное корродирующее действие производят уксусная кислота в количестве 1%, вещества, извлекаемые серной кислотой из невыщелоченных сепараторов, и другие органические вещества. На вредное действие уксусной кислоты и невыщелоченных сепараторов указывает также Хетфильд, Шефер и Браун [4].

Приведенные работы устанавливают вредное действие тех или иных примесей на коррозионную устойчивость решеток. Работ, имеющих своей целью подобрать добавки к электролиту, увеличивающие коррозионную стойкость сеток аккумуляторных пластин, в литературе не встречается. В патентной литературе имеется указание на то, что коррозия решеток положительных пластин уменьшается при добавке к электролиту или пасте соли кобальта [5]. Кроме этого, имеется большое число патентов, в которых для различных целей предлагается вводить в электролит фосфорную кислоту, B_2O_3 , AgCl , соединения марганца, меди, фтора, титана и др. [6]. Рассмотрение этого списка показывает, что некоторые добавки, рекомендуемые в патентах, в действительности могут быть вредными.

Таким образом в настоящее время нельзя считать изученным вопрос об увеличении коррозионной стойкости положительных решеток путем введения добавок в сплав или электролит.

Настоящая работа имела целью проверить действие некоторых веществ на коррозию свинца в условиях работы решеток положительной пластины аккумулятора как с целью установления вредного влияния загрязнений, так и с целью выбора добавок, уменьшающих коррозию. Основное внимание было уделено разработке методики исследования коррозии.

Имеющиеся в настоящее время методы исследования коррозии свинца, применительно к условиям работы свинцового аккумулятора, можно разделить на две группы. К первой группе относятся методы исследования коррозии при потенциале электрода, соответствующем потенциалу системы $\text{Pb}|\text{PbSO}_4$. Так, например, в работе одного из авторов [7] был применен метод определения коррозии по увеличению веса свинцовых пластинок при стоянии в растворах серной кислоты. Херинг и Томас [1] определяли коррозию по продолжительности периода, в течение которого потенциал свинца, погруженного в раствор, держится близким к равновесному $\text{Pb}|\text{PbSO}_4$. Подобные методы в применении к решетке положительной пластины не могут считаться удовлетворительными, так как коррозия сильно зависит от потенциала на границе фаз, а в положительной пластине свинцового аккумулятора свинцовый сплав находится при потенциале по крайней мере на 2V более положительном, чем потенциал $\text{Pb}|\text{PbSO}_4$.

Ко второй группе относятся методы исследования, при которых свинец находится при потенциалах, близких к потенциалу $PbO_2|PbSO_4$. Вайнел [3] определял сульфатацию положительных пластин, связанную с коррозией сеток, по изменению веса положительных пластин при стоянии их в растворе серной кислоты. Использование этого метода для изучения коррозии положительных решеток затрудняется тем, что одновременно с коррозией происходит саморазряд перекиси свинца; недостатком является также неточность метода, обусловленная как затрудненностью выравнивания концентрации серной кислоты в порах, так и малой величиной привеса к общему весу пластин.

Все известные методы либо слишком удаляются от действительных условий коррозии свинца в аккумуляторе, либо являются слишком затяжными и громоздкими, не отличаясь к тому же особенной точностью. В виду этого нами была разработана методика, основанная на следующем представлении о механизме коррозии положительной пластины.

Решетка положительной пластины соприкасается с перекисью свинца активной массы, а потому имеет потенциал $PbO_2|PbSO_4$ или при заряде пластины — более положительный потенциал. Возможно, что вся поверхность свинца покрыта слоем перекиси свинца и окисление идет за счет диффузии атомарного кислорода через перекись свинца. Но если даже имеется свободная поверхность свинца, то вследствие действий местных элементов, вызывающих образование слоя сульфата свинца на поверхности свинца, сечение свободной поверхности свинца будет весьма малым, и ток, протекающий через поры в слое сульфата, будет иметь большую плотность и вызовет поляризацию (концентрационную и химическую), сдвигающую потенциал на свободной поверхности свинца в положительную сторону.

Таким образом, когда сплошь или частично покрытая перекисью свинца решетка положительной пластины соприкасается с электролитом, коррозия решетки идет при потенциале $PbO_2|PbSO_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика. На основании изложенного представления о механизме коррозии решетки положительной пластины нами был выбран следующий метод определения коррозионной стойкости. Очищенные с поверхности образцы металла подвергаются анодному окислению в растворе серной кислоты при определенной плотности тока в течение определенного времени. Степень коррозии после анодного окисления образцов определяется электрохимически по количеству продуктов коррозии. Для этого после анодного окисления образец подвергается катодной поляризации, снимается поляризационная кривая. Основой метода является первая часть — анодное окисление металла, которое ведется при такой плотности тока, что часть тока идет на окисление вещества, часть на выделение кислорода. Неполное использование тока на окисление вещества является необходимым условием для возможности установления влияния различных факторов на коррозионные свойства металла. Специальными опытами были установлены в качестве оптимальных условий: плотность тока 0.2 mA/cm^2 и продолжительность анодного окисления 24 часа.* Вторая часть метода — восстановление количества электричества, эквивалентное количеству соответствующих продуктов окисления. Окончание восстановления продуктов коррозии определяется по резкому изменению потенциала электрода в отрицательную сторону, после которого начинается выделение водорода. Восстановление серной кислоты при плотности тока 0.3 mA/cm^2 .

Подготовка образцов велась следующим образом: литая пластинка, общей площадью 10 cm^2 , очищалась перед самым опытом острой стамеской так, чтобы обновлялась вся поверхность [8]. В качестве электролита при анодном окислении был взят 6.7 н. раствор химически чистой серной кислоты. Вспомогательные электроды из свинца марки СО помещались с обеих сторон от испытуемого образца на расстоянии около 2.5 см. Измерения потенциалов производились против тупе ($18-22^\circ$).

Форма поляризационных кривых. В качестве примеров на рис. 1 представлены кривые окисления электродов из чистого свинца марки СО и из сплава свинца с 8% сурьмы. На рис. 2 даны кривые восстановления в 1 н. растворе Na_2SO_4 ; на рис. 3 — в 6.7 н. H_2SO_4 **. Кривые, полученные при окислении электродов, в общем аналогичны кривым, полученным в близких условиях Херингом и Томасом [1].

* При силе тока 0.02 mA/cm^2 весь ток шел на окисление свинца даже при увеличении длительности окисления до десяти суток; при плотности тока, большей 0.2 mA/cm^2 , получается слишком высокий потенциал электрода.

** Кривые, приведенные на рис. 3, получены при большей плотности тока.

Поляризационные кривые восстановления чистого свинца в Na_2SO_4 (пунктирная кривая рис. 3) имеют весьма небольшой участок, соответствующий восстановлению перекиси свинца. С увеличением продолжительности анодного окисления участок восстановления перекиси соответственно возрастает, причем отношение длины этого участка к общей длине кривой меняется незначительно.

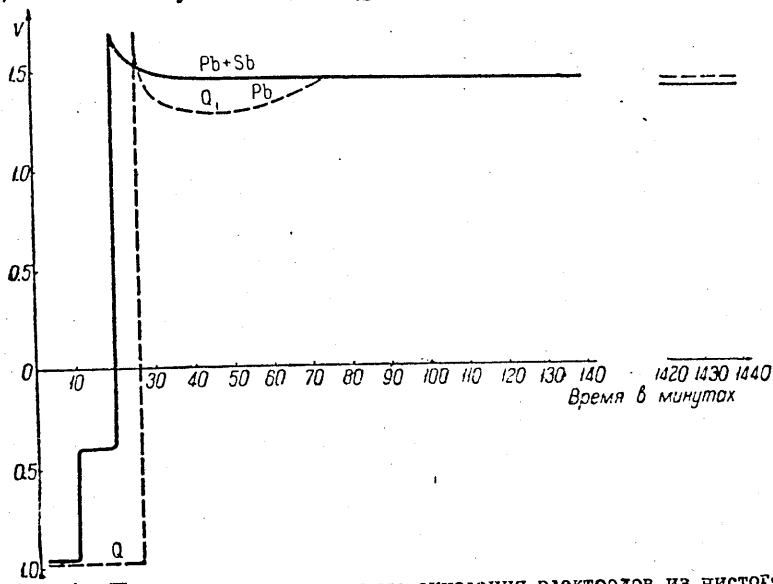


Рис. 1. Поляризационные кривые окисления электродов из чистого и сурьмянистого свинца.

На кривой восстановления сплава свинца с сурьмой в 2 н. растворе Na_2SO_4 участка восстановления перекиси свинца вовсе не обнаруживается.

Особенностью потенциальных кривых при восстановлении в растворе серной кислоты является большая горизонтальная площадка (рис. 3) при потенциале — 0.80 V против электрода $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$. Длина этой площадки возрастает пропорционально увеличению длительности анодного окисления.

При восстановлении в растворе Na_2SO_4 такой остановки потенциала не обнаруживается (рис. 2 и 5). Для сурьмянистого сплава остановка потенциала в серной кислоте наблюдается при менее отрицательном потенциале, именно при 0.74 V, а в растворе сернокислого натрия остановка потенциала тоже имеется, но она сдвинута в отрицательную сторону, приближаясь к потенциалу $\text{PbSO}_4|\text{Pb}$. На потенциал остановки влияет концентрация серной кислоты. Остановка потенциала, менее ясно выраженная, была получена Денина и Фратес^[9] при глубоком переразряде намазной положительной аккумуляторной пластины. Если эту остановку рассматривать без поправки на сопротивление, правильность которой подлежит сомнению, то она получается размытая и при значительно более положительных потенциалах. Повторение этого эксперимента, проведенное нами, дало те же результаты.

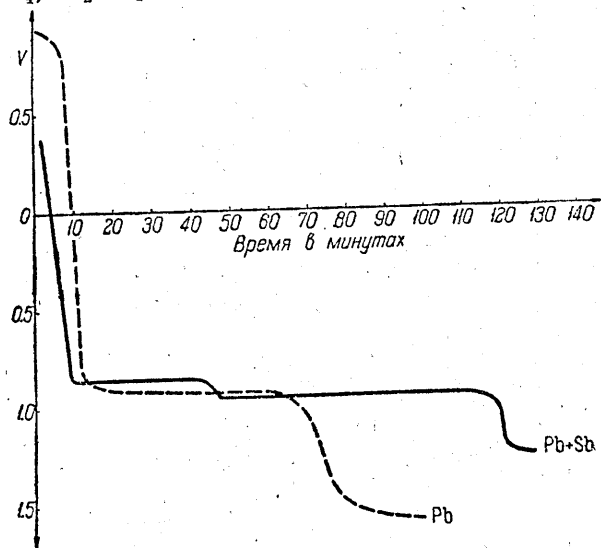


Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления электродов из чистого свинца в 1 н. Na_2SO_4 и сурьмянистого свинца в 2 н. Na_2SO_4 , окисленных при плотности тока 0.2 mA/cm^2 .

Ход поляризационных кривых при анодном окислении и последующем восстановлении свинцовых электродов можно объяснить следующим образом. На отрезке Q (рис. 1) свинец переходит в сульфат свинца, а на отрезке Q_1 , примерно равном по длине отрезку Q , сульфат свинца переходит в перекись свинца. Затем начинается выделение кислорода с одновременным окислением свинца до PbO_2 . При восстановлении участок A (рис. 3) соответствует переходу перекиси свинца в сульфат свинца. Однако специальные опыты, проведенные нами на гладкой перекиси свинца, осажденной на платине, согласующиеся с данными

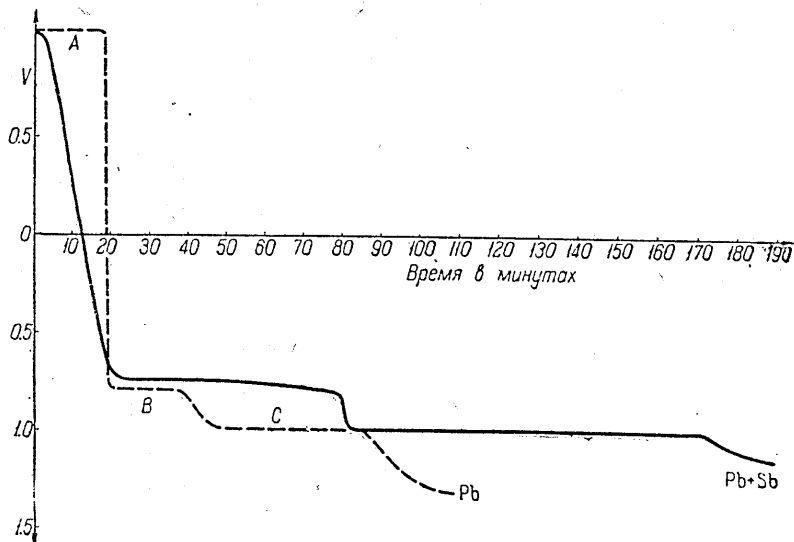


Рис. 3. Поляризационные кривые восстановления электродов из чистого и сурьмянистого свинца в 6.7 н. H_2SO_4 , окисленных при плотности тока 10.0 mA/cm^2 .

Арифта^[10], показали, что при таком потенциале восстанавливается лишь половина перекиси свинца, присутствующей на электроде. Вторая половина PbO_2 оказывается электрохимически мало активной. Можно полагать, что восстановлению этой второй части перекиси свинца соответствует участок кривой B (рис. 3). Возможно, что образующийся при восстановлении сульфат свинца вступает в некоторое взаимодействие с оставшейся перекисью свинца. Соотношение участка A и B возрастает с увеличением концентрации серной кислоты, применяемой при восстановлении. Далее происходит восстановление сульфата свинца до свинца при потенциале системы $Pb|PbSO_4, H_2SO_4$. Этот участок кривой C равен сумме участков A и B .

ТАБЛИЦА 1

Длительность окисления, в днях	Количество электричества, в Ah, эквивалентное		% PbO_2 и $PbO_2 + PbSO_4$
	$PbO_2 + PbSO_4$	PbO_2	
3	0.000400	0.000050	12.5
5	0.000685	0.000085	12.4
10	0.001080	0.000150	13.8

и пальмитиновой кислот, вводимых в электролит в твердом виде. Кривые восстановления электродов, окисленных с указанными (рис. 4) добавками, даны на рис. 4. Кроме того, данные по коррозии приведены в табл. 2.

Влияние примесей к электролиту. Разработанным методом было проведено исследование влияния следующих добавок к электролиту на коррозию чистого свинца: $NiSO_4$, K_2CrO_4 , HNO_3 , HCl , $CoSO_4$, уксусной кислоты в количествах 0.1% к весу электролита и стеариновой, каприловой

ТАБЛИЦА 2

Добавленное вещество	Количество электричества, эквивалентное окислившемуся металлу (Ah)	Коррозия *
Чистый раствор H_2SO_4 .	0.000355	100
$CoSO_4$	210	59
HNO_3	355	100
K_2CrO_4	375	106
Каприловая кислота . .	420	118
Пальмитиновая кислота .	450	127
Уксусная кислота . . .	490	138
Стеариновая кислота . .	660	186
HCl	664	187

Особенно сильное корродирующее действие, как это следует из табл. 2 и рис. 4, оказывает стеариновая и соляная кислоты, почти вдвое

ТАБЛИЦА 3

Добавленное вещество	Коррозия при плотности тока (в mA/cm^2)		
	0.2	2.0	10.0
Стеариновая кислота .	186	100	—
Уксусная кислота . . .	138	—	106
Пальмитиновая кислота	127	—	90
K_2CrO_4	106	—	100

уменьшающие коррозионную стойкость свинца. Для соляной кислоты характерно полное отсутствие на кривой восстановления участка, соответствующего восстановлению перекиси свинца. Несколько меньшее действие на коррозионную стойкость свинца оказывают другие органические добавки. Сернокислый никель практически на коррозию не влияет. Добавкой, увеличивающей коррозионную стойкость свинца, из всех испытанных оказался только сернокислый кобальт.

С некоторыми добавками были проведены опыты при разных плотностях тока при окислении. Из табл. 3 видно, что при большой плотности тока органические кислоты почти никакого влияния на коррозионную стойкость не оказывают, тогда как неорганическая добавка (K_2CrO_4) оказывает на коррозию свинца при большой плотности тока такое же влияние, как и при малых плотностях тока. Эти результаты показывают, что при больших плотностях тока, соответствующих условиям

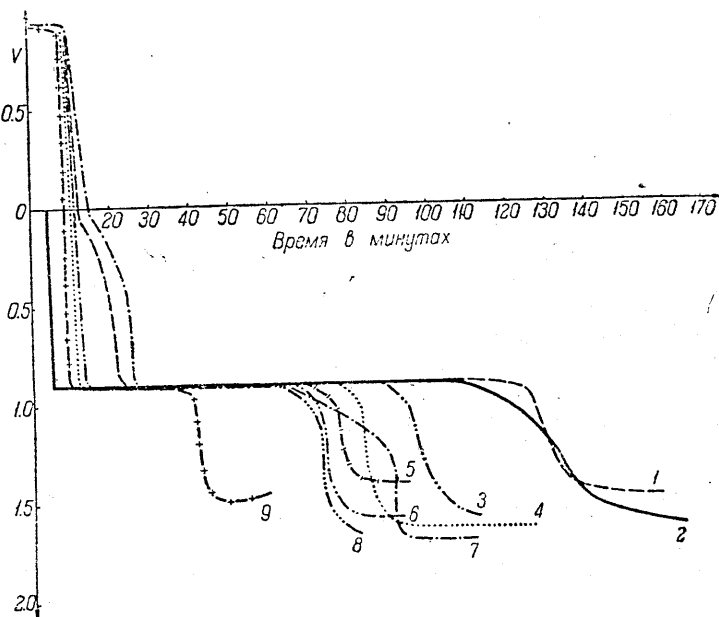


Рис. 4. Поларизационные кривые восстановления электродов из чистого свинца, окисленных с различными добавками к электролиту.

Добавки: 1 — стеариновая кислота; 2 — HCl ; 3 — уксусная кислота; 4 — каприловая кислота; 5 — K_2CrO_4 ; 6 — H_2SO_4 ; 7 — пальмитиновая кислота; 8 — HNO_3 ; 9 — $CoSO_4$.

сильного перезаряда положительной пластины аккумулятора, органические вещества не успевают оказать своего вредного действия в виду окисления их на аноде. Влияние добавки сернокислого кобальта в количестве 0.1% на коррозию свинца сохраняется при всех плотностях тока (рис. 5, табл. 4). Во всех случаях получается значительное увеличение коррозионной стойкости.

Из поларизационных кривых окисления чистого свинца следует, что в случае добавки соли кобальта к раствору, потенциал электрода на 0.05 V отрицательнее,

* За 100 принята коррозия металла при окислении в чистом растворе серной кислоты.

чем при окислении без добавки. Уменьшение коррозии от добавки соли кобальта можно объяснить понижением перенапряжения кислорода на перекиси свинца. Кроме того, можно предположить, что в присутствии кобальта образуется более плотный слой перекиси свинца, который затрудняет дальнейшую коррозию.

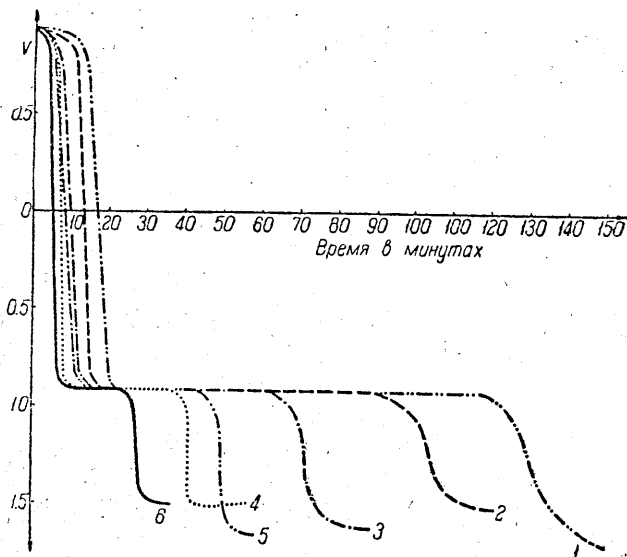


Рис. 5. Поляризационные кривые восстановления электродов из чистого свинца, окисленных с добавкой к электролиту соли кобальта при разных плотностях тока.
1 — H_2SO_4 , 0.05 mA/cm^2 ; 2 — CoSO_4 , 0.05 mA/cm^2 ; 3 — H_2SO_4 , 0.2 mA/cm^2 ; 4 — CoSO_4 , 0.2 mA/cm^2 ; 5 — H_2SO_4 , 2.0 mA/cm^2 ; 6 — CoSO_4 , 2.0 mA/cm^2 .

ТАБЛИЦА 4
Добавка 0.1% CoSO_4

Плотность тока, в mA/cm^2	Коррозия *
2.0	57
0.2	59
0.05	80

ТАБЛИЦА 5

Электрод	Коррозия при плотности тока (в mA/cm^2)	
	0.2	10.0
Свинец	(100)	(100)
Сплав с 8% Sb .	172	187

Сплав свинца с сурьмой. Описанные опыты проводились в основном с электродами из чистого свинца; кроме того, были проведены опыты по определению коррозионной стойкости сплава свинца с 8% сурьмы. Сравнительные данные коррозии электродов из чистого свинца и из сурьмянистого сплава даны в табл. 5 и на рис. 2 и 3.

Из табл. 5 и рис. 2 и 3 видно, что коррозионная стойкость сурьмянистого свинца в условиях работы аккумулятора, вопреки существующему в литературе мнению, значительно ниже чем для чистого свинца.

Свинцовый аккумулятор. Антикоррозийное действие сернокислого кобальта было проверено на аккумуляторных батареях. Добавка сернокислого кобальта делалась к электролиту готовой к пуску батареи, к электролиту формовочной ванны или в положительную пасту при замешивании. Батареи были подвергнуты электрическим испытаниям. Испытание на срок службы проводилось согласно американскому стандарту методом непрерывного 30-суточного заряда повышенным против нормального током, который больше других характеризует коррозионную стойкость решетки положительной пластины. Вскрытие батарей после окончания испытаний показало, что решетки положительных пластин в батареях с добавкой сернокислого кобальта сохранили значительную прочность и эластичность, мало отличаясь от таковых в начале испытания. В то же время сетки батарей без добавки кобальта имели разрывы кромок и были сильно прокорродированы, рассыпаясь при малейшем нажатии. Добавка сернокислого кобальта снижает конечное зарядное напряжение свинцового аккумулятора (на 0.15—0.20 V на элемент), причем в основном снижение напряжения происходит за счет отрицательного электрода, что может быть связано с выделением на свинце металлического кобальта. Кроме того, вследствие снижения окислительного потенциала положительной пластины, наблюдается большая сохранность

* Отнесено к коррозии в чистом растворе H_2SO_4 при той же плотности тока.

деревянных сепараторов аккумулятора, что было установлено при испытаниях на срок службы. Замечено также, что в батареях с добавкой соли кобальта происходит увеличение емкости отрицательного электрода при разрядах большими токами.

Выводы

1. Разработан новый ускоренный метод определения коррозионной стойкости свинца, позволяющий измерять количество корродирующего свинца и свинцового сплава в условиях, соответствующих работе решетки положительного электрода аккумулятора.

2. Сделано предположение относительно возможного механизма коррозии свинца при потенциале $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ и относительно механизма восстановления перекиси свинца.

3. Исследовалось влияние добавок к электролиту на коррозию свинца. Найден, что соляная, уксусная, пальмитиновая, каприловая и стеариновая кислоты увеличивают, а добавка соли кобальта значительно уменьшает коррозию свинца.

4. Добавка соли кобальта резко снижает коррозию положительной решетки аккумулятора, положительно влияя также на ряд других свойств аккумулятора.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Haring a. Thomas. Trans. Electroch. Soc., 68 (1935); Earle, E. Schumacher a. G. S. Phipps. Electroch. Soc., 68, 13 (1935); E. Hoehne. Z. Metalkunde, 30, 52 (1938); Vinal, Craig a. Snyder. Bureau of Standarts J. of. Res., 10, 6 (1933). — [2] Hellen Gillet. Trans. Am. Electroch. Soc., 41, 217 (1922). — [3] Вайнел. Аккумуляторные батареи, ОНТИ (1937). — [4] Hatfield, Schafer, Brown. Trans. Am. Electroch. Soc., 69, 255 (1936). — [5] Амер. пат. 1944066 (1930); Амер. пат. 1826724 (1927). — [6] C. Drucker u. Finkelstein. Galv. Elemente u. Akkum., Leipzig (1932). — [7] Кособрюхов и Криволапова. Сборник научно-исследовательских работ по хим. источн. тока, Ленинград, ЦАЛ-БАКТ (1935). — [8] Кabanov a. Jofa. Acta Physicochim., 10, 617 (1939). — [9] Денина и Фратес. L'Energia Electrica, 126—133; 314—321; 404—413 (1931). — [10] K. Arndt. Electrotechn. Z., 57, 1344 (1936).

Поступило в Редакцию
31 января 1940 г.

UNTERSUCHUNG DER KORROSION DES BLEIES IN OXYDIERENDEM MEDIUM. I

E. Krivolapova, B. Kabanov

Ein neues Schnellverfahren ist ausgearbeitet zur Bestimmung der Korrosionsstabilität des Bleies, welches uns ermöglicht die jeweilige Menge des der Korrosion unterworfenen reinen oder legierten Bleies zu messen in Verhältnissen welche denjenigen der Arbeit des Gitters der positiven Akkumulatorelektrode entsprechen.

Es werden ferner Annahmen gemacht betreffend des möglichen Mechanismus der Korrosion des Bleies beim Potential $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ und des Mechanismus der Reduktion des Bleiperoxyds.

Untersucht wird auch der Einfluss von Zugaben zum Elektrolyt auf die Korrosion des Bleies. Dabei wird gefunden, dass Chlorwasserstoff, Essigsäure, Palmitin-, Kapryl- und Stearinsäure die Korrosion des Bleies steigern während die Zugabe von Kobaltsalz dieselbe bedeutend verringert.