

硫酸溶液中离子注入铅的铝电极的腐蚀行为^①

司云森¹, 孙 勇²

(昆明理工大学, 1. 理学院; 2. 材料与冶金学院, 云南 昆明 650093)

摘要 在弱极化区测量了 25℃时 H₂SO₄ 溶液中离子注入铅的铝电极的阳极极化曲线, 研究了 Pb 离子注入量对铝电极腐蚀速率的影响. 实验结果表明, 当 Pb 离子注入量为 2 × 10¹⁷ 离子数/cm² 时, 2[#] 铝电极的腐蚀速率最小, 其耐蚀性最佳. 在此基础上, 测量了 2[#] 铝电极在 25~ 65℃ 时的阳极极化曲线, 详细考察了温度对其腐蚀速率的影响, 并给出腐蚀电流密度与温度 *T* 的关系式, 求出腐蚀过程的活化能.

关键词: 弱极化区; 离子注入铅的铝电极; 电化学腐蚀

中图分类号: O646.54 文献标识码: A 文章编号: 1007- 855X(2002)01- 147- 04

0 前 言

铅酸蓄电池正积极栅的升级换代一直是一个世界上许多国家的研究人员所关注的问题. 目前大家都在寻找轻型导电基材料. 如导电塑料板栅、铜表面镀铅板栅、不溶阳极板栅^[1]; 钛镀铅板栅^[2]; 以及其它新型导电基板栅^[3], 其目的在于提高铅蓄电池的比能量, 扩大铅蓄电池的应用范围, 以适应高速发展的电动汽车的需要. 然而, 无论采用何种材料作正极板栅, 均要求其具有良好的耐腐蚀性能. 本文对铅蓄电池 Pb-Sb, Pb-Ca 合金板栅的改代作了初步研究, 采用铅离子注入技术让 Pb 离子注入金属铝表面, 探讨离子注入 Pb 的铝电极的阳极电化学腐蚀行为. 研究硫酸溶液中, 铅离子注入量、温度对铝电极腐蚀速率的影响. 利用极化曲线方法测量了弱极化区内、不同铅离子注入量下三个铝电极和纯铝电极的阳极极化曲线, 并由弱极化区极化数据, 根据非迭代的 Vicor 程序^[4], 计算了各自的腐蚀电流密度; 在此基础上, 研究了温度对 2[#] 铝电极腐蚀速率的影响, 求出了 2[#] 铝电极在硫酸溶液(1.285 g/dm³) 中腐蚀过程的活化能, 并给出腐蚀电流密度 *i_{corr}* 与温度 *T* 的关系.

1 实验

实验所采用的电极材料如表 1 所示

实验采用的腐蚀介质为 H₂SO₄(1.285 g/cm³). 铝电极按表 1 所列编号进行不同铅离子量注入处理.

在 0~ 50 mV 的弱极化区范围内, 利用 HDV-7C 型恒电位仪测量了 25℃时 1[#] ~ 3[#] 铝电极的阳极极化曲线, 为便于比较, 也测量了纯铝 0[#] 电极的极化曲线; 同时在 25~ 65℃ 的范围内, 测量了 2[#] 电极的阳极极化曲线. 每次实验前, 先用金相砂纸打磨电极表面, 然后用丙酮除油. 在测量时先进行阴极极化 5 min, 使电极活化, 再进行腐蚀实验. 实验中采用传统的三电极电解池, 其中辅助电极为铂电极, 参比电极为 Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄(1.285 g/dm³) 电极.

表 1 实验电极材料

电极材料	Pb 离子注入量 / 离子数·cm ⁻²
1 [#] 电极	1 × 10 ¹⁷
2 [#] 电极	2 × 10 ¹⁷
3 [#] 电极	4 × 10 ¹⁷
0 [#] 电极	纯铝

2 结果与讨论

2.1 铅离子注入量对铝电极腐蚀性能的影响

阳极极化腐蚀实验所得结果如表 2 所示. 将表 2 的数据以过电势 η 对电流密度 *i* 作图可得到图 1. 由

① 收稿日期: 2001- 03- 13;

基金项目: 云南省自然科学基金(97E034M);

第一作者简介: 司云森, 男, 1957 年 12 月生, 副教授; 研究方向: 电化学.

图 1 可知,在弱极化区范围内,每一个铝电极试样的电流密度都随过电势的增加而增大,而 2[#] 试样的电流密度 i 随着过电势的增加变化很小,其增加的幅度远小于其它三个试样增加的幅度,表明该电极在 H₂SO₄ 溶液中的耐蚀性较好.由于 2[#] 电极的极化曲线的电流密度很小,以至于在图上难以反映出来,为了将电流密度与过电势的关系表示出来,又给出了电流密度与过电势的半对数图 2.同时,由表 2 的实验数据,根据 $V_{i_{cor}}$ 程序计算出各个电极的腐蚀电流密度如表 3 所示,并绘出了铅离子注入量 C 与腐蚀速率 i_{cor} 关系的曲线,见图 3.

由图 3 可见,随着铅离子注入量的增加,铝电极的腐蚀速率先是下降,但随后又缓慢增加,表明铅离子注入的量有一最佳值.这一点与文献报道相吻合^[5].在本实验的条件下,当注入铅离子的量为 2×10^{17} 离子数/cm² 时,铝电极的腐蚀速率最小.结果表明,离子注入技术可以大大提高金属及合金的耐蚀性能.

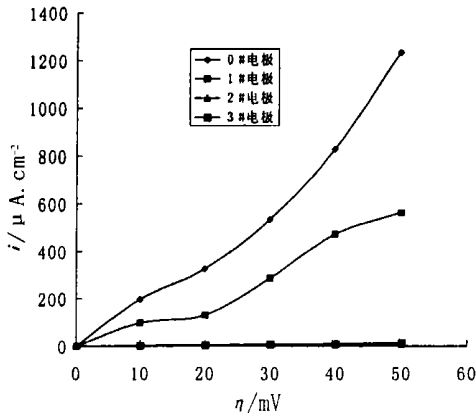


图 1 极化曲线

表 2 试样的腐蚀过电势与电流密度

过电势 η /mV	电流密度/ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$			
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]
0	0	0	0	0
10	196	96.48	0.50	1.94
20	325	131	2.00	5.15
30	534	286	3.35	8.27
40	827	472	4.20	10.23
50	1232	560	5.00	13.69

表 3 不同铝电极的腐蚀速率

电极材料	腐蚀电流密度 i_{cor} /mA·cm ⁻²
0 [#] 电极	0.178 60
1 [#] 电极	0.153 50
2 [#] 电极	0.003 18
3 [#] 电极	0.004 34

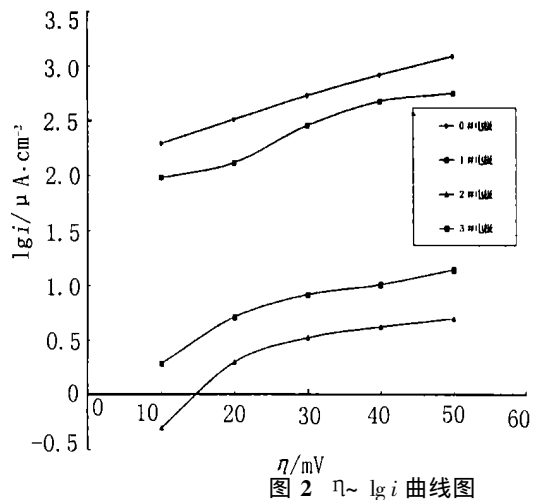


图 2 $\eta \sim \lg i$ 曲线图

2.2 温度对 2[#] 电极腐蚀速率的影响

将实验测定的不同温度下阳极极化数据作图 4.由图 4 可知,在实验的范围内,随着温度的增加,2[#] 铝电极的电流密度 i 均随之增大.通过计算得腐蚀电流密度 i_{cor} 与温度 T 的关系如图 5 所示.从图 5 可以看到,在 H₂SO₄ 溶液中,随着温度的增加,2[#] 铝电极的腐蚀速率均增大.这是因为,金属或合金的电化学腐蚀速率一般都随着温度的升高加快.当温度升高时,电解质溶液电阻降低,导电性能提高,从而加快了阴极过程;在酸性介质中,对于氢去极化控制的腐蚀过程来说,温度升高,氢的析出



变得容易,因此铝电极的腐蚀速率随着温度的升高而增大.

根据 Arrhenius 方程^[6],以 $\lg i_{cor}$ 对 $1/T$ 作图,如图 6 所示.同时由计算机进行线性拟合,并求出腐蚀电流密度 i_{cor} 与温度 T 的关系式为:

$$\lg i_{cor} = \frac{3087.1805}{T} + 7.8823 \quad (2)$$

由此计算出腐蚀过程的活化能为 $E_a = 59.11 \text{ kJ/mol}$.拟合的相关系数是 0.999 34.由活化能的大小可以判断,该腐蚀过程为电化学控制过程.

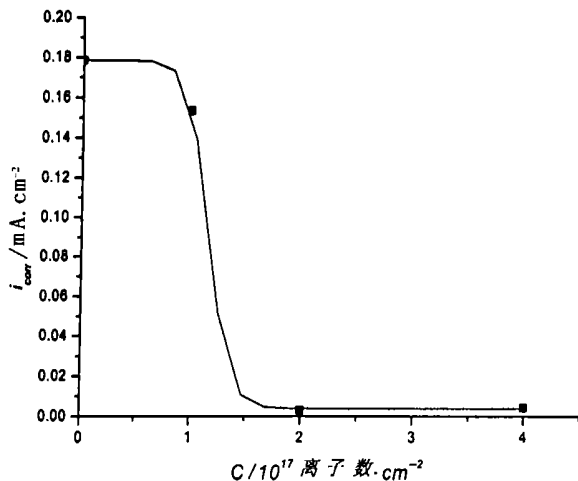


图 3 离子注入量与 i_{cor} 的关系曲线

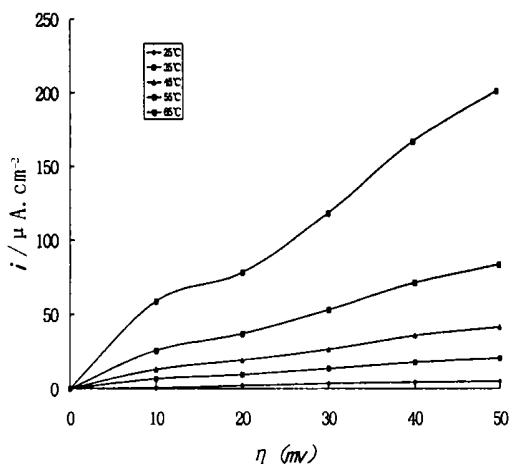


图 4 不同温度下 2# 铝电极的极化曲线

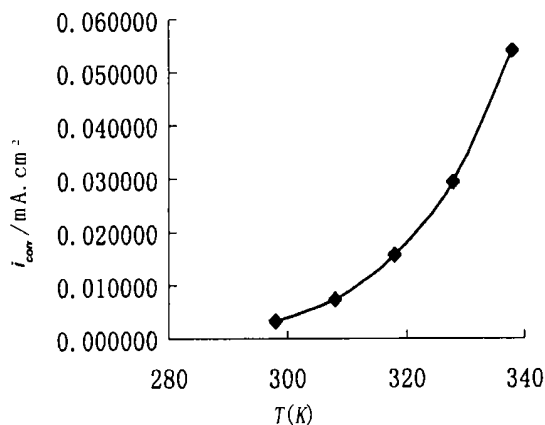


图 5 温度与腐蚀电流密度关系

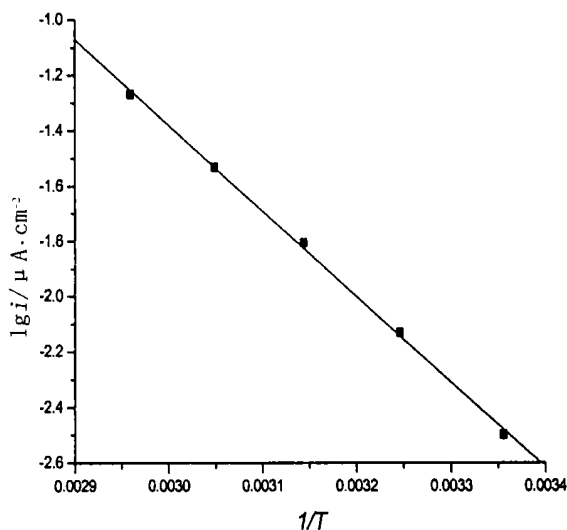


图 6 $lg i_{cor} \sim 1/T$ 图

3 结论

1) 在硫酸溶液中, 在铝电极表面注入铅离子后, 可以降低铝电极的腐蚀速率. 在本实验的范围内, 当铅离子的注入量达 2×10^{17} 离子数/ cm^2 时, 铝电极的腐蚀速率最小, 与纯铝相比发现其腐蚀速率可降低 2 个数量级. 因此, 实验结果表明, 离子注入技术可以大大提高金属及合金的耐蚀性能.

2) 在硫酸溶液中, 随着铅离子注入量的不同, 铝电极的腐蚀速率也不同. 表明离子注入量可以改变金属及合金的耐蚀性能. 但是, 铅离子注入量有一最佳值.

在本实验的范围内, 2# 铝电极的腐蚀速率最小, 表明其耐蚀性最好. 2# 铝电极的腐蚀速率随着温度的升高而增大. 腐蚀速率与温度的关系服从 Arrhenius 公式, 并求出该腐蚀过程的活化能为 59.11 kJ/mol. 由活化能的大小可以判断, 该腐蚀过程为电化学控制过程.

参考文献:

[1] 朱松然主编. 蓄电池手册[M]. 天津: 天津大学出版社, 1998. 96.
 [2] 杨兰生, 吕国金, 吴三斌. 双极性铅酸蓄电池的研究及其进展[M]. 电源技术. 1996. 20(4): 143.
 [3] 吕国金等. 双极性铅酸蓄电池轻型导电基底的研究[M]. 电源技术. 1997. 21(4): 156.
 [4] V. Feliv and S. Feliv, Noniterative Method for determining Corrosion Parameters from a Sequence of Polarization Data[J]. Corrosion, 1986. 42(3): 153.
 [5] 赵文珍. 金属材料表面新技术[M]. 西安: 西安交通大学, 1992. 247.

- [6] K. R. Bullock and W. H. Tiedemann, The Corrosion of a Strontium – Lead Alloy in Sulfuric Acid[J]. J. Electrochem. Soc., 1980. 127. (10): 2116.

Behaviour of Corrosion of Lead Implanted Aluminium Electrode in Sulfuric Acid

SI Yun- sen, SUN Yong

(1. Faculty of Science, 2. Faculty of Materials and Metallurgy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract The anodic polarization curves of lead implanted aluminium electrodes have been determined in sulfuric acid in weak polarization region at 25 °C. The effect of the amount of lead ions implanted on the corrosion rate of aluminium electrodes has been investigated. The experimental results show that 2[#] aluminium electrode has the minimum corrosion rate and the best corrosion resistance when the amount of lead ions implanted is $2 \times 10^{17}/\text{cm}^2$. On the basis of this investigation, the anodic polarization curves of 2[#] aluminium electrode have been determined in sulfuric acid in weak polarization region at 25 ~ 65 °C. The influence of temperature on the corrosion rate of it is examined in detail. And the temperature dependence of corrosion current density has been given, and the activation energy of the corrosion process has been calculated.

Key words: lead implanted aluminium electrode; weak polarization region; electrochemical corrosion

(上接第 109 页)

参考文献:

- [1] 时钧. 化学工程手册(2 版, 6 卷, 24 篇 化学反应工程)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 69~ 71, 233~ 235.
- [2] 罗明河, 牛存镇. 化学反应工程原理及反应器设计[M]. 昆明: 云南科技出版社, 1997. 335~ 348.
- [3] 王建华主编. 化学反应工程(下册, 化学反应器设计)[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1989. 49~ 59.
- [4] Rase HF. Chemical Reactor Design for Process Plants Vol. 1. John Wiley, 1997, 505 Ray WH, Hastings ST. The influence of the Lewis number on the dynamics of chemically reacting systems[J]. Chem. Eng. Sci., 1980. (35): 589.
- [6] Tsotsis TT, Haderi AE, and Schmitz RA. Exact uniqueness and multiplicity criteria for a class of lumped reaction systems[J]. Chem. Eng. Sci., 1982. 37: 1235.
- [7] Van Heerden C. Autothermic processes, properties and reactor design, Ind. Eng. Chem., 1953. 45: 1242.
- [8] [美] John Walkenbach 著. Excel2000 中文版宝典. 钟杰, 胡旭高等译[M]. 北京: 人民邮电出版社, 1999. 501~ 518.
- [9] 楼顺天, 于卫, 闫华梁编著. MATLAB 程序设计语言[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 1998. 49~ 51.
- [10] 思索编著. Mathcad7.0 实用教程[M]. 北京: 人民邮电出版社, 1998. 131~ 142.
- [11] Huang DTJ and Varma A. On the reference time in the multiplicity analysis of CSTRs[J]. Chem. Eng. Sci., 1980. 35: 1806.
- [12] Bilous O and Amundson NR. Chemical reactor stability and sensitivity[J]. AIChE J., 1955. 1: 513.
- [13] Varma A and Amundson NR. Stirred pots and empty tubes, in Chemical Reactor Theory. A Review, Lapidus L and Amundson NR, eds [M]., Prentice-Hall, Englewood Cliffs NJ, 1977. 207.

Steady State and Stability Analysis of Chemical Reactor

HU Liang, LUO Kang- bi, LI Hu- ping

(Faculty of Biological and Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, China)

Abstract This paper put forward a new method solving reactor steady state with computer graphing in light of limitations of chemical reactor stability analytical method in the teaching material and speciality document. It gave the overall effective stability criterion and analytical method. It is convenient to use in classroom and apply in engineering.

Key words: chemical reaction engineering; reactor design; reactor steady state; reactor stability