

УДК 544.65 : 544.4 : 661

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МАЛОСУРЬМЯНИСТЫХ КАДМИЙСОДЕРЖАЩИХ СВИНЦОВЫХ СПЛАВОВ

© 2008 Нужный А. Ю.

Работа посвящена изучению коррозионной стойкости малосурьмянистых свинцовых сплавов, содержащих дополнительно кадмий, и применяющихся в качестве материала для изготовления ламелей свинцово-кислотных аккумуляторов. Испытания проводили в условиях долговременной поляризации, коррозионную стойкость сплавов оценивали по массе удаляемой с поверхности образца после проведения эксперимента окисной пленки. Были исследованы сплавы состава Pb–Sb–Cd, Pb–Sb–Cd–(Se) и Pb–Sb–Cd–(Se)–(Ag), параллельно проводились испытания образцов, изготовленных из чистого свинца и сплавов состава Pb–Sb, Pb–Sn–Ca. Проанализирована структура поверхности полученных отливок, рассмотрен процесс коррозии в связи с величиной зерен. Из малосурьмянистых сплавов наибольшую устойчивость к коррозии обнаружили образцы, легированные небольшим количеством серебра.

Ламели свинцово-кислотных батарей, изготавливаемые ныне почти исключительно из малосурьмянистых и свинцово-кальциевых сплавов, в различной степени подвергаются коррозии в зависимости от условий эксплуатации, чистоты применяемых компонентов, состава сплава и качества получаемых отливок. Наиболее изученными в настоящее время можно считать такие сплавы как обычный сурьмянистый, малосурьмянистый мышьяковистый и свинцово-кальциевый с добавкой олова. Среди публикаций есть материалы, посвященные теме коррозии как малосурьмянистых, так и свинцово-кальциевых сплавов, причем к наиболее популярным в этом смысле малосурьмянистым сплавам необходимо отнести известные композиции Pb–Sb–Sn и Pb–Sb–(As)–(Sn) [1-2, 3, стр.154-165]. Сплав последнего состава, содержащий олово и мышьяк в небольших количествах наравне с обычным сурьмянистым, содержащим 5-7% сурьмы, можно считать наиболее изученным материалом для изготовления решеток электродов. Модифицирование указанного материала представляет, безусловно, значительный интерес для производителей аккумуляторов и батарей. В то же время мышьяковистые сплавы не свободны от некоторых недостатков: они склонны к растрескиванию при хранении, содержание сурьмы в таких сплавах возможно понижать лишь до определенного предела.

В отдельную группу следует выделить малосурьмянистые сплавы на основе свинца, содержащие в качестве второго основного компонента кадмий, содержание которого приблизительно равно содержанию сурьмы в сплаве. Сплавы такого состава представляют собой новый подход в современной технологии герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторов, одними из основных задач которой являются снижение коррозии анода и уменьшение количества выделяющегося газа при сохранении энергетических характеристик батареи. В литературе встречались данные о результатах изучения свойств сплавов такого состава [4-7]. Одним из характерных отличий в свойствах является значительная вязкость полученной отливки даже после продолжительного старения. Высокую скорость твердения после литья также стоит отнести к несомненным достоинствам таких сплавов [6]. Для некоторого изменения технологических характеристик рассматриваемых сплавов широко используется их легирование селеном и серебром [8]. Однако сплавам макросостава Pb–Sb–Cd присущи определенные недостатки, в частности, известная нестабильность расплава в случае отсутствия конкретных превентивных мер по причине высокого давления паров над жидким кадмием.

Необходимо отметить, что информация о свойствах сплавов Pb–Sb–Cd, Pb–Sb–Cd–(Se) и Pb–Sb–Cd–(Se)–(Ag) представлена в литературе в весьма отрывочном виде и носит далеко не полный характер. Сведений о проведении коррозионных испытаний этих сплавов не встречается вовсе, а имеющиеся работы [4-7] посвящены в основном исследованиям механических и литевых характеристик. Цель настоящей работы состояла в исследовании коррозионной стойкости сплавов состава Pb–Sb–Cd, Pb–Sb–Cd–(Se) и Pb–Sb–Cd–(Se)–(Ag) в условиях долговременной поляризации, изучении зависимости степени коррозии от структуры отливок и величины зерен, а также сравнительный анализ полученных данных с результатами исследования образцов сплавов Pb–Sb, Pb–Sn–Ca, широко применяющихся в технологии, и чистым свинцом.

Экспериментальная часть



Рис. 1. Внешний вид образцов.

Подготовка образцов. Для проведения эксперимента в щелевую форму, имеющую температуру 180-190°C, отливали образцы сплавов, испытываемых на потерю массы. На поверхность формы наносили теплоизолирующее покрытие на основе пробковой муки. Время выдержки отливки в форме составляло 8-10 сек. Температура заливаемого расплава составляла 380-390°C. Из полученных отливок вырезали образцы прямоугольной формы размером 14.4x2.5 см. После проведения измерений подготовленные образцы тщательно обезжировали в этаноле, а затем взвешивали на аналитических весах. Впоследствии эти образцы служили анодами в электрохимической ячейке.

Катоды изготавливали из высокочистого свинца (>99.98%) путем литья в щелевую форму той же конфигурации, что и при изготовлении анодов. Температурные режимы литья и время выдержки отливки в форме – аналогичны соответствующим параметрам при литье анодов. Внешний вид образцов представлен на рис. 1.

Постановка эксперимента. Суть проводимого эксперимента состояла в анодном окислении образцов различных сплавов в течение длительного времени в гальваностатических условиях и последующем гравиметрическом определении потери массы анодов вследствие окисления. Элементный состав образцов, определенный при помощи химического анализа, в частности, по методикам [9, 10], приведен в табл. 1.

Таблица 1. Состав образцов материала анодов, % (масс.)

Ячейка	Сплав	Sb	Cd	Ag	Se	Sn	Ca
1	Pb	-	-	-	-	-	-
2	Pb-Sb	5.51	-	-	-	-	-
3	Pb-Sb-Cd	2.04	2.21	-	-	-	-
4	Pb-Sb-Cd-(Se)	1.91	1.96	-	0.08	-	-
5	Pb-Sb-Cd-(Se)-(Ag)	1.89	1.97	0.04	0.05	-	-
6	Pb-Sn-Ca	-	-	-	-	1.05	0.16

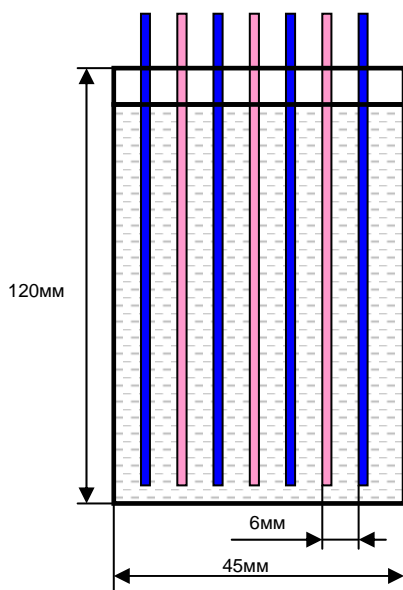


Рис. 2. Конструкция электрохимической ячейки.

Каждая электрохимическая ячейка состояла из 4 катодов и 3 анодов, расположенных в ячейке поочередно на одинаковом расстоянии друг от друга. В шестой ячейке материалом анодов служил чистый свинец, содержание висмута в них не превышало 0.011%(масс.). В каждую ячейку вводилось 300см³ сернокислотного электролита, имеющего плотность 1.280 г/см³ при 20°C. Электролит готовили из высокочистой серной кислоты и деионизованной воды проводимостью не более 5 мкСм/см. Вся поверхность электродов находилась под уровнем электролита, непогруженной оставалась только область ушка. Таким образом, погрешность измерения была сведена к минимуму. Ячейки соединяли последовательно, электрические коммуникации обеспечивали минимальные потери в местах подсоединения токоведущих частей. Конструкция ячейки представлена на рис. 2.

Далее образцы подвергали поляризации в течение 20 суток (480 час.). Общее количество электричества, прошедшее через ячейку составило 72 А·ч. Плотность

тока при проведении испытаний составляла 0.82 мА/см^2 , температура электролита - $21 \pm 1^\circ\text{C}$. Плотность электролита поддерживали в пределах $1.282 \pm 0.002 \text{ г/см}^3$ (при температуре 20°C). По истечении указанного времени поляризации образцы промывали в дистиллированной воде, после чего образовавшиеся анодные пленки снимали в растворе, состоящем из гидроксида натрия (160 г/дм^3) и сахара (200 г/дм^3). Пероксид водорода, часто используемый в растворах, предназначенных для снятия PbO_2 с поверхности электродов, не применялся во избежание возникновения оксидной пленки после снятия слоя диоксида свинца. Растворы, содержащие тиосульфат натрия или соли гидразина, не применялись вследствие длительности восстановления и возможной неполноты снятия анодной пленки. Высушенные образцы взвешивали на аналитических весах с точностью до 0.0001 г . Результаты взвешивания приведены в табл. 2. Потерей массы для образца из определенного сплава считали среднее значение результата взвешивания трех образцов. Полученную массу анодной пленки соотносили с погруженной в электролит поверхностью образцов. Диаграмма, приведенная на рис. 3 демонстрирует потерю массы образцов различных сплавов за 24 часа поляризации в расчете на 1 см^2 поверхности.

Таблица 2. Общая потеря массы образцов после экспозиции

Сплав	Потеря массы, мг/см^2			
	Образцы			Среднее
Pb-Sb	28.16	27.94	26.68	27.59
Pb-Sb-Cd-(Se)	20.72	20.68	19.68	20.36
Pb-Sb-Cd	18.68	18.18	17.96	18.27
Pb-Sn-Ca	14.68	15.24	13.68	14.53
Pb-Sb-Cd-(Se)-(Ag)	13.08	13.64	12.86	13.19
Свинец	12.88	13.04	13.00	12.97

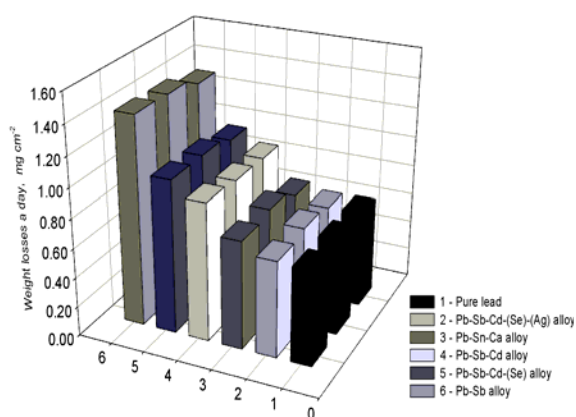


Рис. 3. Потери массы образцов сплавов после анодной поляризации.

На протяжении всего времени поляризации в ячейках производили измерения потенциала полужелезов по отношению к хлоридсеребряному электроду сравнения с элиминированием диффузионного потенциала. Использовался лабораторный иономер И-160М. Во избежание влияния хлорид-ионов на значение электродного потенциала применяли солевой мостик, заполняемый на момент проведения измерений рабочим электролитом из ячейки. Измерения производили с интервалом 20-24 час., значения среднесуточного потенциала приведены в табл. 3. Стабилизация значения потенциала анода происходила в течение 1-2 суток с момента начала поляризации в зависимости от используемого сплава.

Таблица 3. Среднесуточный потенциал положительного электрода vs SHE (22°C)

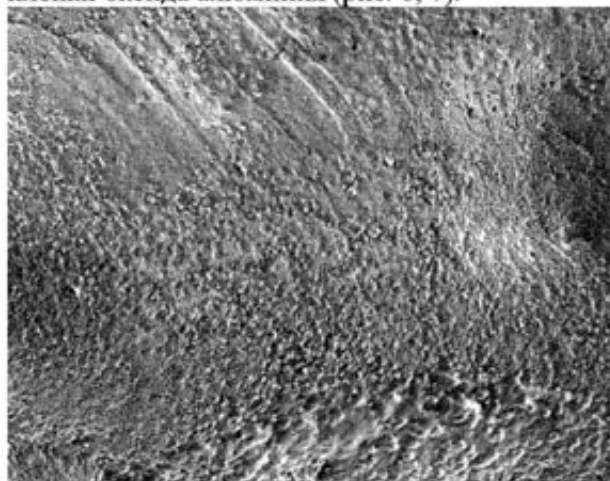
Сплав	E, mV
Pb-Sb	1633
Pb-Sb-Cd-(Se)	1658
Pb-Sb-Cd	1664
Pb-Sn-Ca	1676
Pb-Sb-Cd-(Se)-(Ag)	1628
Pb	1682

Микроструктура образцов

Поверхность образцов сплавов исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) как до помещения на поляризацию, так и по завершении последней. Перед проведением наблюдений отливки выдерживали в течение 8-10 дней при комнатной температуре

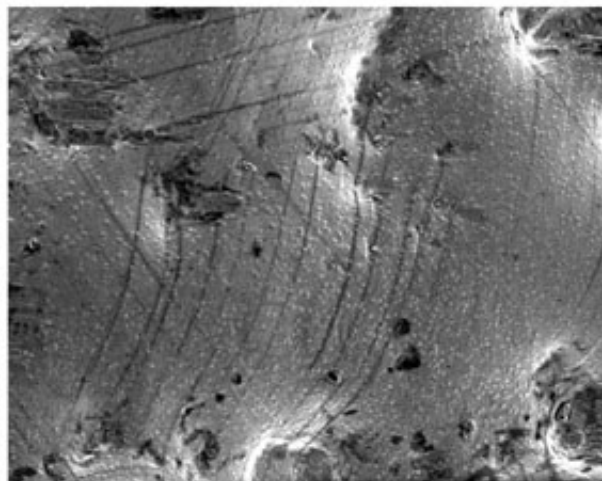
для завершения рекристаллизационных процессов. В отдельных случаях, как будет отмечено ниже, образцы подвергали химическому травлению для раскрытия структуры поверхности.

Поверхность отливок. Образцы, изготовленные из чистого свинца, демонстрируют умеренно гладкую, непористую поверхность (рис. 4, 5) даже при значительном увеличении. В качестве травителя для обработки образца, изображенного на рис. 4 применяли 5% раствор уксусной кислоты. Для раскрытия структуры поверхности свинцово-кальциевого сплава возникла необходимость применить фторидный травитель ($10 \text{ г/дм}^3 \text{ NaF}$ в 10% HF) с целью удаления пленки оксида алюминия (рис. 6, 7).



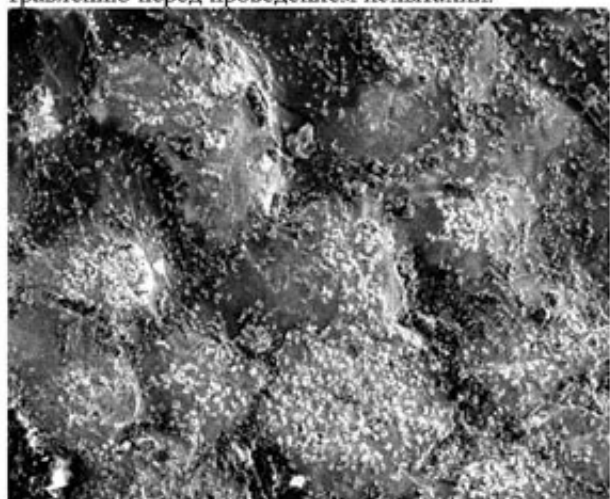
10 мкм

Рис. 4. Образец чистого свинца, подвергнутый травлению перед проведением испытаний.



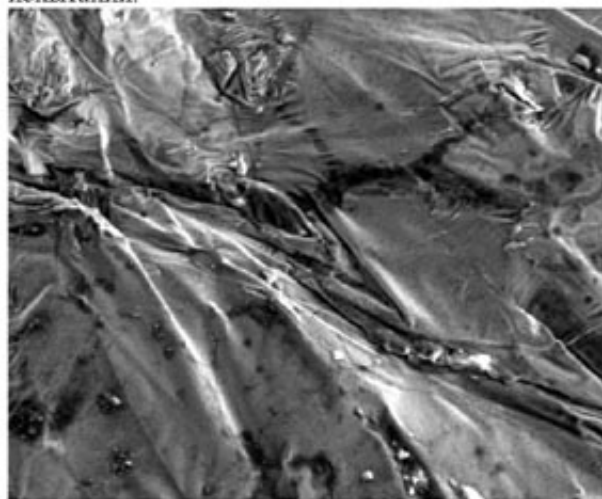
10 мкм

Рис. 5. Образец чистого свинца перед проведением испытаний.



10 мкм

Рис. 6. Травленный образец Pb-Sn-Ca сплава.

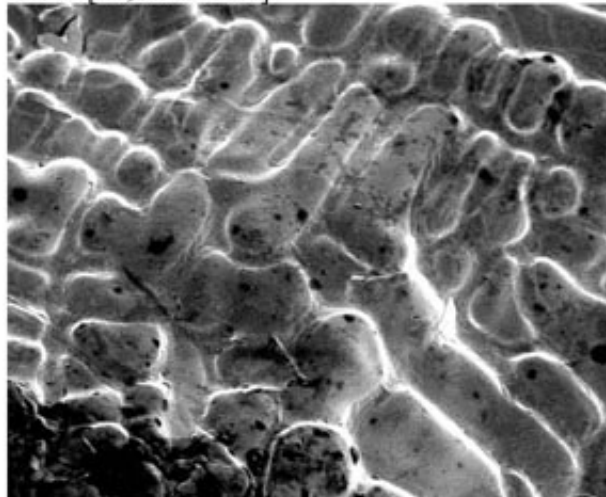


10 мкм

Рис. 7. Образец Pb-Sn-Ca сплава, не подвергнутый травлению.

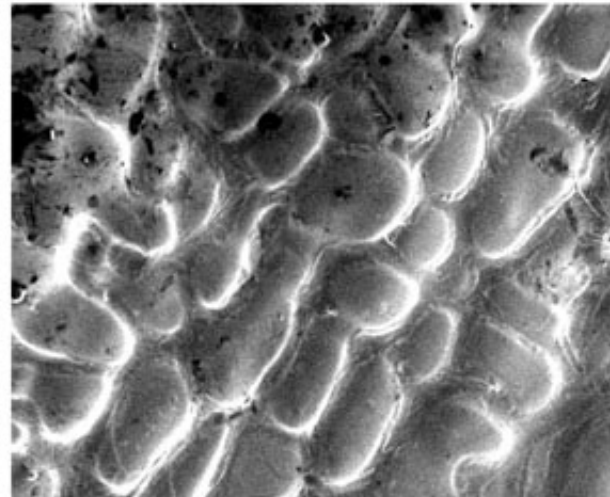
На рис. 8 и 9 приведена структура поверхности малосурьмянистых свинцово-кадмиевых сплавов, легированных селеном, причем первый из них содержал также повышенное количество серебра. Даже без применения химической обработки образца отмечается значительное различие в величине зерен в исследуемых сплавах. Сплав, содержащий серебро, имеет более мелкозернистую и однородную структуру, дисперсия линейных размеров зерен по сравнению с Pb-Sb-Cd-(Se) сплавом весьма низка. Факт резкого различия свойств близких по макросоставу сплавов при введении серебра может быть объяснен образованием нового соединения. Примером подобного соединения является селенид серебра - вещество, термодинамически весьма устойчивое. Модификация $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$, существующая при температуре выше 133°C , изоморфна

свинцу, следовательно, можно ожидать повышенной ее растворимости в свинце в жидком состоянии. Упоминание о влиянии селенида серебра на кристаллическую структуру свинцовых сплавов встречается в [11]. Серебро не образует какого-либо соединения со свинцом, при незначительном содержании Ag система Pb-Ag относится к доэвтектическому типу [12, стр.71], в системе же Pb-Se существует единственное соединение PbSe, плавящееся конгруэнтно при 1080.7°C [13, с.789-791]. При температуре литья (390°C) растворимость селена в жидком свинце невелика и составляет 0.026%(ат.). В присутствии кадмия в сплаве возможно возникновение соединения CdSe, образующего с избытком кадмия вырожденную эвтектику при температуре 317°C [12, с.873-874].



10 мкм

Рис. 8. Поверхность образца Pb-Sb-Cd-(Se)-(Ag) сплава.



10 мкм

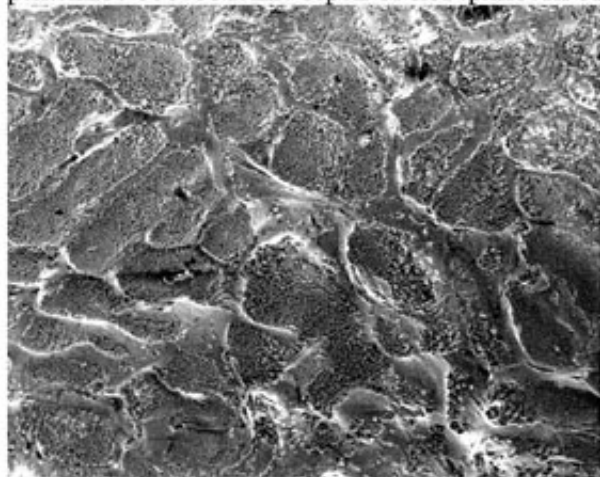
Рис. 9. Поверхность образца Pb-Sb-Cd-(Se) сплава.

Таким образом, механизм формирования мелкокристаллической структуры Pb-Sb-Cd-(Se)-(Ag) сплава связан с существованием в системе двух соединений - β -Ag₂Se и образующегося в малосурьмянистых свинцово-кадмиевых сплавах известного интерметаллида CdSb. Последнее соединение в метастабильном состоянии плавится конгруэнтно при 390°C, т.е. при температуре, близкой к обычным режимам литья. Частицы селенида серебра, кристаллизующегося из расплава при охлаждении отливки, могут служить центрами дальнейшей кристаллизации соединения CdSb. Продолжительность кристаллизации этого интерметаллида при отверждении отливки не должна быть высокой, если принять во внимание температуру заливаемого в форму расплава (390-420°C) и температуру плавления указанного соединения (см. выше). Следовательно, для достижения оптимальной кристаллической структуры отливки можно рекомендовать молярное соотношение Ag/Se 2/1 или массовое 2.73/1.00. Равномерной гетерогенной кристаллизацией в объеме может быть объяснена и хорошо раскрытая структура поверхности отливки, непосредственно контактирующей с поверхностью литейной формы (рис. 8). На рис. 10 и 11 приведена структура поверхности образца, отлитого из Pb-Sb-Cd сплава, не легированного ни селеном, ни серебром. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в данном случае для раскрытия кристаллической структуры требуется предварительное травление образца, поскольку обособление зерен от поверхности явно не выражено. Вероятно, это связано с тем обстоятельством, что у поверхности отливки при ее отверждении существует тонкий слой жидкой фазы, обогащенной свинцом, температура кристаллизации которой тем ниже, чем существеннее отличие соотношения Sb/Cd от эквимольного. Таким образом, в объеме при отверждении расплава в отсутствие посторонних включений сравнительно продолжительное время существуют две фазы, что позволяет допустить возможность образования столбчатой структуры отливки и появления горячих трещин при чрезмерном замедлении времени кристаллизации. Деактивация зародышей в первую очередь может быть вызвана повышением температуры поверхности литейной формы или недостаточным отводом тепла с поверхности отливки.

Как уже отмечалось выше, примером композиции, занимающей промежуточное положение по кристаллической структуре отливки, служит Pb-Sb-Cd-(Se) сплав. Предполагается, что про-

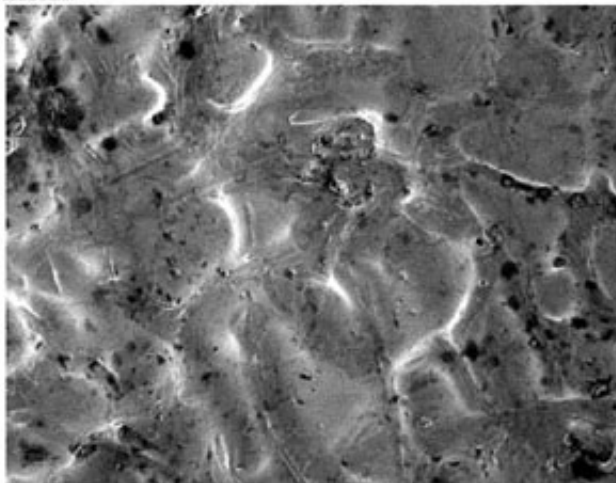
цесс зародышеобразования начинается на частицах CdSe, возникающих в расплаве при отверждении отливки. Ликвационная структура поверхности отливки выражена менее явно (рис. 9), что может быть связано с существованием на границах зерен трехкомпонентной перитектической фазы нестехиометрического состава $Cd_xSb_ySe_z$, обогащенной кадмием.

На рис. 12 приведена структура поверхности образца, отлитого из традиционного сурьмянистого сплава. Как можно заметить, линейные размеры и форма зерен мало чем отличаются от геометрических характеристик аналогичных образований в свинцово-кадмиевых сплавах. Единственным заметным отличием ликвационной картины сурьмянистого сплава является выраженное обособление зерен от поверхности отливки.



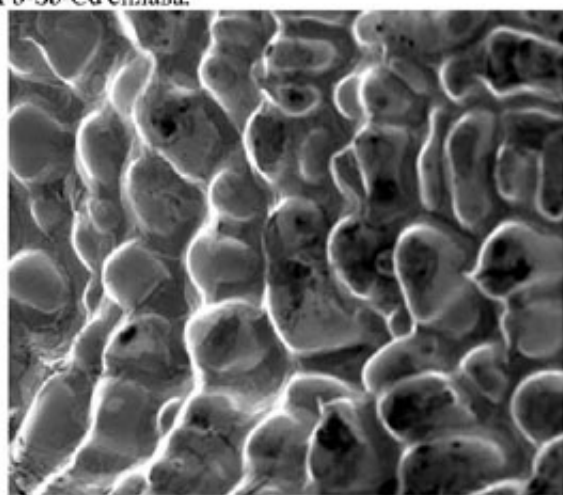
10 мкм

Рис. 10. Поверхность травленого образца Pb-Sb-Cd сплава.



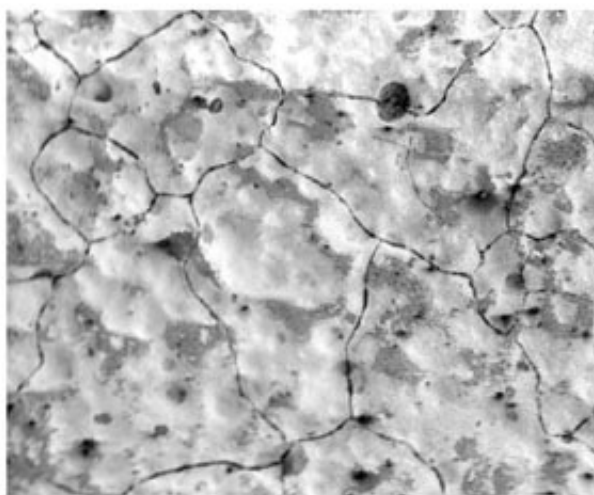
10 мкм

Рис. 11. Поверхность образца Pb-Sb-Cd сплава.



10 мкм

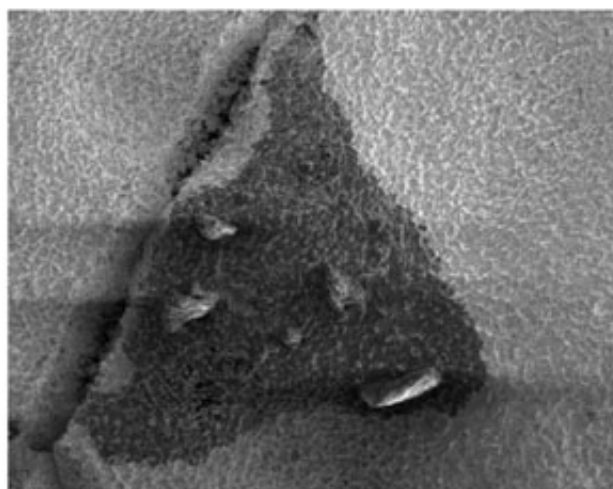
Рис. 12. Поверхность образца Pb-Sb.



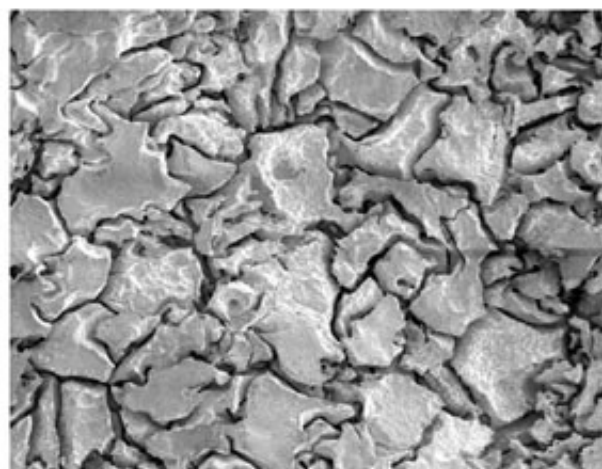
1 мм

Рис. 13. Образец чистого свинца после обработки.

Поверхность образцов после анодного окисления. По окончании поляризации поверхность образцов повторно исследовали на СЭМ. На рис. 13 показана характерная для чистого свинца ячеистая структура, не раскрытая на образцах до помещения на поляризацию (рис. 4, 5). Рис. 14 демонстрирует поверхность того же образца при большем увеличении. Увеличение активной площади поверхности, вызываемое размыванием границ зерен вследствие окисления ликвационной фазы в данном случае стремится к нулю. На образце Pb-Sn-Ca сплава также отмечается ячеистая структура недендритного типа с увеличением размера зерен (рис. 15). На снимке заметно, что коррозия материала носит поверхностный характер, не проникая в значительной степени вглубь отливки, и, таким образом, увеличение активной площади поверхности минимально.



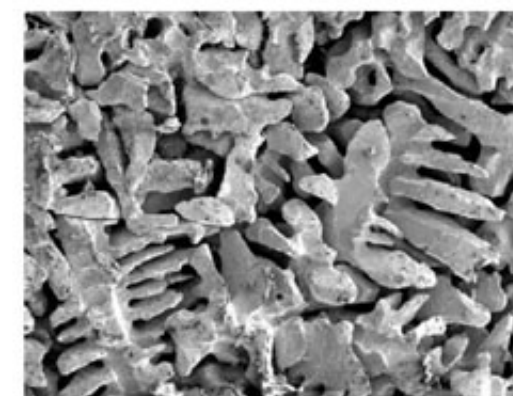
10 мкм
Рис. 14. Поверхность корродированного Pb.



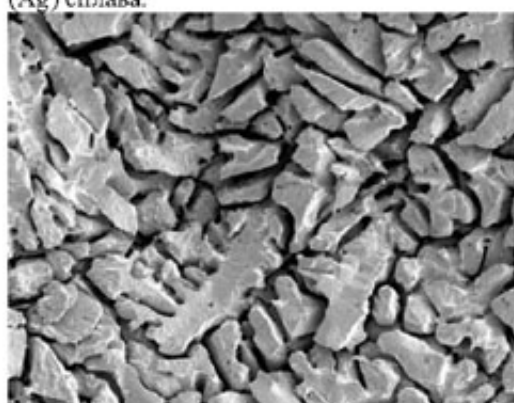
10 мкм
Рис. 15. Корродированный образец Pb-Sn-Ca.



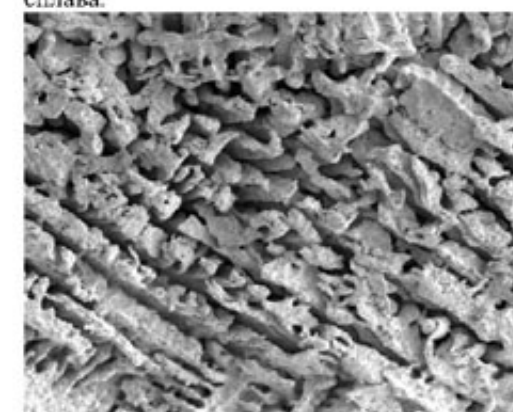
10 мкм
Рис. 16. Корродированный образец Pb-Sb-Cd-(Se)-(Ag) сплава.



10 мкм
Рис. 17. Корродированный образец Pb-Sb-Cd-(Se) сплава.



10 мкм
Рис. 18. Корродированный образец Pb-Sb-Cd сплава.



10 мкм
Рис. 19. Корродированный образец Pb-Sb сплава.

Снимки поверхности образцов, приведенные на рис. 16, 17 и 18 позволяют оценить различие поверхности отливок из свинцово-кадмиевых сплавов, дополнительно легированных как селеном, так и селеном и серебром. На поверхности образца Pb-Sb-Cd-(Se)-(Ag) сплава наблюдается линейно-упорядоченная структура, дендритный характер зерен выражен крайне незначительно с преобладанием осей первого порядка. Толщина границ между зернами невелика, коррозия проникает вглубь образца лишь в незначительной степени и имеет точечный характер. Ориен-

тация дендритных образований происходит преимущественно в одной плоскости, перпендикулярной поверхности отливки. В отсутствие серебра в сплаве вид поверхности образца изменяется существенным образом: наблюдается позиционное разупорядочение весьма развитых дендритов со значительными линейными размерами осей второго порядка (рис. 17). Трехплоскостная ориентация дендритов наряду со значительной шириной межкристаллитных границ приводит к резкому возрастанию активной площади поверхности образца и формированию пористой анодной пленки.

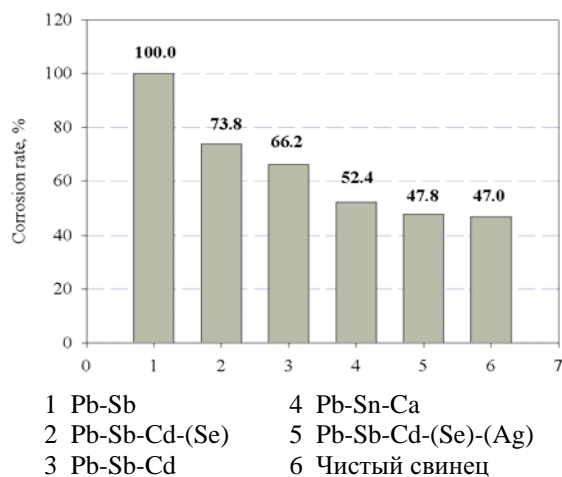


Рис. 20. Коррозионная стойкость испытываемых образцов по отношению к свинцово-сурьмянистому сплаву.

Анализируя структуру поверхности образцов свинцово-кадмиевых сплавов можно отметить, что в отсутствие легирующих добавок развитие дендритов подавляется в самом начале их роста (рис. 18), линейные размеры межкристаллитных границ заметно меньше и в среднем не превышают 4 мкм. Коррозия образца имеет поверхностный и в незначительной степени глубинный характер. Для сравнения на рис. 19 показан вид поверхности отливки, изготовленной из обычного сурьмянистого сплава. Значительная химическая эрозия поверхности, носящая отчетливо выраженный глубинный характер приводит к весомерному различию видимой и активной площади электрода, что в конечном итоге является одной из основных причин увеличения массы анодной пленки.

Результаты

Проведенный эксперимент позволил определить коррозионную стойкость малосурьмянистых свинцово-кадмиевых сплавов и свинцово-кальциевого сплава по отношению к сурьмянистому сплаву в данных условиях поляризации. Результаты приведены на рис. 20. На основании результатов изучения образцов при помощи СЭМ можно сделать вывод о прямой зависимости коррозионной стойкости образца сплава от активной площади поверхности электрода, принимающей участие в процессе анодного окисления. К определяющим факторам здесь надо отнести физико-химические свойства соединений как существующих в расплаве, так и образующихся в процессе кристаллизации. Так, частицы Ag_2Se при отверждении Pb-Sb-Cd-(Se)-(Ag) сплава играют роль зародышеобразователей гетерогенной кристаллизации, результатом которой является мелкокристаллическая структура отливки, состоящая из равноосных кристаллов с малой толщиной межкристаллитных границ. Формирование плотной анодной пленки при окислении является следствием малой поверхностной эрозии образца. Наличие сильно электроположительного элемента в составе сплава приводит к существенному снижению потенциала анода по время поляризации. Благодаря вышеперечисленным факторам коррозионная стойкость сплава весьма значительна. Напротив, Pb-Sb-Cd-(Se) сплав при кристаллизации образует сравнительно мелкокристаллическую структуру, однако толщина межкристаллитных границ весьма значительна, что гипотетически связывается с существованием фазы нестехиометрического состава типа $Cd_xSb_ySe_z$, обогащенной кадмием. Предполагается, что инициаторами кристаллизации являются частицы CdSe, образующие с интерметаллидом CdSb при отверждении отливки вышеприведенную трехкомпонентную фазу. Низкое значение коррозионной стойкости сплава связывается с развитой дендритной структурой и электрохимической нестойкостью межкристаллитной кадмийсодержащей фазы. Некоторое снижение среднесуточного потенциала образца из Pb-Sb-Cd-(Se) сплава вызвано присутствием дополнительного электроположительного компонента (Se).

В отсутствие легирующих компонентов свинцово-кадмиевый сплав демонстрирует несколько большую стойкость к анодному окислению по сравнению с аналогичным селенсодержащим сплавом. Структура образцов Pb-Sb-Cd сплава более крупнокристаллическая, однако толщина межкристаллитных прослоек невелика. Определенный вклад в сопротивление анодной корро-

зии образца вносит также наличие у поверхности отливки при отверждении обогащенной свинцом жидкой фазы, обладающей в твердом виде повышенной стойкостью к электрохимическому окислению. Коррозионная стойкость сплава несколько выше по сравнению с легированными селеном образцами.

Выводы

1. Малосурьмянистый свинцово-кадмиевый сплав, легированный серебром и селеном, обладает значительной коррозионной стойкостью, сравнимой с чистым свинцом.
2. Влияние селена на коррозионную стойкость Pb-Sb-Cd сплава незначительно, и в приведенных условиях поляризации отливки из Pb-Sb-Cd-(Se) сплава демонстрируют некоторое снижение их стойкости к коррозии.
3. Анодные пленки, полученные на образцах, изготовленных из Pb-Sb-Cd-(Se)-(Ag) сплава, имеют заметно более плотное строение и меньшую толщину по сравнению с пленками, образованными на образцах из прочих испытываемых сплавов.
4. Повышенная коррозионная стойкость Pb-Sb-Cd-(Se)-(Ag) сплава связана, в частности, с измельчением размера зерен и подавлением развития высокоразветвленных дендритов в отливке.

Благодарность

Автор признателен к.физ.-мат.н. В.Н. Сухову, сотруднику лаборатории тонких пленок физического факультета ХНУ и к.х.н. О.Н. Калугину, доценту кафедры неорганической химии ХНУ за помощь в проведении съемки образцов на СЭМ.

Литература

1. Кривченко Г.В., Гордякова Г.Н., Соловьева К.М. // Сб. работ по хим. ист. тока. – Л.: Из-во ВНИАИ, 1980. – С.3-6.
2. Левинзон Л.М., Агуф И.А., Дасоян М.А. // Сб. работ по хим. ист. тока. – Л.: Из-во ВНИАИ, 1967. – С.28-35.
3. Дасоян М.А., Агуф И.А.. Современная теория свинцового аккумулятора. – Л.: Энергия, 1975. – 312 с.
4. Пат. 1 427 660 Великобритания / GOULD, Inc.
5. Пат. 2 287 782 Франция / G.W.Mao, P. Rao, J.F.Trenter.
6. Пат. 2 489 844 Франция / J. F.Trenter, P.Rao.
7. Пат. 32 937 Болгария / Г.К. Касабов.
8. Сплав на основе свинца: Пат. 46653А Украина: МКИ³ С22С 11/08 / Нужный А.Ю., Харламов Ю.В. (Украина); ООО предприятие «Владар» (Украина).
9. Нужный А.Ю. Модифицирование броматометрического метода определения сурьмы в свинцовых сплавах // Зав. лаборатория. – 2007. – Т.73, №7. – С.13-16.
10. Нужный А.Ю. Метод определения содержания кальция в бессурьмяных свинцовых сплавах с реагентом арсеназо I // Зав. лаборатория. – 2008. (находится в печати).
11. M.Abdel-Reichim, B.Preibisch, W. Reif // Metall. – 1984. – Vol. 38. - P.407-412.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 1.: Справочник. / Под ред. Н.П. Лякишева.– М.:Машиностроение, 2000. – 992 с.
13. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 3. Кн.1: Справочник. / Под ред. Н.П. Лякишева.– М.:Машиностроение, 2000. – 872 с.

Поступила в редакцию 16 июня 2008 г.

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). A. Yu. Nuzhny. Corrosion resistance of low-antimony cadmium-content lead alloys.

The paper is devoted to investigation of corrosion resistance of low-antimony cadmium-content alloys, applied as a material to lead-acid battery grids manufacture. The experiment was carried out in conditions of long-term polarization. The tested alloys had Pb-Sb-Cd, Pb-Sb-Cd-(Se) and Pb-Sb-Cd-(Se)-(Ag) composition. Samples of lead-calcium and usual antimony alloys as well as pure lead samples have being tested simultaneously. Upon termination of polarization, weight of anodic films referred to a unit of the sample surface has been determined. The microstructure of the castings surface has been analyzed. Process of corrosion has been considered in connection with size of grains. Among low-antimony alloys, the highest corrosion resistance has been found out with the samples alloyed by a low amount of silver.