

*Химия*

УДК 541.135.52

М. В. МАРТИРОСЯН, Л. Е. САРГСЯН, С. К. ГРИГОРЯН

### ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ФАЗОВОЙ ПЛЕНКИ НА КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕРАСТВОРИМЫХ АНОДОВ НА ОСНОВЕ СВИНЦА

Исследована коррозионная стойкость свинцово-серебряных и свинцово-сурьмянистых нерастворимых анодов в серно-кислых растворах. Выявлено определенное различие в структурах и свойствах фазовых слоев, формирующихся на поверхности этих анодов. Лучшими защитными свойствами обладают фазовые слои свинцово-серебряных анодов. Показано, что модифицированием кристаллического строения фазового слоя (путем легирования) можно дополнительно повышать коррозионную стойкость этих анодов.

**Введение.** Повышение коррозионной стойкости нерастворимых анодов является одной из наиболее важных проблем при электролитическом осаждении ряда цветных металлов из серно-кислых растворов. В процессе электролиза такие аноды подвергаются коррозии и продукты разрушения загрязняют катодный осадок. Кроме того, высокое перенапряжение, вызывающее дополнительное расходование тока на растворение их компонентов, является непроизводительной составляющей в балансе напряжения электролизеров.

На коррозионную стойкость нерастворимых анодов наиболее существенное влияние оказывает защитный фазовый слой, формирующийся во время электролиза, на поверхности и в порах которого происходит основной анодный процесс – выделение кислорода. На защитное свойство фазового слоя сильно влияет легирование анода различными элементами, эффективность которых определяется их электрохимическими свойствами.

Целью настоящей работы является изучение влияния структуры поверхностного фазового слоя (защитной пленки) на коррозионную стойкость нерастворимых свинцовых анодов, легированных серебром и сурьмой, при анодной поляризации в серно-кислом растворе.

**Методика экспериментов.** Опытные электроды были изготовлены из бинарных сплавов на основе свинца марки СО. В качестве легирующих добавок использовались серебро и сурьма. Коррозионным испыта-

ниям подверглись сплавы свинца с содержанием (по массе) 0,8%Ag марки Ср 999,9 и 6%Sb марки Су 0000, которые были получены по стандартной методике [1]. Для сравнения испытывались также электроды из чистого свинца. Коррозионная стойкость образцов определялась по методу потери массы при анодной поляризации в серно-кислом растворе при комнатной температуре. До проведения опытов испытываемые аноды подвергались предварительной подготовке в течение 22–24ч с целью формирования защитной пленки из двуокиси свинца. Толщину фазового слоя определяли микроскопическим методом, а пористость – коррозионным методом [2] с использованием кровяной соли (10г/л) и хлористого натрия (5г/л).

**Результаты и их обсуждения.** Результаты испытаний коррозионной стойкости анодов из свинца и его сплавов в серно-кислых растворах различного состава при 22°C приведены в табл. 1, из которой следует, что с увеличением концентрации серной кислоты усиливается коррозия как у чистого свинца, так и у сплавов на его основе. Однако анод из сплава свинца с 0,8% серебра проявляет наибольшую стойкость по сравнению с другими анодами. Это объясняется тем, что серебро, обладая более высокой электропроводностью, чем основа сплава – свинец, очевидно, принимает на себя некоторую часть тока. В результате плотность тока и поляризация на свинце уменьшаются и поэтому повышается его коррозионная стойкость.

Таблица 1

*Изменение массы анодов в серно-кислых растворах за 168ч при плотности поляризующего тока  $i = 0,075 \text{ A/cm}^2$*

Состав электролита, г/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Потеря массы анодов, мг (на 1см <sup>2</sup> )		
	Pb	Pb – 0,8%Ag	Pb – 6%Sb
49	98	14	59
98	153	21	75
196	184	32	94
240	208	47	112

Скорость коррозии определяется суммой стационарных скоростей роста фазового слоя, его осыпанием и переходом ионов в раствор. С этой точки зрения для оценки скорости коррозии электрода за основной показатель анодного окисления можно принять скорость изменения массы за единицу времени.

Коррозионные показатели анодов из свинца и сплавов на его основе приведены в табл. 2. Из них следует, что скорость коррозии анода из свинца с 0,8% серебра существенно меньше, чем из сплава свинца с 6% сурьмы и, тем более – чистого свинца. В результате поляризации на свинцово-серебряном аноде фазовый слой из двуокиси свинца не только замедляет коррозионные процессы, но и отличается прочной сцепляемостью с поверхностью электрода, чем и объясняется небольшое осыпание продуктов коррозии в виде шлама.

Однако фазовая пленка обладает определенной пористой структурой (табл. 3), поэтому она не сможет полностью задержать ионы анодного

металла. По этой причине двухвалентные ионы свинца могут попасть в электролит, а в дальнейшем разряжаться на катоде.

Таблица 2

Коррозионные показатели различных анодов, поляризованных при  $i=0,075A/cm^2$  в растворе серной кислоты (98г/л) при 22°C

Время, ч	168	336	504	168	336	504
аноды	изменение массы, мг (на 1см <sup>2</sup> )			количество выделившегося шлама, мг (на 1см <sup>2</sup> )		
Pb	153	253	348	133	225	324
Pb - 0,8%Ag	21	42	74	15	40	73
Pb - 6%Sb	75	140	216	69	128	201

Из табл. 3 видно, что пористость защитной пленки почти не зависит от состава анодного материала, но состав сплава существенно влияет на толщину фазового слоя. Сплав свинца с 6%Sb при анодной поляризации покрывается фазовой пленкой, которая в 2 раза толще, чем пленка у сплава Pb с 0,8%Ag. Однако стойкость этого анода против коррозии значительно уступает стойкости анода с 0,8%Ag. Вероятно, при формировании и стабилизации фазовой пленки ионы серебра специфическим образом модифицируют кристаллическое строение двуокиси свинца, а также каталитически действуют на анодные реакции.

Таблица 3

Характеристики защитного слоя различных анодов, поляризованных при  $i=0,075A/cm^2$  в растворе серной кислоты (98г/л) и 22°C в течение 168ч

Аноды	Пористость, %	Толщина фазового слоя, мкм
Pb	15	72
Pb - 0,8%Ag	16	84
Pb - 6%Sb	14	195

Промышленные серно-кислые электролиты часто содержат в значительном количестве ионы двухвалентного марганца (2-4г/л). Поэтому дополнительную серию экспериментов проводили с целью выявления влияния пленки из двуокиси марганца на характеристики защитного слоя. При этом аноды из сплава Pb - 0,8%Ag поляризовали в растворе с добавлением соли из серно-кислого марганца (3г/л). После анодной поляризации в течение 168ч при  $i=0,075A/cm^2$  и 22°C пористость защитного слоя составила 14%, а толщина - 115мкм. Потеря массы этих анодов составила в среднем 16мг/см<sup>2</sup>. Повышенная стойкость такого защитного слоя, вероятно, обусловлена смешанным составом (PbO<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub>), отличающимся хорошей электропроводностью [3], причем образование двуокиси марганца термодинамически возможно как электрохимическим, так и химическим путем [4, 5]. При электролизе с такими анодами в значительной степени уменьшается и количество свинца в катодном осадке.

Таким образом, на коррозионную стойкость нерастворимых свинцовых анодов решающее влияние оказывает структура поверхностного

фазового слоя. Дополнительное повышение стойкости анодов за счет их легирования, возможно, связано с модифицированием кристаллического строения двуокиси свинца при анодной поляризации.

ГИУА, ЕГУ

Поступило 23.12.2003

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Schiere Th., Hein K. – *Erzmetall*, 1993, v. 46, № 3, p. 164.
2. Ваграмян А.Т., Соловьева З.А. Методы исследования электроосаждения металлов. М.: АН СССР, 1960, 446 с.
3. Fukushima S. The 121th Report of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy. 1996, p. 457.
4. Krauss C.J., Kerby R.C., Williams R.D.H., Ybena D. – The AIME Annual Meeting in Los Angeles, CA, 1984, v. 28, p. 37.
5. Wark I.W. – *J. Appl Electrochem.*, 1979, v. 9, p.721.

Մ. Վ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Լ. Ե. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

ՖԱԶԱՅԻՆ ԹԱՂԱՆԹԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԱՉԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ՉԼՈՒԾՎՈՂ ԿԱՊԱՐԵ ԱՆՈԴՆԵՐԻ ԿՈՌՈԶԻՈՆ  
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

#### Ամփոփում

Հետազոտված է կապար-արծաթային և կապար-անտիմոնային շլուծվող անոդների կոռոզիոն կայունությունը ծծմբաթթվային լուծույթներում: Բացահայտված է որոշակի տարբերություն այդ անոդների մակերևույթին զոյացող ֆազային շերտերի կառուցվածքի և հատկությունների միջև: Լավագույն պաշտպանիչ հատկություններով են օժտված կապար-արծաթային անոդների ֆազային շերտերը: Ցույց է տրված, որ ֆազային շերտի բյուրեղային կառուցվածքի մոդիֆիկացումով լեգիրման միջոցով կարելի է բարձրացնել այդ անոդների կոռոզիոն կայունությունը:

M. V. MARTIROSYAN, L. Ye. SARGSYAN, S. K. GRIGORYAN

INFLUENCE OF PHASE LAYER ON THE CORROSIVE STABILITY  
OF LEAD BASED INSOLUBLE ANODES

#### Summary

The corrosive stability of lead-silver and lead-antimony insoluble anodes in sulfuric acid solutions have been investigated. A definite difference between the structures and properties of these anodes have been carried out. The phase layers of lead-silver anodes possess the best protective properties. It's shown that the corrosive stability of these anodes can be additionally increased by modification of crystal structure of phase layer.