

УДК 541.136

**СОСТАВ И СТРУКТУРА ПАССИВИРУЮЩИХ СЛОЁВ НА ПОВЕРХНОСТИ СВИНЦА И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СВИНЦОВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ИХ АНОДНОМ ОКИСЛЕНИИ В 4.8 М РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**М. М. Бурашникова<sup>1</sup>, И. В. Зотова<sup>1</sup>, И. А. Казаринов<sup>1</sup>, А. Л. Львов<sup>1</sup>, А. М. Захаревич<sup>1</sup>, Н. Ф. Горбачева<sup>2</sup><sup>1</sup>Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, Россия<sup>2</sup>Саратовский государственный аграрный университет имени Н. И. Вавилова, Россия

E-mail: burashnikova\_mm@mail.ru

Поступила в редакцию 15.05.11 г.

Исследовано электрохимическое и коррозионное поведение электродов из свинца, свинцово-оловянных и свинцово-оловянно-кальциевых сплавов, легированных серебром и барием. Состав и структура пассивирующих плёнок на исследуемых сплавах были изучены с использованием сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа.

*Ключевые слова:* свинцово-кислотные батареи, свинцовые сплавы, пассивирующие плёнки, коррозия свинцовых сплавов.

Electrochemical and corrosion behavior lead, lead-tin and lead-tin-calcium alloys doped with silver and barium was investigated. Composition and structure of passive layers were studied by means of scanning electron microscopy and X-ray analysis.

*Key words:* lead-acid battery, lead alloys, passive layers, corrosion of lead alloys.

**ВВЕДЕНИЕ**

Одной из основных проблем при создании герметичного свинцово-кислотного аккумулятора является выбор сплавов для токоотводов рабочих электродов. Такие сплавы должны обладать хорошими механическими и литейными характеристиками, низкой скоростью коррозии и хорошей проводимостью контактного коррозионного слоя, образующегося на границе токоотвод/активная масса в процессе эксплуатации. Коррозионный (пассивирующий) слой на поверхности токоотвода, играет важную роль в процессе работы аккумуляторов, так как весь ток, генерируемый активной массой, проходит в конечном итоге через этот слой [1].

Свинцово-кальциевые, свинцово-оловянные и свинцово-сурьмяные сплавы широко используются в качестве материалов для решёток при производстве свинцово-кислотных аккумуляторов [2–5]. Использование свинцово-сурьмяных сплавов обеспечивает хорошую циклируемость батарей, главным образом благодаря тому, что пассивная плёнка, образующаяся на поверхности токоотвода, состоит из хорошо проводящего диоксида свинца. Однако недостатком этих сплавов является низкое перенапряжение выделения водорода на отрицательной решётке. Уменьшение содержания сурьмы в сплаве приводит к снижению не только механических и литейных характеристик, но значительно повышает сопротивление коррозионного слоя. Снижение содержания сурьмы в сплаве должно компенсироваться другими компонентами, например оловом [3, 6–8], кадмием [9], мышьяком.

Создание герметизированных свинцово-кислотных батарей требует использования для положительных токоотводов сплавов с низким содержанием сурьмы или бессурьмяных. В качестве таких сплавов нашли применение свинцово-оловянные и свинцово-кальциевые сплавы [10]. Для свинцово-кальциевых сплавов характерно более высокое перенапряжение выделения водорода и, как следствие, более низкие скорости потери воды в аккумуляторе и скорости его саморазряда. Однако использование этих сплавов приводит к преждевременной потере ёмкости, которую связывают с образованием барьерного плохопроводящего коррозионного слоя на границе токоотвод/активная масса. Для увеличения проводимости пассивного коррозионного слоя и улучшения циклируемости свинцово-кислотных батарей свинцово-кальциевые сплавы легируют такими компонентами, как олово [11–15], серебро [16], барий [17].

На свойства коррозионного слоя оказывают влияние состав сплавов решёток, состав активной массы, режим, глубина и скорость заряда и разряда. На основании рентгеновских и электрохимических измерений Д. Павлов [18] показал, что природа пассивной плёнки, образующейся на свинцовом электроде, зависит от потенциала, при котором происходит её формирование. При этом можно условно выделить три потенциальных области. Пассивный слой, образованный при потенциалах от  $-0.62$  до  $0.05$  В, содержит кристаллы  $PbSO_4$ . Слой, образованный в области потенциалов от  $0.05$  до  $1.3$  В, имеет внешний слой, состоящий из  $PbSO_4$ , и внутренний слой, включающий в себя основные соеди-

нения свинца (главным образом PbO и основные сульфаты свинца), который растёт под первичным пористым слоем PbSO<sub>4</sub>. При потенциалах более положительных, чем 1.3 В, основными анодными продуктами становятся α- и β-PbO<sub>2</sub>. Однако результаты, полученные в работе [19], свидетельствуют о том, что внутренний слой из PbO под первоначально выращенным слоем PbSO<sub>4</sub> на свинцовом электроде образуется при потенциалах положительнее – –0.2 В. Свойства обоих слоёв – как внешнего, так и внутреннего – зависят от потенциала и времени выдержки.

Целью данного исследования явилось изучение электрохимического и коррозионного поведения электродов из свинца, свинцово-оловянных и свинцово-оловянно-кальциевых сплавов, легированных серебром и барием, а также структуры и свойств пассивирующих плёнок, образующихся на их поверхности при анодном окислении в 4.8 М растворе серной кислоты.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе были изучены свойства пассивирующих слоёв, образующихся при анодном окислении свинца и следующих свинцовых сплавов:

Pb –  $x$  мас.% Sn ( $x = 1.0, 1.5, 2.0, 3.0$ );

Pb – 1.0 мас.% Sn –  $x$  мас.% Ca – 0.015 мас.% Al ( $x = 0.01, 0.06, 0.08$ );

Pb – 1.0 мас.% Sn – 0.06 мас.% Ca – 0.23 мас.% Ag – 0.015 мас.% Al;

Pb – 1.0 мас.% Sn – 0.06 мас.% Ca – 0.015 мас.% Ba – 0.015 мас.% Al.

Pb-Sn сплавы готовились путём прямого сплавления свинца (99.99 мас.% Pb) и олова. Pb-Sn-Ca-Al сплав готовили путём введения в свинцово-оловянный сплав кальциево-алюминиевой легатуры. Алюминий используется для защиты кальция от выгорания. Состав Ca-Al сплава соответствовал эвтектическому – Ca (73 мас. %) - Al (27 мас. %) [20].

Сплав, легированный серебром, получали путём введения в свинцово-оловянный сплав кальциево-алюминиевой легатуры и добавки серебра в количестве 0.023 мас. %.

Сплав, содержащий барий, получали путём сплавления свинцово-оловянного, кальциево-алюминиевого и свинцово-бариевого сплавов. Свинцово-бариевый сплав имел эвтектический состав – Pb (90 мас. %) – Ba (10 мас. %) [20].

Компоненты сплавов сплавливали в алундовых тиглях, помещённых в печь сопротивления при температуре 500°C (для кальциево-алюминиевого

и свинцово-бариевого сплавов температура составляла 850°C) в течение 3 ч в атмосфере аргона. Затем жидкий сплав разливали во фторопластовую форму, нагретую до 200°C. Полученные круглые пластинки диаметром 25 мм и толщиной 2 мм выдерживались в печи при температуре 200°C в течение 5 ч для старения сплава.

Поверхность рабочих электродов подготавливалась механической полировкой наждачной бумагой с последовательным уменьшением размера зерна до 10 мкм. Потом электроды полировались с помощью войлока и погружались в раствор для химического полирования (99 об. % CH<sub>3</sub>COOH, 1 об. % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Перед погружением электродов в раствор рабочего электролита их промывали бидистиллированной водой и обрабатывали спиртом.

Электрохимические измерения проводились в трёхэлектродной ячейке. Насыщенный Ag/AgCl/KCl электрод использовался в качестве электрода сравнения ( $E = 0.201$  В при 25°C). Платиновая сетка (Pt 99.99%) была использована в качестве вспомогательного электрода.

Электролит – это раствор 4.8 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, приготовленный из H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и бидистиллированной воды.

Перед каждым экспериментом образец выдерживался при катодном потенциале –1.0 В в течение 10 мин, чтобы удалить оксиды, образованные во время предварительной обработки. Все потенциалы представлены в работе относительно стандартного водородного электрода.

Циклическая вольтамперометрия проводилась с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT302N.

Для каждого электрода циклические вольтамперометрические кривые снимались двумя способами:

1) при скорости развёртки потенциала 1 мВ/с в течение пяти циклов в интервале потенциалов от –0.9 до 2.5 В;

2) при скорости развёртки потенциала 20 мВ/с в течение ста циклов в интервалах потенциалов – –0.9–0.0 и 1.5–2.5 В.

Коррозионная устойчивость исследуемых сплавов определялась по убыли массы образцов сплавов после их окисления в потенциостатических условиях и удаления с поверхности оксидной плёнки. Исследуемые образцы в виде дисков с диаметром 2.3 см выдерживали при потенциале 2.15 В в трёхэлектродной ячейке в 4.8 М растворе серной кислоты при 40°C. Время анодной поляризации электродов составляло 10, 30, 60, 180 мин. Перед измерением электроды тщательно промывались дистиллированной водой и обрабатывались спиртом;

электрод сушили и взвешивали. Далее образовавшуюся оксидную плёнку растворяли в течение 30 мин в кипящем растворе следующего состава: 80 г/дм<sup>3</sup> натриевой щёлочи, 50 г/дм<sup>3</sup> маннита, 0.62 г/дм<sup>3</sup> гидразина сернокислого. Предварительными опытами было установлено, что данный раствор не растворяет металлические компоненты сплава при кипячении. После растворения оксидной плёнки электроды промывали дистиллированной водой, сушили и вновь взвешивали.

Коррозионные потери массы образца в г/см<sup>2</sup> (мг/см<sup>2</sup>) рассчитывали по следующей формуле:

$$\Delta m = (m_0 - m_1)/S,$$

где  $m_0$  — исходная масса образца, г;  $m_1$  — масса образца после коррозионных испытаний, г;  $S$  — площадь поверхности образца до испытаний, см<sup>2</sup>.

Для проведения микроструктурного анализа свинцовых сплавов были изготовлены образцы в форме цилиндров диаметром 0.5 см. Боковая поверхность цилиндра изолировалась тефлоновой оболочкой, напесованной на стержень при нагревании тефлона до 220 °С. Торцевая поверхность образцов механически шлифовали наждачной бумагой различной зернистости. Затем образцы тщательно промывались дистиллированной водой, химически полировались в растворе следующего состава: 1.5 мл 50%-ной перекиси водорода и 48.5 мл ледяной уксусной кислоты. После чего электрод полировали войлоком, ещё раз промывали дистиллированной водой. Далее образцы травились в течение 3 ч без нагрева или 0.5–2 мин в нагретом до 70–80 °С растворе следующего состава: 10 мл концентрированной уксусной кислоты, 10 мл концентрированной азотной кислоты, 40 мл глицерина. После тщательной промывки электродов дистиллированной водой их поверхность исследовалась с помощью металлографического цифрового комплекса «Альтаи МЕТ1М», оборудованного цифровой камерой и соединённого с персональным компьютером.

Рентгенофазовый анализ пассивирующих слоёв проводился на дифрактометре ДРОН-3 с использованием рентгеновской трубки с медным катодом (Cu-K<sub>α</sub>-излучение). Для анализа дифрактограмм использовалась база данных PCPDFWIN, v. 2.02, 1999, Международного Центра по дифракционным данным (JCPDS).

Изучение морфологии поверхности исследуемых сплавов были проведены с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU, оснащённого системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy. Разрешающая способность микроскопа достигает 5 нм, а чувствительность детектора INCA Energy — 133 эВ/10 мм<sup>2</sup>, что позволяет

анализировать химические элементы от бериллия до плутония. Исследования проводились в режиме высокого вакуума.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения общей характеристики электрохимического поведения электродов из свинца, олова и исследуемых сплавов были сняты циклические вольтамперометрические кривые в 4.8 М растворе серной кислоты.

На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы для электродов из свинца и олова в широкой области потенциалов (от выделения водорода до выделения кислорода).

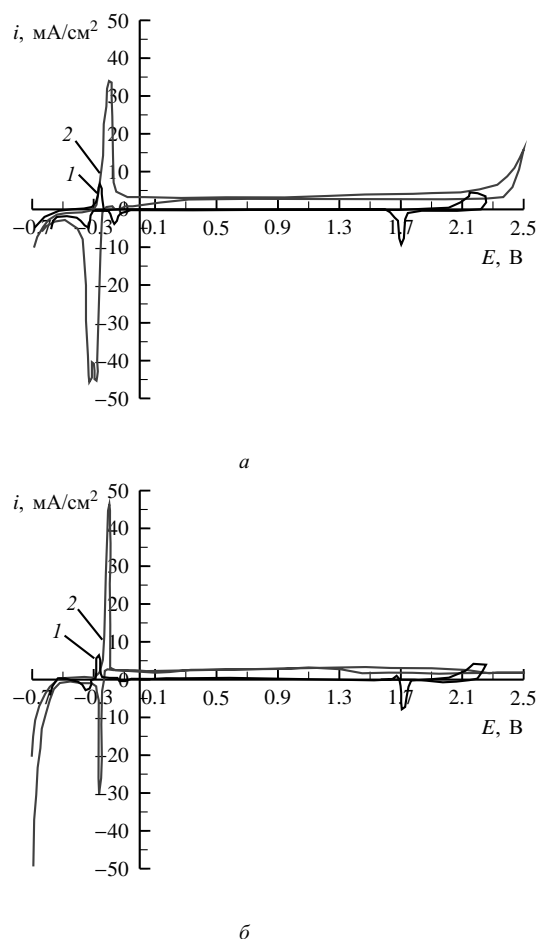


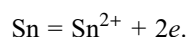
Рис. 1. Потенциодинамические кривые, снятые на электродах, изготовленных из свинца (1) и олова (2), в растворе 4.8 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на первом (а) и третьем (б) циклах. Скорость развёртки потенциала — 1 мВ/с

Вольт-амперная кривая свинцового электрода характеризуется следующими процессами: на прямом ходе наблюдается максимум тока (пик 1), который отвечает процессу окисления свинца до сульфата свинца. По мере дальнейшего увеличения

анодной поляризации наблюдается широкая область пассивного состояния вплоть до пика при потенциале 2.2 В, связанного с началом выделения кислорода. На обратном ходе при  $E = 1.7$  В отчётливо виден пик восстановления  $PbO_2$  до  $PbSO_4$ , который накопился при потенциалах выделения кислорода. В катодной части циклической вольтамперограммы заметны два пика, соответствующие процессам восстановления оксида свинца  $PbO$  и сульфата свинца  $PbSO_4$  до свинца. После завершения этого процесса наблюдается резкий рост тока, обусловленный выделением водорода на свинцовом электроде.

В 4.8 М растворе серной кислоты свинец начинает окисляться при более отрицательных потенциалах по сравнению с оловом.

Для электродов из олова на прямом ходе наблюдается пик (2) в области потенциала  $-0.2$  В, который соответствует процессу окисления олова до двухвалентного состояния:



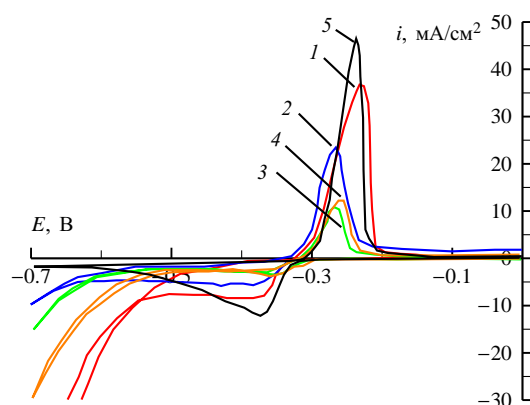
Далее наблюдается пассивация электрода, связанная с образованием фазовых оксидов. Эта область продолжается вплоть до потенциала 2.4 В, при котором начинается процесс выделения кислорода. Необходимо отметить, что процесс выделения кислорода на оловянном электроде начинается при более положительных потенциалах, по сравнению со свинцом, что связано с более высоким перенапряжением выделения кислорода на олове. На обратном ходе вольтамперной кривой имеет место пик при потенциале  $-0.3$  В, связанный с процессом восстановления олова, далее — процесс выделения водорода.

На третьем цикле наблюдается снижение тока окисления свинца и увеличение тока окисления олова, т. е. олово в растворе серной кислоты проявляет более высокую электрохимическую активность по сравнению с  $Pb$ .

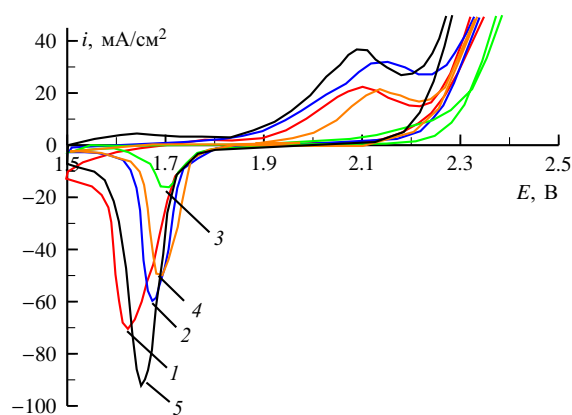
На рис. 2 сравниваются типичные циклические потенциодинамические кривые на электродах из свинца и свинцово-оловянных сплавов в области потенциалов  $-0.7-0.0$  В (а) и  $1.4-2.4$  В (б) на сотом цикле. При циклировании свинцового электрода в области потенциалов от  $-0.7$  до  $0.0$  В на обратном ходе вольтамперметрической кривой фиксируется только один пик, связанный с восстановлением  $PbSO_4$  до свинца. При циклировании в области потенциалов от  $1.5$  до  $2.5$  В на прямом ходе наблюдается отчётливый пик, связанный с образованием  $PbO_2$ .

Видно, что при содержании олова в сплаве в количестве 1, 1.5, 2% наблюдается снижение

электрохимической активности электродов, изготовленных из этих сплавов, по сравнению с чистым свинцом. Однако при увеличении олова в сплаве до 3% значительно повышается его электрохимическая активность уже на 1-м цикле в обоих исследуемых областях. Причём пик, соответствующий окислению  $Pb$  до  $PbSO_4$ , для этого сплава смещается в отрицательную область. Таким образом, увеличение содержания олова до 3% приводит к более активному растворению сплава. Подобная тенденция сохраняется и в области потенциалов  $1.4-2.4$  В, где происходит процесс окисления  $PbSO_4$  до  $PbO_2$ .



а



б

Рис. 2. Циклические вольтамперограммы электродов из  $Pb$  (1),  $Pb - 1.0$  мас.%  $Sn$  (2),  $Pb - 1.5$  мас.%  $Sn$  (3),  $Pb - 2.0$  мас.%  $Sn$  (4),  $Pb - 3.0$  мас.%  $Sn$  (5) в области потенциалов  $-0.7-0.0$  В (а) и  $1.5-2.5$  В (б) (н.в.э.). Номер цикла — 100; скорость развёртки потенциала 20 мВ/с

На рис. 3 представлены результаты коррозионных испытаний исследуемых свинцово-оловянных сплавов в виде зависимости убыли массы электродов от времени выдержки в потенциостатических условиях ( $E = 2.15$  В,  $T = 40^\circ C$ , в 4.8 М растворе  $H_2SO_4$ ). При этом анодном потенциале процесс окисления

свинцовых сплавов протекает до диоксида свинца совместно с процессом выделения кислорода. Таким образом, нами выбраны более жёсткие условия для коррозионных испытаний сплавов по сравнению с теми, что имеют место в реальных СКА, в которых при таких потенциалах положительный электрод находится только при значительных перезарядах.

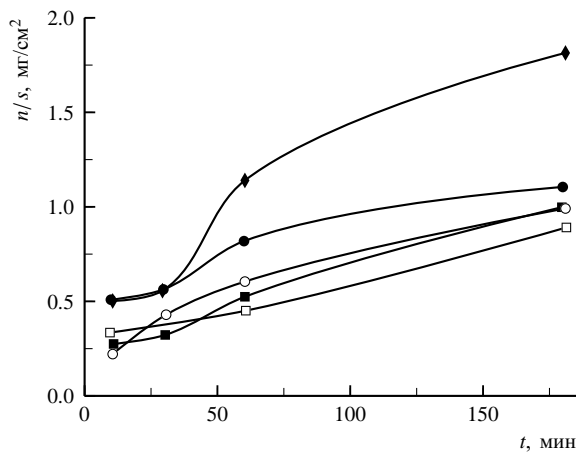


Рис.3. Коррозионное поведение свинца и бинарных свинцово-оловянных сплавов: Pb (○), Pb – 1.0 мас.% Sn (●), Pb – 1.5 мас.% Sn (■), Pb – 2.0 мас.% Sn (□), Pb – 3.0 мас. % Sn (◆) при потенциале  $E = 2.15$  В,  $T = 40^\circ\text{C}$ , в растворе 4.8 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Из представленных данных видно, что бинарные Pb-Sn сплавы с содержанием олова 1.5 и 2.0% обладают наиболее высокой коррозионной стойкостью. Увеличение содержания олова в сплаве до 3% привело к значительному ухудшению его коррозионных свойств.

При введении кальция в состав свинцово-оловянных сплавов наблюдается увеличение их электрохимической активности в области потенциалов —

0.7–0.0 В (рис. 4, а). В области высоких анодных потенциалов введение кальция влияет на скорость реакции окисления сульфата свинца до диоксида свинца в меньшей степени (рис. 4, б).

Введение добавки серебра и особенно бария приводит к снижению токов, соответствующих окислению свинца до сульфата свинца на 1-м цикле (рис. 5, а). Однако к 100-му циклу происходит увеличение их значений по сравнению с свинцово-кальциево-оловянным сплавом (рис. 5, в). В области 1.4–2.4 В, где происходит процесс окисления  $\text{PbSO}_4$  до  $\text{PbO}_2$ , наоборот, к 100-му циклу наблюдается снижение электрохимической активности сплава, легированного серебром (рис.5, б, г).

Повышение содержания кальция в Pb-Sn-Ca-Al сплавах приводит к увеличению коррозионных потерь, особенно при длительных временах коррозии. Легирование этих сплавов серебром и барием усиливает коррозионную устойчивость сплавов свинец-олово-кальций (рис. 6).

Коррозионные свойства сплавов определяются их фазовым составом и структурой. Из результатов проведённого микроструктурного анализа (рис. 7) видно, что сплавы с содержанием олова 1.0 мас.% (рис. 7, б) отличается крупным размером зёрен и образует регулярную однородную структуру. Увеличение содержания олова приводит к уменьшению размера зёрен (см. рис. 7, в, г). Согласно фазовой диаграмме системы Pb-Sn при содержании Sn — 1.0, 1.5 и 2.0 мас. % в свинцово-оловянных сплавах образуется твёрдый раствор [20]. При увеличении концентрации олова до 3.0 мас. % (рис. 7, д) сплав является гетерофазной системой, имеет разупорядоченную микроструктуру с минимальным размером зёрен. Коррозия становится более регулярной, что

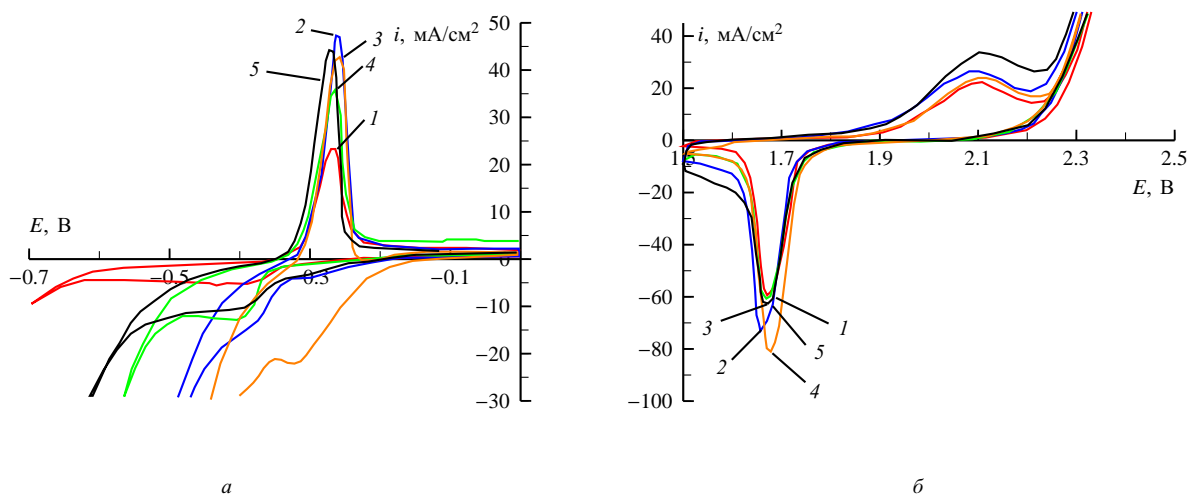


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы электродов из свинцово-оловянных и свинцово-кальциево-оловянных сплавов: Pb – 1.0 мас. % Sn (1); Pb – 1.0 мас. % Sn – 0.01 мас. % Ca (2); Pb – 1.0 мас. % Sn – 0.04 мас. % Ca (3); Pb – 1.0 мас. % Sn – 0.06 мас. % Ca (4); Pb – 1.0 мас. % Sn – 0.08 мас. % Ca (5) в области потенциалов – 0.7–0.0 В (а) и 1.5–2.5 В (б) (н.в.э.). Номер цикла – 100, скорость развёртки потенциала 20 мВ/с

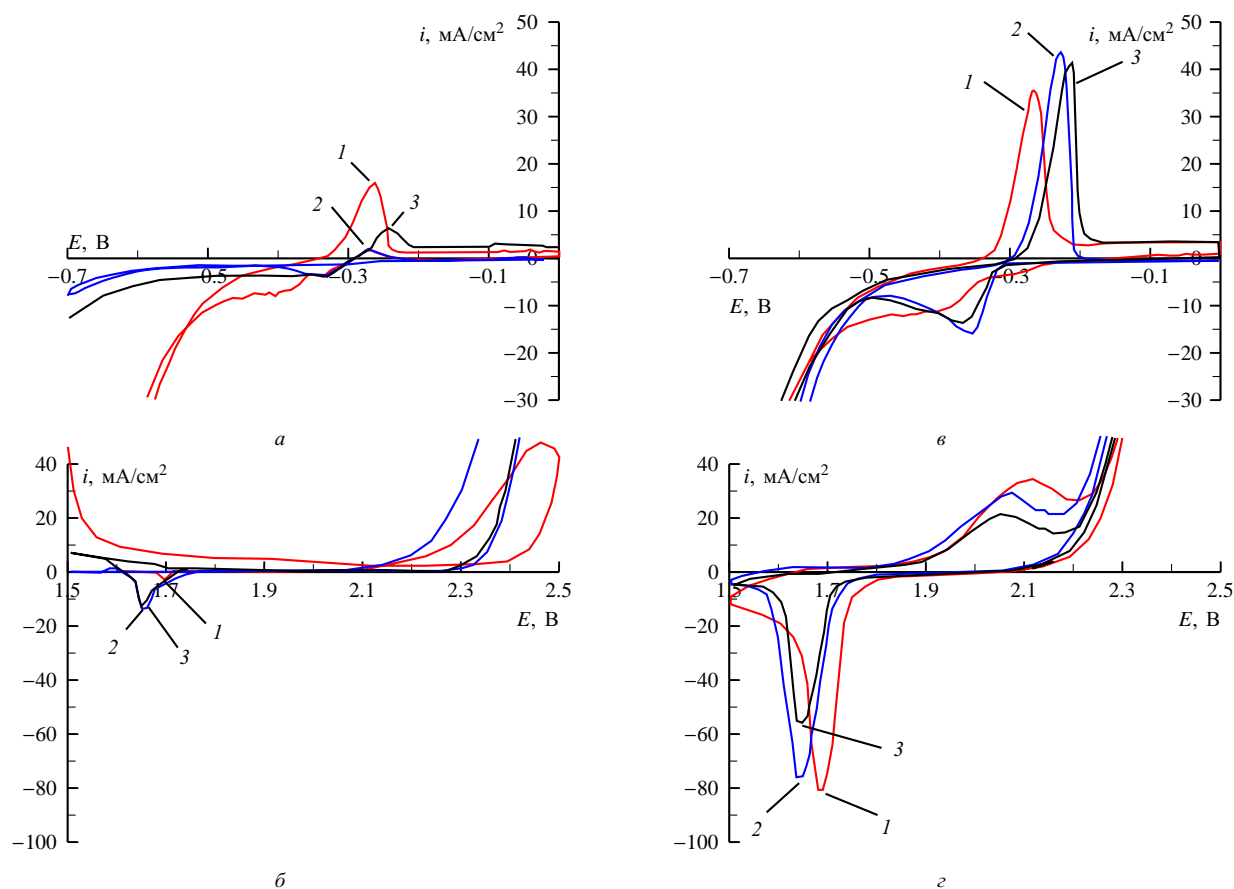


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы электродов из свинцово-оловянных и свинцово-кальциево-оловянных сплавов: Pb – 1.0 мас. % Sn – 0.06 мас. % Ca (1); Pb – 1.0 мас. % Sn – 0.06 мас. % Ca – 0.015 мас. % Ba (2); Pb – 1.0 мас. % Sn – 0.06 мас. % Ca – 0.023 мас. % Ag (3) в области потенциалов – 0.7–0.0 В (а, б) и 1.5–2.5 В (в, г) (н.в.э.). Номер цикла – 1-й (а, б) и 100-й (в, г); скорость развёртки потенциала 20 мВ/с

и приводит к повышению скорости коррозии таких сплавов.

Для свинцово-оловянно-кальциевых сплавов при содержании олова 1–1.5 мас. % в сплаве присутствуют твёрдый раствор и мелкодисперсные кристаллы  $(PbSn)_3Ca \rightarrow Sn_3Ca$  [21]. Как видно из рис. 7 *e–и*, увеличение содержания кальция приводит к уменьшению размера зерна. Сплав, содержащий 1.0 мас. % Sn, 0.08 мас. % Ca, 0.015%Al, имеет ячеистую дендритную структуру. Коррозия становится более регулярной и происходит преимущественно на межкристаллитных границах. Это приводит к повышению скорости коррозии свинцово-оловянно-кальциевых сплавов с высоким содержанием кальция. Введение бария и серебра в свинцово-оловянно-кальциевый сплав приводит к укрупнению размера зерна (рис. 7, *к, л*).

Рентгенофазовый анализ показал (рис. 8), что коррозионная плёнка, образующаяся на свинце при потенциале 1.3 В (область глубоко разряженного свинцового электрода), характеризуется наличием фазы сульфата свинца и  $\alpha$ -фазы оксида свинца (II).

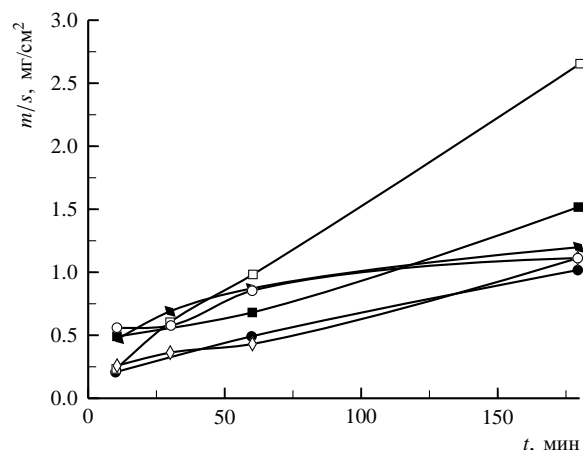


Рис. 6 Коррозионное поведение свинцово-оловянно-кальциевых сплавов: Pb – 1.0 мас. % Sn (*circ*); Pb – 1.0 мас. % Sn – 0.01 мас. % Ca (●); Pb – 1.0 мас. % Sn – 0.04 мас. % Ca (■); Pb – 1.0 мас. % Sn – 0.08 мас. % Ca (□), Pb – 1.0 мас. % Sn – 0.06 мас. % Ca – 0.015 мас. % Ba (◇); Pb – 1.0 мас. % Sn – 0.06 мас. % Ca – 0.023 мас. % Ag (◆) при потенциале  $E = 2.15$  В,  $T = 40^\circ\text{C}$ , в растворе 4.8 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Таким образом, схему роста коррозионной плёнки в этих условиях можно представить следующим образом: положительно заряженная поверх-





Рис. 7. Микроструктура свинцово-оловянных и свинцово-оловянно-кальциевых сплавов: *а* – Pb, *б* – (Pb – 1.0 мас. % Sn); *в* – (Pb – 1.5 мас. % Sn); *г* – (Pb – 2.0 мас. % Sn); *д* – (Pb – 3.0 мас. % Sn); *е* – (Pb – 1.25 мас. % Sn – 0.01 мас. % Ca – 0.015 мас. % Al); *ж* – (Pb – 1.0 мас. % Sn – 0.04 мас. % Ca – 0.015 мас. % Al); *з* – (Pb – 1.0 мас. % Sn – 0.06 мас. % Ca – 0.015 мас. % Al); *и* – (Pb – 1.0 мас. % Sn – 0.08 мас. % Ca – 0.015 мас. % Al); *к* – (Pb – 1.0 мас. % Sn – 0.06 мас. % Ca – 0.015 мас. % Ba); *л* – (Pb – 1.0 мас. % Sn – 0.06 мас. % Ca – 0.023 мас. % Ag). Увеличение 40<sup>х</sup>

ность свинцового электрода адсорбирует на себе отрицательные сульфат-ионы с дальнейшим образованием слоя сульфата свинца. Образующейся слой сульфата свинца представляет собой полупроницаемую мембрану, которая в дальнейшем блокирует доступ сульфат ионов к поверхности электрода, допуская диффузию ионов водорода в любом направлении. Это создаёт условия для образования под слоем PbSO<sub>4</sub> α-фазы оксида свинца (II) ( $Pb + H_2O = PbO + 2H^+ + 2e$ ), который обуславливает высокое сопротивление коррозионного слоя в целом. Таким

образом, коррозионную плёнку при этих потенциалах можно представить как двухслойную: Pb|PbO|PbSO<sub>4</sub>.

Рентгенофазовый анализ электродов из свинцово-оловянного и свинцово-оловянно-кальциевого сплавов с коррозионной плёнкой на поверхности, сформированной при  $E = 1.3$  В в течение 6 часов, показал следовые количества PbO и SnO<sub>2</sub> в образцах (см. рис. 8, *б*, *в*).

Таким образом, при добавлении олова толщина слоя α-PbO сильно сокращается. Это может быть

связано с тем, что обогащение оловом границ между зёрнами в сплавах обуславливает высокий уровень олова в коррозионном слое, что могло подавить пассивацию. Подобные выводы сделаны в работе [22].

Достаточное количество олова также модифицирует структуру зёрен сплава, изменяет условия его кристаллизации и кардинально уменьшает образование  $PbSO_4$  и  $\alpha-PbO$  на границе раздела.

Наконец, утоньшение пассивного слоя можно объяснить кислотностью  $Sn^{4+}$ , что несовместимо с устойчивостью  $\alpha-PbO$ . Олово может восстанавливать  $PbO$  до свинца, само окисляясь до  $SnO_2$ . Это понижает pH в приэлектродном слое, и таким образом предотвращает дальнейшее воздействие щелочной среды и образование  $PbO$  и основных сульфатов свинца.

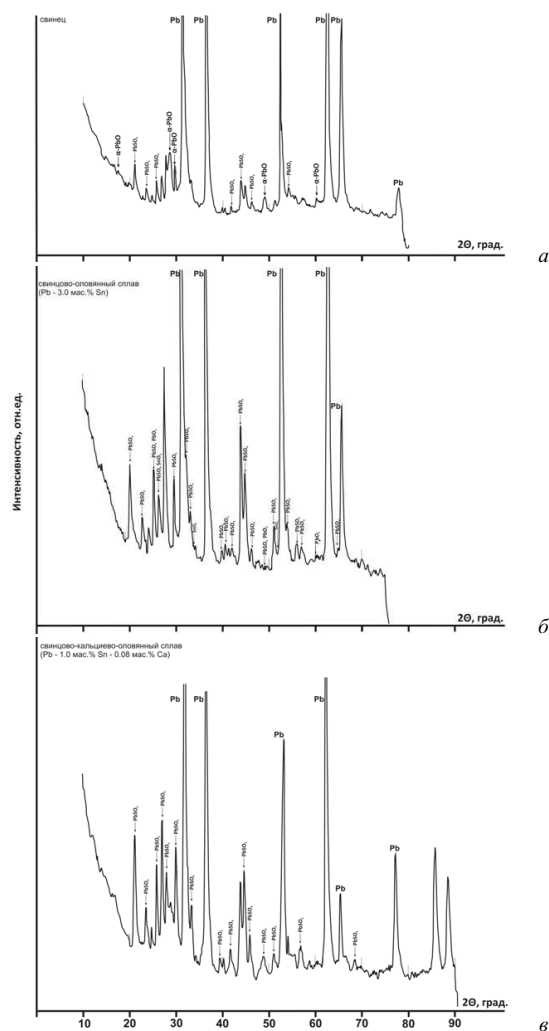


Рис. 8. Рентгеновская дифрактограмма поверхности окисленных электродов из свинца (а), свинцово-оловянного (б) и свинцово-оловянно-кальциевого (в) сплавов. Формирование пассивирующей плёнки проводилось при  $E = 1.3$  В в 4.8 М растворе серной кислоты в течение 6 ч после предварительного циклирования (5 циклов) в области потенциалов от  $-1.0$  В до 1.3 В

С использованием сканирующей электронной микроскопии была изучена морфология поверхности пассивной плёнки сформированной на электродах, приготовленных из свинца и исследуемых сплавов при потенциале  $E = 1.3$  В в течение 6 часов. Полученные фотографии представлены на рис. 9. Из рисунка видно, что на поверхности свинцового электрода образуется мелкокристаллическая плёнка, в то время как для сплава, легированного оловом, наблюдаются крупные кристаллы призматической формы, что может приводить к увеличению пористости плёнки. В присутствии серебра формируется наиболее плотный и компактный коррозионный слой.

## ВЫВОДЫ

1. Методом циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение свинцово-оловянных и свинцово-оловянно-кальциевых сплавов в 4.8 М растворе серной кислоты. Показано, что при увеличении содержания олова в свинцово-оловянных сплавах от 1.0 до 2.0 мас. % наблюдается снижение электрохимической активности электродов, изготовленных из этих сплавов, по сравнению с чистым свинцом. Однако при увеличении концентрации олова в сплаве до 3% значительно повышается его электрохимическая активность — как в области потенциалов окисления  $Pb$  до  $PbSO_4$ , так и в области потенциалов 1.4–2.4 В, где происходит процесс окисления  $PbSO_4$  до  $PbO_2$ . При введении кальция в состав свинцово-оловянных сплавов наблюдается увеличение их электрохимической активности в области потенциалов — 0.7–0.0 В. В области высоких анодных потенциалов введение кальция практически не влияет на скорость реакции окисления сульфата свинца до диоксида свинца. Легирование свинцово-оловянно-кальциевого сплава серебром приводит к снижению электрохимической активности сплава в области высоких анодных потенциалов. Введение бария в сплав незначительно влияет на его электрохимическую активность при длительном циклировании электродов.

2. Изучена коррозионная устойчивость свинцово-оловянных и свинцово-оловянно-кальциевых сплавов в растворе серной кислоты. Установлено, что бинарные  $Pb-Sn$  сплавы с содержанием олова 1.5 и 2.0% обладают наиболее высокой коррозионной стойкостью. Увеличение содержания олова в сплаве до 3% привело к значительному ухудшению его коррозионной стойкости.

Повышение содержания кальция в  $Pb-Sn-Ca-Al$  сплавах приводит к увеличению коррозионных потерь, особенно при длительных временах коррозии. Легирование этих сплавов серебром и барием



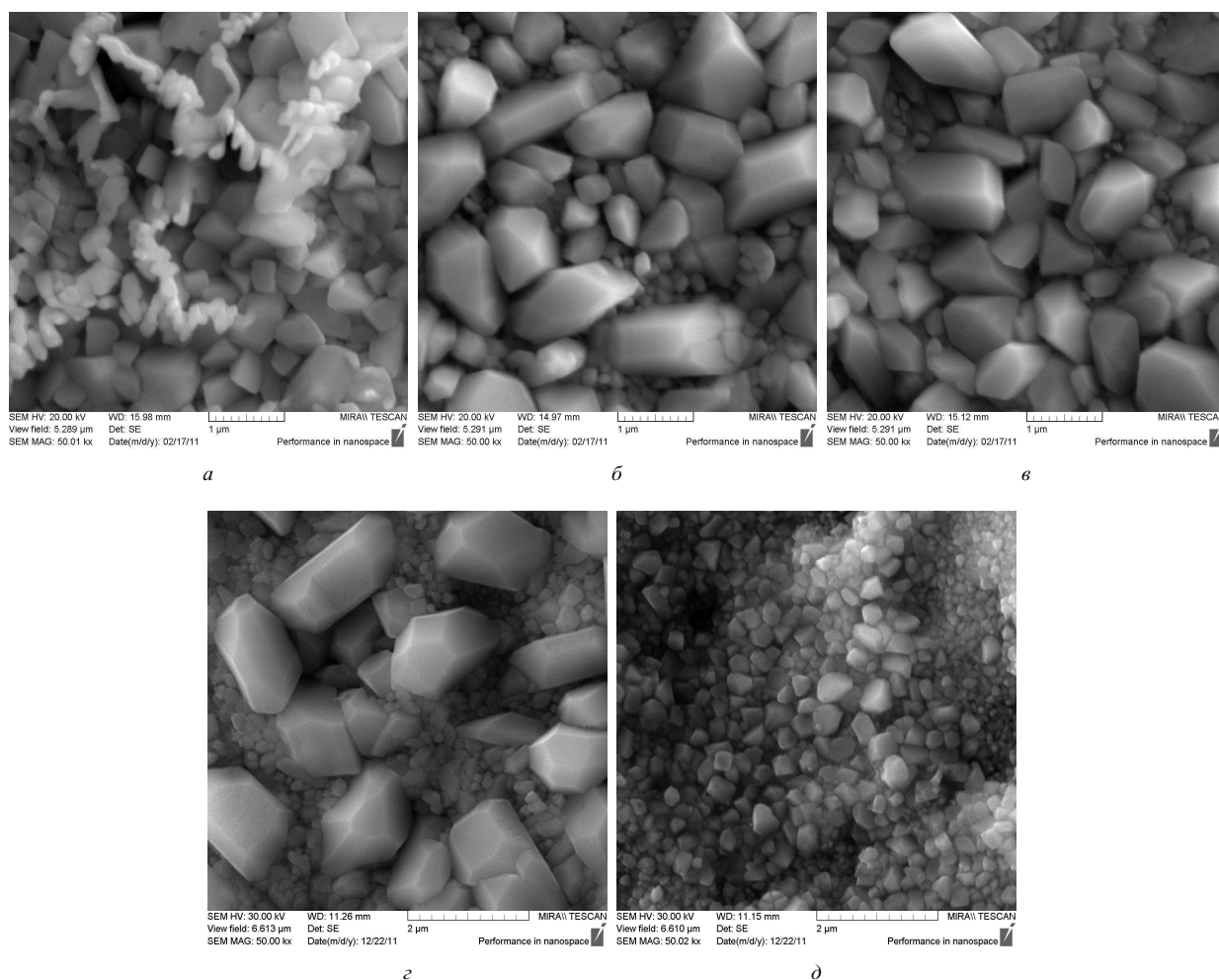


Рис. 9. Электронная микроскопия коррозионного слоя на поверхности свинца и свинцовых сплавов: *a* – Pb, *б* – (Pb – 1.0 мас. % Sn); *в* – (Pb – 1.0 мас. % Sn – 0.06 мас. % Ca – 0.015 мас. % Al); *г* – (Pb – 1.0 мас. % Sn – 0.06 мас. % Ca – 0.015 мас. % Ba); *д* – (Pb – 1.0 мас. % Sn – 0.06 мас. % Ca – 0.023 мас. % Ag), сформированного при потенциале – 1.3 В в течение 6 ч

усиливает коррозионную устойчивость свинцово-оловянно-кальциевых сплавов.

3. Результаты электрохимических и коррозионных исследований хорошо согласуются с данными микроструктурного анализа сплавов. Установлено, что свинцово-оловянные сплавы с концентрацией олова до 2.0 мас. % имеют регулярную однородную структуру; увеличение содержания олова приводит к уменьшению размера зёрен. При увеличении концентрации олова до 3.0 мас. % сплав является гетерофазной системой, имеет разупорядочную микроструктуру с минимальным размером зёрен. Коррозия становится более регулярной, что и приводит к повышению скорости коррозии таких сплавов.

Свинцово-оловянно-кальциевые сплавы имеют крупнозернистую структуру. Увеличение содержания кальция в сплаве приводит к уменьшению размера зерна и увеличению межкристаллитных зон, коррозия становится более регулярной и происходит преимущественно на межкристаллитных границах.

4. Рентгенофазовым анализом установлено, что пассивирующая плёнка, сформированная при окислении свинцового электрода при потенциале 1.3 В, содержит наряду с сульфатом свинца и оксид свинца (II). Таким образом, коррозионную плёнку при этих потенциалах можно представить как двухслойную:  $Pb|PbO| PbSO_4$ , а наличие оксида свинца (II) под слоем сульфата свинца является ответственным за существенное повышение электросопротивления коррозионного слоя.

6. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология поверхности свинца, свинцово-оловянного и свинцово-кальциево-оловянного сплавов, окисленных при потенциале, соответствующему состоянию глубокого разряда свинцово-кислотного аккумулятора. Показано, что на поверхности свинцового электрода формируется мелкокристаллическая плёнка, в то время как для сплавов, легированных оловом, наблюдаются крупные кристаллы призматической формы, что может приводить

к увеличению пористости плёнки. В присутствии серебра формируется наиболее плотный и компактный коррозионный слой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pavlov D. // J. Power Sources. 1995. Vol. 53. P. 9–21.
2. Prengaman R. D. // J. Power Sources. 1995. Vol. 53. P. 207–214.
3. May G. J. // J. Power Sources. 1996. Vol. 59. P. 147–151.
4. Prengaman R. D. // J. Power Sources. 2001. Vol. 95. P. 224–233.
5. Lambert D. W. H., Manders J. E., Nelson R. F., Peters K., Rand D. A. J., Stevenson M. // J. Power Sources. 2000. Vol. 88. P. 130–147.
6. Bui N., Simon P., Pebere N. // J. Power Sources. 1998. Vol. 73. P. 30–35.
7. Rocca E., Steinmetz J. // *Elektrochim. Acta*. 1999. Vol. 44. P. 4611–4618.
8. Каменев Ю. Б., Киселевич А. В., Остапенко Е. И., Скачков Ю. Б. // *Электрохим. энергетика*. 2001. Т.1, № 3. С. 17–20.
9. Pat. 4166155 US, H01M4/68, H01M4/66, H01M010/06. Maintenance-free battery.
10. Valve-regulated Lead-Acid Batteries / eds. D. A. J. Rand, P. T. Moseley, J. Garche, C. D. Parker. ELSEVIER, 2004.
11. Albert L., Chabrol A., Torcheux L., Steyer Ph., Hilger J. P. // J. Power Sources. 1997. Vol. 67. P. 257–265.
12. Bui N., Mattesco P., Simon P., Steinmetz J., Rocca E. // J. Power Sources. 1997. Vol. 67. P. 61–67.
13. Mattesco P., Bui N., Simon P., Albert L. // J. Power Sources. 1997. Vol. 64. P. 21–27.
14. Каменев Ю. Б., Киселевич А. В., Остапенко Е. И., Скачков Ю. Б. // *Журн. прикл. химии*. 2002. Т. 75. С. 562–565.
15. Rocca E., Bourguignon G., Steinmetz J. // J. Power Sources. 2006. Vol. 161. P. 666–675.
16. Pat. 5298350 US, H01M4/66, H01M4/68, H01M004/68. Calcium-tin-silver lead-based alloys, and battery grids and lead-acid batteries made using such alloy.
17. Jullian E., Albert L., Caillerie J. L. // J. Power Sources. 2003. Vol. 116. P. 185–192.
18. Pavlov D. // J. Electroanal. Chem. 1981. Vol. 118. P. 167–185.
19. Gou Y. // J. Electrochem. Soc. 1991. Vol. 138. P. 1222–1227.
20. Вол А. Е. Структура и свойства двойных металлических систем: справочное руководство: в 4 т. // под рук. чл.-кор. АН СССР Н. В. Агеева. М.: Физматгиз, 1959. 755 с.
21. Herts J., Fornasieri C., Hilger J. P., Notin M. // J. Power Sources. 1993. Vol. 46. P. 299–310.
22. Miraglio R., Albert L., Ghachcham A. El, Steinmetz J., Hilger J. P. // J. Power Sources. 1995. Vol. 53. P. 53–61.