

## ПОВЫШЕНИЕ АНОДНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СВИНЦА ЛЕГИРОВАНИЕМ БАРИЕМ

© 2013 И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, Ф.У. Обидов, Х.А. Махмадуллоев

Институт химии имени В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, г. Душанбе

Поступила в редакцию 13.02.2013

Потенциостатический методом исследовано анодное поведение сплавов системы Pb – Ba в среде электролита NaCl, в области концентрации бария до 0,5мас% и показано, что сплавы характеризуются повышенной коррозионной устойчивостью, чем чистый свинец.

Ключевые слова: сплавы свинца, стронций, электролит, NaCl, потенциостатический метод, анодное поведение, коррозионная стойкость.

Коррозионное поведение сплавов определяется их химическим и фазовым составом. Фазовый состав, в свой очередь, зависит от характера физико-химического взаимодействия компонентов сплава, т.е. структуры образования (эвтектика, твердый раствор, интерметаллическое соединение и т.д.). Легирующий элемент сплава может выступить либо в роли модификатора, либо структурообразователя. Модификатор воздействует на размеры фазовых включений независимо от числа фаз в сплаве, возникающих при легировании. Щелочноземельные металлы, в частности барий, во многих сплавах выступают в роли модификатора структуры [1]. Механизм влияния модификаторов заключается в том, что, распределяясь по границам зарождающихся при затвердевании сплава зёрен, они затрудняют собирательную рекристаллизацию (или коагуляцию фазовых составляющих) при кристаллизации сплава. Модификатор препятствует также росту зерен, укрепляет их границы и затрудняет процесс рекристаллизации в твердом состоянии, к чему склонны многие сплавы свинца. Если количества вводимого компонента превышает его предел растворимости в свинце, то могут образоваться интерметаллические соединения, т.е. в структуре сплава наряду с твёрдыми растворами предельной концентрации будут появляться новые фазы [2].

Система Pb-Ba построена в широком интервале концентраций компонентов [3]. Установлено, что в системе кристаллизуются интерметаллиды  $\text{BaPb}_3$ ,  $\text{Ba}_3\text{Pb}_5$ ,  $\text{BaPb}$ ,  $\text{Ba}_5\text{Pb}_3$  и  $\text{Ba}_2\text{Pb}$ . *И.Н. Ганиев Изатулло Наврузович, доктор химических наук, академик АН Республики Таджикистан, профессор, заведующий лабораторией «Коррозионностойкие материалы». E-mail: ganiev48@mail.ru*

*Муллоева Нукра Мазабшоевна, аспирантка.*

*Обидов Фатхулло Убайдович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник.*

*E-mail obidov.tavod@rambler.ru*

*Махмадуллоев Хайрулло Амоцуллоевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник.*

терметаллид  $\text{Ba}_5\text{Pb}_3$  плавится конгруэнтно, остальные соединения инконгруэнтно. Эвтектика кристаллизуется со стороны свинца при 7 ат. % Pb и 290°C. Растворимость бария в свинце в твердом состоянии при температуре эвтектики составляет 0,8 ат.%.

На положительную роль бария в повышении защитных свойств фазового слоя на сплаве и снижении перехода свинца в раствор давно было обращено внимание [2]. Исследованиями, выполненными в среде 2н раствора серной кислоты, показано, что присутствие большего количества бария в свинце ( $\geq 1\text{мас}\%$ ) приводит к увеличению во времени скорости анодной реакции. При указанных концентрациях бария сплавы являются двухфазными Pb +  $\text{BaPb}_3$ . Интерметаллид  $\text{BaPb}_3$ , являясь нестойким в среде серной кислоты, вызывает межкристаллическую коррозию, т.е. наблюдается преимущественное растворение этой фазы, что приводит к развитию поверхности, глубокому проникновению коррозионных процессов и усиленному осыпанию окисленных продуктов [1].

Сплавы, содержащие <1 мас.% бария, по составу соответствуют области твердого раствора бария в свинце и являются однофазными. Для данных сплавов отмечено заметное повышение стойкости, стабильной в ходе длительной поляризации [2].

Сведений о коррозионном поведении свинца, легированного барием в нейтральной среде электролита NaCl, нами не обнаружено. Подобные сведения необходимы при разработке состава свинцовых сплавов, предназначенных в качестве защитной оболочки силовых и телефонных кабелей.

Сплавы для исследования были получены нами с учётом имеющихся в литературе данных, а также исходя из диаграммы состояния системы Pb – Ba. Сплавы содержали барий в пределах 0,005 – 5 мас.%, что предусматривало десяти- и стократное увеличение концентрации легирующего компонента в свинце и по структуре соот-

ветствовали области твердого раствора бария в свинце [3].

Сплавы для исследования получали из свинца марки СО и его лигатуры с 5 мас.% бария, из которых отливались цилиндрические стрежни диаметром 8 мм и длиной 100 мм. Торцевая часть стержня служила рабочим электродом.

Исследования выполнены в среде электролита NaCl с помощью потенциостата ПИИ -50-1.1. в потенциостатическом режиме. Электродом сравнения служил хлорсеребряный, стандартным –

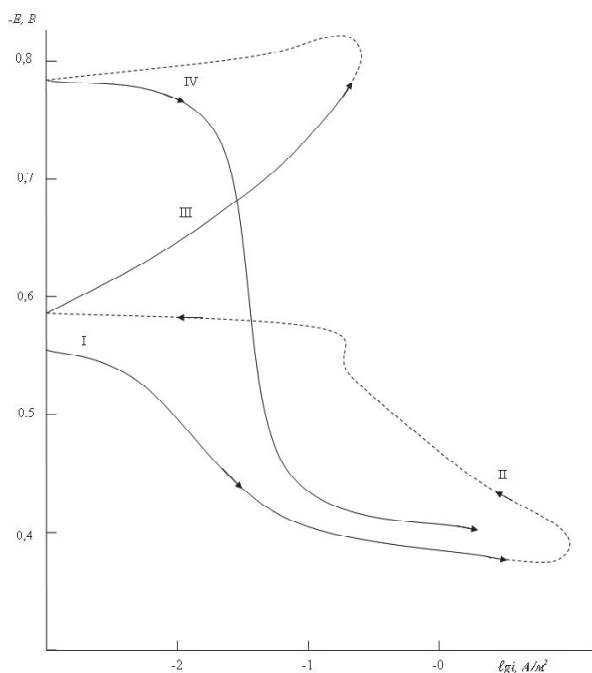
платиновый. Скорость развёртки потенциала составляла 2мВ/с. Результаты исследования представлены в табл. 1, 2 и на рис. 1-3. В качестве примера на рис. 1 представлена полная поляризационная кривая металлического свинца, где показана последовательность снятия кривых. При электрохимических исследованиях образцы поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении в исследуемый раствор ( $E_{св.корр}$  – потенциал свободной коррозии, или стационарный) до значения

**Таблица 1.** Изменение потенциала свободной коррозии сплавов системы Pb- Ва в среде электролита 0,3% - ного NaCl

Время, мин.	Содержание бария в свинце, масс.%					
	Pb	0,005	0,01	0,05	0,10	0,50
0	0,670	0,680	0,676	0,662	0,660	0,650
1/8	0,662	0,656	0,660	0,654	0,652	0,648
1/4	0,645	0,643	0,650	0,642	0,638	0,632
1/2	0,628	0,635	0,630	0,624	0,620	0,616
1	0,614	0,618	0,615	0,610	0,600	0,594
2	0,592	0,600	0,592	0,588	0,582	0,580
3	0,584	0,580	0,574	0,570	0,566	0,570
4	0,580	0,572	0,562	0,556	0,553	0,548
5	0,573	0,566	0,548	0,542	0,538	0,530
10	0,555	0,560	0,540	0,536	0,525	0,522
15	0,550	0,557	0,535	0,534	0,520	0,516
20	0,548	0,550	0,530	0,526	0,516	0,508
30	0,546	0,544	0,528	0,520	0,514	0,505
40	0,545	0,540	0,525	0,518	0,510	0,500
50	0,543	0,536	0,522	0,516	0,510	0,500
60	0,543	0,536	0,522	0,516	0,510	0,500

**Таблица 2.** Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов системы Pb-Ва в среде электролита NaCl. Скорость развёртки потенциала 2мВ/с

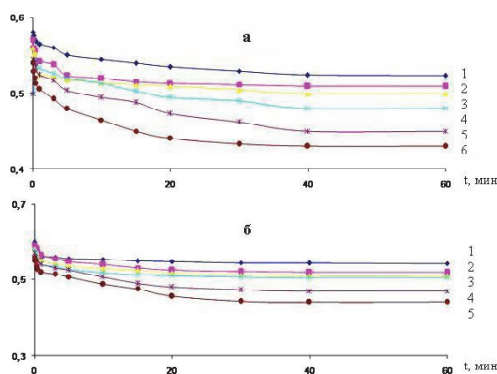
Среда	Содержание Ва, мас. %	Электрохимические свойства				Скорость коррозии	
		-Есв.корр.	-Екорр.	-Еп.о.	-Ереп.	$I_{кор} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		В				А/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> ·час
0,03% NaCl	-	0,524	0,716	0,380	0,450	0,80	15,44
	0,005	0,512	0,714	0,340	0,420	0,71	13,70
	0,01	0,484	0,680	0,330	0,415	0,57	11,00
	0,05	0,464	0,672	0,310	0,400	0,54	10,42
	0,10	0,442	0,650	0,300	0,400	0,45	8,68
	0,50	0,428	0,630	0,280	0,360	0,40	7,72
0, 3% NaCl	-	0,543	0,720	0,420	0,510	0,85	16,40
	0,005	0,536	0,720	0,380	0,435	0,74	14,28
	0,01	0,522	0,714	0,360	0,420	0,60	11,58
	0,05	0,516	0,710	0,340	0,412	0,56	10,80
	0,10	0,510	0,700	0,340	0,410	0,48	9,26
	0,50	0,500	0,686	0,320	0,400	0,43	8,30
3% NaCl	-	0,562	0,780	0,450	0,548	0,98	18,91
	0,005	0,560	0,740	0,400	0,450	0,86	16,60
	0,01	0,550	0,734	0,380	0,440	0,65	12,55
	0,05	0,546	0,725	0,360	0,430	0,60	11,58
	0,10	0,530	0,712	0,340	0,430	0,52	10,04
	0,50	0,524	0,700	0,340	0,420	0,47	9,07



**Рис. 1.** Полная поляризационная кривая чистого свинца в среде электролита 3% NaCl (Скорость развёртки потенциала 2мВ”сек<sup>-1</sup>)

потенциала, при котором происходит резкое возрастание тока растворения (кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении до потенциала -0,8В, в результате чего происходило подщелачивание приэлектродного слоя поверхности сплава и удаление оксидного слоя (кривые II и III). Наконец, образцы повторно поляризовали в положительном направлении (кривая IV), при этом определялись потенциалы коррозии (Е<sub>корр</sub>), питтингообразования (Е<sub>п.о</sub>) и репассивации (Е<sub>р.п.</sub>) [4].

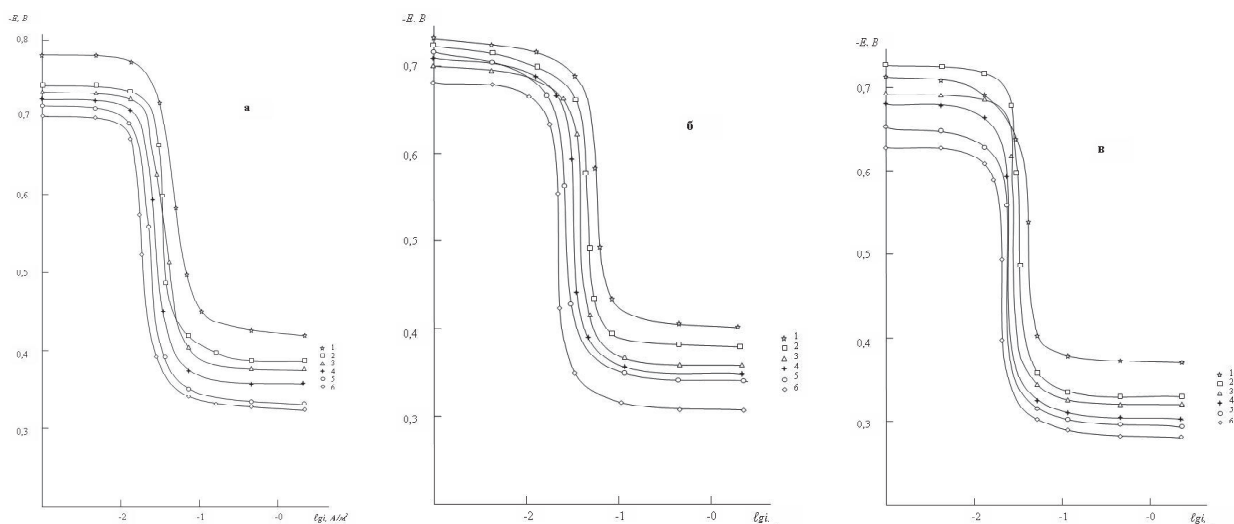
Зависимость потенциала свободной коррозии сплавов системы Pb – Ba в среде электролита NaCl



**Рис. 2.** Временная зависимость потенциала свободной коррозии сплавов системы Pb-Ba, содержащих бария, масс. %: 1-0,0; 2-0,005; 3-0,01; 4-0,05; 5-0,1; 6-0,5; в средах 0,03% NaCl (а) и 3% NaCl (б)

представлена на рис. 1 и в табл. 1. Видно, что как для свинца, так и для сплавов с различным содержанием бария наблюдается смещение потенциала в положительную область по мере выдержки в среде электролита. Наибольший сдвиг величины потенциала происходит в первые 5-10 минут от начала погружения, что свидетельствует о динамике формирования защитного оксидного слоя на поверхности образца, которое завершается к 20-й...30-й минуте после погружения электрода в электролит. Добавки бария к свинцу незначительно сдвигают его потенциал свободной коррозии в положительную область, т.е. при увеличении содержания легирующего компонента наблюдается монотонный рост величины потенциала свободной коррозии сплавов во всех исследованных средах (табл. 1, рис. 2).

Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов системы Pb-Ba в среде электролита NaCl представлены в табл. 2. Потенциалы



**Рис. 3.** Анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов ситемы Pb-Ba, содержащих бария, масс. %: 1-0,0; 2-0,05; 3-0,01; 4-0,05; 5-0,1; 6-0,5 при скорости развёртки потенциала 2мВ”сек<sup>-1</sup> в средах 3% NaCl (а) 0,3% NaCl (б) и 0,03,% NaCl(в)

коррозии, питтингообразования и репассивации с ростом концентрации бария в свинце смещаются в положительную область. Данная зависимость имеет место во всех исследованных средах 0,03; 0,3 и 3,0% NaCl. Добавки бария почти в два раза снижают скорость коррозии свинца в исследованных средах. При увеличении концентрации бария до 0,5 мас. % монотонно снижается скорость коррозии свинца.

Данный факт свидетельствует о том, что предельная растворимость бария в свинце может превышать 0,5 мас. %, т.к. при переходе границы растворимости обычно наблюдается скачкообразное изменение физико-химических свойств сплавов.

Анодные ветви потенциодинамики кривых сплавов системы Pb- Ba представлены на рис. 3. Кривые, относящиеся к сплавам располагаются левее от кривых свинца во всех исследованных средах, что свидетельствует о снижении скорости анодной коррозии при легировании свинца барием.

С ростом концентрации хлор ионов наблюдается некоторый рост скорости коррозии свинца и сплавов. Ускоряющее действие ионов хлора на коррозию свинца связывают с их адсорбцией, что может привести к образованию на поверхно-

сти и в порах внешнего слоя фазовых окислов адсорбированных комплексов типа  $PbCl_4$ , оксихлорида  $PbOCl_2$ , кислот  $H[PbCl_3]$ ,  $H_2[PbCl_6]$  или их солей  $Pb[PbCl_3]$ ,  $Pb[PbCl_6]$  [2].

Адсорбированные комплексы, устраняя пассивирующее действие кислорода, могут легко терять связь с основной электролита и переходить в приэлектродный слой.

Таким образом, улучшение коррозионной стойкости свинца при легировании барием объясняется его модифицирующим действием на структуру твердого раствора на основе свинца, а также увеличением истинной поверхности анода или же уплотнением защитного фазового слоя окислов малорастворимыми продуктами окисления.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ганиев И.Н., Порхуттик П.А., Вахобов А.В., Курпьянова А.В. Модифицирование силуминов стронцием. Минск: Наука и техника, 1985. 152 с.
2. Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. Алма-Ата: Наука, 1978. 316 с.
3. Вахобов А.В., Ганиев И.Н. Диаграммы состояния двойных и тройных систем с участием бария и стронция. Душанбе: Дониш, 1992. 296 с.
4. Умарова Т.М., Ганиев И.Н. Анодные сплавы алюминия с марганцем, железом и редкоземельными металлами. Душанбе: Дониш, 2009. 232 с.

## THE ANODIC CONDUCT STABILITY OF LEAD RESISTANCE OF BARIUM

© 2013 I.N.Ganiev, N.M. Mulloeva, F.U. Obidov, Kh.M. Makhmadulloev

Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Dushanbe

Potentiostatic methods is researched anodic the conduct of alloy systems Pb-Ba in environment electrolyte NaCl, in tract concentrations barium till 0,5mass % and showed, that alloys charactering heighten corrosion stability than clean lead.

Keywords: alloy, lead, strontium, electrolyte, NaCl, potentiostatic methods, anodic conduct, corrosion stability.

*Izatullo Ganiev, Academician of Academy of Sciences of the Republic Tajikistan, Doctor of Chemistry, Professor, Head at the Corrosion-Resistant Materials Laboratory.*

*E-mail: ganiev48@mail.ru*

*Nukra Mulloeva, Graduate Student.*

*Fatkhulla Obidov, Candidate of Technics, Senior Research Fellow. E-mail: obidov.mavod@rambler.ru*

*Khairullo Makhmadulloev, Candidate of Technics, Senior Research Fellow.*