

УДК 620.193:541.138.22

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССуЗ С ЛИТИЕМ В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl

© 2023 г. И. Н. Ганиев¹, *, Ш. Ш. Окилов¹, Н. М. Муллоева²

¹Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана,
ул. Айни, 299/2, Душанбе, 734063 Таджикистан

²ГУ “Центр по исследованию инновационных технологий” Национальной академии
наук Таджикистана, ул. Айни, 299/2, Душанбе, 734063 Таджикистан

*e-mail: ganievizatullo48@gmail.com

Поступила в редакцию 20.09.2022 г.

После доработки 07.02.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

В работе представлены результаты коррозионно-электрохимического исследования влияния добавок лития (0.05–1.0 мас. %) как модификатора структуры на анодное поведение свинцово-сурьмяного сплава марки ССуЗ (Pb + 3 мас. % Sb) в среде электролита NaCl. Исследование проведено потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ/с. Установлено, что с ростом концентрации водного раствора NaCl наблюдается смещение в отрицательную область потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов. Потенциал свободной коррозии сплавов со временем смещается в положительную область. Такая же зависимость имеет место и с ростом концентрации лития в сплаве ССуЗ. При этом, независимо от состава сплавов, установлен рост скорости их коррозии с увеличением концентрации NaCl в электролите. Добавки лития в сплав ССуЗ увеличивают его коррозионную стойкость. Показано, что сплавы корродируют по питтинговому механизму и литий как модификатор их структуры способствует увеличению потенциалов питтингообразования и репассивации. Это приводит к росту устойчивости сплавов к питтинговой коррозии, а также способствует заживлению зарождающихся питтинговых очагов.

Ключевые слова: свинцово-сурьмяный сплав ССуЗ, литий, потенциостатический метод, электролит NaCl, анодное поведение потенциалов коррозии, питтингообразование, репассивации, скорость коррозии

DOI: 10.31857/S0002337X23030065, EDN: YQZTOT

ВВЕДЕНИЕ

Свинцовый анод, как легированный, так и не легированный, представляет собой неоднородную систему, в которой два основных электрохимических процесса – выделение кислорода и окисление свинца – протекают на пространственно разграниченных участках. Для увеличения стойкости свинцового анода необходимо максимально облегчить первый процесс и затормозить второй. Разрушение анода происходит в результате удаления защитного слоя продуктов окисления с его поверхности. Таким образом, для повышения стойкости анода требуется упрочнить указанный слой, затруднив процесс шламообразования.

Необходимость повышения стойкости свинцового анода для различных электрохимических производств, в первую очередь для гидрометаллургии цинка, кадмия, меди, обусловила проведение широкого круга исследований по установлению механизма формирования защитного слоя, а

также по разработке физико-химических основ легирования свинца различными добавками [1, 2].

Система свинец–сурьма характеризуется простой эвтектикой и небольшой взаимной растворимостью компонентов. Сплавы Pb–Sb часто используют для защиты от коррозии и воздействия агрессивных веществ в химической промышленности, для обшивки трубопроводов (например, внутренней части медного трубопровода), изготовления аккумуляторов. Свинец не пропускает γ -радиацию, поэтому используется для защиты от рентгеновского излучения. Свинцовые контейнеры применяются для перевозки и хранения радиоактивных материалов [3–7].

Коррозия сплавов свинца с сурьмой хорошо изучена в среде электролита H_2SO_4 . При отсутствии внешней поляризации установлен незначительный рост скорости коррозии (сплавы с содержанием до 1% Sb) со слабо выраженным минимумом, приходящимся на эвтектический состав. Снижение скорости коррозии сплавов, близких к

эвтектике, объясняется уменьшением размеров кристаллов анодной фазы – свинца [8–12]. Увеличение содержания сурьмы вплоть до 3% почти не влияет на стойкость сплава, и лишь в диапазоне концентраций от 3 до 6% Sb происходит существенное снижение коррозии, максимальное при составе Pb + 4.25% Sb. Основное требование к свинцовым катодам – высокая стойкость против коррозии. На процесс анодного окисления влияет не только сам материал анода, но и состояние его поверхности, величина потенциала, состав раствора, наличие катализаторов и т.п. Материал анода оказывает специфическое действие на ход процесса окисления [1].

Для повышения стойкости свинца в него вводят различные легирующие добавки, в одном случае для формирования более прочного защитного слоя, затрудняющего ионизацию свинца, в другом – для уменьшения площади анодных участков за счет образования на них неэлектропроводного оксидно-сульфатного слоя.

При изучении анодной и коррозионной стойкости сплавов свинца определенное значение приобретает выяснение роли поверхностного слоя и закономерностей его формирования в кинетике коррозионных процессов. Следует отметить, что в литературе имеются сведения лишь о влиянии добавок лития на анодное поведение чистого свинца в среде серной кислоты. При этом отмечено, что малые добавки лития, в пределах его растворимости в свинце, несколько уменьшают скорость коррозии, что объясняется структурным фактором, т.е. уменьшением микрокристаллов в структуре сплавов [1].

Целью настоящей работы является исследование влияния добавок лития на анодное поведение свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ (по ГОСТу 1292-81), который используется в качестве материала анода, так и защитной оболочки силовых кабелей.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Свинцовый сплав ССуЗ с литием получали в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ при температуре 500–600°C путем добавления сурьмы и лития в расплав свинца. Состав полученных сплавов контролировался взвешиванием шихты и полученных сплавов. При отклонении массы сплавов более чем на 1–2 отн. % синтез сплавов проводился заново.

Из полученных таким образом расплавов в металлический кокиль отливались цилиндрические образцы диаметром 10 и длиной 140 мм. Торцевая часть образцов служила рабочим электродом для исследования электрохимических свойств. Рабочие электроды перед исследованием зачищались наждачной бумагой с последовательным переходом от крупнозернистого к мелкозернистому на-

ждаку. Таким образом, подготовка поверхности электрода заключалась в основном в его механической обработке. На последней стадии поверхности электрода очищались спиртом.

При снятии потенциодинамических кривых также проводилась катодная поляризация поверхности электрода для удаления оксидов.

При электрохимических испытаниях образцы потенциодинамически поляризовали, увеличивая потенциал от значения, установившегося при погружении электрода в электролит, вплоть до резкого возрастания тока в результате питтингообразования (рис. 1, участок I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении (рис. 1, участки II и III) до потенциала (–0.750 мВ), в результате чего происходило растворение пленки оксида. Далее образцы снова поляризовали, увеличивая потенциал, получая анодные поляризационные кривые сплавов (рис. 1, участок IV). Кривые обратного хода на поляризационной кривой отмечены пунктиром.

При снятии полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:

– $E_{ст}$ или – $E_{св.кор}$ – стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии, – $E_{реп}$ – потенциал репассивации, – $E_{п}$ – потенциал питтингообразования, – $E_{кор}$ – потенциал коррозии, – $E_{н.п}$ – потенциал начала пассивации, – $i_{кор}$ – ток коррозии.

Учитывая, что в нейтральных средах процесс коррозии свинца и его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода, расчет тока коррозии проводили по катодной ветви потенциодинамических кривых с учетом тафельской константы, равной 0.12 В.

Скорость коррозии (K) определяли по току коррозии ($i_{кор}$) по формуле: $K = i_{кор}k$, где $k = 1.93$ г/А ч – электрохимический эквивалент свинца.

Исследования проводили, согласно рекомендациям ГОСТ 9.017-74, в среде водного раствора 3%-ного NaCl (заменителе морской воды) с целью определения влияния хлорид-иона на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового сплава ССуЗ, легированного литием.

Электрохимическое исследование полученных сплавов проводилось с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 и записью кривых на самописце ЛКД-4 при скорости развертки потенциала 2 мВ/с. Температуру раствора поддерживали постоянной (25°C) с помощью термостата МЛШ-8. Воспроизводимость результатов на электродах одного и того же состава находилась в пределах ± 10 мВ. Подробное описание приведено в работах [13–15].

Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов в среде электролита NaCl различной концентрации обобщены в табл. 1. Микролегирование сплава ССуЗ литием способствует увеличению потенциала свободной коррозии во всех трех электролитах NaCl (рис. 2). На рис. 2 и в

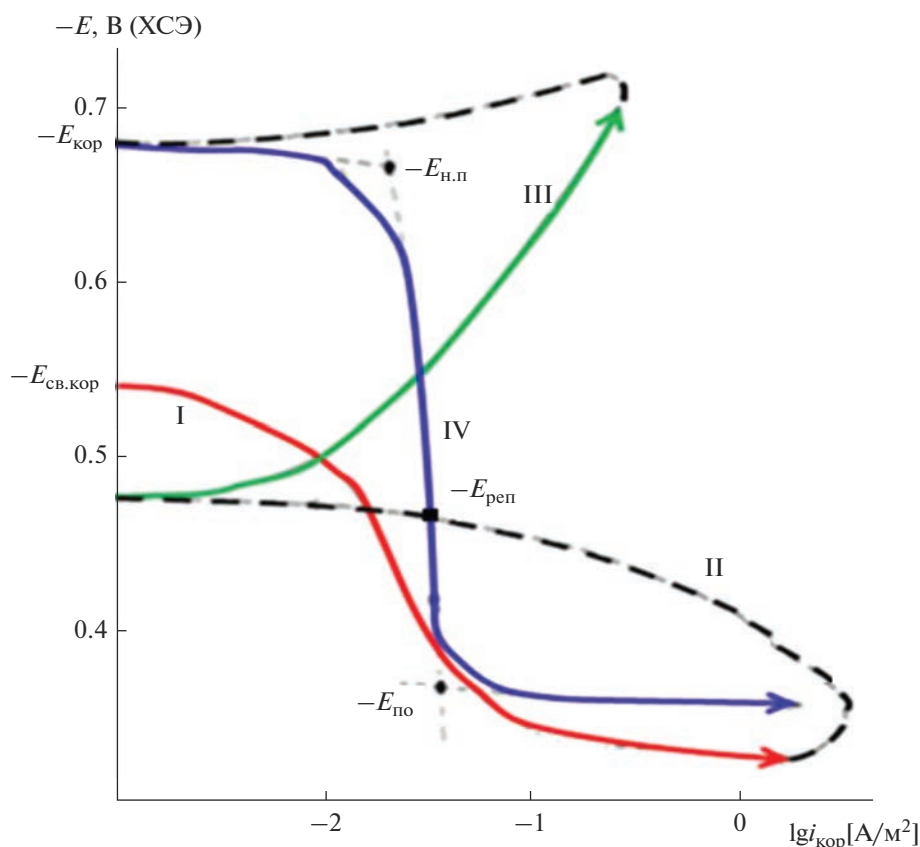


Рис. 1. Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая свинцово-сурьмяного сплава ССу3 в среде 3%-ного NaCl.

Таблица 1. Коррозионно-электрохимические характеристики свинцово-сурьмяного сплава ССу3, легированного литием, в среде электролита NaCl

NaCl, мас. %	Содержание лития в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (ХСЭ)				$i_{кор} \times 10^2$, А/м ²	$K \times 10^3$, г/м ² ч
		$-E_{св.кор}$	$-E_{кор}$	$-E_{по}$	$-E_{реп}$		
0.03	—	0.442	0.660	0.265	0.320	0.80	15.44
	0.05	0.419	0.640	0.240	0.306	0.70	13.51
	0.1	0.398	0.630	0.231	0.295	0.68	13.12
	0.5	0.388	0.620	0.221	0.285	0.65	12.54
	1.0	0.367	0.610	0.210	0.276	0.63	12.15
0.3	—	0.514	0.670	0.330	0.400	0.89	17.17
	0.05	0.482	0.640	0.320	0.378	0.79	15.24
	0.1	0.466	0.631	0.310	0.360	0.77	14.86
	0.5	0.457	0.621	0.301	0.354	0.74	14.28
	1.0	0.445	0.610	0.292	0.341	0.72	13.89
3.0	—	0.540	0.680	0.358	0.470	0.99	19.10
	0.05	0.527	0.660	0.340	0.450	0.90	17.37
	0.1	0.513	0.650	0.331	0.442	0.87	16.79
	0.5	0.504	0.641	0.322	0.434	0.84	16.21
	1.0	0.492	0.630	0.313	0.427	0.81	15.63

Примечание. K – скорость коррозии.

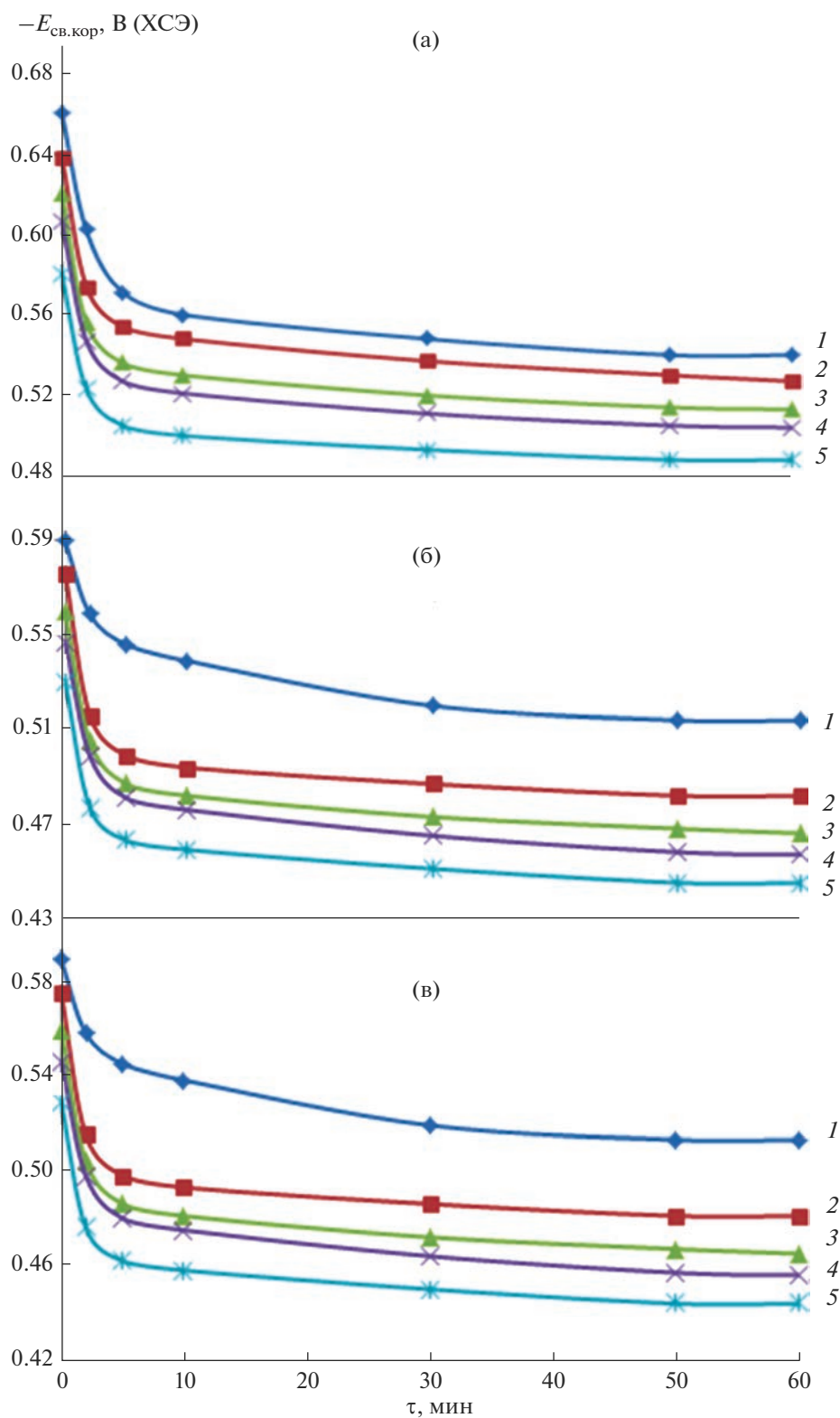


Рис. 2. Временные зависимости потенциала свободной коррозии свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ (1), содержащего 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 мас. % лития (5), в среде 0.03 (а), 0.3 (б) и 3%-ного (в) NaCl.

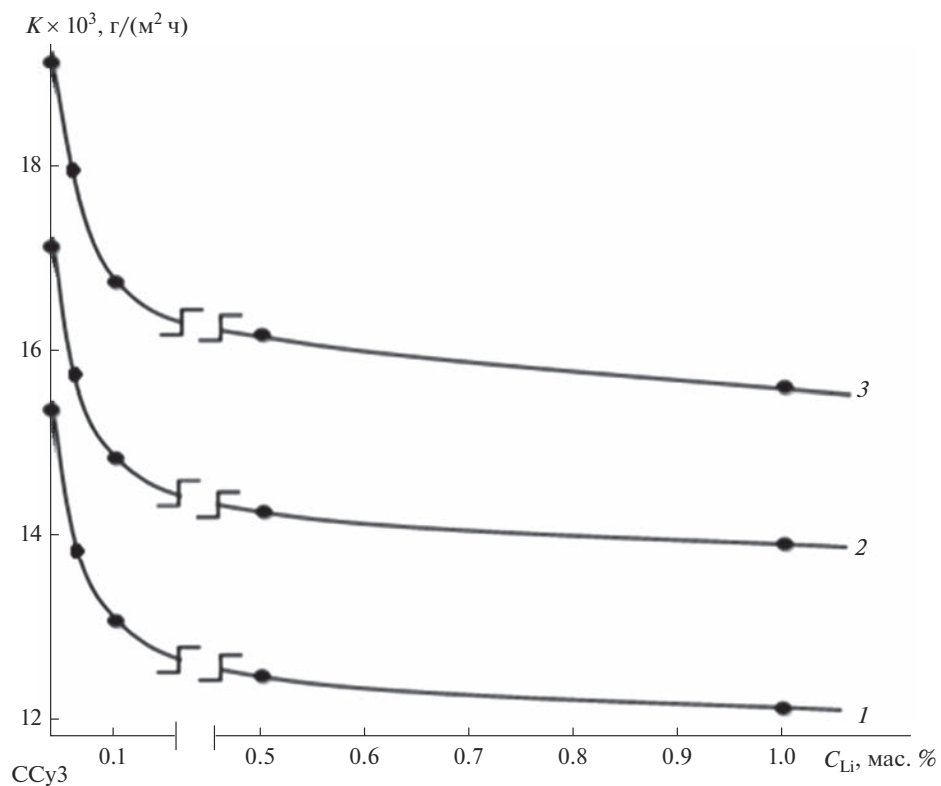


Рис. 3. Зависимости скорости коррозии свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ от концентрации лития в среде 0.03 (1), 0.3 (2) и 3.0%-ного (3) NaCl.

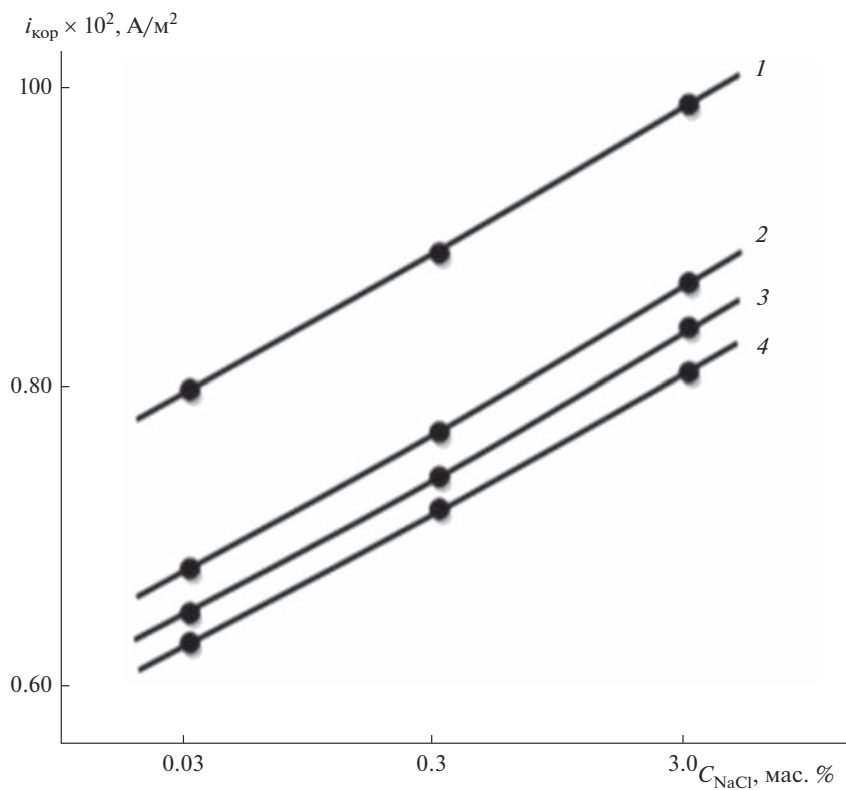


Рис. 4. Зависимости плотности тока коррозии свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ (1), содержащего 0.1 (2), 0.5 (3) и 1.0 мас. % лития (4), от концентрации NaCl.

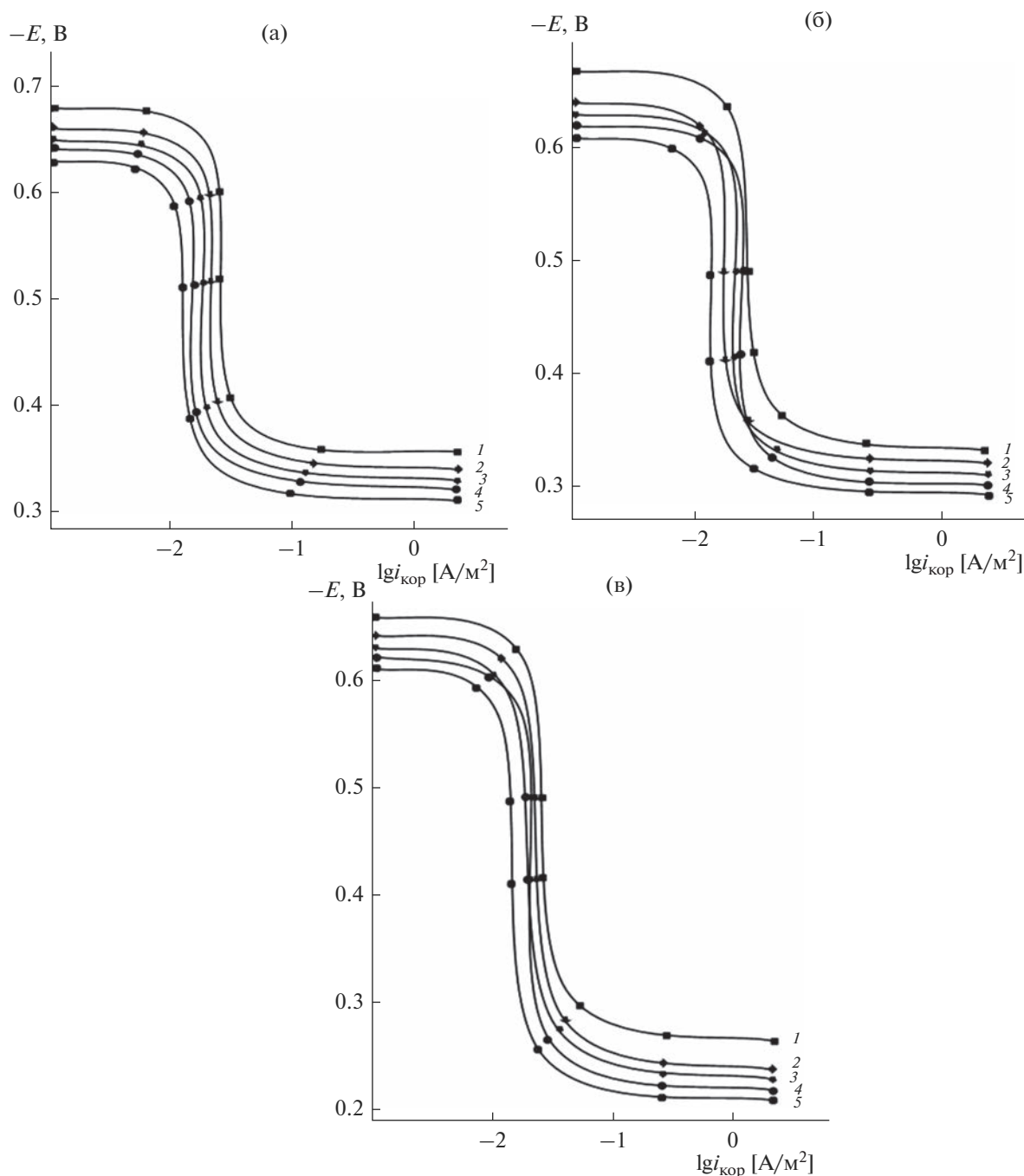


Рис. 5. Анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 (1), содержащего 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 мас. % лития (5), в среде 0.03 (а), 0.3 (б) и 3.0%-ного NaCl (в).

табл. 1 значения потенциала свободной коррозии приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения (ХСЭ).

Из табл. 1 следует, что с ростом концентрации лития в сплаве и уменьшении концентрации хлорид-ионов в электролите потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации увеличиваются. Рост концентрации лития в сплаве SSu_3 способствует уменьшению скорости его коррозии

во всех исследованных средах (рис. 3). При этом повышение содержания хлорид-ионов в электролите способствует росту скорости коррозии сплавов (рис. 4).

На рис. 5 представлены анодные ветви потенциодинамических кривых сплава SSu_3 , содержащего различное количество лития. Видно, что анодные кривые, относящиеся к легированным литием сплавам, располагаются левее, т.е. положи-

тельное анодной кривой исходного сплава, что свидетельствует о снижении скорости анодного растворения сплавов SSu_3 , легированных литием. При этом рост скорости коррозии сплавов коррелирует со сдвигом анодных кривых в область положительных значений в среде электролита NaCl .

Известно, что добавки щелочных и щелочно-земельных металлов для многих металлов и сплавов играют роль модификатора структуры [16, 17]. Это в определенной степени относится и к сплаву SSu_3 с литием. Оказывая модифицирующее действие, литий значительно измельчает кристаллиты сплава. Принято считать, что модификаторами структуры сплава служат металлы, имеющие слабую межатомную связь и, следовательно, низкие температуру плавления, прочность и твердость [1]. Модификаторы, адсорбируясь на зарождающихся кристаллитах, тормозят их рост, уменьшают поверхностную энергию вновь зарождающихся кристаллитов, в результате чего образуется высокодисперсный сплав.

Таким образом, полученные значения коррозионно-электрохимических характеристик сплава SSu_3 с литием в среде электролита NaCl коррелируют со значениями, полученными в среде серной кислоты [1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 , легированного литием. Установлено, что легирование повышает коррозионную стойкость сплава на 20% в среде электролита NaCl . При этом с увеличением содержания лития наблюдается рост потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации. Увеличение концентрации электролита NaCl повышает скорость коррозии сплавов независимо от их состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. Алма-Ата: Наука, 1978. 316 с.
2. Дунаев Ю.Д., Бринцева В.И., Лукин Е.Г., Бундже В.Г. Электрохимические исследования амальгамных систем. Алма-Ата: Наука, 1972. 52 с.
3. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. Т. 1. М.: Металлургиздат, 1962. 608 с.
4. Бурашикова М.М., Иноземцева Е.В., Таланов С.Е., Казаринов И.А. Влияние состава свинцовых сплавов на проводимость коррозионного слоя положительных решеток в свинцово-кислотном аккумуляторе // Электрохимическая энергетика. 2009. Т. 9. № 4. С. 209–217.
5. Каменев Ю.Б. Влияние селена на характеристики малосурьмяных свинцовых сплавов // Электрохимическая энергетика. 2008. Т. 8. № 4. С. 209–214.
6. Сосновская Н.Г. Влияние состава сплава положительного электрода на характеристики свинцового аккумулятора // Современные технологии и научно-технический прогресс. 2004. Т. 1. С. 55.
7. Салита Д.С., Поляков В.В. Влияние структуры свинцового сплава на акустическую эмиссию при пластической деформации и разрушении // Изв. Алтайского гос. ун-та. 2017. № 1 (93). С. 54–57.
8. Суржко О.А., Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Конюкова А.В. Электролитическое осаждение кобальт-свинцового сплава с магнитными свойствами // Расплавы. 2016. № 1. С. 47–53.
9. Зотова И.В., Бурашикова М.М., Казаринов И.А. Электрохимическое поведение Pb-Sn-Ca-Al-Va сплавов в растворе серной кислоты // Электрохимическая энергетика. 2012. Т. 12. № 4. С. 185–193.
10. Королев А.А., Сергейченко С.В., Мальцев Г.И., Воинов Р.С., Тимофеев К.Л. Электролитическая переработка Pb-Bi -сплава // Журн. Сибирского федерального ун-та. Сер.: Техника и технологии. 2021. Т. 14. № 8. С. 930–941.
11. Мартиросян М.В., Арстамян Ж.М., Агбальян А.С., Хачатрян М.А. Коррозия электродных материалов на основе свинца // Вестн. Национального политехн. ун-та Армении. Металлургия, материаловедение, недропользование. 2019. № 1. С. 15–25.
12. Халимуллина Ю.Р., Зайков Ю.П., Архипов П.А., Ашихин В.В., Скопов Г.В., Холкина А.С., Молчанова Н.Г. Равновесные потенциалы сплавов Pb-Bi в расплаве KCl-PbCl_2 // Расплавы. 2010. № 5. С. 32–41.
13. Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К., Одиназода Х.О. Влияние добавок калия на анодную устойчивость свинцового баббита БК (PbSb15Sn10K) // Вестн. Пермского национального исслед. политехн. ун-та. Хим. технология и биотехнология. 2022. № 1. С. 52–63.
14. Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К. Потенциодинамическое исследование свинцового баббита БТ (PbSb15Sn10), с натрием, в среде электролита NaCl // Ползуновский вестн. 2022. № 1. С. 126–133.
15. Ходжаназаров Х.М., Ганиев И.Н., Ходжаев Ф.К. Потенциодинамическое исследование свинцового баббита БК (PbSb15Sn10K) с калием в среде электролита 3%-ного NaCl // Вестн. Саратовского гос. техн. ун-та. 2022. № 1. С. 86–92.
16. Ганиев И.Н., Пархутик П.А., Ваховов А.В., Куприянова И.Ю. Модифицирование силуминов стронцием. Минск: Наука и техника, 1985. 143 с.
17. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1984. 282 с.