

# ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ СУЛЬФАТ-ИОНОВ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦА, ОЛОВА И ИХ СПЛАВОВ. ДИАГРАММЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

**А.Г. Тюрин, А.И. Бирюков, А.П. Тронов**

*Челябинский государственный университет, г. Челябинск*

Построены диаграммы электрохимического равновесия E–pH систем Pb–SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>–H<sub>2</sub>O, Sn–SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>–H<sub>2</sub>O и сплава Pb–Sn–SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>–H<sub>2</sub>O. Изучены термодинамические особенности влияния сульфат-ионов на коррозионно-электрохимическое поведение свинца, олова и их сплавов.

*Ключевые слова:* свинец, олово, сульфатные среды, коррозионно-электрохимическое поведения, диаграмма электрохимического поведения.

## Введение

Коррозионно-электрохимическое поведение свинца и свинцово-оловянных сплавов с серной кислоте изучено в работах [1, 2]. Авторами установлено, что при анодном окислении свинцово-оловянных сплавов в области потенциалов от минус 0,7 до 0,3 В, в которой происходит образование сульфата свинца, олово присутствует и в пленке, и в электролите. Свинец в электролите не обнаружен. В области потенциалов от 1,9 до 2,4 В. наблюдается аналогичная картина. Сделан вывод о том, что при окислении свинцово-оловянных сплавов происходит активное растворение олова, которое накапливается в анодной пленке и переходит в раствор, повышая при этом пористость образующейся пленки. Происходит увеличение константы диффузионного процесса, что обеспечивает возрастание скорости прохождения сульфат ионов через пленку.

В представленных работах показано, что бинарные сплавы Pb–Sn сплавы с содержанием олова 1,5 и 2,0 % обладают наиболее высокой коррозионной стойкостью, а увеличение содержания олова в сплаве до 3 % приводит к сильному снижению стойкости. Также установлено, что при увеличении концентрации олова до 3 % сплав является гетерофазной системой и имеет разупорядоченную микроструктуру с минимальным размером зерен. В работах методами электронной микроскопии показано, что на поверхности свинцового электрода формируется мелкокристаллическая пленка, в то время как на сплавах, легированных оловом, наблюдаются более крупные кристаллы, что может привести к увеличению пористости пленки.

В литературе отсутствует информация по термодинамическому анализу поведения свинца, олова и их сплавов в серной кислоте. Целью работы было проанализировать диаграммы электрохимического равновесия систем Pb–SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>–H<sub>2</sub>O, Sn–SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>–H<sub>2</sub>O и Pb–Sn–SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>–H<sub>2</sub>O.

## Экспериментальная часть

Метод построения диаграмм электрохимического равновесия многокомпонентных металлических и смешанных систем предложен в работе [3]. Для подробного рассмотрения систем Me–SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>–H<sub>2</sub>O необходимо проанализировать диаграмму электрохимического равновесия системы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>–H<sub>2</sub>O. Данная диаграмма потенциал – pH при 25 °С, давлении 1 бар (воздух) и  $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1$  моль/л была рассчитана авторами и представлена в работах [4].

На ней можно выделить 13 основных областей преобладания фаз и фазовых составляющих системы. В зависимости от pH раствора и потенциала могут протекать катодные реакции восстановления сульфат- или гидросульфат-ионов до сернистой кислоты H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, гидросульфит-ионов HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, тетраионат-ионов S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>, тиосульфат-ионов S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, свободной серы S (ромб), сероводородной кислоты H<sub>2</sub>S, гидросульфид-ионов HS<sup>-</sup> и сульфид-ионов S<sup>2-</sup>, и анодные реакции окисления сульфат- и гидросульфат-ионов HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> до персульфат-ионов S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>.

Стационарный потенциал свинца в сернокислых растворах изменяется в области  $-0,2 \dots -0,3$  В (н.в.э.), что приходится на область термодинамической устойчивости сероводорода. Поэтому в сильноокислых сульфатных растворах необходимо учитывать конкурирующую катодную реакцию восстановления гидросульфат-ионов до сероводорода [5].

Диаграмма электрохимического равновесия свинца в сульфатных растворах приведена на рис. 1.

На данной диаграмме можно выделить 35 областей преобладания. I –  $Pb + H_2S + H_{2(r)}$ , II –  $Pb + HS^- + H_{2(r)}$ , III –  $Pb + S^{2-} + H_{2(r)}$ , IV –  $PbS + S^{2-} + H_{2(r)}$ , V –  $PbS + HS^- + H_{2(r)}$ , VI –  $PbS + H_2S + H_{2(r)}$ , VII –  $PbS + H_2S$ , VIII –  $PbS + HS^-$ , X –  $PbS_2O_3$ , XI –  $PbS + S_2O_3^{2-}$ , XII –  $PbS + SO_4^{2-}$ , XIII –  $PbS + S_4O_6^{2-}$ , XIV –  $Pb^{2+}, S_4O_6^{2-}$ , XVI –  $PbSO_3$ , XVII –  $Pb^{2+}, H_2SO_3$ , XVIII –  $Pb^{2+}, HSO_4^-$ , XIX –  $PbSO_4 + HSO_4^-$ , XX –  $PbSO_4 + SO_4^{2-}$ , XXI –  $PbSO_4 \cdot PbO + SO_4^{2-}$ , XXII –  $PbSO_4 \cdot 2PbO + SO_4^{2-}$ , XXIII –  $PbSO_4 \cdot 3PbO + SO_4^{2-}$ , XXIV –  $PbO + SO_4^{2-}$ , XXV –  $Pb_3O_4 + SO_4^{2-}$ , XXVI –  $Pb_{12}O_{17} + SO_4^{2-}$ , XXVII –  $Pb_{12}O_{19} + SO_4^{2-}$ , XXVIII –  $Pb_{12}O_{19} + SO_4^{2-} + O_{2(r)}$ , XXXIII –  $Pb^{2+} + HSO_4^- + O_{2(r)}$ , XXXIV –  $PbO_2 + HSO_4^- + O_{2(r)}$ , XXXV –  $PbO_2 + S_2O_8^{2-} + O_{2(r)}$ .

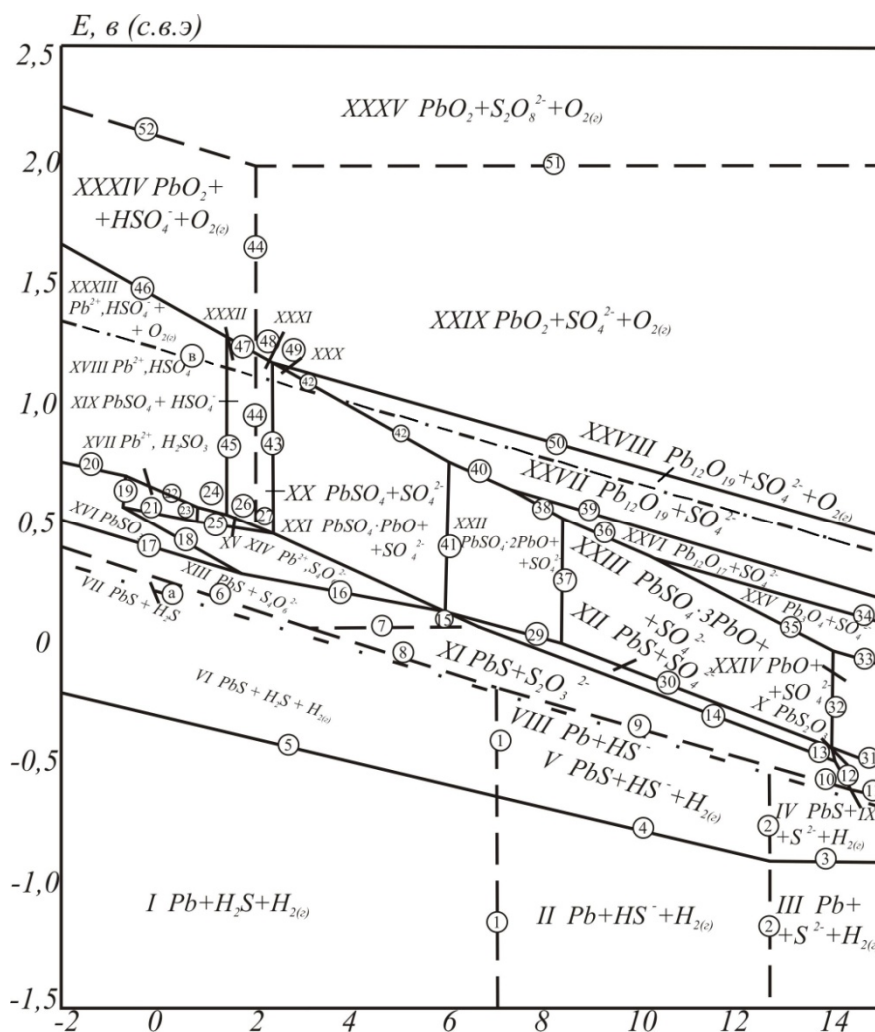


Рис. 1. Диаграмма электрохимического равновесия  $E - pH$  системы  $Pb - SO_4^{2-} - H_2O$  при  $25^\circ C$ ,  $P = 1$  бар (воздух) и  $a_i = 1$  моль/л (негидратированная форма оксидов)

В сульфатсодержащих средах при достаточно отрицательных потенциалах на поверхности свинца может образовываться сульфид свинца  $PbS$  во всей области pH. При повышении потенциала в сильноокислых средах присутствует небольшая область активного растворения, а также область существования сульфита свинца  $PbSO_3$ . Пассивация свинца при анодной поляризации связана с образованием на поверхности в зависимости от pH раствора сульфата свинца  $PbSO_4$  в сильноокислых растворах, и смешанных оксидно-сульфатных соединений, образующихся при повышении pH ( $PbSO_4 \cdot PbO$ ;  $PbSO_4 \cdot 2PbO$ ;  $PbSO_4 \cdot 3PbO$ ). Исключительно оксидная пассивация свинца

## Физическая химия

ца возникает лишь в сильнощелочных средах ( $\text{pH} \approx 14$ ), а также в щелочных средах при потенциалах положительнее  $+0,5$  В.

На рис. 2. приведена диаграмма электрохимического равновесия олова в сульфатных растворах. На данной диаграмме можно выделить 21 область преобладания. I – Sn ( $\beta$ ) +  $\text{H}_2\text{S}$  +  $\text{H}_2(\text{r})$ ; II – Sn ( $\beta$ ) +  $\text{HS}^-$  +  $\text{H}_2(\text{r})$ ; III – Sn ( $\beta$ ) +  $\text{S}^{2-}$  +  $\text{H}_2(\text{r})$ ; IV – SnS +  $\text{S}^{2-}$  +  $\text{H}_2(\text{r})$ ; V – SnS +  $\text{HS}^-$  +  $\text{H}_2(\text{r})$ ; VI – SnS +  $\text{H}_2\text{S}$  +  $\text{H}_2(\text{r})$ ; VII –  $\text{SnO}_2$  +  $\text{H}_2\text{S}$  +  $\text{H}_2(\text{r})$ ; VIII –  $\text{SnO}_2$  +  $\text{HS}^-$  +  $\text{H}_2(\text{r})$ ; IX –  $\text{SnO}_2$  +  $\text{S}^{2-}$  +  $\text{H}_2(\text{r})$ ; X –  $\text{SnO}_2$  +  $\text{S}^{2-}$ ; XI –  $\text{SnO}_2$  +  $\text{HS}^-$ ; XII –  $\text{SnO}_2$  +  $\text{H}_2\text{S}$ ; XIII –  $\text{SnO}_2$  +  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ; XIV –  $\text{SnO}_2$  +  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ; XV –  $\text{SnO}_2$  +  $\text{SO}_4^{2-}$ ; XVI –  $\text{SnO}_2$  +  $\text{HSO}_3^-$ ; XVII –  $\text{SnO}_2$  +  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ; XVIII –  $\text{SnO}_2$  +  $\text{HSO}_4^-$ ; XIX –  $\text{SnO}_2$  +  $\text{HSO}_4^-$  +  $\text{O}_2(\text{r})$ ; XX –  $\text{SnO}_2$  +  $\text{SO}_4^{2-}$  +  $\text{O}_2(\text{r})$ ; XXI –  $\text{SnO}_2$  +  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  +  $\text{O}_2(\text{r})$ .

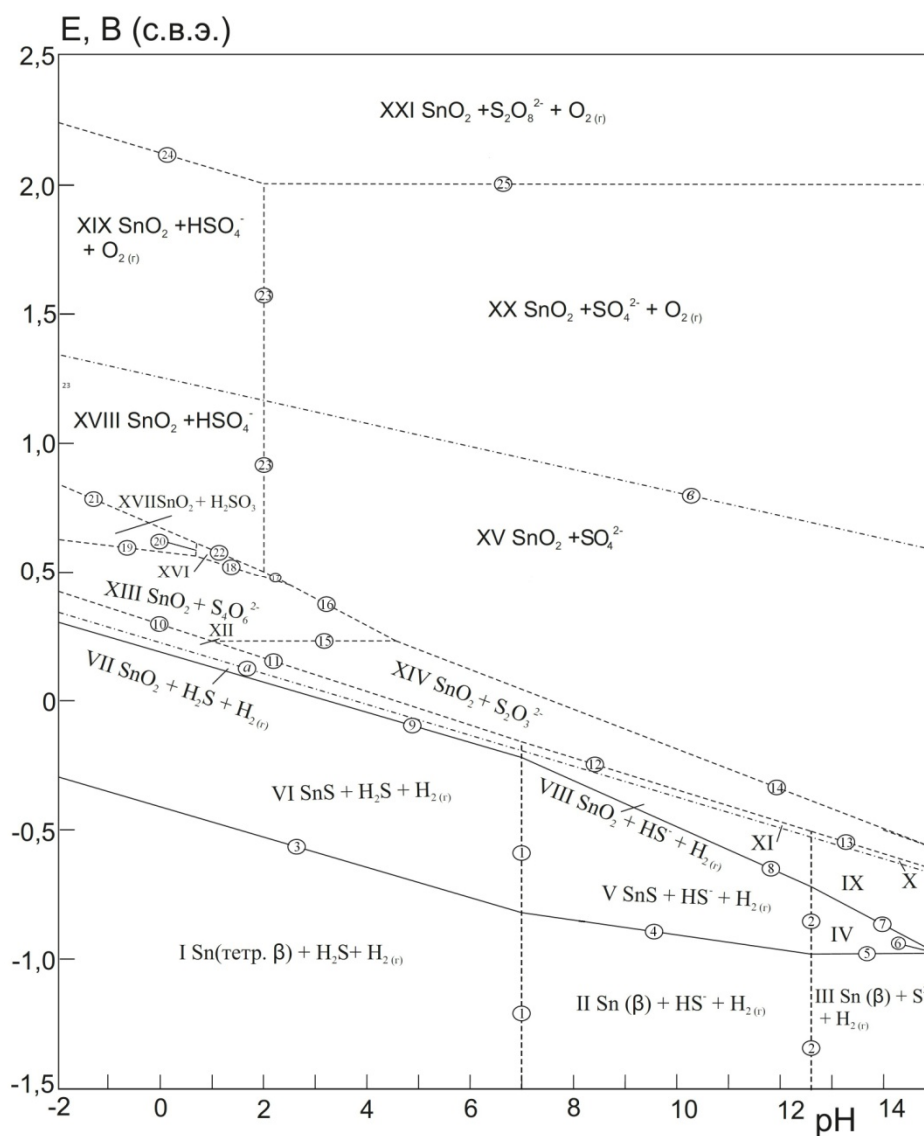


Рис. 2. Диаграмма электрохимического равновесия  $E - \text{pH}$  системы  $\text{Sn} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  бар (воздух) и  $a_i = 1$  моль/л (негидратированная форма оксидов)

Характерной особенностью коррозионно-электрохимического поведения олова в растворах серной кислоты является также образования сульфида олова SnS при потенциалах  $\approx -0,5$  В до  $0 \dots +0,2$  В. При потенциалах выше водородного электрода наблюдается пассивация диоксидом олова  $\text{SnO}_2$  вплоть до потенциалов выше  $+2,0$  В. На диаграмме не наблюдается образования таких соединений как сульфиты или сульфаты олова, тем не менее соединения серы претерпевают изменения.

Основные химические и электрохимические равновесия в системе Pb – Sn – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – H<sub>2</sub>O при 25 °С, давлении 1 бар (воздух) и a<sub>1</sub> = 1 моль/л, рассчитанные по термодинамическим данным [5], представлены на рис. 3 и в таблице.

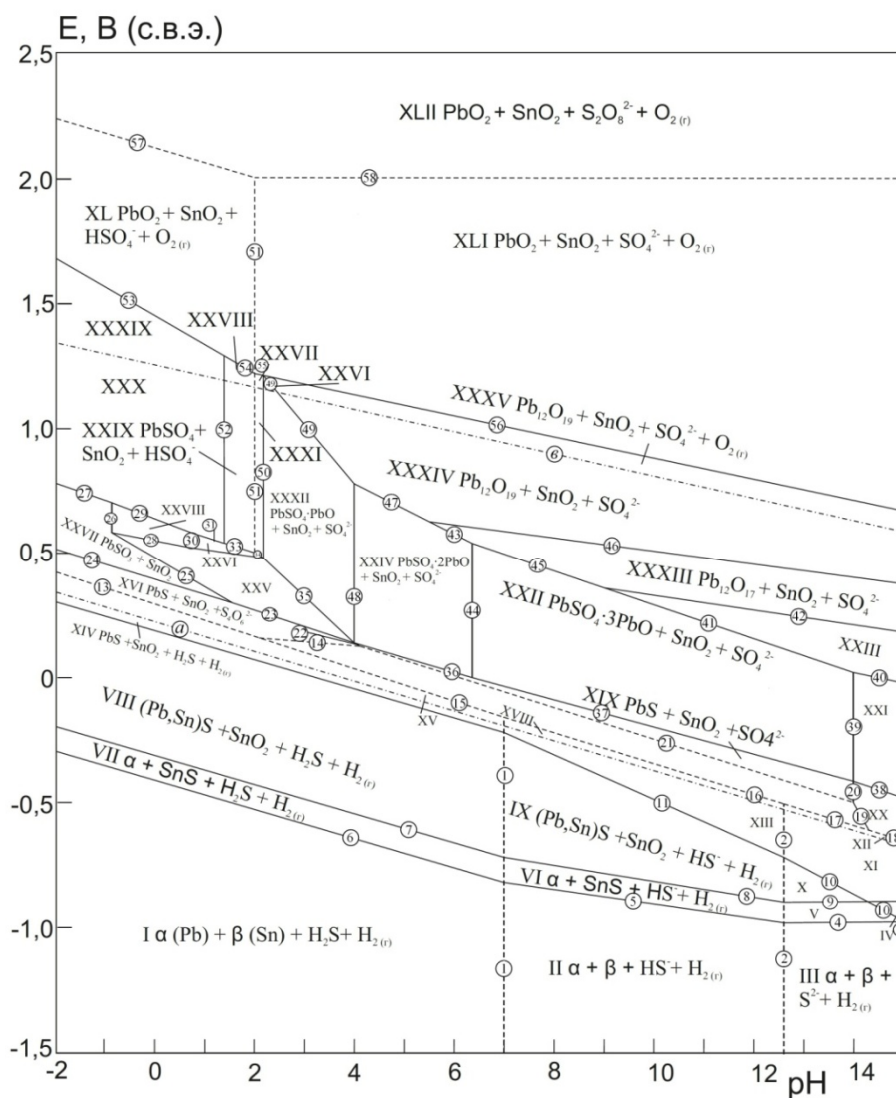


Рис. 3. Диаграмма электрохимического равновесия E – pH системы Pb – Sn – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – H<sub>2</sub>O при 25 °С, P = 1 бар (воздух) и a<sub>1</sub> = 1 моль/л (негидратированная форма оксидов)

Основные химические и электрохимические равновесия в системе Pb – Sn – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – H<sub>2</sub>O при 25 °С, 1 бар (воздух)

№ п/п	Электродная реакция	Равновесный потенциал, В или pH раствора
a	2H <sup>+</sup> + 2e = H <sub>2</sub> ; P <sub>H<sub>2</sub></sub> ≈ 5 · 10 <sup>-7</sup> бар	0,186 – 0,0591pH
b	O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e = 2H <sub>2</sub> O; P <sub>O<sub>2</sub></sub> ≈ 0,21 бар	1,219 – 0,0591pH
1	H <sub>2</sub> S ↔ HS <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	pH = 6,99 + lg (a <sub>HS<sup>-</sup></sub> / a <sub>H<sub>2</sub>S</sub> )
2	HS <sup>-</sup> ↔ S <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup>	pH = 12,60 + lg (a <sub>S<sup>2-</sup></sub> / a <sub>HS<sup>-</sup></sub> )
3	SnO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e = Sn(β) + 2H <sub>2</sub> O; a <sub>Sn(β)}</sub> = 1	-0,117 – 0,0591pH
4	SnS + 2e = Sn(β) + S <sup>2-</sup> a <sub>Sn(β)}</sub> = 1	-0,998 – 0,0295lg a <sub>S<sup>2-</sup></sub>

№ п/п	Электродная реакция	Равновесный потенциал, В или pH раствора
5	$\text{SnS} + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Sn}(\beta) + \text{HS}^-$ $a_{\text{Sn}(\beta)} = 1$	$-0,626 - 0,0295\text{pH} - 0,0295\lg a_{\text{HS}^-}$
6	$\text{SnS} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Sn}(\beta) + \text{H}_2\text{S}$ $a_{\text{Sn}(\beta)} = 1$	$-0,419 - 0,0591\text{pH} - 0,0295\lg a_{\text{H}_2\text{S}}$
7	$\text{PbS} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pb}(\alpha) + \text{H}_2\text{S}$ $a_{\text{Pb}(\alpha)} = 0,97$	$-0,320 - 0,0591\text{pH} - 0,0295\lg a_{\text{H}_2\text{S}}$
8	$\text{PbS} + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pb}(\alpha) + \text{HS}^-$ $a_{\text{Pb}(\alpha)} = 0,97$	$-0,527 - 0,0295\text{pH} - 0,0295\lg a_{\text{HS}^-}$
9	$\text{PbS} + 2\text{e} = \text{Pb}(\alpha) + \text{S}^{2-}$ $a_{\text{Pb}(\alpha)} = 0,97$	$-0,8987 - 0,0295\lg a_{\text{S}^{2-}}$
10	$\text{SnO}_2 + \text{S}^{2-} + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{SnS} + 2\text{H}_2\text{O}$	$-0,764 - 0,1182\text{pH} + 0,0295\lg a_{\text{S}^{2-}}$
11	$\text{SnO}_2 + \text{HS}^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{SnS} + 2\text{H}_2\text{O}$	$0,392 - 0,08865\text{pH} + 0,0295\lg a_{\text{HS}^-}$
12	$\text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{SnS} + 2\text{H}_2\text{O}$	$0,185 - 0,0591\text{pH} + 0,0295\lg a_{\text{H}_2\text{S}}$
13	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 20\text{H}^+ + 18\text{e} = 4\text{H}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O}$	$0,2928 - 0,06567\text{pH} + 0,00328\lg \left( a_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} / a_{\text{H}_2\text{S}}^4 \right)$
14	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e} = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$0,08 - 0,0295 \lg \left( a_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} / a_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} \right)$
15	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = 2\text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	$0,3194 - 0,073875\text{pH} + 0,0074\lg \left( a_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} / a_{\text{H}_2\text{S}} \right)$
16	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e} = 2\text{HS}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$0,216 - 0,0591\text{pH} + 0,0074\lg \left( a_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} / a_{\text{HS}^-}^2 \right)$
17	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 8\text{e} = 2\text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	$0,030 - 0,044325\text{pH} + 0,00739\lg \left( a_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} / a_{\text{S}^{2-}}^2 \right)$
18	$\text{PbS}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{PbS} + \text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	$0,030 - 0,044325\text{pH} + 0,00739\lg a_{\text{S}^{2-}}$
19	$\text{PbS}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 8\text{e} = 2\text{PbS} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	$4,462 - 0,3546\text{pH} - 0,0591\lg a_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$
20	$\text{PbS} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{PbS}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 13,93 + 0,5\lg a_{\text{SO}_4^{2-}}$
21	$2 \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	$0,551 - 0,0739\text{pH} + 0,0074\lg \left( a_{\text{SO}_4^{2-}}^2 / a_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \right)$
22	$4 \text{SO}_4^{2-} + 20\text{H}^+ + 14\text{e} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 10\text{H}_2\text{O}$	$0,6185 - 0,0844\text{pH} + 0,0042\lg \left( a_{\text{SO}_4^{2-}}^4 / a_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} \right)$
23	$4\text{Pb}^{2+} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 12\text{H}^+ + 18\text{e} = 4\text{PbS} + 6\text{H}_2\text{O}$	$0,3726 - 0,0394\text{pH} + 0,00328\lg \left( a_{\text{Pb}^{2+}}^4 \cdot a_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} \right)$
24	$\text{PbSO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{PbS} + 3\text{H}_2\text{O}$	$0,4036 - 0,0591\text{pH}$
25	$4\text{PbSO}_3 + 12\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 4\text{Pb}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	$0,4966 - 0,1182\text{pH} + 0,00985\lg \left( a_{\text{Pb}^{2+}}^4 \cdot a_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} \right)$
26	$4\text{PbSO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Pb}^{2+}$	$\text{pH} = -0,716 - 0,5\lg \left( a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{SO}_3} \right)$
27	$\text{HSO}_4^- + \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{PbSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$0,682 - 0,0394\text{pH} + 0,0197\lg \left( a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{HSO}_4^-} \right)$
28	$4\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	$0,553 - 0,0394\text{pH} + 0,00985\lg \left( a_{\text{H}_2\text{SO}_3}^4 / a_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} \right)$
29	$4\text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 12\text{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$0,553 - 0,0394\text{pH} + 0,00985\lg \left( a_{\text{H}_2\text{SO}_3}^4 / a_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} \right)$
30	$\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{pH} = 0,715 - \lg \left( a_{\text{H}_2\text{SO}_3} / a_{\text{HSO}_3^-} \right)$
31	$\text{HSO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$0,620 - 0,0591\text{pH} + 0,0295\lg \left( a_{\text{HSO}_3^-} / a_{\text{HSO}_4^-} \right)$
32	$4\text{HSO}_3^- + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	$0,5565 - 0,04433\text{pH} + 0,00985\lg \left( a_{\text{HSO}_3^-}^4 / a_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} \right)$
33	$\text{PbSO}_4 + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = 4\text{Pb}^{2+} \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$0,651 - 0,08865\text{pH} - 0,0295\lg \left( a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{HSO}_3^-} \right)$
34	$\text{PbSO}_4 + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = 4\text{Pb}^{2+} \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$0,651 - 0,08865\text{pH} - 0,0295\lg \left( a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{HSO}_3^-} \right)$
35	$4\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO} + 40\text{H}^+ + 32\text{e} = 5\text{Pb}^{2+} \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 20\text{H}_2\text{O}$	$0,628 - 0,0739\text{pH} - 0,00185\lg \left( a_{\text{Pb}^{2+}}^5 \cdot a_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} \right)$

Окончание таблицы

№ п/п	Электродная реакция	Равновесный потенциал, В или pH раствора
36	$PbSO_4 \cdot 2PbO + 2 SO_4^{2-} + 28H^+ + 24e = 3PbS + 14H_2O$	$0,5454 - 0,06895pH + 0,00422lg a_{SO_4^{2-}}$
37	$PbSO_4 \cdot 3PbO + 3 SO_4^{2-} + 36H^+ + 30e = 4PbS + 19H_2O$	$0,5918 - 0,07092pH + 0,00591lg a_{SO_4^{2-}}$
38	$PbO + 2 SO_4^{2-} + 12H^+ + 8e = PbS_2O_3 + 6H_2O$	$0,8388 - 0,08865pH + 0,014775lg a_{SO_4^{2-}}$
39	$PbSO_4 \cdot 3PbO + H_2O = 4PbO + SO_4^{2-} + 2H^+$	$pH = 13,93 + 0,5lg a_{SO_4^{2-}}$
40	$PbO + 2H^+ + 2e = PbS_2O_3 + 6H_2O$	$0,804 - 0,0591pH$
41	$4Pb_3O_4 + 3SO_4^{2-} + 14H^+ + 8e = 3(PbSO_4 \cdot 3PbO) + 7H_2O$	$1,421 - 0,1034pH + 0,02216lg a_{SO_4^{2-}}$
42	$Pb_{12}O_{17} + 2H^+ + 2e = 4Pb_3O_4 + H_2O$	$0,977 - 0,0591pH$
43	$Pb_{12}O_{17} + 3SO_4^{2-} + 14H^+ + 10e = 3(PbSO_4 \cdot 3PbO) + 8H_2O$	$1,332 - 0,09456pH + 0,01773lg a_{SO_4^{2-}}$
44	$4(PbSO_4 \cdot 2PbO) + H_2O = SO_4^{2-} + 3(PbSO_4 \cdot 3PbO) + 2H^+$	$pH = 8,34 + 0,5lg a_{SO_4^{2-}}$
45	$Pb_{12}O_{17} + 4SO_4^{2-} + 18H^+ + 10e = 4(PbSO_4 \cdot 2PbO) + 9H_2O$	$1,4303 - 0,10638pH - 0,0236lg a_{SO_4^{2-}}$
46	$Pb_{12}O_{19} + 4H^+ + 4e = Pb_{12}O_{17} + 2H_2O$	$1,082 - 0,0591pH$
47	$Pb_{12}O_{19} + 4SO_4^{2-} + 22H^+ + 14e = 4(PbSO_4 \cdot 2PbO) + 11H_2O$	$1,331 - 0,09287pH - 0,01689lg a_{SO_4^{2-}}$
48	$3(PbSO_4 \cdot 2PbO) + H_2O = SO_4^{2-} + 2(PbSO_4 \cdot 2PbO) + 2H^+$	$pH = 6,04 + 0,5lg a_{SO_4^{2-}}$
49	$Pb_{12}O_{19} + 6SO_4^{2-} + 26H^+ + 14e = 6(PbSO_4 \cdot PbO) + 13H_2O$	$1,4323 - 0,109757pH - 0,02533lg a_{SO_4^{2-}}$
50	$PbSO_4 + H_2O = SO_4^{2-} + PbSO_4 \cdot PbO + 2H^+$	$pH = 2,41 + 0,5lg a_{SO_4^{2-}}$
51	$HSO_4^- = SO_4^{2-} + H^+$	$pH = 2,00 + lg(a_{Pb^{2+}} \cdot a_{HSO_4^-})$
52	$PbSO_4 + H^+ = HSO_4^- + Pb^{2+}$	$pH = 1,365 - lg(a_{Pb^{2+}} \cdot a_{HSO_4^-})$
53	$PbO_2 + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	$1,4393 - 0,1182pH - 0,0295lg a_{Pb^{2+}}$
54	$PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	$1,399 - 0,08865pH - 0,0295lg a_{Pb^{2+}}$
55	$PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e = PbSO_4 + 2H_2O$	$1,399 - 0,08865pH + 0,0295lg a_{HSO_4^-}$
56'	$Pb_{12}O_{19} + 12SO_4^{2-} + 38H^+ + 14e = 12PbSO_4 + 19H_2O$	$1,5543 - 0,1604pH + 0,05067lg a_{SO_4^{2-}}$
56	$12PbO_2 + 10H^+ + 10e = Pb_{12}O_{19} + 5H_2O$	$1,082 - 0,0591pH$

На диаграмме E – pH присутствуют следующие области преобладания: I –  $\alpha$ -фаза (Pb) +  $\beta$ -фаза (Sn) +  $H_2S + H_2(g)$ ; II –  $\alpha + \beta + HS^- + H_2(g)$ ; III –  $\alpha + \beta + S^{2-} + H_2(g)$ ; IV –  $\alpha + SnO_2 + S^{2-} + H_2(g)$ ; V –  $\alpha + SnS + S^{2-} + H_2(g)$ ; VI –  $\alpha + SnS + HS^- + H_2(g)$ ; VII –  $\alpha + SnS + H_2S + H_2(g)$ ; VIII – (Pb,Sn)S +  $H_2S + H_2(g)$ ; IX – (Pb,Sn)S +  $HS^- + H_2(g)$ ; X – (Pb,Sn)S +  $S^{2-} + H_2(g)$ ; XI – PbS +  $SnO_2 + S^{2-} + H_2(g)$ ; XII – PbS +  $SnO_2 + S^{2-}$ ; XIII – PbS +  $SnO_2 + HS^- + H_2(g)$ ; XIV – PbS +  $SnO_2 + H_2S + H_2(g)$ ; XV – PbS +  $SnO_2 + H_2S$ ; XVI – PbS +  $SnO_2 + S_4O_6^{2-}$ ; XVII – PbS +  $SnO_2 + S_2O_3^{2-}$ ; XVIII – PbS +  $SnO_2 + S_2O_3^{2-} + H_2(g)$ ; XIX – PbS +  $SnO_2 + SO_4^{2-}$ ; XX –  $PbSO_3 + SnO_2 + SO_4^{2-}$ ; XXI – PbO +  $SnO_2 + SO_4^{2-}$ ; XXII –  $PbSO_4 \cdot 3PbO + SnO_2 + SO_4^{2-}$ ; XXIII –  $Pb_3O_4 + SnO_2 + SO_4^{2-}$ ; XXIV –  $PbSO_4 \cdot 2PbO + SnO_2 + SO_4^{2-}$ ; XXV –  $SnO_2 + Pb^{2+}, S_4O_6^{2-}$ ; XXVI –  $SnO_2 + Pb^{2+}, HSO_3^-$ ; XXVII –  $PbSO_3 + SnO_2$ ; XXVIII –  $SnO_2 + Pb^{2+}, H_2SO_3$ ; XXIX –  $SnO_2 + Pb^{2+}, HSO_4^-$ ; XXX –  $PbSO_3 + SnO_2 + HSO_4^-$ ; XXXI –  $PbSO_4 + SnO_2 + SO_4^{2-}$ ; XXXII –  $PbSO_4 \cdot PbO + SnO_2 + SO_4^{2-}$ ; XXXIII –  $Pb_{12}O_{17} + SnO_2 + SO_4^{2-}$ ; XXXIV –  $Pb_{12}O_{19} + SnO_2 + SO_4^{2-}$ ; XXXV –  $Pb_{12}O_{19} + SnO_2 + SO_4^{2-} + O_2(g)$ ; XXXVI –  $PbSO_4 \cdot PbO + SnO_2 + SO_4^{2-} + O_2(g)$ ; XXXVII –  $PbSO_4 + SnO_2 + SO_4^{2-} + O_2(g)$ ; XXXVIII –  $PbSO_4 + SnO_2 + HSO_4^- + O_2(g)$ ; XXXIX –  $SnO_2 + Pb^{2+}, HSO_4^- + O_2(g)$ ; XL –  $PbO_2 + SnO_2 + HSO_4^- + O_2(g)$ ; XLI –  $PbO_2 + SnO_2 + SO_4^{2-} + O_2(g)$ ; XLII –  $PbO_2 + SnO_2 + S_2O_8^{2-} + O_2(g)$ .

Согласно данной диаграмме в области иммунности при потенциале  $\approx -1,0$  В происходит восстановление сульфат ионов до сероводорода в кислой среде. При повышении потенциала олово превращается в сульфид олова SnS, затем образуется смешанный сульфид свинца и олова (Pb, Sn)S. При более положительных потенциалах сульфид олова превращается в диоксид олова SnO<sub>2</sub>, который встраивается в пассивационную пленку, состоящую из сульфида свинца PbS или сульфа-

тов свинца различного состава  $PbSO_4$ ;  $PbSO_4 \cdot PbO$ . При этом, диоксид олова, обладающий меньшей коррозионной стойкостью в кислых сернокислых средах, очевидно, растворяется и повышает пористость пассивационной пленки на сплавах свинец – олово, тем самым снижая их коррозионную стойкость. Это согласуется с данным, представленными в работах [1, 2]. При проведении рентгенофазового анализа коррозионной пленки, образованной на свинцово-оловянных сплавах при положительных потенциалах, было обнаружено наличие следовых количеств  $SnO_2$  в пленке.

### Заключение

1. Построены диаграммы E-pH систем  $Pb - SO_4^{2-} - H_2O$ ,  $Sn - SO_4^{2-} - H_2O$  и сплава  $Pb - Sn - SO_4^{2-} - H_2O$  при 25 °С.

2. Показано, что при саморастворении свинца в кислых сульфатных средах он может подвергаться сульфидной пассивации, а при повышении потенциала – сульфатной пассивации. При увеличении pH возможно образование основных сульфатов с различным содержанием PbO:  $PbSO_4 \cdot nPbO$ . Олово в кислых сульфатных растворах пассивируется сульфидом SnS и диоксидом олова  $SnO_2$ .

3. При коррозии свинцово-оловянных сплавов, согласно диаграмме электрохимического равновесия, в пленке может накапливаться совместно с соединениями свинца диоксид олова, который увеличивает пористость пленки и, соответственно снижает коррозионную стойкость свинцово-оловянных сплавов.

### Литература

1. Состав и структура пассивирующих слоев на поверхности свинца и многокомпонентных свинцовых сплавов при их анодном окислении в 4,8 М растворе серной кислоты / М.М. Бурашникова, И.В. Зотова, И.А. Казаринов и др. // Электрохимическая энергетика. – 2011. – Т. 11, № 4. – С. 213–222.

2. Бурашникова, М.М. Механизм анодной пассивации свинцово-оловянных сплавов в растворе серной кислоты / М.М. Бурашникова, И.В. Зотова, И.А. Казаринов // Электрохимическая энергетика. – 2013. – Т. 13, № 4. – С. 205–212.

3. Тюрин, А.Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости твердых сплавов железа, хрома и никеля: монография / А.Г. Тюрин. – Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2011. – 241 с.

4. Тюрин, А.Г. Диаграмма электрохимического равновесия стали Ст.3 в сильноокислых сульфатных растворах / А.Г. Тюрин, А. И. Бирюков // Вестник Казанского технологического университета. – Т. 15, № 16. – С. 74–77.

5. Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.

**Тюрин Александр Георгиевич** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической и физической химии, Челябинский государственный университет. 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

**Бирюков Александр Игоревич** – кандидат химических наук, доцент, кафедра аналитической и физической химии, химический факультет, Челябинский государственный университет. 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129. E-mail: st4857@yandex.ru

**Тронов Артем Павлович** – ассистент, кафедра аналитической и физической химии, химический факультет, Челябинский государственный университет. 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

*Поступила в редакцию 15 марта 2016 г.*

## FEATURES OF SULPHATE INFLUENCE ON ELECTROCHEMICAL CORROSION BEHAVIOR OF LEAD, TIN AND THEIR ALLOYS. DIAGRAMS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIUM

**A.G. Tyurin**

**A.I. Birukov**, *st4857@yandex.ru*

**A.P. Tronov**

*Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation*

Diagrams of electrochemical equilibrium  $E - pH$  of the  $Pb - SO_4^{2-} - H_2O$  and  $Sn - SO_4^{2-} - H_2O$  systems and the  $Pb - Sn - SO_4^{2-} - H_2O$  alloy have been constructed. The thermodynamic features of the effect of sulfate ions on electrochemical corrosion behavior of lead, tin and their alloys have been studied.

*Keywords: lead, tin, sulfate environment, electrochemical corrosion behavior, diagram of electrochemical behavior.*

### References

1. Burashnikova M. M., Zotova I. V., Kazarinov I. A. [The Composition and Structure of Pesticide Layers on the Surface of Multi-component Lead and Lead Alloys During Anodic Oxidation in 4.8 M Sulfuric Acid Solution]. *Electrochemical energy*, 2011, vol. 11, no. 4, pp. 213–222. (in Russ.)
2. Burashnikova M. M., Zotova I.V., Kazarinov I.A. [The Mechanism of the Anodic Passivation of Lead-tin Alloys in Sulfuric Acid Solution]. *Electrochemical energy*, 2013, vol. 13, no. 4, pp. 205–212. (in Russ.)
3. Tyurin, A.G. *Termodinamika himicheskoj i jelektrohimicheskoj ustojchivosti tverdyh splavov zheleza, hroma i nikelja: monografija* [Thermodynamics of chemical and electrochemical stability of hard alloys of iron, chromium and nickel: Monograph]. Chelyabinsk, Chelyabinsk St. Univ. Publ., 2011. 241 p. (in Russ.)
4. Tyurin A.G., Biryukov A.I. [Diagram of the electrochemical equilibrium in Article 3 are highly acidic sulfate solutions]. *Bulletin of the Kazan State Technological University*, 2012, no. 16, pp. 74–77. (in Russ.)
5. Suhotin, A.M. *Spravochnik po elektrohimmii* [Handbook of electrochemistry]. Leningrad, Chemistry, 1981. 488 p.

*Received 15 March 2016*

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Тюрин, А.Г. Особенности влияния сульфат-ионов на коррозионно-электрохимическое поведение свинца, олова и их сплавов. Диаграммы электрохимического равновесия / А.Г. Тюрин, А.И. Бирюков, А.П. Тронов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 3. – С. 42–49. DOI: 10.14529/chem160306

### FOR CITATION

Tyurin A.G., Birukov A.I., Tronov A.P. Features of Sulphate Influence on Electrochemical Corrosion Behavior of Lead, Tin and Their Alloys. Diagrams of Electrochemical Equilibrium. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 3, pp. 42–49. DOI: 10.14529/chem160306