

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 620. 193

И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, О.Х. Ниёзов, Б.Б. Эшов, Ф.К. Ходжаев

Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦА В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

Сильное влияние на коррозионное поведение свинца как в условиях анодной поляризации, так и в ее отсутствие оказывают *s*- и *p*-элементы, которые имеют близкие к свинцу параметры решетки, а также образуют в сплавах с ним твердые растворы и промежуточные фазы. Элементы с очень ограниченной растворимостью в свинце как легирующие компоненты не эффективны. В отсутствие внешней поляризации коррозия сплавов определяется химическими и электрохимическими свойствами компонентов, их продуктами взаимодействия с раствором и структурой сплавов. По отношению к свинцу щелочноземельные металлы являются анодной составляющей [1].

Как правило, потенциалы промежуточных фаз, твердых растворов и эвтектических образований приобретают значения между величинами потенциалов компонентов сплава. Добавки более электроположительных, чем свинец, металлов усиливают процесс растворения свинца только в начальный период. Однако в последующий период при формировании фазового слоя из сульфата свинца (в растворах H_2SO_4) этот процесс резко замедляется, а потенциал достигает такого значения, при котором становится возможным и растворение катодной составляющей, особенно в случае образования хорошо растворимых солей [1].

Коррозионно-электрохимические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами изучены в растворах H_2SO_4 в связи с разработкой состава сплавов для аккумуляторных пластин. Данных о коррозионном поведении сплавов в нейтральной среде электролита NaCl в научной литературе не обнаружено, кроме работ [2, 3]. Имеющиеся сведения о поведении двойных сплавов систем Pb–Ca (Sr, Ba) в растворах H_2SO_4 показывают на определенную взаимосвязь между коррозионными, потенциометрическими и другими параметрами сплавов с диаграммами состояния, т. е. со строением сплавов. Наиболее характерные изменения в свойствах соответствуют преимущественно однофазным сплавам, по составу

примыкающим к границе перехода от области растворимости металла в свинце к эвтектике из твердого раствора и интерметаллического соединения. Коррозионное поведение сплавов также определяется растворимостью продуктов коррозии второго компонента. Этот фактор играет определенную роль в условиях анодной поляризации. Добавки щелочноземельных металлов к свинцу более эффективны, чем добавки щелочных металлов потому, что их сульфаты менее растворимы, чем соли щелочных металлов. Кроме того, кальций, стронций и барий имеют аналогичную свинцу кубическую решетку [1].

В системах Pb–Ca (Sr, Ba) со стороны свинца кристаллизуется эвтектика между твердым раствором щелочноземельных металлов в свинце и интерметаллидом состава $Pb_3ЩЗМ$ (где ЩЗМ – Ca, Sr, Ba). Растворимость щелочноземельных металлов в свинце при температуре эвтектики не превышает 0,8 – 1,0 % (ат.), или 0,2 – 0,4 % (по массе) [4 – 6].

Для исследования анодного поведения свинца, легированного ЩЗМ, сплавы были получены исходя из диаграммы состояния Pb – ЩЗМ с учетом растворимости ЩЗМ в свинце, т.е. были охвачены области растворимости ЩЗМ в свинце, а также доэвтектическая область α -Pb + $ЩЗМPb_3$. Сплавы получали из металлического свинца марки СО и их лигатур с 5 % (по массе) ЩЗМ.

Сплавы содержали ЩЗМ от 0,005 до 0,5 % (по массе), что составило стократное увеличение концентрации легирующего компонента. Из полученных сплавов отливались цилиндрические образцы диам. 8 мм и длиной 100 мм, торцевая часть которых служила рабочим электродом.

Электрохимические исследования полученных образцов сплавов проводились потенциостатическим методом на потенциостате ПИ-50-1.1 при скорости развертки потенциала 2 мВ/с. Исследования выполнены в среде электролита NaCl с концентрацией 0,03; 0,3 и 3,0 %. Для сравнения служил хлорсеребряный электрод,

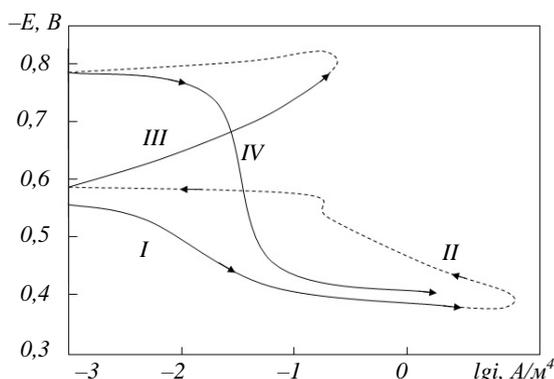


Рис. 1. Полная поляризационная ($2 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$) кривая свинца в среде электролита 3 %-го NaCl

стандартным – платиновый. Методика исследования описана в работах [7 – 12].

В качестве примера на рис. 1 представлена полная потенциодинамическая кривая свинца. Первоначально после установившегося значения потенциала коррозии кривая шла в положительном направлении до плотности тока 2 А/м^2 (рис. 1, кривая I), затем возвращалась назад (рис. 1, кривая II), далее шла в катодную область до потенциала $-0,8 \text{ В}$ (рис. 1, кривая III) и затем снова в положительном направлении (рис. 1, кривая IV). По потенциодинамической кривой определяли основные электрохи-

мические характеристики сплавов – потенциалы питтингообразования ($E_{п. о}$) и репассивации ($E_{р. п}$) как пересечение прямого и обратного хода анодных кривых; потенциал коррозии (после освобождения от оксидной пленки).

Обобщенные результаты исследования сплавов систем Pb – Ca (Sr, Ba) представлены в табл. 1 и 2. Потенциал свободной коррозии сплавов систем Pb – Ca (Sr, Ba) с ростом концентрации щелочноземельного металла смещается в положительном направлении оси ординат. С увеличением концентрации хлорид-ионов потенциал свободной коррозии чистого свинца смещается в отрицательном направлении от $-0,524 \text{ В}$ в среде 0,03 % NaCl до $-0,562 \text{ В}$ в среде 3 % NaCl (табл. 1).

Такая зависимость имеет место также для сплавов свинца с ЩЗМ, т. е. при переходе от слабого электролита к более сильному наблюдается уменьшение потенциала свободной коррозии независимо от содержания легирующего компонента. Значения потенциалов питтингообразования и репассивации чистого свинца и его сплавов с ЩЗМ также по мере роста концентрации хлорид-ионов в электролите смещаются в более отрицательную область. Увеличение концентрации легирующего компонента способствует росту значений

Т а б л и ц а 1

Потенциалы свободной коррозии ($-E_{св.корр.}$, В) и питтингообразования ($-E_{п.о.}$, В) сплавов систем Pb–Ca(Sr, Ba) в среде электролита NaCl

Содержание ЩЗМ, % (по массе)	Сплавы с Ca		Сплавы со Sr		Сплавы с Ba	
	$-E_{св.корр.}$, В	$-E_{п.о.}$, В	$-E_{св.корр.}$, В	$-E_{п.о.}$, В	$-E_{св.корр.}$, В	$-E_{п.о.}$, В
0,03 % NaCl						
–	0,524	0,380	0,524	0,380	0,524	0,380
0,005	0,520	0,369	0,510	0,330	0,512	0,340
0,010	0,518	0,354	0,500	0,320	0,484	0,330
0,050	0,506	0,340	0,480	0,300	0,464	0,310
0,100	0,475	0,325	0,450	0,280	0,442	0,300
0,500	0,422	0,320	0,430	0,250	0,428	0,280
0,3 % NaCl						
–	0,543	0,420	0,543	0,420	0,543	0,420
0,005	0,488	0,340	0,520	0,350	0,536	0,380
0,010	0,470	0,340	0,510	0,350	0,522	0,360
0,050	0,420	0,310	0,503	0,310	0,516	0,340
0,100	0,400	0,306	0,408	0,305	0,510	0,340
0,500	0,384	0,300	0,440	0,300	0,500	0,320
3,0 % NaCl						
–	0,562	0,450	0,562	0,450	0,562	0,450
0,005	0,460	0,320	0,540	0,370	0,560	0,400
0,010	0,450	0,310	0,536	0,380	0,550	0,380
0,050	0,408	0,300	0,532	0,340	0,546	0,360
0,100	0,380	0,260	0,523	0,350	0,530	0,340
0,500	0,368	0,250	0,522	0,325	0,524	0,340

**Зависимость скорости коррозии сплавов систем Pb–Ca (Sr, Ba)
от содержания ЦЗМ в среде электролита NaCl**

Содержание ЦЗМ, % (по массе)	Скорость коррозии					
	сплавов с Ca		сплавов со Sr		сплавов с Ba	
	$i_{корр} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{корр} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{корр} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
	A/м ²	г/(м ² ·ч)	A/м ²	г/(м ² ·ч)	A/м ²	г/(м ² ·ч)
0,03 % NaCl						
–	0,80	15,44	0,80	15,44	0,80	15,44
0,005	0,77	14,86	0,69	13,31	0,71	13,70
0,010	0,60	11,58	0,54	10,42	0,57	11,00
0,050	0,53	10,23	0,48	9,26	0,54	10,42
0,100	0,42	8,11	0,40	7,72	0,45	8,68
0,500	0,36	6,95	0,36	6,85	0,40	7,72
0,3 % NaCl						
–	0,85	16,40	0,85	16,40	0,85	16,40
0,005	0,68	13,12	0,72	13,89	0,74	14,28
0,010	0,55	10,61	0,57	11,00	0,60	11,58
0,050	0,49	9,46	0,50	9,65	0,56	10,80
0,100	0,38	7,33	0,42	8,10	0,48	9,26
0,500	0,33	6,37	0,38	7,33	0,43	8,30
3,0 % NaCl						
–	0,98	18,91	0,98	18,91	0,98	18,91
0,005	0,62	11,97	0,83	16,01	0,86	16,50
0,010	0,53	10,23	0,63	12,15	0,65	12,55
0,050	0,42	8,11	0,55	10,61	0,60	11,58
0,100	0,32	6,18	0,48	9,26	0,52	10,04
0,500	0,28	5,40	0,42	8,10	0,47	9,07

потенциалов питтингообразования и репассивации во всех средах независимо от концентрации хлорид-ионов. Установленные зависимости характерны для сплавов свинца со всеми щелочноземельными металлами. При переходе от сплавов свинца с кальцием к сплавам со стронцием и с барием потенциал свободной коррозии уменьшается, т.е. изменяется в отрицательном направлении оси ординат; потенциал питтингообразования также уменьшается (табл. 1).

Плотность тока коррозии и соответственно скорость коррозии сплавов систем Pb – Ca (Sr, Ba) с ростом концентрации хлорид-ионов увеличивается. Такая зависимость характерна для всех сплавов независимо от их состава и особенностей физико-химических свойств легирующего компонента. При переходе от сплавов свинца с кальцием к сплавам со стронцием и барием наблюдается рост скорости коррозии, что коррелирует со свойствами самих щелочноземельных металлов. Для чистого свинца также характерен рост скорости коррозии с увеличением концентрации хлорид-ионов в электролите (табл. 2).

Анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов систем Pb – Sr в средах 3,0 %

и 0,3 %-ого NaCl (рис. 2) показывают, что кривые, относящиеся к сплавам, располагаются левее кривой чистого свинца, т.е. скорость анодной коррозии сплавов несколько меньше, чем у свинца во всех исследованных средах. Положительное действие щелочноземельных металлов на анодные свойства свинца не могут объясняться только увеличением истинной поверхности анода или уплотнением. Стойкость свинца зависит также от изменения и модифицирования его защитного фазового слоя оксидов малорастворимыми продуктами окисления структуры при легировании, т.е. от величины кристаллов сплавов.

Как известно, модификаторами структуры сплава могут служить металлы, имеющие малую межатомную связь и, следовательно, низкую температуру плавления, малые прочность и твердость [13 – 15].

Адсорбируясь на зарождающихся кристаллах, они тормозят их рост, уменьшают поверхностную энергию вновь зарождающегося кристалла, в результате чего образуется высокодисперсный сплав. По величине обобщенного момента, характеризующего абсорбционную способность элементов в зависимости от заряда и эффективного радиуса иона [15], элементы

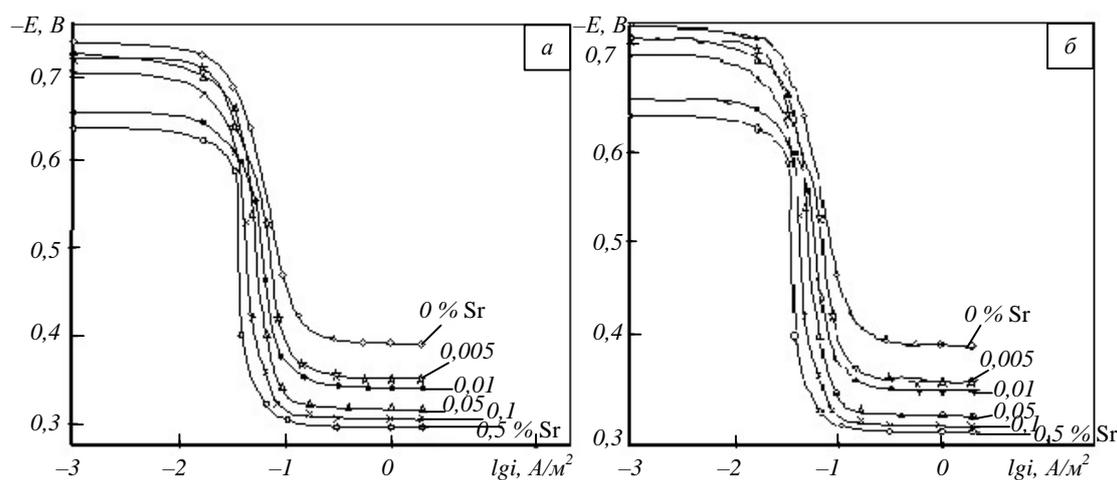


Рис. 2. Анодные ветви потенциодинамических ($2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$) кривых сплавов системы Pb – Sr с различным содержанием стронция в среде электролита 3 % (а) и 0,3 % (б) NaCl

подгруппы кальция можно расположить в следующий ряд: $\text{Ca}^{2+}_{9,04} - \text{Sr}^{2+}_{7,49} - \text{Pb}^{2+}_{7,1} - \text{Ba}^{2+}_{6,63}$. Металлы, расположенные в ряду левее свинца, являются неактивными модификаторами, а правее – активными, хотя на практике, как видно из табл. 2, это не подтверждается [1], т.е. кальций и стронций являются более эффективными модификаторами структуры свинца, чем барий. Кроме близких величин обобщенного момента, необходимо учитывать растворимость и свойства солей, образуемых катионами, например кальцием, стронцием, барием.

Диффузия в металлах происходит быстрее вдоль границ зерен, чем в самих зернах. Наличие границ зерен в поликристаллах влияет на такие свойства, как внутреннее трение, пластичность и др. [1]. В случае диспергирования структуры продукты коррозии полностью перекрывают незначительную по величине межкристаллитную прослойку и этим усиливают пассивность металла. Таким действием чаще всего обладают *s*- и *p*-элементы, к которым относятся и щелочноземельные металлы. Таким образом, существует связь между увеличением коррозионной стойкости и изменением зернистости сплава, что подтверждает существующие представления о роли модификаторов в коррозии сплавов. Как отмечалось выше, растворимость щелочноземельных металлов в свинце составляет 0,2 – 0,4 % (по массе) при температуре эвтектики. Ближайший к свинцу интерметаллид состава $\text{Pb}_3\text{ЩЗМ}$ образует с ним эвтектику Pb + $\text{Pb}_3\text{ЩЗМ}$. Как известно, при переходе границы растворимости на кривой зависимости состав – свойства наблюдается излом, что соответствует точке предельной растворимости второго компонента в металле – основе (свинце). Нами исследованы электро-

химические характеристики сплавов систем Pb – Ca (Sr, Ba), содержащих до 0,5 % (по массе) ЩЗМ. В изученном диапазоне концентрации зависимость плотности тока коррозии от состава характеризуется монотонным изменением, т.е. отсутствует точка перегиба, характерная для перехода границы области твердого раствора ЩЗМ в свинце. Как известно, при переходе от однофазной области к двухфазной на кривой зависимости состав – свойства наблюдается перегиб.

Это наводит на мысль о некотором несопадении имеющихся в литературе данных о растворимости ЩЗМ в свинце с реально существующими. Таким образом, ЩЗМ в количестве до 0,5 % (по массе), растворяясь в свинце, модифицируют кристаллическую структуру свинцового твердого раствора, не изменяя его фазовый состав и тем самым повышают анодную устойчивость металла.

Выводы. Установлено, что легирование свинца щелочноземельными металлами до 0,5 % (по массе) повышает его анодную устойчивость в два раза в среде электролита NaCl. При этом с ростом концентрации легирующего компонента отмечается смещение в положительном направлении потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации. С увеличением концентрации хлорид-ионов в растворе потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов уменьшаются, скорость коррозии увеличивается.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1978. – 316 с.

2. Муллоева Н.М., Ганиев И.Н., Норова М.Т., Обидов Ф.У. – В кн.: Материалы Республ. научно-практ. конф. «Методы повышения качества и целесообразности процессов производства». – Душанбе: изд. ТТУ им. М.С. Осими, 2011. С. 73 – 76.
3. Муллоева Н.М., Ганиев И.Н., Норова М.Т., Обидов Ф.У., Эшов Б.Б., Махмадуллоев Х.А. – В кн.: Материалы Республ. научно-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – Душанбе: изд. ТТУ им. М.С. Осими, 2011. С. 156 – 158.
4. Вахобов А.В., Ганиев И.Н., Назаров Х.М. Металлургия кальция и его сплавов. – Душанбе: Дониш, 2000. – 178 с.
5. Назаров Х.М., Вахобов А.В., Ганиев И.Н., Джураев Т.Д. Барий и его сплавы. – Душанбе: Дониш, 2001. – 211 с.
6. Ганиев И.Н., Вахобов А.В., Назаров Х.М. Металлургия стронция и его сплавов. – Душанбе: Дониш, 2000. – 205 с.
7. Джайлоев Д.Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Азимов Х.Х. // Изв. вуз. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 12. С. 38 – 42.
8. Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Норова М.Т., Ганиева Н.И. Irene Calliari // Обработка сплошных и слоистых материалов. 2016. № 1 (44). С. 49 – 53.
9. Раджабалиев С.С., Ганиев И.Н., Амонов И.Т. // Вопросы материаловедения. 2016. № 2 (86). С. 147 – 152.
10. Азимов Х.Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Джайлоев Дж.Х. // Изв. вуз. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 2. С. 74 – 79.
11. Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Норова М.Т., Ганиева Н.И. Irene Calliari // Вестник Магнитогорского Государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2016. Т. 14. № 2. С. 95 – 100.
12. Одинаев Ф.Р., Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш. // Обработка сплошных и слоистых материалов. 2016. № 2 (45). С. 68 – 71.
13. Ганиев И.Н., Пархутик Г.А., Вахобов А.В., Куприянова И.Ю. Модифицирование силуминов стронцием. – Минск: Наука и техника, 1985. – 143 с.
14. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1984. – 280 с.
15. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. – М.: Изд-во научно-техн. литературы, 1956. – 135 с.

© 2017 г. И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева,
О.Х. Ниезов, Б.Б. Эшов, Ф.К. Ходжаев,
Поступила 18 января 2017 г.