

*О.Х. Ниёзов<sup>1</sup>, И.Н. Ганиев<sup>1</sup>, Н.М. Муллоева<sup>2</sup>, С.У. Худойбердизода<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан

<sup>2</sup>Государственное научно-экспериментальное и производственное учреждение  
АН Республики Таджикистан

## ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВА $\text{ССуЗ}$ , ЛЕГИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{NaCl}$

Сплавы системы свинец – сурьма характеризуются простой эвтектикой и небольшой взаимной растворимостью компонентов (максимальная 3,5 % (по массе)  $\text{Sb}$ ) и отличаются высокими механической прочностью и литейными свойствами. Эти сплавы широко применяются в аккумуляторной промышленности при изготовлении решеток и в отдельных случаях отливок анодов для электролиза сернокислых растворов цинка, кадмия и марганца [1].

Коррозия сплавов свинца с сурьмой хорошо изучена в среде электролита  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , и при отсутствии внешней поляризации установлен незначительный рост скорости коррозии (сплавы с содержанием до 1 %  $\text{Sb}$ ) со слабо выраженным минимумом, приходящимся на эвтектический состав. Снижение скорости коррозии сплавов, близких по составу к эвтектике, объясняется уменьшением размеров кристаллов анодной фазы – свинца [2].

Коррозионное поведение бинарных сплавов в среде серной кислоты в значительной степени определяется их структурой. По некоторым данным малые количества сурьмы в свинце (до 0,25 %) не влияют на процесс разрушения аккумуляторных решеток. С увеличением концентрации сурьмы коррозия анодов возрастает. Эти результаты были получены при кратковременных испытаниях (25 ч) в условиях заряда и разряда свинцового аккумулятора [1].

Увеличение содержания сурьмы вплоть до 3 % почти не влияет на стойкость сплава и лишь в диапазоне концентраций от 3 до 6 %  $\text{Sb}$  происходит существенное снижение коррозии, приходящееся на состав  $\text{Pb} + 4,25\% \text{Sb}$  [3].

Что касается коррозионного поведения сплавов свинца с сурьмой в нейтральной среде электролита  $\text{NaCl}$ , то подобные сведения нами не обнаружены ни на страницах научной литературы, ни в сети Интернет. Имеются сведения о влиянии щелочноземельных металлов на корро-

зионно-электрохимические характеристики чистого свинца в среде электролита  $\text{NaCl}$  [4 – 7].

Целью настоящей работы является исследование влияния добавок кальция на анодное поведение сплава свинца с 3 % (по массе) сурьмы ( $\text{ССуЗ}$ ) в среде электролита  $\text{NaCl}$  различной концентрации.

Сплавы для исследования получали из свинца марки С2, сурьмы металлической и кальция металлического марки КМ1. Предварительно синтезировали лигатуры свинца с 5 % (по массе) кальция в шахтных лабораторных печах типа СПОЛ. Шихтовку сплавов проводили с учетом угара свинца и кальция в электрических шахтных печах. Дальнейшим исследованиям подвергали сплавы, масса которых отличалась от массы шихты не более чем на 1 % (отн.). Из полученных сплавов в графитовой изложнице отливали цилиндрические образцы диам. 8 и длиной 140 мм, торцовая часть которых служила рабочим электродом.

Электрохимические исследования свинцовых сплавов проводили по методикам, описанным в работах [8 – 13], на потенциостате ПИ-50-1.1 в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с с программаторов ПР-8 и самозаписью на ЛКД-4. Температуру раствора поддерживали постоянно 20 °С с помощью термостата МЛШ-8.

Для электрохимических исследований образцы поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении в исследуемый раствор ( $E_{\text{ст}}$  – стационарный потенциал коррозии, или свободной потенциал коррозии), до значения потенциала, при котором происходит резкое возрастание плотности тока – до 2 А/м<sup>2</sup> (рис. 1, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении до значения потенциала –0,590 В, в результате чего происходило подщелачивание приэлектродного слоя поверхности образца (рис. 1, кривая II). На следующем этапе исследования образцы

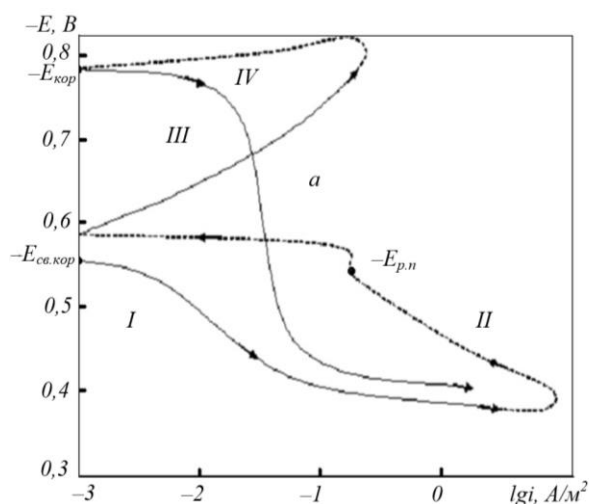


Рис. 1. Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая чистого свинца в среде электролита 3 %-го NaCl

поляризовали в катодную область (рис. 1, кривая III), чтобы удалить оксидную пленку с поверхности рабочего электрода. Наконец, образцы повторно поляризовали в положительном направлении (рис. 1, кривая IV), при этом при переходе от катодного к анодному ходу фиксируется потенциал начала пассивации ( $E_{н.п}$ ). По ходу прохождения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:

$E_{ст}$ , или  $E_{св.кор}$  – стационарный электродный потенциал, или потенциал свободной коррозии;

$E_{рп}$  – потенциал репассивации (определяли графическим способом как первый изгиб на обратном ходе анодной кривой);

$E_{по}$  – потенциал питтингообразования (или потенциал пробоя) после катодной поляризации;

$E_{кор}$  – потенциал коррозии после катодной поляризации.

На основании этих параметров рассчитывали скорость коррозии как основной показатель коррозионной стойкости металлов по формуле

$$K = i_{кор}k, \quad \text{где } k = 1,93 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч}).$$

Ток коррозии ( $i_{кор}$ ) определяли по катодной кривой с учетом тафелевского наклонного коэффициента ( $b_k = 0,12 \text{ В}$ ) [14].

В качестве примера на рис. 1 представлена полная поляризационная кривая для чистого свинца в среде электролита 3 %-го NaCl.

Анодное поведение сплава ССуЗ, легированного кальцием, изучали в среде электролита NaCl с концентрацией 0,03, 0,3 и 3 % (по массе). Сплавы содержали кальция от 0,01 до 0,5 % (по массе), т.е. были охвачены области растворимости кальция в сплаве ССуЗ, а также доэвтектическая область системы свинец – сурьма.

Результаты исследований представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1 и 2. Видно, что при выдержке в электролитах 0,03, 0,3 и 3 %-го NaCl наблюдается анодная поляризация стационарного электродного потенциала ( $-E_{ст}$ ). Легирование кальцием сплава ССуЗ вызывает незначительную катодную поляризацию, смещая потенциал свободной коррозии в отрицательную область (в средах 0,03 и 0,3 %-го NaCl) или практически не влияют на него (в среде 3 %-го NaCl).

Динамика формирования защитного оксидного слоя на поверхности электрода у исходного сплава ССуЗ завершается к 30 – 40 мин от начала погружения электрода в электролит, а у легированных кальцием сплавов процесс пассивации не завершается и к 60 мин от начала погружения.

Коррозионно-электрохимические параметры процесса анодной коррозии сплава ССуЗ с кальцием обобщены в табл. 2. Как видно, добавки кальция не оказывают существенного влияния на изменение параметров  $-E_{ст}$  и  $-E_{кор}$ . Потенциалы  $-E_{по}$  и  $-E_{рп}$  при этом поляризуются анодно. Такая зависимость особенно характерна для сред 0,3 и 3 %-го NaCl. Скорость коррозии сплава ССуЗ плавно снижается с ростом концентрации легирующего компонента кальция почти в 1,5 раза, и подобная зави-

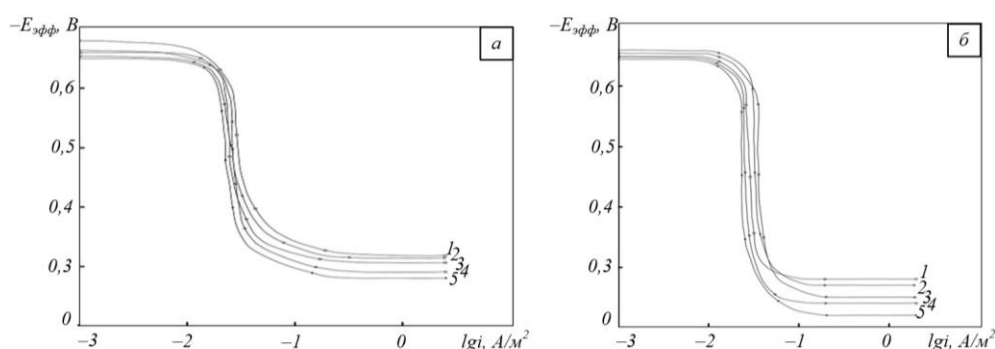


Рис. 2. Анодные ветви потенциодинамических (2 мВ/с) кривых сплава ССуЗ (1), содержащего кальций, % (по массе): 0,01 (2); 0,05 (3); 0,1 (4); 0,5 (5), в среде электролита 0,3 %-го (а) и 3 %-го (б) NaCl

Т а б л и ц а 1

**Временная зависимость стационарного потенциала (х.с.э.) свободной коррозии  
( $-E_{ст}$ , В) сплава ССy3 (Pb + 3 % Sb) от содержания кальция в среде электролита NaCl**

| NaCl, %<br>(по массе) | Содержание кальция в<br>сплаве ССy3, % (по<br>массе) | Значение $-E_{ст}$ , В, при времени выдержки, мин |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                       |                                                      | 0                                                 | 1     | 5     | 10    | 30    | 40    | 60    |
| 0,03                  | 0                                                    | 0,520                                             | 0,508 | 0,495 | 0,490 | 0,480 | 0,460 | 0,448 |
|                       | 0,01                                                 | 0,516                                             | 0,504 | 0,490 | 0,484 | 0,456 | 0,444 | 0,420 |
|                       | 0,05                                                 | 0,510                                             | 0,496 | 0,478 | 0,470 | 0,435 | 0,427 | 0,415 |
|                       | 0,10                                                 | 0,506                                             | 0,489 | 0,470 | 0,463 | 0,431 | 0,423 | 0,410 |
|                       | 0,50                                                 | 0,503                                             | 0,488 | 0,467 | 0,460 | 0,428 | 0,417 | 0,404 |
| 0,30                  | 0                                                    | 0,580                                             | 0,570 | 0,560 | 0,550 | 0,530 | 0,520 | 0,510 |
|                       | 0,01                                                 | 0,580                                             | 0,566 | 0,550 | 0,544 | 0,526 | 0,518 | 0,506 |
|                       | 0,05                                                 | 0,578                                             | 0,561 | 0,544 | 0,540 | 0,520 | 0,512 | 0,503 |
|                       | 0,10                                                 | 0,575                                             | 0,556 | 0,535 | 0,531 | 0,514 | 0,508 | 0,500 |
|                       | 0,50                                                 | 0,570                                             | 0,542 | 0,521 | 0,517 | 0,507 | 0,504 | 0,497 |
| 3,0                   | 0                                                    | 0,655                                             | 0,614 | 0,584 | 0,580 | 0,560 | 0,544 | 0,536 |
|                       | 0,01                                                 | 0,650                                             | 0,614 | 0,582 | 0,576 | 0,556 | 0,542 | 0,534 |
|                       | 0,05                                                 | 0,646                                             | 0,610 | 0,580 | 0,573 | 0,550 | 0,542 | 0,532 |
|                       | 0,10                                                 | 0,642                                             | 0,607 | 0,578 | 0,570 | 0,547 | 0,540 | 0,530 |
|                       | 0,50                                                 | 0,638                                             | 0,605 | 0,575 | 0,568 | 0,543 | 0,538 | 0,527 |

симость имеет место в трех исследованных средах. Снижение скорости коррозии сплавов сопровождается анодным смещением потенциодинамических кривых (рис. 2). С ростом концентрации хлорид-иона в электролите NaCl наблюдается увеличение скорости коррозии сплавов независимо от их состава.

Сильное влияние на коррозионное поведение свинца как в условиях анодной поляризации, так и в ее отсутствии оказывают элементы, которые имеют близкие к свинцу параметры решетки, межатомные расстояния и атом-

ные радиусы, а также образуют с ним твердые растворы и промежуточные фазы. В работе [1] отмечается, что такие элементы, как олово, сурьма, сера почти не влияют на потенциал анода, что видно из данных табл. 2. Сравнение коррозионно-электрохимических характеристик сплава ССy3, легированного кальцием (табл. 2), с двойными сплавами свинец – кальций (табл. 3) показывает, что добавки кальция оказывают более существенное влияние на анодные характеристики свинца и на снижение скорости его коррозии в среде электролита

Т а б л и ц а 2

**Коррозионно-электрохимические характеристики сплава ССy3 (Pb + 3 % Sb), легированного кальцием, в среде электролита NaCl. Скорость развертки потенциала 2 мВ/с**

| Среда<br>NaCl, %<br>(по массе) | Содержание<br>кальция в сплаве<br>ССy3,<br>% (по массе) | Электрохимические потенциалы,<br>В (х.с.э.) |             |           |           | Скорость коррозии                             |                                              |
|--------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------|-----------|-----------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|
|                                |                                                         | $-E_{ст}$                                   | $-E_{корр}$ | $-E_{по}$ | $-E_{рп}$ | $i_{кор} \cdot 10^{-2}$ ,<br>А/м <sup>2</sup> | $K \cdot 10^{-3}$ ,<br>г/(м <sup>2</sup> ·ч) |
| 0,03                           | -                                                       | 0,448                                       | 0,666       | 0,280     | 0,290     | 0,80                                          | 15,44                                        |
|                                | 0,01                                                    | 0,420                                       | 0,650       | 0,250     | 0,270     | 0,69                                          | 13,31                                        |
|                                | 0,05                                                    | 0,415                                       | 0,645       | 0,240     | 0,250     | 0,64                                          | 12,35                                        |
|                                | 0,10                                                    | 0,410                                       | 0,641       | 0,220     | 0,230     | 0,60                                          | 11,58                                        |
|                                | 0,50                                                    | 0,404                                       | 0,637       | 0,210     | 0,230     | 0,57                                          | 11,00                                        |
| 0,30                           | -                                                       | 0,510                                       | 0,650       | 0,280     | 0,395     | 0,89                                          | 17,17                                        |
|                                | 0,01                                                    | 0,506                                       | 0,660       | 0,270     | 0,380     | 0,74                                          | 14,28                                        |
|                                | 0,05                                                    | 0,503                                       | 0,655       | 0,250     | 0,360     | 0,70                                          | 13,51                                        |
|                                | 0,10                                                    | 0,500                                       | 0,650       | 0,240     | 0,350     | 0,66                                          | 12,73                                        |
|                                | 0,50                                                    | 0,497                                       | 0,645       | 0,220     | 0,340     | 0,61                                          | 11,77                                        |
| 3,00                           | -                                                       | 0,536                                       | 0,680       | 0,318     | 0,400     | 0,99                                          | 19,10                                        |
|                                | 0,01                                                    | 0,534                                       | 0,664       | 0,316     | 0,400     | 0,78                                          | 15,05                                        |
|                                | 0,05                                                    | 0,532                                       | 0,660       | 0,306     | 0,390     | 0,75                                          | 14,47                                        |
|                                | 0,10                                                    | 0,530                                       | 0,654       | 0,290     | 0,376     | 0,71                                          | 13,70                                        |
|                                | 0,50                                                    | 0,527                                       | 0,651       | 0,280     | 0,360     | 0,67                                          | 12,93                                        |

**Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов системы Pb – Ca в среде электролита NaCl.  
Скорость развертки потенциала 2 мВ/с [5]**

| NaCl, % (по массе) | Содержание кальция в свинце, %, (по массе) | Электрохимические потенциалы, В (х. с. э.) |            |           |            | Скорость коррозии                      |                                                   |
|--------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|------------|-----------|------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------|
|                    |                                            | $-E_{ст}$                                  | $-E_{кор}$ | $-E_{по}$ | $-E_{реп}$ | $i_{кор} \cdot 10^{-2}, \text{ А/м}^2$ | $K \cdot 10^{-3}, \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}$ |
| 0,03               | –                                          | 0,562                                      | 0,780      | 0,450     | 0,548      | 0,98                                   | 18,91                                             |
|                    | 0,005                                      | 0,520                                      | 0,720      | 0,369     | 0,420      | 0,77                                   | 14,86                                             |
|                    | 0,010                                      | 0,518                                      | 0,707      | 0,354     | 0,410      | 0,60                                   | 11,58                                             |
|                    | 0,050                                      | 0,506                                      | 0,700      | 0,340     | 0,410      | 0,53                                   | 10,23                                             |
|                    | 0,100                                      | 0,475                                      | 0,690      | 0,325     | 0,400      | 0,42                                   | 8,11                                              |
|                    | 0,500                                      | 0,422                                      | 0,653      | 0,320     | 0,400      | 0,36                                   | 6,95                                              |
| 0,30               | –                                          | 0,543                                      | 0,720      | 0,420     | 0,510      | 0,85                                   | 16,40                                             |
|                    | 0,005                                      | 0,448                                      | 0,700      | 0,340     | 0,400      | 0,68                                   | 13,12                                             |
|                    | 0,010                                      | 0,470                                      | 0,688      | 0,340     | 0,380      | 0,55                                   | 10,61                                             |
|                    | 0,050                                      | 0,420                                      | 0,673      | 0,310     | 0,360      | 0,49                                   | 9,46                                              |
|                    | 0,100                                      | 0,400                                      | 0,666      | 0,306     | 0,360      | 0,38                                   | 7,33                                              |
|                    | 0,500                                      | 0,384                                      | 0,640      | 0,300     | 0,350      | 0,33                                   | 6,37                                              |
| 3,00               | –                                          | 0,524                                      | 0,712      | 0,380     | 0,450      | 0,80                                   | 15,44                                             |
|                    | 0,005                                      | 0,460                                      | 0,680      | 0,320     | 0,360      | 0,62                                   | 11,97                                             |
|                    | 0,010                                      | 0,450                                      | 0,650      | 0,310     | 0,340      | 0,53                                   | 10,23                                             |
|                    | 0,050                                      | 0,408                                      | 0,640      | 0,300     | 0,340      | 0,42                                   | 8,11                                              |
|                    | 0,100                                      | 0,380                                      | 0,636      | 0,260     | 0,320      | 0,32                                   | 6,18                                              |
|                    | 0,500                                      | 0,368                                      | 0,618      | 0,250     | 0,320      | 0,28                                   | 5,40                                              |

NaCl. В последнем случае имеет место трехкратное уменьшение скорости коррозии, тогда как у сплава ССu3 легирование кальцием только в 1,5 раза повышает стойкость исходного сплава к коррозии. Это в определенной степени объясняется малой растворимостью кальция в сплаве ССu3, тогда как в чистом свинце по данным работы [15] растворимость кальция составляет 0,25 % (по массе).

Известно, что добавки щелочноземельных металлов ко многим металлам и сплавам играют роль модификатора структуры [16]. Это в определенной степени относится и к кальцию в свинце, и к его сплавам с сурьмой. Оказывая модифицирующее действие, кальций, значительно измельчает структуру свинцово-сурьмянистой эвтектики, а также кристаллов твердого раствора сурьмы в свинце. Принято считать, что модификаторами структуры сплава служат металлы, имеющие малую межатомную связь и следовательно низкую температуру плавления, малые значения прочности и твердости [17]. Модификаторы,

адсорбируясь на зарождающихся кристаллах, тормозят их рост, уменьшают поверхностную энергию вновь зарождающегося кристалла, в результате чего образуется высокодисперсный сплав.

Таким образом, полученные значения коррозионно-электрохимических характеристик сплавов свинца с кальцием и сплава ССu3 с кальцием в среде электролита NaCl коррелируют со значениями, полученными в среде электролита серной кислоты [1, 18]. Выполненные исследования по установлению анодных характеристик двойных и тройных сплавов свинца с сурьмой и кальцием позволяют рекомендовать их в качестве базового сплава при изготовлении защитной оболочки силовых и телефонных кабелей взамен чистого свинца и получить при этом значительный экономический эффект за счет снижения материалоемкости единицы продукции, увеличения срока службы и надежности [19].

**Выводы.** Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение сплава ССуЗ с кальцием и установлено, что легирование повышает коррозионную стойкость исходного сплава в 1,5 раза в среде электролита NaCl. При этом в зависимости от концентрации кальция наблюдается анодная поляризация потенциалов питтингообразования и репассивации исходного сплава, а потенциал коррозии остается неизменным. Рост концентрации хлорид-иона в электролите увеличивает скорость коррозии сплавов независимо от их состава.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. – Алма-Ата: «Наука КазССР», 1978. – 316 с.
2. Дунаев Ю.Д., Соколова И.В., Кирьяков Г.З. – В кн.: Электрохимические процессы на амальгамных и твердых электродах. – Алма-Ата: «Наука КазССР», 1972. – 70 с.
3. Цхе Л.А., Дунаев Ю.Д., Бундже В.Г. – В кн.: Электроды и электролиты. – Алма-Ата: «Наука КазССР», 1967. С. 21 – 25.
4. Муллоева Н.М., Ганиев И.Н. Сплавы свинца с щелочноземельными металлами. – Душанбе: ООО «Андалеб - Р», 2015. – 168 с.
5. Муллоева Н.М., Ганиев И.Н. Повышения анодной устойчивости свинца, легированием щелочноземельными металлами. – Германия: Изд. дом LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. – 84 с.
6. Муллоева Н.М., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Махмадуллоев Х.А. Повышение анодной устойчивости свинца легированием барием // Известия Самарского научного центра РАН. 2013. Т. 15. № 4. С. 55 – 58.
7. Муллоева Н.М., Ганиев И.Н., Обидов Ф.У., Махмадуллоев Х.А., Ходжаев Ф.К. Влияние хлорид-иона на анодное поведение сплавов свинца с барием // Доклады АН Республики Таджикистан. 2012. Т. 55. № 6. С. 478 – 482.
8. Джайлоев Д.Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Азимов Х.Х. Анодное поведение сплава Al + 2,18 % Fe, легированного кальцием, в среде электролита NaCl // Изв. вуз. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 12. С. 38 – 42.
9. Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Норова М.Т., Ганиева Н.И., Calliari Irene. Потенциодинамическое исследование сплава Al + 6 % Li с иттрием в среде электролита NaCl // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. 2016. Т. 14. № 2. С. 95 – 100.
10. Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Норова М.Т., Ганиева Н.И., Calliari Irene. Влияние лантана на анодное поведение сплава Al + 6 % Li // Обработка сплошных и слоистых материалов. 2016. № 1 (44). С. 49 – 53.
11. Азимов Х.Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Джайлоев Дж.Х. Потенциодинамическое исследование сплава Al + 2,18 % Fe, модифицированного литием в среде электролита NaCl // Изв. вуз. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 2. С. 74 – 79.
12. Одинаев Ф.Р., Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш. Потенциодинамическое исследование сплава АЖ4.5, легированного свинцом в среде электролита NaCl // Обработка сплошных и слоистых материалов. 2016. № 2 (45). С. 64 – 68.
13. Вазиров Н.Ш., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Бердиев А.Э., Норова М.Т. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава АМг6 в твердом состоянии // Доклады АН Республики Таджикистан. 2015. Т. 58. № 9. С. 840 – 844.
14. Умарова Т.М., Ганиев И.Н. Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральных средах. – Душанбе: Дониш, 2007. – 258 с.
15. Вахобов А.В., Ганиев И.Н., Назаров Х.М. Металлургия кальция и его сплавов. – Душанбе: Дониш, 2000. – 178 с.
16. Модифицирование силуминов стронцием/ И.Н. Ганиев, П.А. Пархутик, И.Ю. Куприянова, А.В. Вахобов. – Минск: Наука и техника, 1986. – 146 с.
17. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1984. – 280 с.
18. Левинзон Л.М., Агуф И.А. – В кн.: Исследования в области химических источников тока. – Новочеркасск, 1966. – 235 с.
19. Никольский К.К. Защита от коррозии металлических кабелей. – М.: Связь, 1970. – 170 с.

© 2018 г. О.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев,  
Н.М. Муллоева, С.У. Худойбердизода  
Поступила 6 февраля 2018 г.