

УДК 621.355.2

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОЙ МАССЫ (ШЛАМА) НА КОРРОЗИЮ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТОКООТВОДОВ

Ю. Б. Каменев, Г. А. Штомпель

Научно-технический центр ЗАО «Электротяга», Санкт-Петербург, Россия

E-mail: batteryprofi@bk.ru

Поступила в редакцию 26.04.13 г.

Изучено влияние взвеси частиц положительной активной массы в электролите (шлама) на работу отрицательного электрода свинцового аккумулятора. Показано значительное увеличение скорости коррозии свинцового электрода при контакте частиц шлама с его поверхностью, что может приводить к появлению макродефектов на ушках отрицательных электродов.

Ключевые слова: свинцово-кислотный аккумулятор, коррозионные испытания, положительная активная масса, коррозия ушка отрицательного электрода.

Influence of a suspension of particles of the positive active material (PAM) in electrolyte on operation of the negative plate of the lead-acid battery is studied. The significant increase in speed of corrosion of a lead plate in case of contact of particles of PAM with its surface that can lead to appearance macro-defects on lugs of the negative plates is demonstrated.

Key words: lead-acid battery, corrosion tests, positive active material, negative lug corrosion.

ВВЕДЕНИЕ

Вопросу коррозии отрицательных электродов свинцового аккумулятора посвящено большое число работ [1–4]. Это связано с тем, что коррозионное разрушение ушек отрицательных токоотводов является одной из часто встречающихся причин выхода из строя свинцово-кислотных аккумуляторов. Протекание коррозионных процессов на отрицательных токоотводах в условиях их катодной защиты связано с наличием в местах сплавления ушек токоотвода с мостиком борна тонких зазоров, заполненных электролитом. В таких зазорах развиваются локальные коррозионные процессы за счёт сдвига потенциала в положительную сторону по длине зазора. Скорость такой коррозии может достигать 0.4–0.5 мм/год при температуре 20 °С и возрастает с ростом последней [1]. Продукты коррозии имеют больший удельный объём, чем исходный свинец, что создаёт механические разрывные усилия, воздействующие на соединение ушек токоотводов с борном. На рис. 1 показано типичное разрушение соединения ушек с борном.

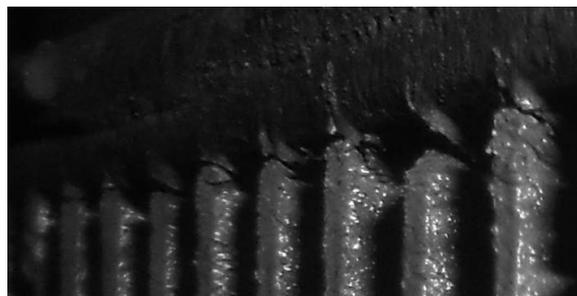
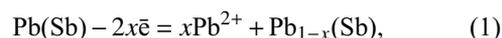


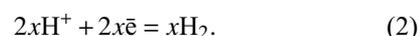
Рис.1. Разрушение узла соединения ушки/борн

Добиться исключения процесса коррозионно-механического разрушения узла ушки/борн можно за счёт правильного выбора температурного режима сплавления, а также состава сплавов, применяемых для изготовления ушек и борна, которые при сплавлении дают положительный мениск и исключают появление зазоров в местах их соединения.

Другой причиной коррозии отрицательных токоотводов, изготовленных из свинцово-сурьмяного сплава, является другой вид локальной коррозии — контактная коррозия. Структура свинцово-сурьмяного сплава состоит из твёрдого раствора сурьмы в свинце, эвтектики и фазовых включений сурьмы, появление которых связано с распадом пересыщенного твёрдого раствора при его охлаждении. Таким образом, на поверхности сплава имеет место относительно равномерное распределение короткозамкнутых гальванических элементов. При этом на свинце в основном протекает процесс его окисления:



а на сурьме — процесс восстановления, водорода:



Поскольку на сурьме относительно невысоко перенапряжение выделения водорода, скорость реакции (2) будет значительной. В месте контакта Pb/Sb устанавливается стационарный потенциал, положительный по отношению к равновесному потенциалу свинца и отрицательный по отношению к равновесному потенциалу сурьмы. По мере удаления

по поверхности от места контакта Pb/Sb в сторону свинца потенциал будет смещаться к отрицательным значениям и достигать, на определённом расстоянии от границы контакта, значения равновесного потенциала свинца. При движении по поверхности от контакта Pb/Sb в сторону сурьмы потенциал будет смещаться к положительным значениям, достигая равновесного потенциала этого металла. Расстояние, на котором реализуются изменения потенциалов, зависит от электропроводности электролита. В разряженном аккумуляторе, когда электропроводность кислоты низкая, область контактной коррозии мала, в заряженном аккумуляторе она распространяется на заметные расстояния. С целью исключения развития контактной коррозии в современных свинцово-кислотных аккумуляторах для отрицательных электродов применяют сплавы с малым содержанием сурьмы или свинцово-кальциевые сплавы.

В процессе работы свинцового аккумулятора заряженная положительная активная масса (ПAM), состоящая на 90–95% из PbO₂, может частично осыпаться в виде мелких частиц (шлама) и переноситься потоком электролита на отрицательный токоотвод. Это наиболее заметно должно проявляться в аккумуляторах, в которых используется принудительное перемешивание электролита. Применяемые системы перемешивания типа «барботаж» и «аэролифт» описаны в работе [5]. Перемешивание создаёт потоки электролита, способные переносить частицы шлама с положительного электрода на ушки отрицательного электрода. Частицы шлама могут иметь либо временный, непродолжительный контакт с ушками отрицательного электрода, либо закрепляться на них в местах неровностей, углублений, трещин. В любом случае контакт частиц шлама (PbO₂) с ушками отрицательного токоотвода создаёт условия для развития контактной коррозии ушек отрицательных электродов.

В настоящей работе исследовалось влияние частиц шлама на скорость коррозии ушек отрицательных токоотводов.

2. МЕТОДИКА

2.1. Измерение потенциала свинцового электрода

Электрод из прямоугольной полоски свинца марки «С0» помещали в раствор серной кислоты (4.87 моль/л). Поверхность электрода предварительно зачищалась шабером и шлифовалась. Потенциал электрода измеряли в трёх условиях: 1) в перемешиваемом электролите; 2) в перемешиваемом электролите; 3) в перемешиваемом электролите со взвесью частиц шлама. Шлам в электролит вводи-

ли из расчёта 40 г/л. Анализ химического состава шлама показал содержание в нём 91–92% PbO₂ и 6–7% PbSO₄. Температура в ячейке поддерживалась на уровне 20 °С. Длительность измерений составляла 24 ч.

2.2. Коррозионные испытания

Коррозионные испытания свинцового электрода проводили в следующих режимах.

Режим 1 (контрольный). Коррозионные испытания свинцового электрода в 4.87 моль/л H₂SO₄. Длительность испытаний 340 ч. Температура комнатная. Масса электрода 32.058 г, общая поверхность 7.52 см².

Режим 2 (имитация работы отрицательного токоотвода с зафиксированными на поверхности частицами шлама). На поверхность свинцового электрода наносили слой шлама. С целью надёжной его фиксации сверху электрод оборачивали слоем сепаратора типа AGM. Полученная конструкция помещалась горизонтально в раствор 4.87 моль/л H₂SO₄. Коррозионные испытания проводили в течение 340 ч. Масса электрода 33.623 г, общая поверхность 8.74 см².

Режим 3 (имитация работы отрицательного токоотвода в потоке электролита со взвесью шлама). Коррозионные испытания свинцового электрода проводили в перемешиваемом электролите со взвесью шлама. Концентрация шлама в электролите 40 г/л. Длительность перемешивания 48 ч. Масса электрода 73.051 г, общая поверхность 17.05 см².

После коррозионных испытаний все образцы промывались в растворе щёлочи с добавкой сахара для снятия коррозионной плёнки и определялась убыль массы электродов. Шлам анализировали на содержание PbO₂ и PbSO₄.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.2 представлены изменения потенциала свинцового электрода в растворе серной кислоты в перемешиваемом и перемешиваемом электролитах, а также в перемешиваемом электролите со взвесью частиц шлама. Из рисунка видно, что потенциал свинцового электрода в перемешиваемом электролите устойчиво сохранял значение на уровне примерно –0.305 В (здесь и далее потенциалы даны относительно нормального водородного электрода). Через 24 ч выдержки в перемешиваемой кислоте потенциал свинцового электрода составлял –0.304 В.

В перемешиваемом электролите потенциал в течение 1.5 ч медленно возрастал от значения –0.308 В до значения –0.286 В. Затем происходили:

1) резкий подъём потенциала до значения 0.10 В; 2) прохождение его через максимум; 3) достижение практически постоянного значения на уровне 0.05 В. Через 24 ч выдержки в перемешиваемом электролите потенциал свинцового электрода составлял 0.095 В.

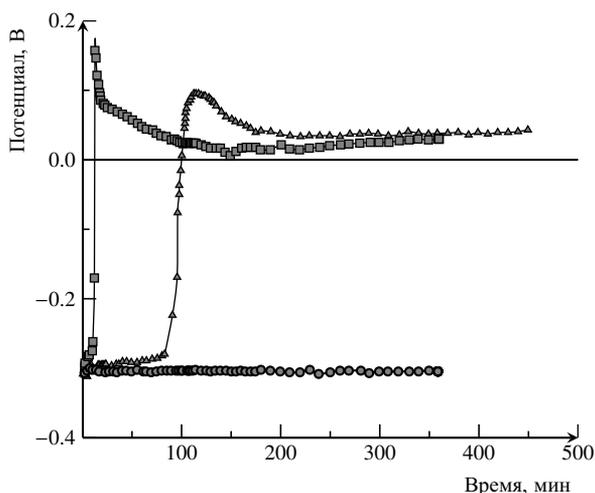
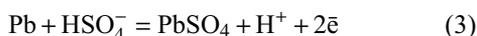


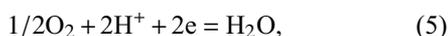
Рис. 2. Изменение потенциала свинцового электрода в процессе его выдержки в электролите. Условия испытаний: о — выдержка в не перемешиваемом электролите, Δ — выдержка в перемешиваемом электролите, □ — выдержка в перемешиваемом электролите со взвесью шлама (40 г/л)

После введения в перемешиваемый электролит порошка шлама потенциал примерно за 10 мин возрос от значения -0.305 В до значения 0.160 В. Затем потенциал плавно снижался, достигнув практически постоянного значения на уровне 0.035 В. Через 24 ч выдержки в перемешиваемом электролите со взвесью шлама потенциал свинцового электрода составлял примерно 0.090 В.

Равновесный потенциал свинцового электрода в растворе серной кислоты



равен -0.304 В. Кроме того, на свинцовом электроде могут протекать реакции



приводящие к его деполяризации и самопроизвольной сульфатации. Скорость реакций (4) и (5), согласно [6], может быть рассчитана по уравнениям

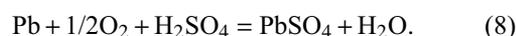
$$i_{\text{H}} = a_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{0.25} \cdot \exp\left[\frac{5815 \cdot (0.356 - a)}{T}\right], \quad (6)$$

$$i_{\text{O}} = \frac{1.93 \cdot 10^5 \cdot C_{\text{O}_2} \cdot D_{\text{O}_2}}{\delta}, \quad (7)$$

где $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — активность серной кислоты в растворе, a — константа в уравнении Тафеля для процесса катодного выделения водорода на свинце, C_{O_2} — концентрация растворённого кислорода, D_{O_2} — коэффициент диффузии растворённого кислорода, δ — толщина диффузионного слоя.

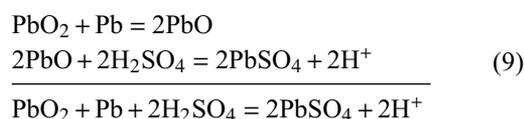
В неперемешиваемом электролите величины i_{H} и i_{O} крайне малы из-за высокого перенапряжения выделения водорода на свинце ($a = 1.5$ В), низкой растворимости кислорода ($C_{\text{O}_2} = 6.5 \cdot 10^{-7}$ моль/см³), малого значения коэффициента диффузии ($D_{\text{O}_2} \approx 10^{-5}$ см²/с). Всё это приводит к малой деполяризации свинцового электрода в неперемешиваемом электролите и устойчивому значению его потенциала на уровне равновесного (3), что отмечается на рис. 2.

Перемешивание приводит к уменьшению толщины диффузионного слоя (δ) и, как следствие этого, к росту скорости диффузионного процесса. Это, в свою очередь, приводит к повышению скорости восстановления кислорода и большей поляризации свинцового электрода. Одновременно с ростом i_{O} протекает процесс сульфатации свинца с кислородной деполяризацией по схеме



Согласно [7] в порах плёнки происходит подщелачивание раствора, что способствует образованию в ней основных сульфатов свинца. Таким образом, свинцовый электрод переходит из состояния, близкого к равновесному (3), в состояние солевой пассивности, которое характеризуется резким сдвигом потенциала до значения 0.05 – 0.09 В. Устойчивость пассивного состояния свинцового электрода определяется балансом между током восстановления кислорода и химическим растворением сульфатной плёнки.

При введении в раствор частиц шлама происходит быстрый сдвиг потенциала в положительную сторону до значения примерно 0.16 В, что указывает на сильный деполяризующий эффект частиц диоксида свинца. Если в перемешиваемом электролите пассивное состояние наступило примерно через 110 мин, то в перемешиваемом электролите с частицами шлама, примерно через 5–10 мин. Поляризационный эффект шлама определяется тем, что в момент контакта частицы шлама с поверхностью свинцового электрода возникает короткозамкнутый элемент и имеет место процесс



Протекание процесса (9) подтверждается результатами химического анализа состава исходного шлама и состава шлама после описанных выше испытаний. Состав исходного шлама включал 92% PbO_2 и 7.4% $PbSO_4$, а состав шлама после испытания соответственно 84% PbO_2 и 15.4% $PbSO_4$. Снижение содержания в шламе диоксида свинца и повышение содержания сульфата свинца произошло в результате восстановления частиц шлама при контакте их со свинцовым электродом.

Отмечаемое на рис.2 снижение потенциала в перемешиваемом растворе со взвесью шлама после прохождения им максимума связано с восстановлением поверхности частиц диоксида свинца и образование на ней непроводящего слоя сульфата свинца. Это снижает концентрацию реакционноспособного шлама и уменьшает деполяризующий эффект.

На рис.3 показано изменение потенциала свинцового электрода в перемешиваемом электролите в максимуме, следующем за введением в раствор шлама, в зависимости от количества вводимого шлама. Из рисунка видно, что увеличение концентрации шлама в растворе приводит к росту потенциала электрода.

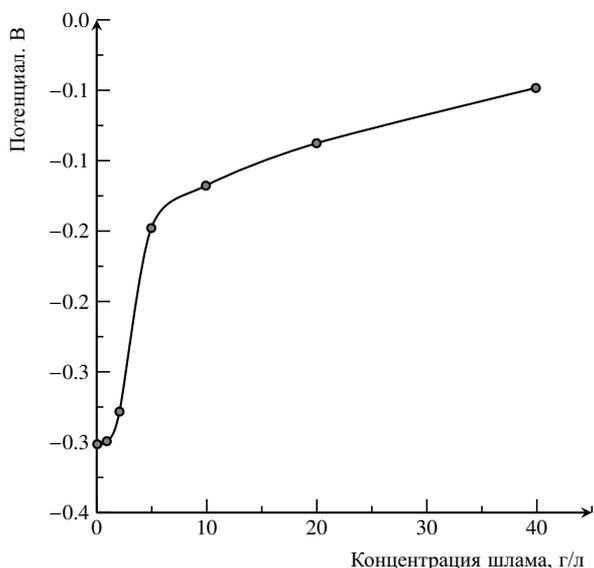


Рис. 3. Зависимость потенциала свинцового электрода в максимуме, следующем за введением в электролит шлама, от концентрации шлама

На рис. 4 представлена потенциодинамическая поляризационная кривая, снятая на свинцовом электроде в диапазоне $-0.70 \div 0.40$ В со скоростью 10^{-3} В/с в растворе 4.87 моль/л H_2SO_4 . Сопоставляя рис. 3, 4 можно в первом приближении оценить изменение состояния свинцового электрода в зависимости от содержания реакционно-активного шлама

в электролите. Так, например, при содержании шлама в электролите 1–3 г/л потенциал электрода составляет примерно $-0.3 \div -0.2$ В, что отвечает области активного состояния свинца. При концентрации шлама выше 15 г/л потенциал свинцового электрода выше -0.10 В, что в условиях данного эксперимента отвечает пассивному состоянию свинцового электрода.

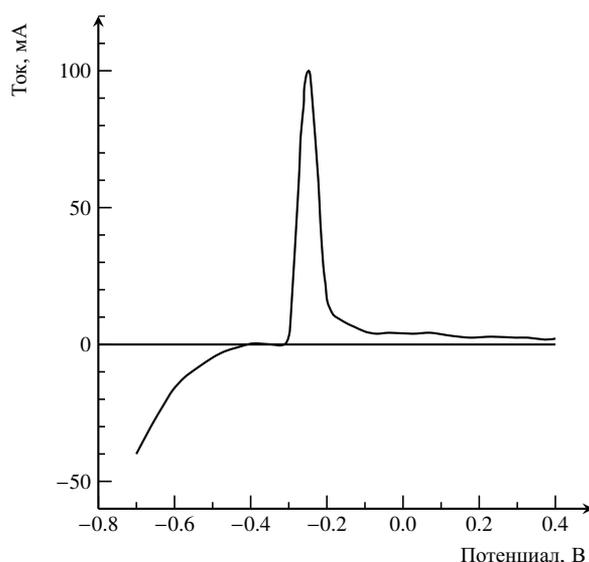


Рис. 4. Потенциодинамическая поляризационная кривая для свинцового электрода в серной кислоте плотностью 1.28 г/см³. Скорость развёртки 10^{-3} В/с

Деполяризующий эффект шлама должен оказывать влияние на величину скорости коррозии свинцового электрода. Как отмечалось ранее, в перемешиваемом электролите скорость коррозии свинца крайне мала по причине высокого перенапряжения выделения водорода на свинце и низкой растворимости кислорода в электролите.

Перемешивание электролита и особенно присутствие в нём частиц диоксида свинца деполяризует электрод, что должно способствовать росту скорости коррозии свинцового электрода.

По методике, представленной выше, были проведены коррозионные испытания свинцового электрода в растворе 4.87 моль/л серной кислоты в условиях перемешиваемого электролита и перемешиваемого электролита со взвесью частиц шлама (40 г/л). В процессе испытаний шлам в ячейке периодически обновляли. Кроме того, были проведены коррозионные испытания свинцового электрода с нанесённым на него слоем шлама. Испытания проводили при комнатной температуре. Результаты испытаний представлены в таблице. Видно, что наличие взвеси шлама в электролите в условиях проводимых испытаний в 2.6 раза увеличивает скорость коррозии свинцового электрода. При этом действие

шлама в виде взвеси или нанесённого в виде слоя практически одинаково.

Результаты коррозионных испытаний

Режим испытания	Скорость коррозии	
	г/Г _{ОБР} ·ч	г/см ² _{ОБР} ·ч
Свинцовый электрод в не перемешиваемой кислоте	3.81·10 ⁻⁶ (100%)	1.60·10 ⁻⁵ (100%)
Свинцовый электрод в перемешиваемой кислоте со взвесью шлама	9.98·10 ⁻⁶ (263%)	4.23·10 ⁻⁵ (265%)
Свинцовый электрод, покрытый слоем шлама в кислоте	9.32·10 ⁻⁶ (245%)	3.61·10 ⁻⁵ (225%)

На рис. 5 показаны дефекты, имеющие место на ушках отрицательных электродов свинцово-кислотных аккумуляторов большой ёмкости, конструкция которых предусматривает наличие системы перемешивания электролита. Из рисунка видно, что дефект носит развивающийся характер. Первоначально он представляет собой небольшое углубление на боковой кромке ушка, которое во времени значительно возрастает. Следует отметить, что рассматриваемые дефекты отмечались только на внешних боковых кромках ушек отрицательных электродов со стороны бака. Именно на эти поверхности происходит наплыв перемешиваемого электролита,

несущего с собой частицы шлама, что позволяет использовать предложенный механизм роста скорости коррозии ушек отрицательных электродов за счёт контакта их с частицами шлама.

В процессе работы реального свинцово-кислотного аккумулятора, частицы шлама могут осаждаться на локальных неровностях поверхности ушек и ускорять скорость коррозии сплава ушек, увеличивая размер дефекта. Во время последующего заряда частицы шлама (PbO₂) и продукты его взаимодействия со сплавом ушек (PbSO₄, nPbO·PbSO₄, PbO) должны восстанавливаться до губчатого свинца (Pb), что активирует поверхность дефектов. В процессе последующей стоянки аккумулятора на дефектах будут осаждаться новые порции шлама, ускоряя процесс их коррозии. Таким образом, со временем дефект может приобрести значительные размеры, негативно влияя на работу отрицательного электрода и свинцового аккумулятора в целом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовалось влияние частиц положительной активной массы, образующих взвесь в электролите (шлам) на работу отрицательного электрода свинцового аккумулятора. Было показано, что контакт таких частиц со свинцовым электродом приводит к значительному увеличению скорости его



Рис. 5. Внешний вид дефектов на ушках отрицательных электродов свинцово-кислотных аккумуляторов большой ёмкости, демонстрирующий их развитие во времени, при работе системы перемешивания электролита

коррозии, что может приводить к появлению макродефектов на ушках отрицательных электродов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Takao O., Shigtharu O.* // J. Power Sources. 1997. Vol. 65. P. 65–70.
2. *Hue S.* // J. Power Sources. 1993. Vol. 45. P. 131–137.
3. *Berndt D.* Maintenance-Free Batteries. N.Y.: Research Studies Press Ltd., John Wiley & Sons Inc, 1997.
4. *Ernst E.* Electrochemical investigation of VRLA: dis... dr-techn. chem. Port Elizabeth Technikon, 2004.
5. *Каменев Ю. Б., Киселевич А. В., Леонов В. Н.* // Электрохим. энергетика. 2008. Т. 8, № 3. С. 140–145.
6. *Ожиганова Н. Н., Лызлов Н. Ю., Агуф И. А.* // Сборник работ по химическим источникам тока. Вып. 14. Л.: Энергия. Ленингр. отд-ние, 1980. С. 10–12.
7. *Pavlov D., Popova R.* // Electrochim. Acta. 1970. Vol. 15. P. 1483–1491.