

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ РЕШЕТОК СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА С КОМПОЗИЦИОННЫМ ПОКРЫТИЕМ

Институт транспортных систем и технологий НАН Украины, г. Днепропетровск

Весовым методом исследована коррозионная стойкость литых свинцово-сурьмяных и просечных растяжных свинцово-кальциевых решеток свинцово-кислотных аккумуляторов с композиционным покрытием. Показано, что электролитическое осаждение тонкого поверхностного слоя композита на поверхность аккумуляторной решетки позволяет снизить коррозионные потери.

Введение

Свинцово-кислотные аккумуляторы (СКА) на сегодняшний день, по-прежнему, являются самыми распространенными химическими источниками. Однако до сих пор коррозионные свойства свинцовых сплавов ограничивают работоспособность свинцово-кислотных аккумуляторов.

Существующие решетки СКА изготавливаются из материалов единого сплава, основой которых являются сплавы Pb-Sb и Pb-Ca-Sn. В результате производственных процессов (отливка, прокатка, растягивание и др.) формируются микроструктуры, которые и определяют свойства электродных материалов. Коррозионные свойства также зависят как от химического состава, так и от способа изготовления. Так, структура прокатанной и растянутой решетки мелкозернистая, соответственно, имеет место равномерная поверхностная коррозия. Литая решетка, которая характеризуется неоднородной зернистой структурой, подвергается межзерновому типу коррозии. В кованных растянутых решетках существует вероятность образования трещин [1–3].

В настоящее время более строгие требования, предъявляемые к СКА — увеличение мощности и удельной энергии, длительный срок службы и др. — требуют применения усовершенствованных материалов решеток. На базе свинцово-кислотной технологии реализуется множество разработок по производству аккумуляторных решеток, которые предусматривают не только применение новых свинцовых материалов решеток, но и усовершенствование способа их изготовления. Так, в [4] исследовали возможность использования в качестве решетки для свинцово-кислотных батарей Pb-сетки, поверхность которой покрывали сплавом Pb и Sn. На основании полученных результатов было установлено, что решетка из композитного волокна обладает хорошими противокоррозионными свойствами, механической проч-

ностью и проводимостью.

Ранее в работе [5] были представлены результаты изучения сравнительных коррозионных свойств двух типов решеток, используемых в производстве свинцово-кислотного аккумулятора — литых (сплав Pb-1,8Sb-0,05Se) и просечных растяжных (сплавы Pb-0,05Ca-1,1Sn для положительной решетки и Pb-0,1Ca-0,3Sn для отрицательной решетки). Выяснению вопроса, как изменяются коррозионные свойства аккумуляторных решеток, изготовленных по традиционным технологиям, при электроосаждении на них композиционного материала (КЕП), посвящена данная работа.

Методика экспериментов

Электрохимическое осаждение композита

Для экспериментов были использованы аккумуляторные решетки — литая решетка состава Pb-1,8Sb-0,05Se и просечная растяжная решетка 2-х составов: Pb-0,1Ca-0,3Sn и Pb-0,05Ca-1,1Sn. Катод — фрагменты свинцовых решеток с расчетной площадью 5,0–5,2 см², аноды — свинцовый электрод в виде плоской пластинки, вырезанный из токоотводов решеток соответствующих сплавов. Состав электролита свинцевания: Pb(BF₄)₂ — 200 г/л, HBF₄ — 35 г/л, клей столярный — 1 г/л. Режим электролиза: плотность тока — 2 А/дм², время — из расчета осаждения пленки толщиной 4 мкм. Топография поверхности аккумуляторных решеток и поверхностная структура свинцовых осадков исследована методом электронной микроскопии.

Коррозионные исследования

Исследования коррозионных свойств аккумуляторных решеток выполнялись весовым методом с непрерывным взвешиванием на электронных весах ВЛР-200g-M с ошибкой взвешиваний ±0,15 мг. Методика ускоренных коррозионных испытаний в специальном модельном растворе (смесь растворов 90 г/л уксусной и 26 г/л азотной кислот при соотношении объемов 9:1) разработана ранее [5]. Коррозионная стойкость оцени-

валась по весовым потерям и внешнему виду образцов.

Коррозионные потери, согласно предложенной методике, определялись как относительная потеря веса образца (Δm) и рассчитывались по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_2 \cdot k}{m_0}, \quad (1)$$

где m_0 — вес исходного образца, m_2 — текущий вес образца, $k > 1$ — поправочный эмпирический коэффициент, учитывающий действие выталкивающей силы Архимеда,

$$k = \frac{m_0^P}{m_0^B}, \quad (2)$$

где m_0^B и m_0^P — измеренный вес штатива с образцом, подвешенным соответственно на воздухе и погруженным в раствор.

Для получения более точного результата экспериментальные данные обрабатывались стандартной компьютерной программой статистического анализа.

Результаты и их обсуждение

Электролитическое осаждение дает возможность не только получить композит определенного состава (путем добавок по электролиту или использования предварительно легированного анода), но и улучшить состояние поверхности решетки. Было сделано предположение, что повышенная коррозионная стойкость решетки с композиционным покрытием будет обеспечиваться не только созданием внешнего коррозионно-устойчивого слоя, но и более однородной структуры поверхности свинцового материала. В свою очередь, однородность поверхностного слоя будет способствовать протеканию равномерной поверхностной коррозии без локализованных коррозионных разрушений с катастрофическими последствиями.

Решетка из литого свинцово-сурьмяного сплава Pb-1,8Sb-0,05Se

Топография поверхности отдельных участков литой аккумуляторной решетки представлена на рис. 1.

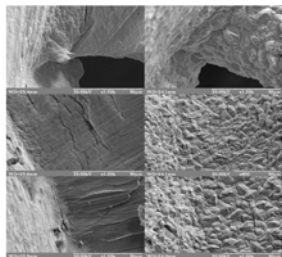


Рис. 1. Поверхность отдельных участков литой решетки до (а) и после (б) электролитического осаждения композиционного материала

На фотоснимках видно, что при существующем производственном процессе литья с последующим охлаждением на поверхности решеток имеют место многочисленные микротрещины (рис. 1,а), которые являются источниками коррозионных разрушений — облегчается образование при коррозии более глубоких трещин. Действительно, как показали коррозионные исследования, образцы традиционной литой решетки корродировали неравномерно по всей поверхности. Поверхность этих образцов в отдельных местах была сильно разрушена, в результате чего, возникали глубокие трещины и язвы. Нанесение композиционного покрытия на поверхность решетки позволило сгладить (выровнять) микротрещины, заусенцы и острые края (кромки), таким образом, поверхность решетки покрыта равномерным слоем мелкозернистого свинцового композиционного материала (рис. 1,б — те же участки решеток после электроосаждения на них композита). Как и ожидалось, коррозия образцов решеток с композиционным покрытием отличалась равномерным характером поверхностных разрушений.

Результаты коррозионных исследований образцов литой свинцово-сурьмяной решетки весовым методом с непрерывным взвешиванием приведены на рис. 2. Разброс экспериментальных данных составлял 2–3%. Источник погрешности — в сложности точного измерения площади поверхности образцов, обусловленной неоднородностью толщины, геометрической формы и поверхности решеток. По этой причине для получения более точных результатов сравнение коррозионных свойств исследуемых материалов проводилось в интервале времени 1 ч, когда величина статистического разброса не превышает ошибки измерения.

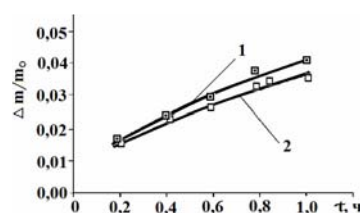


Рис. 2. Зависимость относительной потери веса образцов литой свинцово-сурьмяной решетки от времени коррозии весовым методом с непрерывным взвешиванием: 1 — без композиционного покрытия; 2 — с композиционным покрытием

Рисунок показывает, что весовые потери традиционной литой решетки составили ~4% в течение 1 часа воздействия коррозионной среды. В случае образцов решетки с композиционным покрытием наблюдалось снижение коррозионных потерь на 10–15%. Факт снижения весовых потерь у решеток с композиционным покрытием дает основание предполагать, что, вероятно, изменения в характере коррозии в большей степени связаны

с изменением структуры поверхностного слоя. Именно, однородность и мелкокристаллическая структура композиционного покрытия обусловили равномерный характер коррозии, что, соответственно, и способствовало уменьшению величины весовых потерь.

Просечные растяжные решетки из свинцово-кальциевых сплавов Pb-0,05Ca-1,1Sn и Pb-0,1Ca-0,3Sn

Как показали коррозионные испытания, коррозия образцов решеток из свинцово-кальциевых сплавов с композиционным покрытием имела более равномерный поверхностный характер по сравнению с образцами существующих решеток, каких-либо локализованных разрушений поверхности обнаружено не было. Результаты коррозионных исследований образцов просечной растяжной решетки из свинцово-кальциевых сплавов приведены на рис. 3.

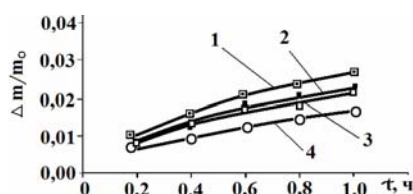


Рис. 3. Зависимость относительных весовых потерь образцов просечной растяжной решетки от времени методом с непрерывным взвешиванием: сплав Pb-0,1Ca-0,3Sn без композиционного покрытия — 1, сплав Pb-0,1Ca-0,3Sn с композиционным покрытием — 2; сплав Pb-0,05Ca-1,1Sn без композиционного покрытия — 3, сплав Pb-0,05Ca-1,1Sn с композиционным покрытием — 4

Известно [1,6], что при производстве просечных растяжных решеток при механическом воздействии (штамповке, растяжении), вследствие деформации их поверхности, возникают внутренние напряжения в металле (особенно в узлах решетки), что вызывает коррозию. Из рисунка видно, что относительные весовые потери образцов просечной растяжной решетки составов Pb-0,1Ca-0,3Sn и Pb-0,05Ca-1,1Sn (кривые 1 и 3 на рис. 3) составили в среднем соответственно 2 и 2,5% в течение 1 часа действия коррозионной среды, а весовые потери образцов с осадком КЭП снизились соответственно до 1,5 и 2%.

На основании полученных результатов можно сделать заключение, что электрохимическое нанесение на поверхность решетки тонкого слоя композиционного электрохимического покрытия позволило не только обеспечить однородность структуры поверхностного коррозионно-устойчивого

слоя, но и частично (или полностью) блокировать коррозионное действие остаточных механических напряжений, возникающих в результате деформации поверхности решеток, вследствие чего коррозионный процесс протекал во внешнем слое без образования каких-либо локализованных разрушений (язв, глубоких трещин).

Результаты статистической обработки экспериментальных данных по коррозионной стойкости фрагментов аккумуляторных решеток показали, что величина среднеквадратичного отклонения при измерении веса образцов решеток составила $\pm 0,001-0,002$ г, что совпадает с погрешностью прибора, или 1–2% от изменения веса образца в опыте.

Заключение

Проведенные коррозионные исследования образцов решеток свинцово-кислотного аккумулятора, весовым методом с непрерывным взвешиванием показали, что электрохимическое нанесение тонкого поверхностного композиционного слоя позволяет снизить весовые потери аккумуляторных решеток при коррозии. Таким образом, повышение коррозионной стойкости аккумуляторных решеток с композиционным покрытием, вероятно, обусловлено улучшением равномерности протекания коррозионного процесса по всей поверхности в результате создания однородного внешнего коррозионно-устойчивого слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Производственные и эксплуатационные проблемы свинцово-кислотных батарей / Rend D.A.J., Boden D.P., Lakshmi C.S., Nelson R.F., Prengaman R.D. // Источники питания. — 2002. — Т.107. — № 1. — С.280-300.
2. Кривченко Г.В., Баюнов В.В., Подолинский Ю.А. К вопросу о коррозионной стойкости свинцовых сплавов для стационарного аккумулятора // Электрохимическая энергетика. — 2005. — Т.5. — № 3. — С.180-181.
3. Болотовский В.И. Деформация и ее влияние на микроструктуру и коррозионную стойкость низколегированных свинцово-сурьмяных сплавов // Сб. науч. тр. по ХИТ. — Л.: Энергоатомиздат, 1986. — С.4-8.
4. Liu Н.К. Изучение возможностей использования Pb-сетки в качестве решетки для свинцово-кислотных батарей // Dianchi = Battery Vimon. — 2004. — Vol.34. — № 4. — С.266-267.
5. Исследование кинетики коррозии решеток свинцово-кислотного аккумулятора / М.В. Костыря, Е.А. Васильковская, Ю.В. Чернова, Н.Д. Кошель // Вопр. химии и хим. технологии. — 2010. — № 6. — С.138-143.
6. Клапан-регулируемые свинцово-кислотные батареи / Д.А.Дж. Рант, П.Т. Мозелев, Й. Гархе, С.Д. Паркер // Elsevier Science. — 2004. — 602 с.

Поступила в редакцию 12.04.2012