第2卷 第3期 应 用 化 学 Vol.2 No.3
1985年9月 Chinese Journal of Applied Chemistry Sep.1985

铅锑板栅合金在硫酸溶液中的腐蚀行为

赵淑珍 顾维清 卢元铎 宋卫平* 江志韫**

（中国科学院长春应用化学研究所）

摘 要

对一系列铅锑合金的腐蚀行为利用金相、电子探针以及循环伏安法进行了研究。观察到了晶界富锑相腐蚀的倾向，并且认为晶界腐蚀原因是由于富集在那里的两价铅化合物的溶解所引起。

铅酸蓄电池常采用含锑量为2.7～9.0%的铅合金作正、负极板栅。锑的添加能提高活性物质的容量和寿命。

关于锑的作用机理，已有许多研究。Hampson和Kelly[1]认为Pb-Sb合金可提供与活性物质接触良好的氧化物膜。Burbank[2]和Tamura[3]认为铅锑合金中的锑是α-PbO_2的成核催化剂，Hampson[4]等报导锑的存在能影响β-PbO_2晶核的形成，Tamura[5]等利用离子探针分析法测定了锑在腐蚀膜中的分布。

尽管铅锑正极板栅的腐蚀是限制铅蓄电池使用寿命的一个重要原因，但是关于它的腐蚀机理却研究得不多，Mao[6]曾经提到含4.5%锑的铅合金可发生晶界富锑相选择性溶解，但未见进一步报导。

本工作对一系列锑含量不同的铅锑二元合金进行了金相、电子探针分析，以及动电位极化曲线的测量。并对晶界腐蚀的原因进行了探讨。

实 验 方 法

金相样品在高氯酸酒精溶液中电抛光后观察和照相。腐蚀试验后的样品须在氢氧化钠和蔗糖混合液中煮沸，以溶去表面氧化物，干后待用。

用日立HHS-2X 型扫描电镜进行电子探针分析，加速电压为25kV，放大倍数为350倍。

** 通讯联系人。
* 山东大学79届毕业生。

动电位周期扫描实验采用HDV-7晶体管恒电位仪和XFD-8型超低频讯号发生器，用LZ_3-100型函数记录仪记录扫描曲线。

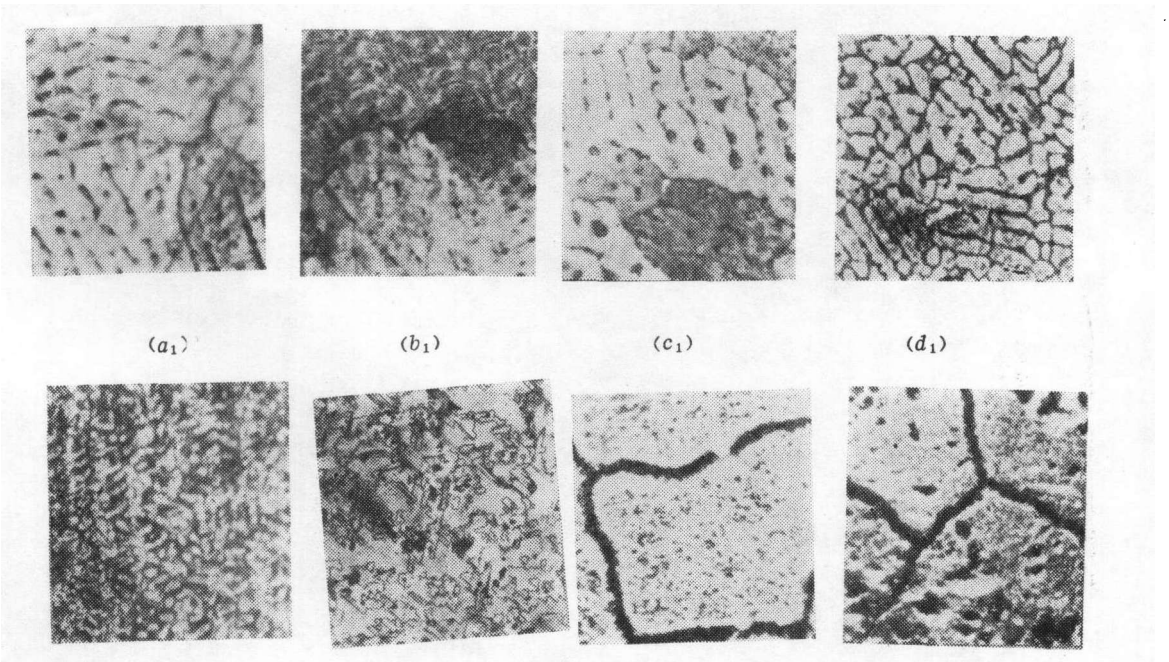
电解液是比重为1.285(25℃)的硫酸溶液，用保证试剂和二次蒸馏水配制而成。参比电极为同浓度硫酸溶液中的Hg/Hg_2SO_4电极，实验温度25±1℃。研究电极是紧嵌在聚四氟乙烯套管中的合金圆棒，切成45度斜面，在细砂纸上磨平后再在滤纸上磨光，用二次蒸馏水冲净，擦干后插入电解槽中，立即进行测量。

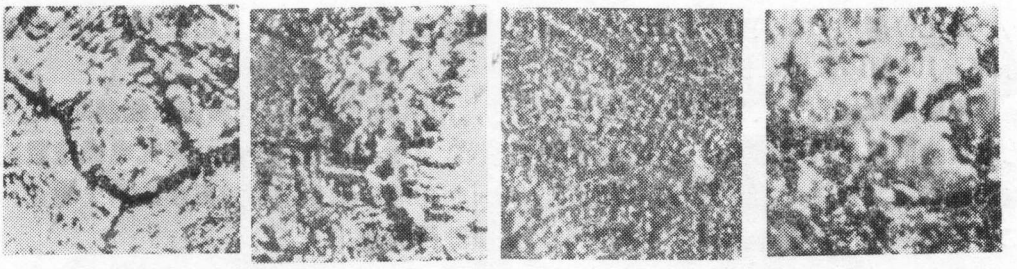
电极首先以5mA/cm²阳极电流极化15分钟，然后在+1.7～-1.3V电位区间进行周期扫描，扫描速度为30mV/s。循环10周期后，可得到相对稳定图形。

结　果　与　讨　论

（一）铅锑合金的金相照相和电子探针分析

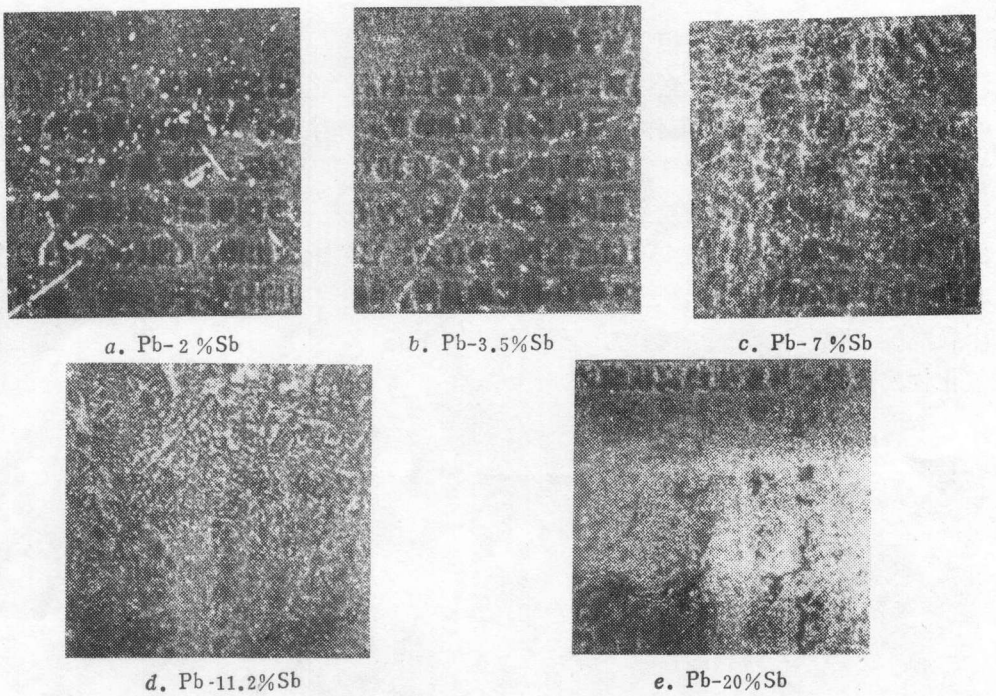
图 1 表示不同锑含量铅基二元合金在腐蚀前后的金相显微照相。图中白色部分是α相，它是锑溶于铅的固溶体，黑色部分是α和β的两相结构，可以看作是晶界富锑相，β相是铅溶于锑的固溶体[7]。腐蚀后的样品是在30℃下反复阴、阳极极化 15 天后所摄得。图中可以清楚地看到发生晶间腐蚀的倾向。为了进一步判明晶间富锑相腐蚀的起因，我们还配制了与晶间成份相近的Pb-Sb合金。它们的金相图，〔图1(e_1)(f_1)〕表明，在Pb-11.2%Sb的情况下，已不存在明显的晶界，β相均匀的分布于α相中，腐蚀波及整个表面〔图1(e_2)〕，对于含锑20.0%的情况〔图1(f_2)〕，表面存在大量独立β-相，生成的氧化物膜疏松，并发生蜂窝状腐蚀。





(c_2) (d_2) (e_2) (f_2)

图 1 铅锑合金腐蚀前（脚注 1）后（脚注 2）的金相照片，200×
(*a*) Pb-1 %Sb, (*b*) Pb-2 %Sb, (*c*) Pb-3.5%Sb,
(*d*) Pb-7 %Sb, (*e*) Pb-11.2%Sb, (*f*) Pb-20%Sb



a. Pb-2 %Sb *b*. Pb-3.5%Sb *c*. Pb-7 %Sb

d. Pb-11.2%Sb *e*. Pb-20%Sb

图 2 铅锑合金中锑的电子探针面分布图 350×

图 2 为含锑量不同的 Pb-Sb 二元合金的电子探针面分布图，图中白色部分为锑的分布情况。可以清楚地看到，锑在电极表面分布是不均匀的，并且明显地表现出锑在晶界的富集。

（二）铅锑合金的动电位极化曲线

为了进一步探讨铅锑合金的腐蚀行为，测量了 +1.7～−1.3V 电位区间的动电位极化曲线。结果如图 3 、 4 所示：在 +1100mV附近，出现PbO_2还原峰，其电位和电量分别以$\varphi_{P\,I}$和Q_I表示。在 −860mV和 −960mV附近相应地出现两价铅氧化物和$PbSO_4$的还原峰，分别以$\varphi_{P\,II}$、$\varphi_{P\,III}$和Q_{II}、Q_{III}表示。在 −890mV处的峰是 $PbSO_4$ 形成峰，正向扫

描在－310mV，负向扫描在－580mV电位附近出现的小峰是锑的氧化峰和还原峰，它的峰值电流随合金中锑含量的增加而升高。

图5是 PbO_2还原电量Q_I以及两价铅化合物还原电量$Q_{II}+Q_{III}$与合金中锑含量的关系。如图所示，锑含量在0～2%之间时，$Q_{II}+Q_{III}$略大于Q_I，在3.5%～11.2%之间时，二者基本相等。当锑含量＞15.0%时，$Q_{II}+Q_{III}$远远大于Q_I。

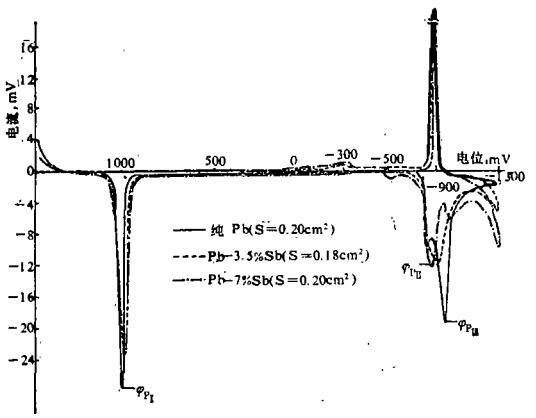


图3　铅锑合金在5M H_2SO_4溶液中的动电位极化曲线

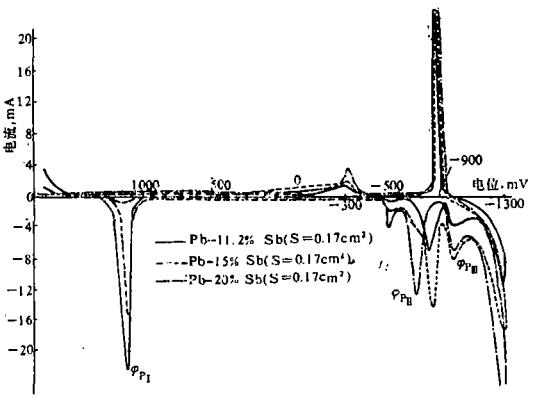


图4　铅锑合金在5M H_2SO_4溶液中的动电位极化曲线

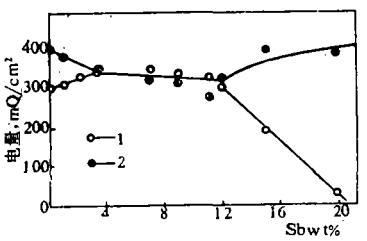


图5　Q_I 和$Q_{II}+Q_{III}$随锑含量的变化
1——Q_I PbO_2还原峰电量
2——$Q_{II}+Q_{III}$二价铅还原电量

当锑含量在1.0～3.5%之间时，PbO_2还原电量随锑含量增加而增大的原因，可能是由于锑化合物在表面的存在，使生成的$PbSO_4$膜结构变得疏松。锑含量超过11.2%后，PbO_2还原电量随锑含量的增加而明显减少。如图4所示，当锑含量为20.0%时，还原峰值电流只有7%锑的1/30。

二价铅还原电量大于PbO_2还原电量，表示在电极表面上，即使是在＋1.7V附近氧的发生电位区间，也存在未被氧化的二价铅的化合物。按这一观点，对比图5中Q_I和$Q_{II}+Q_{III}$的电量可见，当锑含量高于15.0%时，在＋1.7V电位附近，电极表面大部分为二价铅的化合物所覆盖。前面已经提到，铅基低锑合金的晶界富锑相的结构和组成与高锑合金是一致的，处于那里的二价铅化合物也难于氧化为PbO_2，而这一化合物在硫酸溶液中比PbO_2更易溶解。所以我们认为，铅锑合金晶界富锑相的选择性溶解，是由于富集在那里的二价铅化合物的溶解引起的。

在锑含量为20.0%时，$\varphi_{P_{II}}$峰向正方向移动约100mV，这表明在阳极极化时形成了与低锑铅合金情况不同的两价铅的化合物，可能是铅锑复合化合物。从图4可以看出，当锑含量高，正向扫描时，在比锑的氧化峰值还正的电位区间仍出现较大的阳极电流，这可能是铅锑复合化合物的形成。

结 论

1．从金相照片和电子探针照相观察到铅的低锑合金发生晶界富锑相腐蚀的倾向。

2．通过对动电位极化曲线的分析，可以认为晶界腐蚀是由于富集在晶界的二价铅化合物溶解引起的。

感谢：电子探针法观察Pb-Sb合金中Sb的分布情况，是由长春物理所马仁祥等同志协助进行，在此表示感谢。

参 考 文 献

[1] N.A Hampson, S.Kelly, *J.Appl.Electrochem.*, 10, 91(1980).

[2] E.J.Ritchie and J.Burbank, *J.Electrochem.Soc.*, 117, 299(1970).

[3] F.Arifuku, H.Yoneyama, H.Tamura, *J.Appl.Electrochem.*, 11, 375(1981).

[4] N.A.Hampson, S.Kelly, K.Peters, *J.Appl.Electrochem.*, 10, 597(1980).

[5] F.Arifuku, H.Yoneyama, H, Tamura, *J.Appl.Electrochem.*, 9, 629(1979).

[6] G.W.Mao and P.Rao, *British Corros.J.*, 6, 122(1971).

[7] R.M.Brick, R.B.Gordon, A.Phillips, "Structure and Properties of Alloys" McGraw-Hill Book Con., p123(1965).

（收稿：1984年9月15日，修改稿：1985年3月1日）

CORROSION BEHAVIOR OF LEAD-ANTIMONY GRID ALLOYS IN SULFURIC ACID SOLUTION

Zhao Shuzhen, Gu Weiqing, Lu Yuanduo, Song Weiping and Jiang Zhiyun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Abstract

A series of Pb-Sb alloys containing different amounts of antimony was studied by means of metallography, electro-beam microprobe analysis and cyclic voltametry. The tendency of intercrystalline corrosion of antimony rich phase was observed, and the intercrystalline corrosion was suggested to be caused by the dissolution of Pb(Ⅱ)-compound which appears concentrated in the intercrystalline boundary.