

*Химия*

УДК 669.3.536

Л. Е. САРГСЯН, М. В. МАРТИРОСЯН, А. Э. ДАНИЕЛЯН, С. К. ГРИГОРЯН

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА ЦИНК–СВИНЕЦ

Исследованы электрохимические и коррозионные свойства анодного сплава цинк–свинец, полученного методом высокоскоростного затвердевания расплава. Показано, что воздействие электрического тока на микрокристаллическую структуру сплава в процессе затвердевания значительно повышает его коррозионную стойкость и улучшает электрохимические характеристики. Такой сплав рекомендуется в качестве анодного материала для использования в химических источниках тока.

**Введение.** Работоспособность химических источников тока в значительной степени определяется активной поверхностью и коррозионными свойствами анодного материала. Изменением его химического состава можно повысить коррозионную стойкость анода, а также улучшить электрохимические параметры. Традиционно в состав анодного материала на основе цинка вводились свинец, кадмий, марганец, а также небольшое количество ртути. Последняя добавка необходима для предотвращения коррозии и улучшения электрических характеристик электродов, но при этом утилизация сухих батарей приводит к загрязнению окружающей среды.

Микролегирование цинковых сплавов различными элементами (In, Te, Bi, Sn) [1] позволяет заметно снизить содержание ртути в составе анодных материалов, однако не улучшает их электрохимические и коррозионные характеристики, в лучшем случае только сохраняет эти свойства на том уровне, на котором они находятся в сплавах, содержащих ртуть.

Существуют различные способы воздействия на структурное строение и коррозионные свойства металлических систем. Одним из актуальных и эффективных методов является высокоскоростное затвердевание расплава (ВЗР), которое позволяет достичь высоких скоростей охлаждения, что дает возможность регулировать и контролировать кристаллическую структуру и, следовательно, свойства сплавов [2].

В данной работе исследованы электрохимическое поведение и коррозионная стойкость анодного сплава на цинковой основе с 1% свинца, полученного экстракцией расплава при прохождении электрического тока через зону высокоскоростного затвердевания.

**Методика исследования.** Расплав готовился из технически чистых компонентов. Микрористаллическая лента из сплава Zn–1% Pb шириной 10–12 мм и толщиной 0,2–0,3 мм была получена по специальной технологии [2]. Вращающийся с высокой скоростью и охлаждаемый водой диск-кристаллизатор с диаметром ~200 мм плавно погружается в расплавленный металл, выводя за собой кристаллизующуюся ленту. Температура расплава поддерживается силитовыми нагревателями. Плавка и экстракция расплава проводится в нейтральной среде. Конструкция установки предусматривает возможность пропускания электрического тока через зону затвердевания параллельно и перпендикулярно градиенту теплоотвода. Величина тока изменяется в пределах 5–20 мА.

Для оценки структурного состояния быстрозакаленных микрористаллических лент был применен электрохимический метод. Поэтому была предпринята попытка выявить корреляцию между параметрами электрохимической поляризации и особенностями технологии получения ленты. Это реализовали путем снятия анодных поляризационных кривых в нестационарном режиме на потенциостате марки П-5827М. Оценивалось поведение сплава в растворе NaNO<sub>3</sub> с концентрациями 0,5, 5, 10, 15%. Во всех случаях наблюдалось активное растворение сплава без пассивации. При 10%-ом растворе K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> анодные поляризационные кривые не имели начальной активной области, сплав сразу переходил в пассивное состояние, что не позволяло с достаточной уверенностью судить о качестве лент. Для 1 М раствора NaOH наблюдалась неустойчивая пассивная область, что также не позволяет использовать этот раствор. Наиболее интересные данные были получены при использовании 0,1 М раствора щавелевой кислоты H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Коррозионные испытания образцов из быстрозакаленной ленты проводились в стационарном режиме по стандартной методике путем определения объема выделившегося водорода в коррозиометре при комнатной температуре.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Поляризационные анодные кривые (рис. 1) показывают значительные различия между образцами, полученными быстрой закалкой под воздействием электрического тока на зону затвердевания расплава и без него. Разница в электрохимическом поведении образцов при различных направлениях пропускания тока (параллельно или перпендикулярно теплоотводу) небольшая. Однако наблюдается значительное отличие между поляризационными кривыми образцов, полученных при воздействии тока (рис. 1, кр. 2 и 3) и без него (рис. 1, кр. 1). В последнем случае обнаружено, что предельный ток пассивации больше примерно в 1,5 раза, а соответствующий ему потенциал начала пассивации больше на 0,25 В. Также наблюдается разница и в плотностях тока полной пассивации. Потенциал полной пассивации на поляризационной кривой (1) смещен в положительную сторону на 0,3 В.

При испытании в растворе 0,2 М щавелевой кислоты также обнаруживается различие в поведении образцов из сплава Zn–1% Pb с разной технологией получения. Вероятно, это можно объяснить, исходя из разницы в их структуре, обусловленной воздействием электрического тока (гомогенный

сплав Zn–Pb) или его отсутствием (твердый раствор цинка и отдельные кристаллиты свинца). Для образца, полученного без воздействия тока, характерна

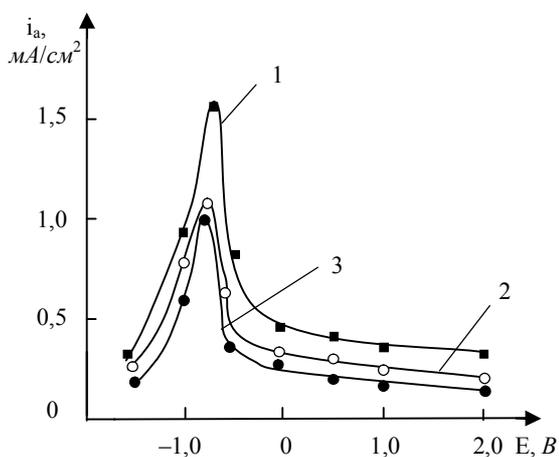


Рис. 1. Поляризационные кривые образцов из микрокристаллического сплава Zn–1% Pb в 0,1 M растворе щавелевой кислоты, полученных в условиях: 1 – без воздействия тока; 2 – при воздействии тока перпендикулярно направлению теплоотвода; 3 – параллельно направлению теплоотвода.

большая межзеренная поверхность, а, как известно, примеси имеют тенденцию располагаться в основном по границам зерен, что приводит к высокой скорости коррозии. Большие плотности тока в пассивном состоянии для этого образца, вероятно, можно объяснить тем, что на нем образуется менее однородная защитная пленка.

Результаты испытаний сплава Zn–1% Pb в стационарных режимах показывают, что минимальной скоростью коррозии (0,3–0,4 мл H<sub>2</sub>/г·сут.) обладают образцы, полученные при низких температурах расплава (450–500°C) с наложением электрического тока и при невысоких скоростях вращения диска (5 м/с). С повышением скорости вращения диска-кристаллизатора возрастает и скорость коррозии быстрозакаленной ленты. Так, при скорости 10 м/с и температуре расплава 700°C скорость коррозии ленты составляет 2,26 мл H<sub>2</sub>/г·сут.

Значительное различие в коррозионностойкости образцов из микрокристаллического сплава Zn–1% Pb наблюдается и при его испытании в 6%-ом растворе HCl. Из полученных данных (рис. 2) следует, что наибольшая скорость коррозии наблюдается у образца, в технологии получения которого не применялся электрический ток.

Из проведенных исследований видно, что электрохимические методы диагностики весьма чувствительны к структурному состоянию микрокристаллических материалов, полученных методом

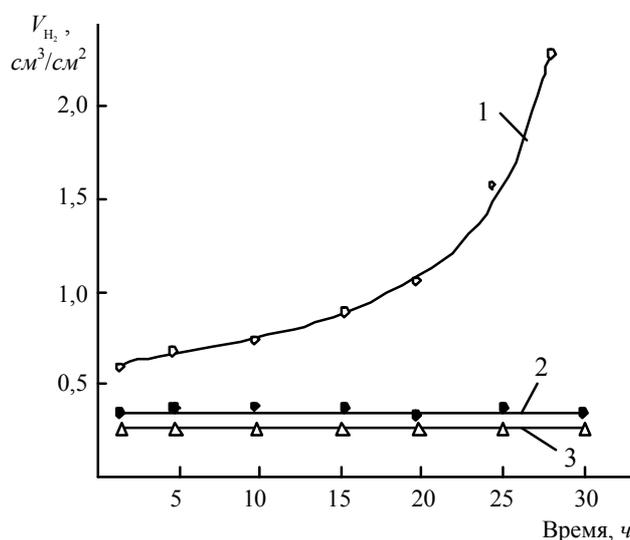


Рис. 2. Зависимость количества выделившегося водорода от продолжительности коррозии в растворе 6% HCl для образцов из сплава Zn–1% Pb, полученных в условиях: 1 – без воздействия тока; 2 – при воздействии тока перпендикулярно направлению теплоотвода; 3 – параллельно теплоотводу.

ВЗР. Различия в электрохимическом и коррозионном поведении сплавов обусловлены изменением их структуры. Можно предположить, что пропускание электрического тока через зону затвердевания вызывает разогрев затвердевшего сплава и снижает искажения кристаллической решетки вследствие уменьшения количества вакансий и плотности дислокаций в результате их взаимного уничтожения. Пропускание электрического тока через зону затвердевания приводит к измельчению величины блоков когерентного рассеивания [3]. Это означает, что под воздействием тока плотность дислокаций, хаотически распределенных по объему зерен и вызывающих микродеформации, значительно уменьшается. В процессе быстрого затвердевания достигается полное растворение 1% свинца в цинковой матрице с образованием метастабильного твердого раствора свинца в цинке, отличающегося микрокристаллической структурой. Такой способ легирования сплава позволяет устранить из его состава ртуть и другие микродобавки.

Таким образом, микрокристаллический сплав Zn-1% Pb менее склонен к анодной поляризации и отличается высокой коррозионной стойкостью, что является необходимым условием для его использования в химических источниках тока в качестве анодного материала. Отходы таких химических источников тока в меньшей мере загрязняют окружающую среду.

ГИУА, ЕГУ

Поступила 15.11.2006

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Miyazaki K., Kayawa K. – Progress in Batteries and Solar cells, 1987, № 6, p. 110–112.
2. Очерки по физикохимии и материаловедению. Под ред. Митина Б.С. М.: Изд-во СП Интернет Инженеринг, 1998, 446 с.
3. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов. Под ред. Г. Германа. М.: Metallургия, 1986, 375 с.

Լ. Ե. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Մ. Վ. ՍԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ա. Է. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ, Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

ՅԻՆԿ–ԿԱՊԱՐ ՄԻԿՐՈԲՅՈՒԹՎԱՅԻՆ ՀԱՄԱՉՈՒՎԱԾՔԻ  
ԷԼԵԿՏՐԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ԵՎ ԿՈՌՈԶԻՈՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

#### Ա մ փ ո փ ու մ

Հետազոտված են մեծ արագությամբ սառեցված ցինկ-կապար համաձուլվածքի էլեկտրաքիմիական և կոռոզիոն հատկությունները: Յույց է տրված, որ էլեկտրական հոսանքի ներգործությամբ պայմանավորված համաձուլվածքի միկրոկառուցվածքի փոփոխությունը զգալիորեն բարձրացնում է նրա կոռոզիոն կայունությունը և բարելավում էլեկտրաքիմիական հատկությունները: Այդպիսի համաձուլվածքը կարող է հաջողությամբ օգտագործվել որպես անողային նյութ հոսանքի քիմիական աղբյուրներում:

L. Ye. SARGSYAN, M. V. MARTIROSYAN, A. E. DANIELYAN, S. K. GRIGORYAN

ELECTROCHEMICAL AND CORROSIVE PROPERTIES OF  
MICROCRISTALLIC ZINC-LEAD ALLOY

Summary

The electrochemical and corrosive properties of zinc-lead anodic alloy obtained by high-speed melt-hardening method with application of direct current has been investigated in this paper. This alloy permits to apply for anodes of dry alkaline batteries.