

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. В.И. НИКИТИНА**



На правах рукописи

НИЁЗОВ ОМАДКУЛ ХАМРОКУЛОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СВИНЦОВО-СУРЬМЯННОГО СПЛАВА SSu_3
С ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

02.00.04. - физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, академик
АН Республики Таджикистан, профессор
Ганиев Изатулло Наврузович

Душанбе – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ II ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ (обзор литературы)	10
1.1. Области применения свинца и его сплавов.....	10
1.2. Взаимодействие свинца с щелочноземельными металлами.....	12
1.3. Теплоёмкость свинца, сурьмы, кальция, стронция и бария.....	14
1.4. Особенности высокотемпературного окисления свинца и его сплавов.....	26
1.5. Влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение свинца.....	33
1.6. Заключение по литературному обзору и постановка задачи исследования	41
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СВИНЦОВОГО СПЛАВА SSu_3 С ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ	43
2.1. Теория метода установки и методика измерения теплоёмкости твёрдых тел	43
2.2. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинцового сплава SSu_3 с кальцием....	47
2.3. Влияние стронция на температурную зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинцового сплава SSu_3 ..	56
2.4. Влияние бария на теплоемкость и изменения термодинамических функций свинцового сплава SSu_3	64
2.5. Заключение к главе 2.....	72

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ СВИНЦОВОГО СПЛАВА (ССуЗ) С БАРИЕМ, КАЛЬЦИЕМ, СТРОНЦИЕМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ.....	74
3.1. Аппаратура и методика изучения кинетики окисления сплавов...	74
3.2. Влияние кальция на кинетику окисления сплава ССуЗ, в твердом состоянии	78
3.3. Влияние стронция на кинетику окисления сплава ССуЗ, в твердом состоянии	86
3.4. Влияние бария на кинетику окисления сплава ССуЗ, в твердом состоянии.....	94
3.5. Заключение к главе 3.....	101
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦОВОГО СПЛАВА ССуЗ (Pb+3%Sb) В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl ...	104
4.1. Материалы и методики исследования анодных свойств сплава ССуЗ с щелочноземельными металлами.....	104
4.2. Изучение сплава ССуЗ, легированного кальцием, в среде хлорида натрия потенциодинамическим методом	107
4.3. Анодное поведение сплава ССуЗ в среде NaCl и влияние добавок стронция на его электрохимические свойства	113
4.4. Потенциодинамическое исследование сплава ССуЗ, легированного барием, в среде электролита NaCl.....	120
4.5. Заключение к главе 4.....	125
ВЫВОДЫ.....	132
ЛИТЕРАТУРА	134
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	149

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Как известно, свинец и его сплавы широко используются в гальванотехнике, в гидроэлектрометаллургии, кабельной технике и аккумуляторном производстве. Большое количество синцовых сплавов расходуется в аккумуляторном производстве как анодный материал и защитная оболочка. Следует отметить, что, несмотря на новейшие разработки исследователей по новым анодным материалам и защитным покрытиям, свинец, без сомнения, останется главным материалом для всех масштабных электрохимических производств, а так же кабельной техники. В тоже время, остаётся приоритетной проблема правильного выбора легирующих элементов. Решение этих вопросов не только способствовали бы повышению анодной устойчивости свинца. Одновременно, можно было бы удовлетворить многие технологические требования, которые возникают при катодном и анодном процессах [1-3] с поступлением элементов с анода в раствор и их воздействием на систему.

Другими авторами показано, что устойчивость сплавов свинца зависит от модифицирования его структуры, т.е. от дисперсности кристаллов сплава. В связи с этим, почти все металлы, имеющие малую межатомную связь, используют как модификаторы, потому что они имеют низкую температуру плавления, небольшую прочность и твёрдость. Такие металлы, обычно, адсорбируются на зарождающихся кристаллах и тормозят их рост. Это в свою очередь, приводит к одновременному уменьшению их поверхностной энергии и образованию высокодисперсной системы [3].

У сплавов Pd- Sb обычно простая эвтектика, небольшая взаимная растворимость компонентов, например, по Sb максимальная составляет 3,5 мас.%. Такие сплавы отличаются очень высокой прочностью (механической), а также, литейными свойствами. Они широко используются при выпуске аккумуляторов, для изготовления решеток. Кроме того, они могут быть применены для отливки анодов для электролиза сернокислых растворов кадмия, цинка, марганца [1].

Выше описанные сплавы достаточно хорошо изучены в сернокислой среде. Отмечено, что в отсутствии внешней поляризации, скорость коррозии незначительно растет (при содержании до 1 % Sb). Слабо выраженный минимум приходится на эвтектический состав. У сплавов по составу близких эвтектике, установлено уменьшение скорости коррозии. Это связано с уменьшением в анодной фазе размеров кристаллов свинца [2].

У бинарных сплавов коррозия в среде H_2SO_4 в большой степени определяется их структурой. Малые количества сурьмы в свинце (до 0,25 %) по данным работы [3] не влияют на разрушение аккумуляторных решеток. При возрастании количества сурьмы коррозия анодов увеличивается. Такие данные получены при 25 часовых испытаниях в условиях разряда и заряда свинцового аккумулятора.

При повышении содержания Sb до 3 % стойкость сплава не изменяется. В интервале концентраций от 3 до 6 % скорость коррозии значительно понижается. Эта картина отмечена на составе Pb + 4.25 % Sb [4].

В связи с изложенным, перед нами была поставлена цель: разработать новый сплав на основе сплава свинца с 3 % (мас.) сурьмы (ССуЗ), с уникальными свойствами, особым качеством и широким применением в промышленности. Для достижения поставленной цели и задач объектом изучения выбран сплав эвтектического состава ССуЗ. Далее он подвергался модифицированию с щелочноземельными металлами (кальцием, стронцием и барием) в количестве от 0.01 до 0.5 мас. %.

Цель настоящей диссертационной работы - установление термодинамических и теплофизических, а так же кинетических и анодных свойств свинцово-сурьмяного сплава (ССуЗ) с барием, стронцием и кальцием, разработка методов получения новых коррозионностойких сплавов для использования в различных отраслях техники.

Согласно поставленной цели в диссертационной работе были решены следующие задачи:

– исследована зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава (ССуЗ) с барием, стронцием и кальцием от температуры;

– в твёрдом состоянии исследована кинетика реакции окисления свинцово-сурьмяного сплава (ССуЗ) с кальцием, стронцием и барием; выявлен механизм окисления сплавов;

– в нейтральной среде электролита NaCl исследовано влияние добавок бария, стронция и кальция на коррозионную стойкость и анодное поведение свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ.

Научная новизна работы. Выявлена зависимость теплоёмкости, изменения термодинамических функций (энтропии, энтальпии, энергии Гиббса) и коэффициента теплоотдачи свинцово-сурьмяных сплавов систем ССуЗ-кальций (барий, стронций) от температуры. Установлено, что с увеличением количества легирующей добавки и росте температуры повышается теплоёмкость сплавов. Кроме того, увеличиваются такие показатели, как коэффициент теплоотдачи, и термодинамические функции энтальпия, энтропия. Величина другой термодинамической функции, энергии Гиббса - уменьшается. Сравнение сплава ССуЗ с добавками кальция со сплавом с барием (содержание 0,05 мас. %) в пределах подгруппы, значения энтальпии увеличиваются. Для сплавов с кальцием и стронцием к барию энтропия уменьшается. В значениях энергии Гиббса, в рассмотренном ряду, отмечено уменьшение, которое с повышением температуры так же уменьшается.

Установлено, что в твёрдом состоянии процесс окисления сплавов систем ССуЗ-кальций (барий, стронций) подчиняется гиперболическому закону. Скорость окисления с повышением температуры и содержания бария, кальция, стронция в ССуЗ уменьшается. Значения константы скорости процесса окисления сплавов имеют порядок $K \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Необходимо отметить, что кажущаяся энергия активации окисления свинцово-сурьмяного сплава от сплава с кальцием к сплавам с барием и стронцием, уменьшается.

В потенциодинамическом режиме потенциостатическим методом (скорость развёртки потенциала 2 мВ/с) показано, что добавки бария, кальция и стронция до 0,5 мас. % в два раза увеличивают анодную стойкость SSu_3 и его сплавов с барием, стронцием и кальцием. Установлено, что значения величин потенциалов питтингообразования и репассивации SSu_3 , а так же его сплавов с вышеуказанными металлами по мере роста концентрации хлорид – иона электролита смещаются, причем, в более отрицательную область. С потенциалом свободной коррозии при переходе от сплавов SSu_3 с кальцием к сплавам с барием и стронцием отмечена обратная зависимость, значения этого параметра - растут, т.е. смещается в более положительную область. Следует отметить, что потенциал питтингообразования от сплавов с кальцием, стронцием и барием увеличивается.

Практическая значимость исследования: Результаты, полученные при выполнении экспериментальных работ исследования, позволили выявить оптимальные значения концентраций бария, кальция и стронция в свинцово-сурьмяных сплавах. Данные по оптимальным количествам компонентов сплавов, в свою очередь, послужили основой для разработки новых составов свинцово-сурьмяных сплавов, которые готовы к практическому применению и защищены малыми патентами Республики Таджикистан *патент* № TJ 983, МПК С22С 11/08, № TJ 1001, МПК С22С 11/08.

На защиту выносятся:

- Данные по зависимости теплоёмкости, изменений термодинамических функций и коэффициента теплоотдачи сплавов систем SSu_3 - барий (кальций, стронций) от температуры.

- Выявленные энергетические и кинетические параметры окисления свинцово-сурьмяных сплавов с барием, кальцием, стронцием, а также установленный механизм процесса их окисления.

- Установленные зависимости анодных характеристик сплавов систем SSu_3 - барий (кальций, стронций), в среде электролита NaCl от концентрационных параметров.

- Разработанные составы свинцово-сурьмяных сплавов, содержащие такие компоненты, как барий, кальций и стронций, готовые для использования в технике.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: XIII Международной конференции, посвященной 70-летию создания Института химии им. В.И. Никитина АН РТ (Душанбе, 2016); Республиканской научной конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан» (Душанбе, 2016); II Международной научно – практической конференции «Европейские научные исследования» – Наука и просвещение (Пенза, 2017); научно-практическом семинаре, посвящённом 100 – летию НИТУ «МИСиС» «Наука производству» – (г. Турсунзода, 2017); VIII Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан», посвященной Дню химика и 70-летию д.х.н., проф., академика АН Республики Таджикистан Ганиева И.Н. (г. Душанбе, 2018); Республиканской научно-практической конференции «Актуальные вопросы дифференциальных уравнений, математического анализа, алгебры и теории чисел и их приложения» – Российско-Таджикский (Славянский) университет (г. Душанбе, 2019).

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 16 научных трудов, из которых 7 в журналах, включенных в перечень ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации и 7 статей в материалах международных и республиканских конференций. Также получено 2 малых патента Республики Таджикистан

Вклад автора. Соискатель провел полный анализ литературных данных по теме диссертации, осуществил постановку и решение задач исследований, подготовку и проведение экспериментальных работ в лабораторных условиях, анализ и обработку полученных результатов, формулировку основных положений и выводов диссертационной работы.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа включает введение, литературный обзор (первая глава), экспериментальную часть (вторая-четвертая главы) и приложение, изложена на 150 страницах компьютерного набора, содержит 54 таблиц и 82 рисунка. Список цитированной литературы включает 127 наименований.

ГЛАВА 1. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ФИЗИКО –ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ II ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ (обзор литературы)

1.1. Области применения свинца и его сплавов

Свинец обладает уникальными свойствами, у него превосходная ковкость и устойчивостью к коррозии. Поэтому, первые аспекты его применения связаны с этими свойствами, это изготовление посуды, умывальников и водопроводных труб. Фактически свинец применялся в тех областях, где не должен был использоваться. Токсичный материал (как и многие его соединения) попадая в организм человека, вызывал множество тяжелых заболеваний и патологий, отравлений и даже летальных исходов [5]. В связи с этим, последствия такого практического использования свинца были самые печальные.

С появлением электрического тока и последующим масштабным использованием его во всех областях жизни человека, науки, техники, производства, промышленности свинец получил настоящее распространение. В многочисленных химических источниках тока применяется именно свинец. В мире свыше 75 % от всей доли выплавляемого металла идёт на производство свинцовых аккумуляторов, которые создают ток более высокого напряжения. Поэтому, даже легкие и надежные щелочные аккумуляторы, вытеснить их не могут. Кроме того, свинец обладает ещё одним превосходством. Он образует большое количество легкоплавких сплавов с оловом, висмутом, кадмием, которые применяются для получения электрических предохранителей [5].

Как токсичный металл, свинец экологически опасен, он отравляет не только окружающую среду, но представляет большую опасность для человека. Поэтому свинцовые аккумуляторы необходимо вторично перерабатывать и утилизировать. В настоящее время около 40 % металла получают путем переработки аккумуляторов. Другое важное направление применения свинца – обмотка сверхпроводящего трансформатора, так как этот металл был известен

одним из первых, проявляющих сверхпроводимость. Такое свойство свинца было отмечено при относительно высокой температуре – 7,17 К (например, температура сверхпроводимости цинка – 0,82 К). При подводной и подземной укладке силовых кабелей используют также свинцовые оболочки. Для этих целей применяют 20 % от всего объема производства свинца [5].

Необходимо отметить ещё один аспект применения свинца. Его сплавы – баббиты, свинцовые бронзы являются антифрикционными, чем и объясняется их повсеместное использование при производстве подшипников. Для решения некоторых проблем химической промышленности свинец также является незаменимым. Он используется при получении кислотоупорной аппаратуры, что связано с тем, что не взаимодействует вообще (или неохотно реагирует) с кислотами. По этой причине из свинца производят трубы для перекачки кислот и сточной канализации химических предприятий и лабораторий [5].

Немало важна роль свинца в военном производстве. Ещё в Древнем Риме во время войн использовали свинцовые шары, а сегодня это боеприпас для охотничьего, стрелкового или спортивного оружия, взрывчатые вещества, например, азид свинца. Существует еще одно общеизвестное применение этого уникального металла – припой. Все металлы, которые обычным способом не сплавляются, соединяются сплавом свинца и олова [5].

Свинец относится к самым доступным в получении металлам, является тяжелым, хотя и мягким. Относительно недавно открыто ещё одно из самых интересных его свойств. Это поглощение радиоактивного излучения любой жесткости. Везде, где есть угроза повышения радиации применяется именно свинцовая защита, это касается всего от рентгеновского кабинета до ядерного полигона [5]. Известно, что у жесткого излучения большая проникающая способность, следовательно, чтобы от него защититься обязательно надо воспользоваться более толстым материалом. Не смотря на это, многолетняя практика показывает, что свинец поглощает жесткое излучение на много лучше, чем мягкое. Это можно объяснить образованием около массивного ядра электронно-позитронной пары. «Невероятность» этого свойства в том, что слой

свинца толщиной в 20 см может защитить от любого излучения известного науке. В решении многих практических задач альтернативы свинцу просто нет. Приостанавливать производство из-за его экологической опасности бессмысленно. Все усилия исследователей должны быть направлены на разработку и внедрение новых, высокоэффективных способов очистки и вторичной переработки свинца [5].

Для работы ученых в этом направлении существуют и применяются определенные ГОСТы. На свинцово-сурьмянистые сплавы, изготавливаемые в виде блоков и чушек, для производства оболочек кабелей, аккумуляторов и изделий общего назначения, нужд народного хозяйства и экспорта требования установлены в ГОСТе 1292 – 81. По химическому составу марки свинцово-сурьмянистых сплавов должны соответствовать требованиям, указанным в настоящем стандарте.

1.2. Взаимодействие свинца с щелочноземельными металлами

В исследованной системе Pb-Ca установлено существование четырех интерметаллических соединений. Из них Pb_2Ca и $PbCa_3$ плавятся при 666 и 1205 °С, соответственно, конгруэнтно. По перитектическим реакциям при температуре 960 и 1127 °С образуются соединения Pb_3Ca и $PbCa$ [6].

Неоднозначная информация содержится в литературе, включающей данные о фазовом строении сплавов Pb-Ca, включая число возможных соединений и области их гомогенности. В указанной системе, согласно работы [6], наблюдается только три интерметаллических соединения. Причём, $PbCa_2$ и Pb_3Ca обладают заметной областью гомогенности. Параметры кристаллической структуры соединений системы Pb-Ca приведены в таблице 1.1.

В твердом состоянии растворимость свинца в кальции не обнаружена. При эвтектической температуре 326,1 °С растворимость кальция в свинце достигает 0,36 % ат. и с понижением температуры заметно уменьшается до \approx 0,06% ат. (при 0 °С). Закалка из жидкого состояния сплавов на основе свинца

повышает максимальную растворимость. При температуре $326,1^{\circ}$ кальций растворяет до 0,95 % ат. свинца [6].

Таблица 1.1 – Параметры кристаллической структуры соединений свинец-кальций

Соединение	Прототип	Пр.гр	Периоды решетки, нм		
			а	в	с
PbCa	AuCu	P_4/mmm	0,5118	-----	0,449
PbCa ₂	PbCl ₂	Pbma	0,8075	0,5100	0,9047
Pb ₃ Ca ₅	Mn ₅ Si ₃	Pb ₃ mc	1,623	-----	0,904
Pb ₃ Ca	AuCl ₃	Ba ₃ m	0,4901	-----	-----

Другими исследователями [7] изучена система свинец-стронций. Установлено, что при 665 и 970°C образуются соединения PbSr₂ и Pb₃Sr, которые плавятся конкурентно. При 900°C в результате перитектической реакции формируется соединение состава PbSr. При температуре ниже указанной (315°C) в свинце растворяется обычно 0,3 % ат. стронция. Показано, что в стронции растворяется только 4,12 % ат. свинца. При этом, существуют следующие эвтектики: $\text{Ж} \leftrightarrow \text{Pb} + \text{PbSr}_3$, $\text{Ж} \leftrightarrow \text{PbSr}_3 + \text{PbSr}$ и $\text{Ж} \leftrightarrow \text{PbSr}_2 + \text{Sr}$ состоящие из 6,0 % ат., 14,5 % ат. и 72 % ат. стронция, соответственно. Плавятся они при 315 , 635 и 630°C , также, соответственно.

Как показано в более поздних работах, при 1054°C по перитектической реакции образуется соединение Pb₄Sr₅, оно имеет кристаллическую структуру типа Gd₅Si₄ со следующими периодами: $a = 0,848$; $b = 1,727$ и $c = 0,901$ нм. При 717°C по перитектической реакции образуется соединение Pb₃Sr₂. Оно имеет тетрагональную решетку со следующими периодами: $a = 0,838$ и $c = 0,490$ нм. При 645°C по перитектической реакции образуется соединение Pb₅Sr₃. Оно имеет тетрагональную решетку с периодами: $a = 1,618$ и $c = 0,490$ нм. При температурах 795 и 943°C по перитектической реакции образуются соединения Pb₃Sr и Pb₄Sr₃. При 675 и 1156°C плавятся конгруэнтно два других

соединения Pb_3Sr и $PbSr_2$. При 627 и 726 °С эвтектики $Ж \leftrightarrow Pb_3Sr + Pb_5Sr_3$ и $Ж \leftrightarrow PbSr_2 + Sr$ содержат 30,5 % ат. и 87,5 % ат. стронция [7].

Существование соединений: $PbBa$, $PbBa_2$, Pb_2Ba , Pb_3Ba , Pb_3Ba_5 , Pb_5Ba_3 установлено в системе Pb - Ba . При 610 и 970 °С соединения Pb_3Ba и Pb_3Ba_5 плавятся конгруэнтно. При 726, 855 и 916 °С по перитектической реакции образуются соединения $PbBa$, $PbBa_2$ и Pb_5Ba_3 (α и β – модификации) [8].

Температура, при которой осуществляется аллотропический переход соединения Pb_5Ba_3 , составляет 705 °С. Эвтектики $Ж \leftrightarrow Pb + Pb_3Ba$, $Ж \leftrightarrow Pb_3Ba + \alpha\text{-}Pb_5Ba_3$ и $Ж \leftrightarrow PbBa_2 + Ba$ содержат 7,0 % ат., 29,0 % ат. и 86,5 % ат. Ba , и плавятся при 290, 590 и 654 °С, соответственно [9].

Антиизоморфную структуру имеет соединение $PbBa_2$ с периодами $a = 0,864$; $b = 0,571$ и $c = 1,061$ нм. Следующему соединению Pb_3Ba_5 соответствуют периоды $a = 0,904$ и $c = 1,6816$ нм. Структуре типа $PbBa$ соответствуют периоды $a = 0,5289$; $b = 1,2610$ и $c = 0,4882$ нм. Соединение типа $PbBa_3$ обладает собственной структурой с периодами $a = 0,7298$ и $c = 2,5765$ нм [32, 88]. Показано, что при 293 °С в твердом состоянии растворимость бария в свинце равняется 0,8 % ат., а свинца в барии не установлена [9].

1.3. Теплоёмкость свинца, сурьмы, кальция, стронция и бария

Свинец. При нормальном давлении вплоть до $T_{пл} = 600,652$ К свинец имеет г.ц.к. структуру решетки с периодом $a = 0,49502$ нм при 298 К [10]. При линейном расширении свинца его температурный коэффициент насыщается выше Θ_D^0 и 2 $\Theta_D^0 = 900$ К уже прослеживается слабая зависимость от температуры, что свойственно нормальным металлам [11,12]. Плотность указанного металла, рассчитанная по данным работ [13] и [14], приведена в таблице 1.2.

Температурная зависимость теплоемкости свинца (рисунок 1.1). имеет обычный для простых металлов вид. В области Θ_D^0 зависимость пересекает классическое значение $3R$. Далее, как видно из рисунка, кривая с повышением температуры слабо и приблизительно линейно возрастает. Это можно

объяснить влиянием ангармонического и электронного вкладов. Вблизи точки плавления теплоемкость достигает значения $1,21 \cdot 3R$.

Таблица 1.2 – Теплофизические свойства свинца

T, К	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^8$, м ² /с	λ , Вт/(м·К)			R · 10 ⁸ , Ом·м	L/L ₀	S · 10 ⁶ , В/К
				1	2	3			
50	-	103	35,7	-	43,6	-	2,88	-	-
100	11,531	116,8	29,1	39,2	39,7	38,70	6,349	1,09	-0,583
200	11,435	123,2	24,3	36,5	36,7	36,22	13,639	1,04	-0,834
300	11,340	127,5	24,3	35,1	35,3	34,54	21,350	1,02	-1,047
400	11,245	132,8	22,8	34,1	34,0	33,00	29,842	1,03	-
500	11,152	137,6	21,5	32,9	32,8		38,33	1,03	-
600	11,059	142,1	20,1	31,6	31,4		47,93	1,03	-
600,652 _s	11,058	142,2	20,1	31,6	31,4		47,95	1,03	-
600,652 _l	10,686	146,4	9,90	15,5	-		93,6	0,99	-
800	10,430	143,3	12,7	19,0	-		102,9	0,99	-
1000	10,198	140,1	15,0	21,4	-		112,2	1,0	-

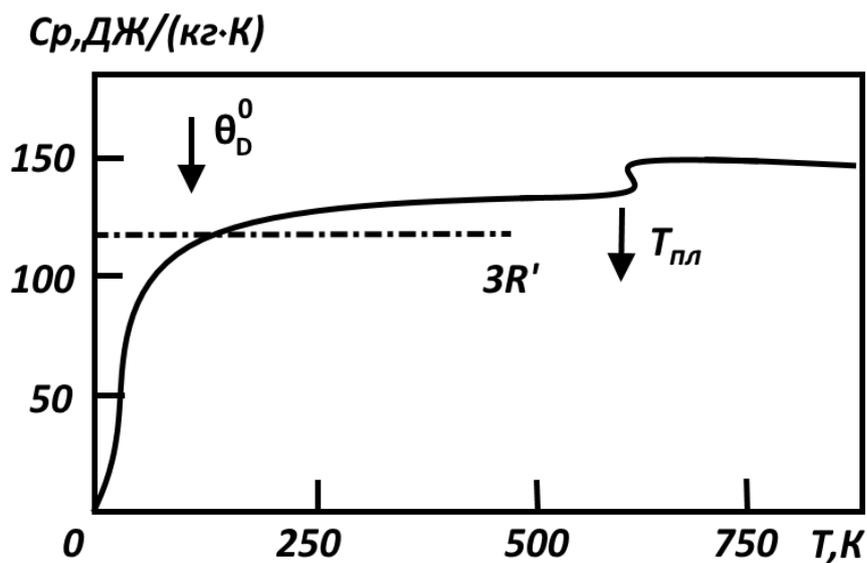


Рисунок 1.1 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p)

свинца

Теплоемкость свинца при плавлении возрастает еще на 3 % скачком, но в жидком его состоянии с повышением температуры несколько уменьшается. Для свинца, авторами работы [15], получено значение коэффициента электронной теплоемкости $\gamma_e = 3,13$ мДж/(моль·К²).

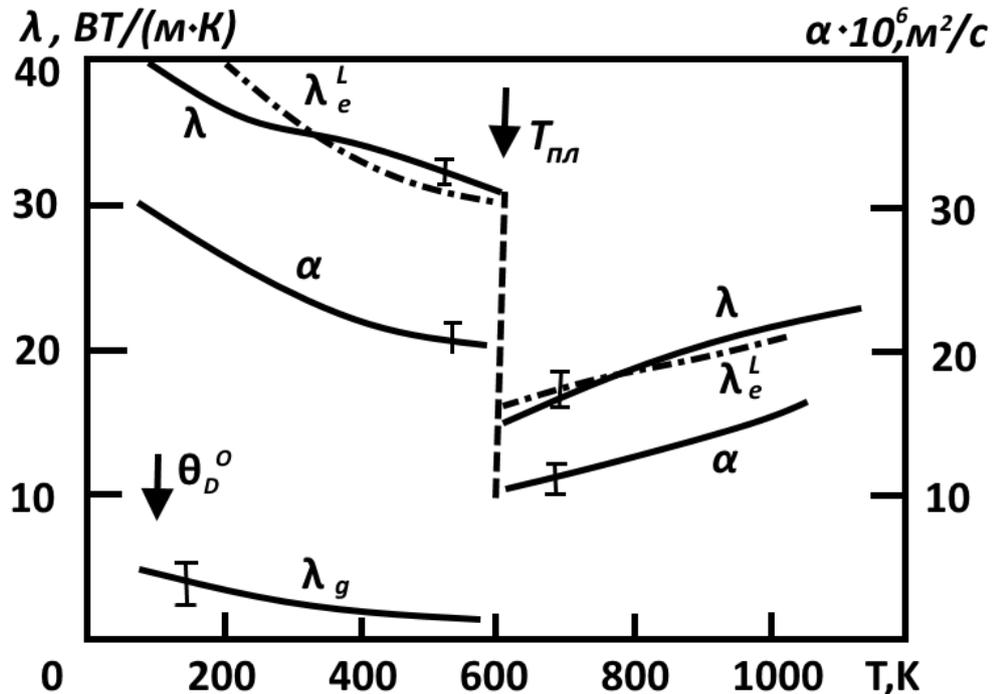


Рисунок 1.2 – Зависимость коэффициента теплопроводности (λ) и температуропроводности (α) свинца от температуры

В твёрдой фазе температуропроводности свинца свойственны отрицательные значения температурного коэффициента. В жидкой фазе эти значения положительные. При средних значениях температур погрешность приведенных данных составляет 5 %, а вблизи точки плавления в твёрдом состоянии около 8 % и около 15 % - в жидком. Все приведенные данные относятся к высокочистому (99,99 %) свинцу [15]. Из представленного рисунка 1.2 видно, что теплопроводность свинца, носит в жидком и твёрдом состояниях металла, электронный характер, подобно олову, причем с $\lambda_e^L \approx \lambda_y^g$ выше 200 К [15].

Сурьма. Сурьма может существовать в кристаллической и трехморфной модификациях; при нормальных условиях стабильной является лишь первая ромбоэдрическая до $T_{пл} = 903,5$ К с параметрами: $a = 0,45064$ нм; $a = 57,1^0$ [14]. Сведения о температурной зависимости плотности сурьмы, полученные на основе интерполяции данных, сообщенных в работе [14], приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Теплофизические свойства сурьмы

Т, К	d, г/см ³	Ср, Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	γ^*3 , Вт/(м·К)	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м			L/L ₀
					$\rho_{поли}$	ρ_{II}	ρ_I	
50	–	100,5	123	–/–	–	–	–	–
100	6,730	163,3	40,8	44,8/46,4	10*1	–	–	–
200	6,710	197,6	22,5	29,8/30,2	20*1	–	–	–
300	6,686	209,0	17,5	24,5/24,3	40*1	34,6*2	44,3*2	1,3
400	6,664	212,7	15,0	21,3/21,2	64*1	57*1	60*1	1,3
500	6,640	218,2	13,4	19,4/19,4	87*1	81*1	94*1	1,3
600	6,616	223,6	12,3	18,2/18,2	110*1	102*1	115*1	1,3
700	6,592	229,0	11,5	17,3/17,4	130*1	120*1	137*1	1,3
800	6,569	234,4	10,8	16,6/16,8	138*1	131*1	142*1	1,2
900	6,545	239,8	10,2	16,0/–	145*1	–	–	1,1
903	6,540	240,1	10,2	16,0/–	146*1	–	–	1,1
903	6,443	274,7	15,5	27,1/–	105*1	–	–	1,1
100	6,42	274,7	16,3	28,7/–	110*1	–	–	–
120	–	274,7	–	–	–	–	–	–

Кальций. Этот металл при нормальном давлении имеет две кристаллографические модификации: г.ц.к. (α – Ca), которой соответствует период решетки $a = 0,55884$ нм при 299 К и о.ц.к. (β – Ca) с $a = 0,448$ нм при 774 К. Кристаллографические модификации имеют температуру перехода 716 К согласно работы [21], а также 737 К по работе [22] и 740 К [23]. Температурная зависимость теплоемкости кальция приведена на рисунке 1.3, а данные в таблице 1.4 [11, 13, 17, 19-22].

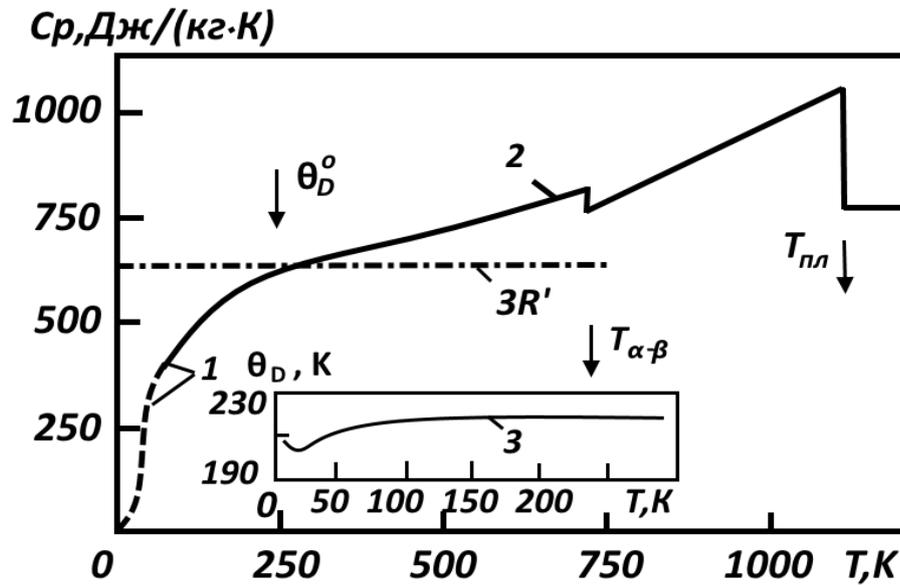


Рисунок 1.3 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) кальция: 1 - [12], 2 - [17], 3 – данные [18] о температуре Дебая (Q_D)

Таблица 1.4 – Теплофизические свойства кальция

T, К	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)		$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ , Вт(м·К)* ²	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м* ³
		[1]	[17]			
50	-	-	-	-	-	0.231
100	-	500.1	-	-	-	0.867
200	1.551	612.7	-	229	-	2.13
300	1.539	646.4	646.4	198	197	3.44
400	1.527	669.4	668.4	177*	181*	4.72
500	1.516	610.7	710.7	165*	175*	6.01
600	1.504	757.0	757.0	151*	172*	7.34*
700	1.548	807.5	808.4	139*	172*	8.69*
715 _α	1.546	816.7	816.7	141*	178*	8.91*
715 _β	1.51	785.0	785.0	137*	164*	-
800	-	843.7	858.5	124*	159*	10.1*
900	-	915.8	927.1	94.1*	130*	10.4*
1000	-	990.6	983.4	80.0*	120*	12.7*
1100	-	1066.8	1072.7	-	-	14.2*
1114 _s	-	1077.4	1136.7	-	-	14.4*
1114 _t	-	773.4	814.8	-	-	32.0*
1200	-	773.4	807.4	-	-	32.0*
1400	-	773.4	792.2	-	-	-
1600	-	773.4	778.6	-	-	-

Необходимо отметить сходство зависимостей $C_p(T)$ и $a(T)$ кальция в α - области. При приближении к точке плавления, в β -области отмечается аномальный рост теплоемкости, который при переходе в жидкое состояние сопровождается большим скачком вниз, при этом $C_p^*/3R=1,28$. В жидком состоянии кальция с повышением температуры, о чем свидетельствуют данные таблицы 1.4 и прецизионные исследования [16], значения теплоемкости несколько уменьшаются.

Стронций. При температуре ниже $488K$ и нормальном давлении стронций согласно работы [22] имеет г. ц. к. структуру решетки с периодом $a = 0,60849 \text{ нм}$ при $298K$.

Таблица 1.5 – Теплофизические свойства стронция

Т, К	d , г/см ³	C_p , Дж/(кг·К)		$a \cdot 10^6$, м ² /с	λ , Вт(м·К) ^{*2}		$\rho \cdot 10^8$, Ом·м ^{*3}
		[1]	[17]		[6]	[14]	
50	-	-	-	-	-	-	2.17
100	-	267.0	-	-	-	-	4.56
200	-	292.5	-	-	-	-	9.03
300	2.62	305.7	304.8	44.2	36.2	47.6	12.50
400	2.60	312.6	312.4	38.0*	31.8*	-	16.80
500	2.58	326.1	326.0	32.5*	26.6*	-	22.10
600	2.57	342.8	342.8	30.0*	26.4*	-	26.60
700	2.56	359.7	358.6	29.0*	26.7*	-	30.20
800	2.54	376.2	376.1	28.6*	27.5*	-	35.50
827 _{α}	2.53	380.2	380.2	28.4*	27.6*	-	36.00*
827 _{β}	-	412.0	436.2	-	-	-	47.70
900	-	424.8	466.5	22.7*	-	-	-
1000	-	440.3	510.7	22.3*	-	-	62.10*
1040 _s	-	447.1	527.6	-	-	-	64.70*
1040 _t	-	410.8	469.1	-	-	-	64.70*
1200	-	410.8	452.1	-	-	-	-
1400	-	410.8	435.2	-	-	-	-
1600	-	410.8	420.4	-	-	-	-

Как указывается в ряде справочников [21, 23-24] между 488 и 815–820K он переходит в г.п.у. модификацию, хотя в работе [22] показано, что г.ц.к. структура стабильна до 830 K. Затем, она переходит в о.ц.к. с периодом $a = 0,485 \text{ нм}$ при 887K. Другие температуры фазовых переходов $T_{\alpha-\beta} = 828 \text{ K}$; $T_{\text{пл}} = 1041 \text{ K}$, приведены в обзоре [17], которым мы отдаем предпочтение. При комнатной температуре расчетным путем получены сведения о плотности стронция (таблица 1.5 и рисунок 1.4) [11-13, 17, 19-22].

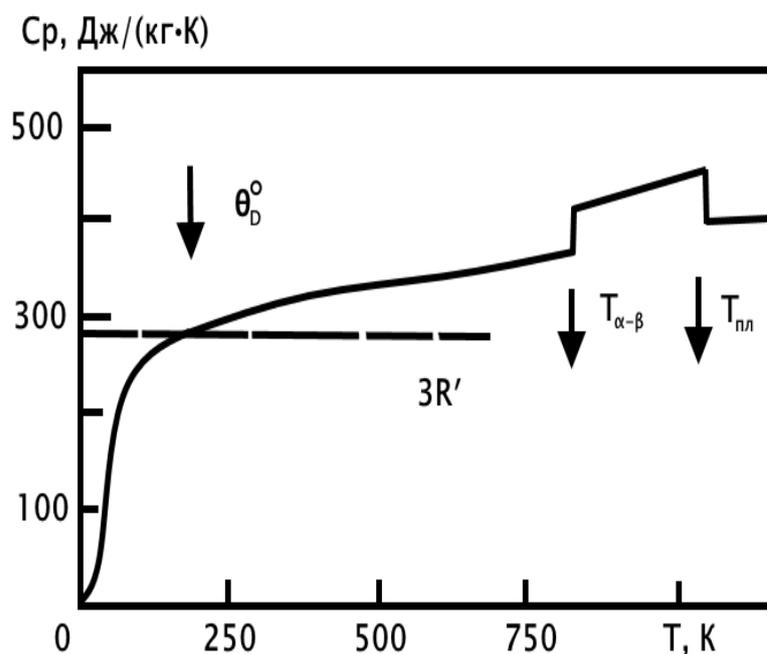


Рисунок 1.4 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) стронция

Из представленного рисунка видно, что теплоемкость стронция имеет в α – области температурную зависимость, как у магния и кальция. Значения теплоемкости стронция для β – фазы выше, чем для α – фазы и жидкого состояния. Необходимо отметить, что согласно данным работы [16] в жидкой фазе температурный коэффициент теплоемкости исследованного металла отрицательный. Коэффициент электронной теплоемкости стронция $\lambda_e = 36 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$.

Барий. Согласно данным работы [22] барий при нормальном давлении имеет о.ц.к. структуру решетки с периодом $a = 0,5013 \text{ нм}$ при 298 К . Как отмечено в работе [6] при средних температурах примеси могут приводить к аномалиям в физических свойствах бария. Эти аномалии отождествляются со структурными превращениями. По мере роста степени чистоты образца бария его температура плавления, по данным разных авторов, лежит в интервале от 950 до 1004 К ; в работе [16] авторы дают значение $995 \pm 3 \text{ К}$, при этом отмечается тенденция к ее повышению. В приведенной работе принято значение $T_{\text{пл.}} = 1001 \text{ К}$.

Таблица 1.6 – Теплофизические свойства бария

Т, К	d , г/см ³	C_p , Дж/(кг·К)		$a \cdot 10^6$, м ² /с	λ , Вт(м·К) ^{*2}		$\rho \cdot 10^8$, Ом·м ^{*3}
		[1]	[21]		[6]	Оценки**	
50	-	-	-	-	-	-	3.87
100	-	176.8	-	-	28.0	26.6	8.84
200	3.60	191.0	-	30.4	24.4	24.1	20.1
300	3.58	205.1	204.3	26.4	20.1	20.3	34.2
400	3.56	258.6	237.3	-	-	18.0	50.4
500	3.54*	284.4	260.5	-	-	16.8	72.3
600	3.52*	298.7	280.4	-	-	14.8	98.1
700	3.49*	309.0	297.4	-	-	12.2	129*
800	3.48*	317.5	314.8	-	-	11.5	167*
900	3.46*	322.6	330.8	-	-	9.1	215*
1001 _s	3.43*	326.7	346.2	-	-	8.7	275*
1001 _t	-	296.0	300.9	-	-	7.8	306*
1200	-	290.6	293.3	-	-	-	-
1400	-	283.4	284.6	-	-	-	-
1600	-	277.2	277.4	-	-	-	-

При комнатной температуре плотность бария $d = 3,594 \text{ г/см}^3$, а ее предварительная температурная зависимость, полученная с использованием данных о среднем температурном коэффициенте линейного расширения расчетным путем [11, 13, 17, 19-22], приведена в таблице 1.6.

Зависимость теплоемкости и изменения термодинамических функций сплавов свинца с магнием, алюминием и бериллием от температуры в интервале 298-550 К. Указанная зависимость для приведенных систем изучена авторами работ [25-28]. Установлено, что теплоёмкость изученных сплавов с ростом температуры увеличивается (таблица 1.7). По приведенным в таблице данным видно, что легирование повышает теплоёмкость, но у сплавов при переходе от бериллия к магнию значения теплоемкостей увеличиваются, а к алюминию – уменьшаются [25-28].

Таблица 1.7 – Зависимость удельной теплоёмкости эталона (Cu марки М00) и сплавов свинца с магнием, бериллием и алюминием от температуры

Т, К	Эталон (Cu марки М00)	Pb	Pb+0.5%Be	Pb+0.5%Mg	Pb+0.5%Al
	$C_p^0(T)$, Дж/(кг·К), для сплавов				
298,15	0.383	0.094	0.087	0.099	0.082
350	0.391	0.111	0.114	0.115	0.108
400	0.397	0.132	0.134	0.137	0.133
450	0.403	0.154	0.146	0.159	0.153
500	0.407	0.172	0.149	0.177	0.164
550	0.412	0.183	0.143	0.188	0.163

В таблице 1.8 приведены обобщенные значения термодинамических функций сплавов свинца с магнием, бериллием и алюминием в зависимости от их компонентного состава и температуры. По данным работ [25-28] видно, что с ростом температуры значения энтальпии и энтропии сплавов увеличиваются, а энергия Гиббса - уменьшается.

Таблица 1.8 – Зависимость изменения значений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплавов свинца с магнием, бериллием, и алюминием от температуры

Т, К	Эталон (Cu марки M00)	Pb	Pb+0.5%Be	Pb+0.5%Mg	Pb+0.5%Al
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$ для сплавов				
298,15	0.71	0.20	0.15	0.23	0.08
350	20.13	5.33	5.23	5.59	4.80
400	39.87	11.44	11.49	11.92	10.80
450	59.89	18.66	18.54	19.36	17.93
500	80.17	26.92	25.97	27.81	34.57
550	100.68	35.94	33.33	37.00	34.04
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/кг} \cdot \text{K}$ для сплавов					
298,15	0.002	0.0005	0.018	0.0005	0.0006
350	0.062	0.016	0.033	0.017	0.015
400	0.115	0.032	0.050	0.034	0.031
450	0.162	0.049	0.067	0.051	0.048
500	0.205	0.066	0.082	0.069	0.065
550	0.244	0.083	0.096	0.086	0.081
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$ для сплавов					
298,15	-0.002	-0.006	-5.13	-0.09	-0.02
350	-1.651	-0.412	-6.40	-0.29	-0.35
400	-6.107	-1.621	-8.47	-1.49	-1.49
450	-6.107	-3.655	-11.39	-3.52	-3.45
500	-22.243	-6.540	-15.12	-6.41	-6.25
550	-33.475	-10.281	-19.59	-10.16	-9.87

* $T_0 = 298,15\text{K}$.

Если сравнить сплавы свинца с бериллием и магнием, то можно увидеть, что значение энтальпии увеличивается, при переходе к сплавам с алюминием – уменьшается. Значение энтропии от сплавов с бериллием к сплавам с магнием и алюминием – уменьшается, в этом ряду значение энергии Гиббса растет и от температуры уменьшается [25-28].

Зависимость теплоемкости и значений изменения термодинамических функций сплавов свинца с барием, кальцием и стронцием от температуры. Авторами работ [29-34] изучена зависимость теплоемкости сплавов свинца с барием, кальцием и стронцием в зависимости от температуры. Данные проведенных исследований приведены в таблице 1.9. Как видно из таблицы, с увеличением температуры теплоемкость возрастает. Однако, следует отметить, что при переходе от кальция к барию и стронцию количество электронных орбиталей, а потому и число электронов в атоме возрастает. Следовательно, величина теплоемкости уменьшается [29-34].

Таблица 1.9 – Зависимость удельной теплоёмкости C_p^0 (Дж/кг·К) и коэффициента теплоотдачи $\alpha(T)$ ($Bm / K \cdot m^2$) сплавов систем Pb-Ca (Ba, Sr) от температуры

Тем-ра, К	Pb	Pb+0,5Ca	Pb+0,5Sr	Pb+0,5 Ba
	Теплоемкость			
300	119,12	202,66	131,25	128,90
400	128,43	241,82	140,37	138,02
500	140,83	285,65	152,53	150,18
Коэффициент теплоотдачи				
300	0.92	1.48	1.15	1.08
400	5.56	7.28	5.48	5.47
500	9.38	9.38	8.64	9.08

С повышением содержания щелочноземельного металла у сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) отмечено увеличение величины теплоемкости. По результатам, приведенным в работах [29-34] в качестве примера в таблицу 1.9 сведены данные для свинца и его сплавов с 0,5 мас. % бария, кальция и стронция. По результатам видно, что при легировании свинца щелочноземельными металлами повышается его теплоемкость. Однако при переходе от кальция к барию у сплавов отмечено уменьшение теплоемкости. Это коррелируется с результатами для чистых ЩЗМ. И так, значения величин теплоемкостей сплавов, как показано в работах [29-34], выше теплоемкости чистого свинца. Определены значения термодинамических функций сплавов Pb-Ca (Sr, Ba) при различных компонентных составах и температуры (таблица 1.10). Данные указанной таблицы показывают, что с ростом температуры значения энтальпии и энтропии повышаются.

Таблица 1.10 – Значения термодинамических функций (ΔH , кДж/моль·К), (ΔS , Дж/моль·К), (ΔG , Дж/моль·К) сплавов Pb-Ca (Sr, Ba) при различных температурах

Тем-ра, К	Pb	Pb +0,5 Ca	Pb +0,5 Sr	Pb +0,5 Ba
Энтальпия (ΔH)				
300	10,20	16,51	11,70	11,5533
400	12,19	21,07	14,52	14,32
500	14,29	26,55	17,61	17,36
Энтропия (ΔS)				
300	298,17	453,15	319,05	316,27
400	303,88	466,21	329,23	326,31
500	308,54	478,39	339,58	336,56
Энергия Гиббса (ΔG)				
300	-74,99	-119,436	-84,50	-83,8124
400	-95,90	-165,421	-118,69	-117,714
500	-107,11	-212,663	-155,86	-154,591

В целом, при легировании свинца с барием, кальцием и стронцием значения энтальпии и энтропии сплавов систем Pb-Ca(Ba, Sr) увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается. Авторы работ [29-34] объясняют это повышением состояния гетерогенности при легировании свинца ЦЗМ. Кроме того, установлено, что при переходе от кальция к барию и стронцию величины энтальпии и энтропии уменьшаются. Однако, величины приведенных термодинамических потенциалов только для сплавов с 0,5 мас. % бария [29-34] близки к таковым значениям для чистого свинца.

1.4. Особенности высокотемпературного окисления свинца и его сплавов

Как известно, свинец в твердом состоянии при 250-320 °С окисляется по параболическому закону. В результате окисления образуется равномерный слой красновато-коричневого оксида. Оксид ровно и плотно покрывает поверхность металла [35, 36].

При температурах выше $T_{пл}$ процесс окисления свинца протекает своеобразно. Это связано с различной устойчивостью оксидов свинца. PbO красной модификации, имеющая тетрагональную решетку, при 486 °С образует ромбическую, желтую. Оксид состава Pb₃O₄ при 540 °С диссоциирует на воздухе с формированием оксида состава PbO. При 400 °С двуокись PbO₂ разлагается до Pb₃O₄. С повышением температуры среды до 550 °С процесс окисления свинца протекает по параболическому закону. Следовательно, скорость этого процесса определяется диффузионными процессами. Причем, зависимость $\Delta m=f(t)$ при 425-600 °С состоит из трех парабол [35]. Это вызывает сомнение, но в случае со свинцом, параболу можно связать с изменениями состава окалины и её структуры [34, 35].

Согласно дифракционной картины, окалина, которой соответствует второй параболический участок, состоит из Pb₃O₄. Желтая модификация присутствует при температуре ниже 486 °С. При повышенных температурах, выше точки превращения, присутствует красная модификация. В работах [34-

36] показано, что за медленным ростом окалины следует обязательно быстрый рост.

В указанных работах представлены снятые рентгенограммы и электронограммы. В зависимости от температуры они содержат линию только одной модификации, красной или желтой окиси свинца [34-36].

Сплавы свинца. Три систематических исследования посвящены вопросам влияния различных металлов на сопротивление процесса окисления в атмосфере воздуха жидкого свинца. Экспериментальные результаты этих работ были неодинаковы, поэтому и полученные результаты были разные. При проведении эксперимента, например, Буркхардт, привес жидких сплавов определял только после пропускания через них воздуха в течение часа, а для получения сплавов применял свинец двух образцов (степеней чистоты) 99.999 и 99.965 %. Совсем по-другому проводили эксперимент два других исследователя: Малих и Гофманн. Они проводили окисление и только после 2 ч определяли привес полученных расплавов со спокойной поверхностью. При этом, они использовали свинец 99.994 % чистоты, а так же ряд его других технических сортов. Иначе проводил свои опыты Груль. Расплавы были со спокойной поверхностью, окисление продолжалось довольно долго, 100 ч, но свинец был 99.99 % чистоты [34- 36].

Если основной металл обладает значительной электроположительностью, он оказывает большое воздействие на процесс окисления. Благодаря этому оксидные слои обогащаются в основном легирующими компонентами. Этот факт подтвердили для цинка, олова, алюминия Эрдманн-Еснитцер со своими сотрудниками. На сплавах с содержанием 1% висмута или меди было отмечено обогащение окалины легирующими компонентами. Это достигалось благодаря хорошей растворимости в оксидах свинца ионов. Важно отметить, что образующиеся оксидные слои имели при легировании висмутом такой же вид, как на чистом свинце [36].

В работах [34-36] показано, что щелочные и щелочноземельные металлы ускоряют процесс окисления свинца значительно. После окончания процесса,

обычно, наблюдаются на поверхности сплавов цветные протуберанцы, правда, с небольшим содержанием окислов свинца.

При добавлении до 1 % олова в сплав значительно замедляет процесс окисления свинца. Кроме того, Гофманн и Малих дополнительно показали, что присадка 0.05 % олова к твердофазному свинцу, это сплав чистого свинца с 6 % Sb, повышает его сопротивление к окислению почти в 13 раз. Другой исследователь – Спинеди показал, что при добавлении 1 % Sn увеличивает от 375 до 600 °С температуру процесса окисления свинца [34-36].

Наиболее уникальным металлом оказался алюминий. При его добавлении в небольших количествах, до 0.01-0.2 %, полностью прекращается процесс окисления свинца. Такие добавки даже нейтрализуют любое отрицательное влияние кальция [36].

Другой металл, кадмий, в количестве 0.1-1.0 %, при добавлении в сплав оказывает, как установили Гофманн, Буркхардт и Малих, даже полезное влияние. Однако, такой результат не подтверждает Груль, он сообщает об отрицательном влиянии на процесс окисления свинца кадмия при добавлении в сплав в небольших количествах 0,0005-0,05%. Было отмечено, что на сплавах свинца с Cd (0.01%) получались пленки из продолговатых кристаллов, которые располагались обязательно перпендикулярно поверхности расплава [34-36].

По добавкам цинка и его оптимальном количестве, исследователи не сошлись на одном мнении. По мнению Буркхарта необходимым количеством является величина 1.0 %, Грухл утверждает, что любые добавки цинка вообще бесполезны [34-35].

Добавки сурьмы, как показывают результаты работ [34-35] и её влияние на свойства сплавов существенно зависит от температуры и концентрации. Например, свинец при таких добавках окисляется уже при 500 °С гораздо быстрее, по сравнению с 400 °С. Гофманн и Малих показали, что при 500 °С на изотермической кривой процесса окисления наименьшая скорость достигается при добавках до 0.5 % сурьмы, хотя максимумы соответствуют содержанию этого элемента в количестве 0.01 и 1.0 %. Если и далее увеличивать содержание

сурьмы, никаких положительных изменений улучшения сопротивлению к процессу окисления не отмечено.

При температурах 350-750 °С исследователи Гофман, Гартман и Шталь получили результаты, которые приводят к таким же выводам, что и предыдущие, наблюдавшие цвета интерференции на расплавах свинец-сурьма. Добавки сурьмы составляли 0-1%, сплав был со спокойной поверхностью. Скорость процесса окисления свинца (нелегированного) в зависимости от давления кислорода исследованное Грулем, согласуется с выводами, что оксид свинца PbO является полупроводником с нехваткой электронов. Отрицательное влияние минимальных добавок сурьмы на скорость процесса окисления свинца поясняется поглощением ионов Sb^{3+} или Sb^{5+} окалиной PbO. При этом повышаются концентрации катионных дефектов, увеличивается скорость диффузии. Положительное влияние добавок сурьмы в большом количестве можно объяснить появлением в окалине Sb_2O_3 или антимонида свинца, либо одновременно того и другого. Эвтектическая температура равна 600 °С, поэтому окалина постепенно должна расплавиться. Причем этот процесс вызывает повышение скорости процесса окисления свинца, но при более высоких температурах. Оксид сурьмы Sb_4O_6 в виде пара мгновенно увеличивает скорость процесса окисления при 400 °С. Это находится в соответствии с механизмом образования дефектов в окалине из оксида свинца [34-35].

В работе [29] изучены реакции окисления сплавов (жидких) свинца методом высокотемпературной гравиметрии. При этом, непрерывное взвешивание осуществлено на воздухе. Исследуемые сплавы состава: Pb-Cu (Ag, Bi, Ge, Sn, Zn) получены в инертной среде предварительно.

При 15.5 - 100 %ат. Pb изучены реакции окисления сплавов Pb-Cu, а также область их расслоения при 1223 К. Это значение температуры позволяет проводить эксперименты до, внутри и после области расслаивания. Показано, что по линейному закону окисляются вначале многие сплавы, его состав сильно не влияет на этот процесс, а оказывает действие окалина и происходящие в ней процессы,

Есть системы (например Pb-Ag), окисляются при 1273 К по линейно-параболическому закону. Скорость окисления таких сплавов при 1123 и 1273 К имеет концентрационную зависимость без экстремумов, хотя во втором эксперименте скорость окисления на много выше первого [35, 36].

Для сплава Pb-Ge при 1273 К при изучении кинетики от 0 до 100 % изменялось количество Ge. Сплавы такого состава до $\tau \leq 1200$ с. окисляются по линейному закону, но при $\tau \geq 1200$ с. – по параболическому. В сплавах, которые содержат от 60 до 70 ат. % Pb, оксидный слой состоит из PbGeO_3 [34-36].

Сплавы Pb-Sn с содержанием 10- 90 % ат. Sn имеют кривую окисления параболического вида. Скорость окисления от состава сплава для таких систем имеет сложную зависимость. При 973 К закономерность процесса окисления сплавов полностью зависит от p процессов, образующихся в окалине. Например, рентгенофазовым анализом показано, что в образующейся окалине, кроме олова и оксидов свинца обязательно присутствует соединение Pb_2SnO_4 .

SnO_2 по сравнению с PbO при температуре 1073 К имеет максимальное значение $-\Delta G$, поэтому окисляться олово должно преимущественно из расплава Pb-Sn. Следует отметить, что при таком раскладе нужно обязательно учитывать зависимость $-\Delta G$ от компонентного соотношения в сплавах. Именно поэтому в экспериментах не получается окалину, которая содержит только одну примесь. Когда в сплаве большая концентрация свинца в окалину переходит много PbO . Конечно же это все сразу отражается на кинетике окисления сплавов свинец-олово [34-36].

Зависимость кривой окисления для сплавов Pb-Vi имеет так же параболический вид. Отличие состоит в том, что при 1173К кинетическая кривая от концентрационных параметров имеет плавную зависимость, но при низких температурах могут появиться более сложные зависимости [34, 35]. При 973К сплавы состава Pb- Zn окисляются так же по параболическому закону [36].

Исследование кинетики окисления сплавов Pb с Be, Mg и Al в твёрдом состоянии. Для этого использован методом термогравиметрии [25, 37-39]. Установлено, что с увеличением температуры и содержания магния и бериллия скорость процесса окисления свинца увеличивается. Обычно при легировании свинца алюминием окисление его уменьшается. Выявлено, что при переходе от сплавов с бериллием к сплавам с алюминием кажущаяся энергия активации реакций их окисления повышается в 3 раза. Кроме того, показано, что окисление сплавов строго подчиняется гиперболическому закону (таблица 1.11) [25, 37-39].

Таблица 11 – Значения кажущейся энергии активации (кДж/моль) окисления сплавов свинца с магнием, бериллием, а также алюминием в сравнении

Система	Содержание Be, Mg и Al в Pb, мас.%					
	0.0	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
Pb- Be	16.9	16.0	14.5	13.7	12.9	11.6
Pb- Mg	16.9	16.3	15.7	14.5	13.1	12.5
Pb-Al	16.9	-	27.9	31.7	34.7	38.1

Для снижения скорости окисления (коррозии) свинца при высоких температурах из всех изученных легирующих элементов более перспективным является алюминий.

Исследование кинетики процессов окисления сплавов свинца с кальцием, стронцием и барием, в жидком состоянии. У элементов второй группы с повышением порядкового номера растут ионный и атомный радиусы. При этом, уменьшаются величины ионизационных потенциалов. Также изменяются теплоты испарения и образования оксидов. От магния к барию скорость окисления повышается. Между кинетическими кривыми

окисления сплавов Pb-Ca (Sr, Ba), а также изменением их физико-химических свойств и диаграммами их состояния прямая зависимость отсутствует.

Суммарная скорость процесса окисления, естественно, определяется из целого ряда ступеней, которые как следует этого ожидать, различны по своей природе и механизму. Многими авторами [29, 40-43] выявлены некоторое количество закономерностей, характерных только для процессов окисления сплавов свинца с в жидкой фазе (таблица 1.13).

Таблица 1.13 – Зависимость кажущейся энергии активации окисления сплавов систем Pb-Ca (Ba, Sr,) от содержания ЦЗМ

Содержание ЦЗМ, мас. % Система	0,0	0,01	0,05	0,1	0,3	0,5	0,8	1,0
Pb-Ca	251,7	210	173,9	--	165,2	153,0	145,3	221,2
Pb-Sr	251,7	--	--	--	133,8	117,0	76,4	60,2
Pb- Ba	251,7	--	--	114,5	83,6	102,4	127,4	142,9

Скорость окисления при росте температуры и концентрации ЦЗ компонента повышается. При этом, привес оксидной плёнки с ЦЗМ составляет 12-27 кг/м². Для окисления сплавов с ЦЗМ кажущаяся энергия активации от кальция к барию уменьшается, когда их содержание не превышает 0,5 мас. %. При легировании сплавов ЦЗМ (0,8-1,0 мас.%) энергия активации от кальция к стронцию уменьшается, к барию - растёт (таблица 1.13). Механизм окисления жидких сплавов Pb-Ca (Ba, Sr) является гиперболическим [29, 40-43].

1.5. Влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение свинца

Еще в 1935г. Томас и Чаринг указывали на возможность применения электроотрицательных металлов как легирующие добавки к свинцу. Однако, анализ литературных данных последующих публикаций показывает различные оценки действия ряда электроотрицательных металлов на коррозионное поведение свинца. Это, по-видимому, следует объяснить нелинейной зависимостью скорости коррозии этих сплавов во времени. Например, скорость анодной коррозии сплавов свинца с ЩЗМ только через 500 ч электролиза может превышать скорость коррозии свинца. С некоторыми электроотрицательными металлами стойкость сплавов при анодной поляризации недостаточно обусловлена интеркристаллической коррозией. Так, например, объясняется резкое понижение анодной устойчивости свинца в среде электролита (H_2SO_4) при добавках 0,011 % магния [3, 32].

Процессы коррозии, по мнению Дасояна [44, 45], замедляются на тех сплавах, в которых компоненты изменяют условия кристаллизации свинца. Компонент приводит к формированию достаточно мелкой структуры сплава, которая имеет тонкие межкристаллические прослойки.

Щелочноземельные металлы образуют малорастворимые сульфаты, например, кальция, магния, бария, стронция. Эта их важная особенность приводит всегда к уплотнению защитного слоя на аноде. В свою очередь, изоморфные с $PbSO_4$ кристаллы $BaSO_4$ и $CaSO_4$ содействуют формированию плотного слоя из сульфата свинца. Другая картина возникает при анодной поляризации сплавов, которые содержат заметное количество вышеуказанных металлов, в таком случае на поверхности образуется очень рыхлая и легко разрушающаяся двуокись свинца. Отрицательное воздействие примеси $BaSO_4$ очень хорошо проявляется в среде и условиях циклической работы аккумуляторов. Кроме того, сульфат бария оказывает сильно разрушающее воздействие, когда она приходится на внешнюю поверхность электрода.

Совсем другие процессы наблюдаются при анодной поляризации. Друзы из сульфата свинца превращаются в кристаллы PbO_2 , которые не имеют с PbO прочной связи, поэтому они легко отпадают с поверхности. Последствием этого является то, что из активной массы идет необратимый вынос материала [45]. Все перечисленное стало причиной для полного исключения добавок сульфата бария в активную массу аккумуляторных пластин. Удивительно то, что неизоморфное с $PbSO_4$ соединение $CaSO_4$ не проявляет вредного воздействия в условиях аккумулятора. Многие исследователи посвятили свои работы коррозионно-электрохимическим свойствам сплавов свинца с магнием, бериллием, алюминием. Причем, эксперименты проведены авторами в нейтральной среде с использованием $NaCl$ [25, 46-48].

В некоторых работах обобщены результаты изучения сплавов систем: $Pb-Be$ (Al , Mg) [25, 46-48], а данные представлены в таблицах 14-16.

Данные по сплавам свинца с магнием, бериллием, алюминием показали, что при переходе от слабого электролита к более сильному, например, $NaCl$, независимо от природы и количества легирующего компонента (табл.14) [25, 46-48] имеет место уменьшение значения потенциала свободной коррозии. По мере повышения концентрации хлорид – иона в электролите, как установлено экспериментально, величина потенциалов питтингообразования и репассивации чистого свинца, а также его сплавов с магнием, бериллием, алюминием, сдвигаются, причем в более отрицательную область. По результатам проведенных исследований установлена закономерность, что при повышении концентрации легирующего компонента величины потенциалов питтингообразования и репассивации растут [25, 46-48].

Такая закономерность прослеживается во всех средах независимо от концентрации хлорид – иона (таблица 1.15). Отмеченные выше зависимости характерны для всех сплавов свинца с указанными металлами. И так, потенциал свободной коррозии от сплавов свинца с бериллием к сплавам с алюминием и магнием возрастает.

Таблица 1.14 – Величины изменения потенциала свободной коррозии сплавов свинца с магнием, бериллием, алюминием при различной концентрации NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание легирующего элемента в свинце, мас.%	-E _{св. корр.} , В		
		Сплавы с Pb-Be	Сплавы с Pb-Mg	Сплавы с Pb-Al
0.03	-	0,524	0,524	0,524
	0,005	0,515	0,520	0,500
	0,01	0,505	0,510	0,464
	0,05	0,485	0,500	0,450
	0,1	0,475	0,480	0,428
	0,5	0,470	0,460	0,425
0.3	-	0,543	0,543	0,543
	0,005	0,530	0,540	0,514
	0,01	0,515	0,520	0,482
	0,05	0,500	0,516	0,474
	0,1	0,488	0,490	0,460
	0,5	0,480	0,480	0,436
3.0	-	0,562	0,562	0,562
	0,005	0,540	0,558	0,530
	0,01	0,530	0,544	0,524
	0,05	0,518	0,525	0,519
	0,1	0,506	0,515	0,510
	0,5	0,500	0,510	0,500

Смещаются в более положительную область значения потенциала свободной коррозии. По другому изменяется потенциал питтингообразования. От сплавов с бериллием к сплавам с магнием его величина уменьшается, а к сплавам с алюминием – возрастает (таблица 1.16).

Таблица 1.15 – Потенциал (х.с.э) питтингообразования ($-E_{п.о.}$, В) сплавов свинца с магнием, бериллием, алюминием при различной концентрации электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание легирующего элемента в свинце, мас.%	$-E_{п.о.}$, В		
		Сплавы с Pb-Be	Сплавы с Pb-Mg	Сплавы с Pb-Al
0.03	-	0,380	0,380	0,380
	0,005	0,360	0,380	0,360
	0,01	0,312	0,360	0,312
	0,05	0,300	0,354	0,300
	0,1	0,285	0,345	0,285
	0,5	0,268	0,340	0,268
0.3	-	0,420	0,420	0,420
	0,005	0,420	0,420	0,420
	0,01	0,380	0,380	0,380
	0,05	0,360	0,360	0,360
	0,1	0,350	0,350	0,350
	0,5	0,350	0,350	0,350
3.0	-	0,450	0,450	0,450
	0,005	0,400	0,440	0,400
	0,01	0,388	0,425	0,388
	0,05	0,350	0,410	0,350
	0,1	0,350	0,410	0,350
	0,5	0,345	0,400	0,345

Результаты работ следующих исследователей [25, 46-48] по скорости коррозии сплавов свинца с магнием, бериллием, алюминием, показана в таблице 1.16. Из представленных данных видно, что при переходе от сплавов

системы Pb-Be к сплавам Pb-Mg скорость коррозии растёт, а к сплавам системы Pb-Al –наоборот, уменьшается.

Таблица 1.16 – Скорость коррозии сплавов свинца с магнием, бериллием, алюминием при различной концентрации электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание легирующего элемента в свинце, мас. %	Сплавы с Pb-Be		Сплавы с Pb-Mg		Сплавы с Pb-Al	
		$i_{кор}$, А/м ² .	$K \cdot 10^{-3}$, г/м ² .ч	$i_{кор}$, А/м ² .	$K \cdot 10^{-3}$, г/м ² .ч	$i_{кор}$, А/м ² .	$K \cdot 10^{-3}$, г/м ² .ч
0.03	-	0,80	15.44	0,80	15,44	0,80	15,44
	0,005	0,74	14.28	0,75	14.48	0,68	13,12
	0,01	0,66	12.74	0,70	13.51	0,55	10,61
	0,05	0,60	11.58	0,64	12.35	0,48	9,26
	0,1	0,50	9.65	0,58	10.62	0,44	8,49
	0,5	0,42	8.11	0,45	8.68	0,40	7,72
0.3	-	0,85	16,40	0,85	16,40	0,85	16,40
	0,005	0,76	14,67	0,80	15,44	0,72	13,89
	0,01	0,70	13,51	0,74	14,28	0,63	12,59
	0,05	0,64	12,35	0,68	13,12	0,54	9,82
	0,1	0,48	9,26	0,56	10,81	0,50	9,75
	0,5	0,44	8,49	0,48	9,26	0,42	8,11
3.0	-	0,98	18,91	0,98	18,91	0,98	18,9
	0,005	0,80	15,44	0,95	18,34	0,75	14,5
	0,01	0,72	13,89	0,82	15,83	0,68	13,1
	0,05	0,65	12,54	0,76	14,67	0,55	10,6
	0,1	0,50	9,65	0,60	11,58	0,51	9,8
	0,5	0,47	9,07	0,52	10,04	0,44	8,5

Результаты исследования анодного поведения сплавов свинца с барием, кальцием, стронцием при различных концентрациях электролита NaCl [46-48]

представлены в таблицах 1.17 и 1.18. Изучено влияние концентрации щелочноземельного металла на стационарный потенциал сплавов системы Pb-Ca (Ba, Sr), установлено, что с повышением количества электролита его значения смещаются в положительную область, но при этом стационарный потенциал чистого свинца отклоняется в отрицательную область [25, 46-48]. В средах 0,03 и 3,0 % NaCl стационарный потенциал изменяется, соответственно до -0,524 и -0,562 В (таблица 1.17).

Исследованиями других авторов [29, 34, 49-52] установлено, что указанные выше зависимости сохраняются и для сплавов свинца с барием, кальцием, стронцием. Независимо от количества легирующего компонента, когда переходят от слабого электролита к более сильному, обязательно, наблюдается падение величины потенциала свободной коррозии сплавов (таблица 1.17).

Данные указанной таблицы показывают, что потенциал питтингообразования и репассивации для чистого свинца и его сплавов с ЩЗМ изменяются. Причем, с увеличением концентрации хлорид-иона значения указанных параметров смещаются в наиболее отрицательную область. С легирующим компонентом отмечена другая зависимость. Повышение его концентрации способствует увеличению значения потенциалов питтингообразования и репассивации в любых средах, причем концентрация хлорид-иона не влияет на этот факт. Отмечены следующие изменения, например, величина потенциала репассивации ($E_{р.п.}$) сплавов систем Pb-ЩЗМ для чистого свинца изменяется от -0.548 до -0.400 В при 0.5 мас.% ЩЗМ в среде электролита 3% NaCl. При низких концентрациях NaCl, т.е. в среде 0.03 % электролита потенциала репассивации изменяется от -0.450 до -0.320 В. Такая зависимость прослеживается, можно сказать, что характерна, для сплавов свинца почти со всеми ЩЗМ. Следует отметить, что при переходе от сплавов свинца с кальцием к таковым со стронцием, а затем к сплавам с барием потенциал свободной коррозии уменьшается. Вместе с этим, уменьшается, также потенциал питтингообразования (таблица 1.17) [29, 34, 49-52].

Таблица 1.17 – Потенциалы свободной коррозии и питтингообразования сплавов систем Pb-Ca (Ba, Sr) в зависимости от концентрации электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержан. ЦЗМ в свинце, мас. %	Сплавы с Pb-Be		Сплавы с Pb-Mg		Сплавы с Pb-Al	
		$-E_{\text{св.корр.}}, \text{В}$	$-E_{\text{п.о.}}, \text{В}$	$E_{\text{св.корр.}}, \text{В}$	$-E_{\text{п.о.}}, \text{В}$	$E_{\text{св.корр.}}, \text{В}$	$-E_{\text{п.о.}}, \text{В}$
0,03	-	0.524	0.380	0.524	0.380	0.524	0.380
	0.005	0.520	0.369	0.510	0.330	0.512	0.340
	0.01	0.518	0.354	0.500	0.320	0.484	0.330
	0.05	0.506	0.340	0.480	0.300	0.464	0.310
	0.1	0.475	0.325	0.450	0.280	0.442	0.300
	0.5	0.422	0.320	0.430	0.250	0.428	0.280
0.3	-	0.543	0.420	0.543	0.420	0.543	0.420
	0.005	0.488	0.340	0.520	0.350	0.536	0.380
	0.01	0.470	0.340	0.510	0.350	0.522	0.360
	0.05	0.420	0.310	0.503	0.310	0.516	0.340
	0.1	0.400	0.306	0.408	0.305	0.510	0.340
	0.5	0.384	0.300	0.440	0.300	0.500	0.320
3.0	-	0.562	0.450	0.562	0.450	0.562	0.450
	0.005	0.460	0.320	0.540	0.370	0.560	0.400
	0.01	0.450	0.310	0.536	0.380	0.550	0.380
	0.05	0.408	0.300	0.532	0.340	0.546	0.360
	0.1	0.380	0.260	0.523	0.350	0.530	0.340
	0.5	0.368	0.250	0.522	0.325	0.524	0.340

При росте концентрации NaCl плотность тока коррозии (скорость коррозии) сплавов Pb-Ca (Ba, Sr) возрастают. Причем, такая закономерность сохраняется для всех составов, не смотря на физические, химические свойства или их особенности, а также состав легирующего компонента.

Таблица 1.18 – Влияние содержания ЦЗМ на скорость коррозии сплавов систем Pb-Ca (Ba, Sr) в среде NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание ЦЗМ в свинце, мас. %	Скорость коррозии					
		сплавов с Ca		сплавов со Sr		сплавов с Ba	
		$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		А/м ²	г/м ² ·час	А/м ²	г/м ² ·час	А/м ²	г/м ² ·час
0.03	-	0.80	15.44	0.80	15.44	0.80	15.44
	0.005	0.77	14.86	0.69	13.31	0.71	13.70
	0.01	0.60	11.58	0.54	10.42	0.57	11.00
	0.05	0.53	10.23	0.48	9.26	0.54	10.42
	0.1	0.42	8.11	0.40	7.72	0.45	8.68
	0.5	0.36	6.95	0.36	6.85	0.40	7.72
0.3	-	0.86	16.42	0.87	16.43	0.81	16.43
	0.005	0.69	13.13	0.71	13.81	0.72	14.30
	0.01	0.56	10.63	0.55	11.70	0.63	11.54
	0.05	0.47	9.48	0.48	9.53	0.52	10.79
	0.1	0.36	7.35	0.40	8.17	0.45	9.29
	0.5	0.31	6.39	0.36	7.41	0.40	8.35
3.0	-	0.98	18.91	0.98	18.91	0.98	18.91
	0.005	0.62	11.97	0.83	16.01	0.86	16.50
	0.01	0.53	10.23	0.63	12.15	0.65	12.55
	0.05	0.42	8.11	0.55	10.61	0.60	11.58
	0.1	0.32	6.18	0.48	9.26	0.52	10.04
	0.5	0.28	5.40	0.42	8.10	0.47	9.07

Необходимо отметить, что резкие изменения появляются при переходе от сплавов свинца с кальцием к сплавам с барием и стронцием. При этом идет повышение скорости коррозии, что со свойствами самих ЦЗМ коррелируется очень хорошо. Если говорить о чистом свинце, для него характерно с

повышением концентрации хлорид-иона увеличение скорости коррозии (таблица 1.18) [29, 34, 49-52].

Щелочноземельные металлы оказывают положительное влияние на анодные свойства свинца. Это ни в коем случае не объясняется только повышением истинной поверхности анода или ростом плотности защитного фазового слоя. Обычно такое действие могут вызывать малорастворимые продукты окисления. От изменения и модифицирования структуры свинца при легировании зависит его устойчивость. Это вполне зависит от величины кристаллов в структуре сплавов [29, 34, 49-52].

1.6. Заключение по литературному обзору и постановка задачи исследования

Общеизвестно, что стабильность процесса и технологии процесса электролиза, а также качество получаемой продукции определяют катоды и аноды, которые являются основными элементами электролитической ванны. Использование электродов, другие параметры условий, т.е. температура раствора, его компонентный состав, плотность тока, тесно связаны с уровнем научно-технического прогресса и практики производства. Для полного достижения целей и задач следует добавить экономическую целесообразность производства и строгое требование охраны труда обслуживающего персонала, создание экологических условий.

Свинец и его сплавы достаточно широко применяются как материал при осуществлении электролиза сернокислых растворов для анода в аккумуляторном производстве, гальванотехнике и гидроэлектрометаллургии. Этот уникальный металл пока остаётся для крупных электрохимических производств основным анодным материалом. Хотя, известны случаи, когда следы ионов некоторых элементов значительно снижают выход катодноосажденных металлов. В тоже время чистота катодного металла остается в прямой зависимости от устойчивости анода. Как известно, не всегда

идентично влияние легирующих элементов, содержащихся в составе электрода, и их ионов в сернокислом растворе на поведение анода.

Металлы могут быть модификаторами структуры сплавов. Для этого необходимы: короткая межатомная связь, низкая температура плавления. Тогда металлы смогут адсорбироваться на вновь рождающихся кристаллах и тормозить их рост. Вслед за этим, понижать поверхностную энергию кристалла, который только начал зарождаться. Все перечисленное в первую очередь способствует образованию высокодисперсного сплава. ЦЗМ относятся к такому числу металлов.

Выполненный обзор литературы показывает перспективность использования щелочноземельных металлов для улучшения коррозионной устойчивости свинца и его сплавов с сурьмой. Поэтому, была поставлена задача исследовать и определить физико-химические свойства свинцового сплава ССуЗ (Pb+3%Sb) как материала для оболочки силовых кабелей и электрода при производстве металлов электролизом.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СВИНЦОВОГО СПЛАВА SSu_3 С ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

2.1. Теория метода установки и методика измерения теплоёмкости твердых тел

Из года в год применение свинцовых сплавов в различных областях промышленности возрастает. Поэтому интерес исследователей к свинцу и его сплавам увеличивается. В интернете и доступной литературе найти данные о зависимости теплоёмкости свинцового сплава SSu_3 с ЩЗМ от температуры нам не удалось. В считанных работах приводятся результаты, полученные в режиме «нагрева» для чистых металлов. Сохранять монотонное изменение температуры системы в нужном режиме довольно сложно. Более простым в исполнении и удобным является режим «охлаждения» образца [53-54].

В наших исследованиях теплоемкость измерялась на установке ИТС-400. Она предназначена для изучения зависимости удельной теплоемкости от температуры [55].

Одним из методов, позволяющим корректно установить температурную зависимость теплоемкости металлов и сплавов в области высоких температур, является метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов, исследуемый и эталонный по закону охлаждения Ньютона – Рихмана.

Расчет теплоемкости основывается на следующих уравнениях.

Количество тепла, переданное образцом объёма dV за время $d\tau$, равно

$$\delta Q = C_p^0 \cdot \rho \cdot d\tau \cdot dV, \quad (2.1)$$

где: C_p^0 - удельная теплоёмкость металла;

ρ - плотность металла;

T - температура образца сплава. Температура должна быть одинаковая во всех точках поверхности образца. Это связано с тем, что линейные размеры образца малы, в тоже время теплопроводность металла велика.

Для определения величины δQ можно использовать закон Ньютона-Рихмана:

$$\delta Q = \alpha(T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau, \quad (2.2)$$

где: dS – элемент поверхности,

T_0 – температура окружающей среды,

α – коэффициент теплоотдачи.

Преобразуя выражения (1) и (2), можно получить:

$$C_P^0 \cdot \rho \cdot dT \cdot dV = \alpha(T - T_0) dS \cdot d\tau. \quad (2.3)$$

Количество тепла, которое теряет весь объем образца равно:

$$Q = \int_V C_P^0 \cdot \rho \cdot dT \cdot dV = \int_S \alpha(T - T_0) dS \cdot d\tau. \quad (2.4)$$

Предполагая, что α , T и T_0 не зависят от координат точек поверхности образца, а C_P^0 , ρ не зависят от координат точек объема, можно написать:

$$C_P^0 \cdot \rho \cdot V \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T - T_0) S, \quad (2.5)$$

или

$$C_P^0 \cdot m \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T - T_0) S, \quad (2.6)$$

где: V – объем всего образца, а $\rho \cdot V = m$ – его масса,

S – площадь поверхности всего образца.

Для двух образцов одинакового размера при допущении, что $S_1 = S_2$, $\alpha_1 = \alpha_2$ соотношение (2.6) имеет вид:

$$C_{P_1}^0 = C_{P_2}^0 \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1} = C_{P_2}^0 \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{\Delta T}{\Delta\tau}\right)_2}{\left(\frac{\Delta T}{\Delta\tau}\right)_1}. \quad (2.7)$$

Зная m_1 и m_2 – массы образцов, скорости их охлаждения и удельную теплоемкость эталона $C_{P_1}^0$, можно вычислить скорости охлаждения и удельную теплоемкость неизвестного образца $C_{P_2}^0$ из выражения:

$$C_{P_2}^0 = C_{P_1}^0 \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (2.8)$$

где: $m_1 = \rho_1 V_1$ – масса первого образца,

$m_2 = \rho_2 V_2$ – масса второго образца,

$\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1, \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ - скорости охлаждения эталона и изучаемого

образца при данной температуре.

Скорость охлаждения можно определить построением термограмм (кривые охлаждения) исследуемых образцов. Такая кривая представляет собой зависимость температуры образца сплава от времени при его охлаждении в неподвижном воздухе.

Сначала получены тройные сплавы - сплав SSu_3 с барием, кальцием, стронцием в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ. Образцы получены при температуре 650 – 700 К. Количество щелочноземельных элементов в сплавах варьировалось в интервале 0,01 – 0,50 мас.%. Цилиндрические образцы диаметром 16 и длиной 30 мм отливались из полученных сплавов. Образцы помещались в графитовую изложницу заданной формы, затем исследовалась теплоемкость системы. Количество щелочноземельного металла в сплавах определялось гравиметрическим методом. Металлы в сплавах переводились в оксалатную или сульфатную соль.

Методика измерения теплоемкости, использованная нами, описана в работах [56-65]. Для этого применена установка¹, схема которой представлена на рисунке 2.1. Указанная установка собрана из следующих основных узлов: электропечь (3). Она смонтирована на стойке (6) и по ней перемещается вверх и вниз, направление передвижения электропечи показано стрелкой. Образец системы (4) и стандартный эталон (5) также могут перемещаться. Они имеют

¹Малый патент Респ. Таджикистан № ТЖ 877, приоритет изобретения от 20.04.2017 г.

вид цилиндра (длиной 30, диаметр 16 мм). С одного конца сверлят каналы, куда ставятся термопары (4 и 5). К цифровому многоканальному термометру (7), подведены концы термопар и подсоединены к компьютеру (8).

Включаем электропечь (3) через автотрансформатор (1), установив нужную температуру с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифрового многоканального термометра (7) отмечаем начальную температуру. Далее, измеряемый образец (4) и эталон (5) вдвигаем в электропечь (3). До нужной температуры нагреваем её. По показаниям цифрового многоканального термометра на компьютере (8) контролируем температуру. Затем, измеряемый образец (4) и эталон (5) выдвигаем из электропечи (3) одновременно. Снижение температуры фиксируем с этого момента. Показания цифрового термометра (7) записываем на компьютере (8) через фиксированное время (от 0,1 до 20 с). Охлаждаем образец и эталон ниже 30 °С.

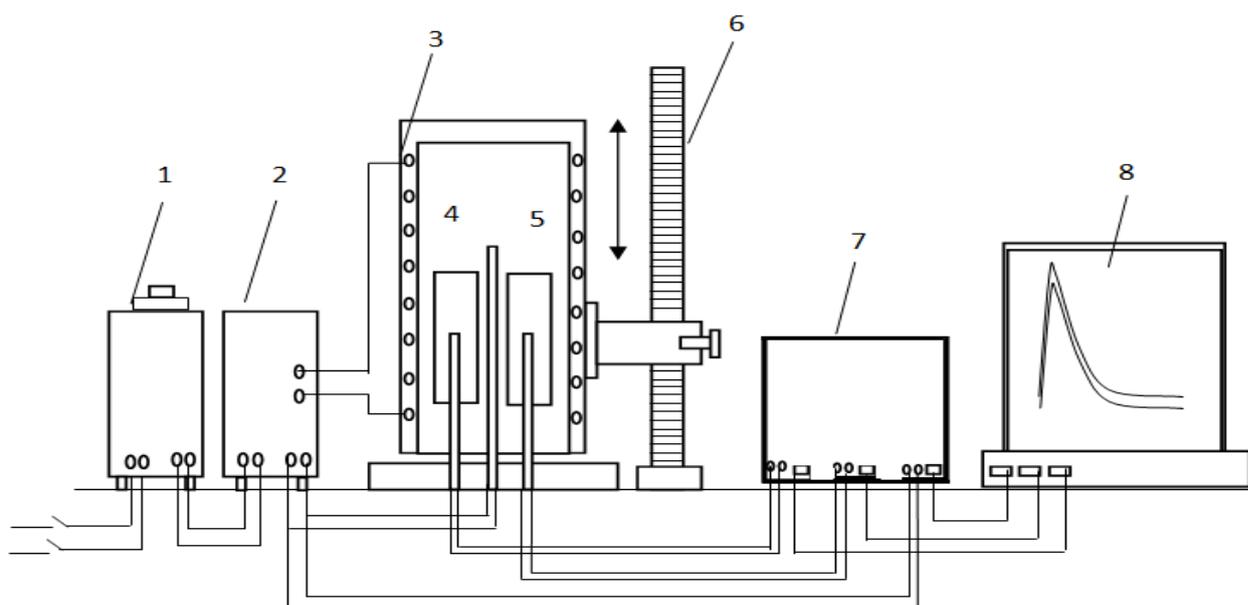


Рисунок 2.1 – Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»: 1-автотрансформатор; 2-терморегулятор; 3-электропечь; 4-образец измеряемый; 5-эталон; 6-стойка электропечи; 7-многоканальный цифровой термометр; 8-регистрирующий прибор (компьютер)

По методикам, изложенным в работах [66-73] в режиме «охлаждения» осуществлены измерения теплоёмкости сплава SSu_3 с барием, кальцием,

стронцием. При обработке результатов экспериментальных измерений и построении изученных зависимостей (графиков) были использованы компьютерные программы Sigma Plot 10 и MS Excel. Коэффициент корреляции равен 0,998. Следовательно, данные достоверны и выбор аппроксимирующей функции сделан правильно. Температура фиксировалась нами через каждые 10 секунд. Относительная ошибка измерения её в интервале 40 – 400 °С составляла ± 1 %. Выше 400 °С эта величина равнялась $\pm 2,5$ %. Погрешность при измерении теплоемкости исследованных сплавов по использованной методике не превышала 4 %.

Зависимости температуры сплавов от времени получены экспериментально. С достаточной точностью они описываются уравнением следующего вида:

$$T = a \exp(-b\tau) + c \exp(-k\tau), \quad (2.9)$$

где: a , b , p , k - постоянные величины для данного образца, τ – время охлаждения.

Дифференцируя уравнение (9) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплавов:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (2.10)$$

По этой формуле нами были вычислены скорости охлаждения эталона и образцов из сплава ССуЗ с кальцием, стронцием и барием.

2.2. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинцового сплава ССуЗ с кальцием

Изучены температуры охлаждения исследуемых сплавов (рисунок 2.2). В общем случае Полученные графические зависимости температуры (Т) образцов систем от времени охлаждения (τ) для сплава ССуЗ с кальцием имеют вид наклонных линий. Они представляют собой зависимость температуры образцов и эталона по мере их охлаждения [74] и непрерывно уменьшаются.

Термические эффекты, связанные с фазовым превращением, на полученных кривых охлаждения не установлены.

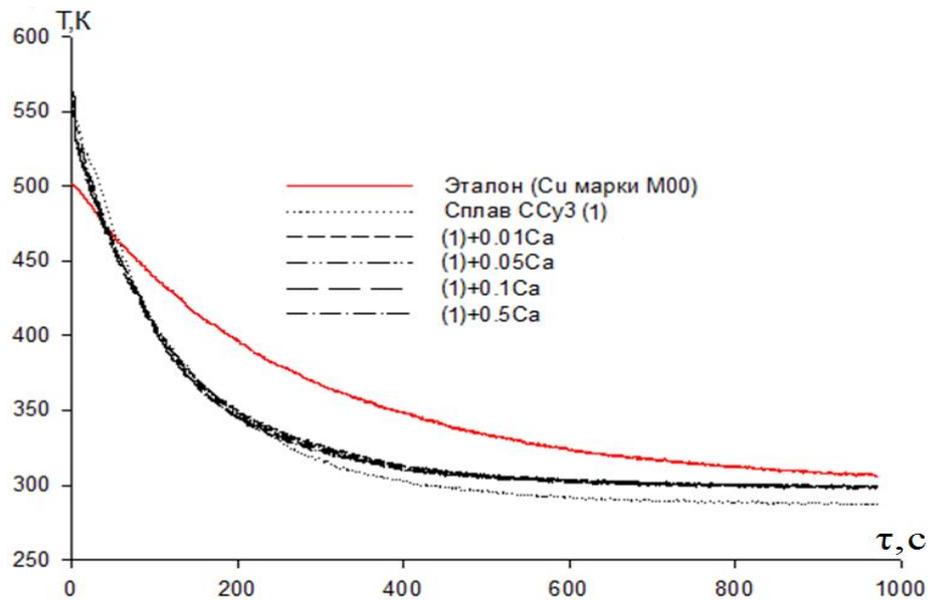


Рисунок 2.2 – График зависимости температуры (T) от времени охлаждения (τ) для образцов из сплава ССуЗ с кальцием

Обработкой кривых скорости охлаждения образцов установлены экспериментальные значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (2.10), которые приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.10) для сплава ССуЗ с кальцием

Содержание кальция в сплаве, мас. %	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	p, K	$k \cdot 10^{-12}, c^{-1}$	$a \cdot b, K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-9}, K \cdot c^{-1}$
Сплав ССуЗ (1)	418,32	3,75	272,61	7,17	1,57	1,96
(1)+0.01Ca	232,0	8,58	311,20	4,47	1,99	1,39
(1)+0.05Ca	235,9	8,81	310,55	4,25	2,08	1,32
(1)+0.1Ca	231,1	8,89	309,97	4,35	2,06	1,35
(1)+0.5Ca	245,0	9,35	309,74	3,98	2,29	1,23
Эталон (Cu марки М00)	307,0	2,28	279,24	9,05	0,70	2,53

Далее полученные результаты в виде $\frac{dT}{d\tau}$ (параметры релаксации) использовались для расчёта теплоемкости сплавов по (2.8) с использованием программы MS Excel. Результаты расчета $\frac{dT}{d\tau}$ представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Значения $\frac{dT}{d\tau}$ для эталона и образцов из сплава ССуЗ с кальцием

Содержание кальция в сплаве, мас. %	Т.К				
	300	350	400	450	500
Сплав ССуЗ (1)	0,0940	0,3162	0,3720	0,4217	0,6260
(1)+0.01Ca	0,1183	0,3538	0,4223	0,4678	0,6343
(1)+0.05Ca	0,1417	0,4032	0,4937	0,5602	0,7497
(1)+0.1Ca	0,1290	0,3660	0,4450	0,5070	0,6930
(1)+0.5Ca	0,1553	0,4065	0,5053	0,5940	0,8153
Эталон (Cu марки М00)	0,0360	0,1795	0,2823	0,3430	0,4203

Кривые скорости охлаждения сплавов представлены на рисунке 2.3.

Расчет скорости охлаждения образцов проводился по уравнению (2.10).

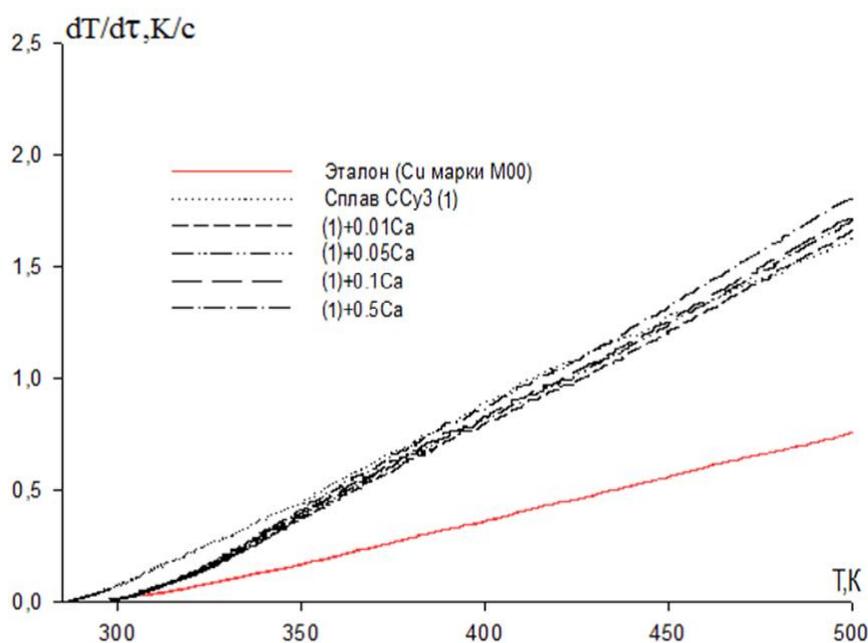


Рисунок 2.3 – Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из эталона (Cu) и сплава ССуЗ с кальцием

Для определения удельной теплоемкости сплава ССуЗ с кальцием использовали формулу (2.8). Проводя полиномиальную регрессию, получено следующее общее уравнение для температурной зависимости удельной теплоёмкости эталона (Cu марки М00) и сплава ССуЗ с кальцием:

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (2.11)$$

Рассчитанные величины коэффициентов выражения (2.11) представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Рассчитанные величины коэффициентов уравнения зависимости удельной теплоемкости сплавов от температуры для сплава ССуЗ с кальцием

Содержание кальция в сплаве, мас. %	a , Дж/кг·К	b , Дж/кг·К ²	c , Дж/кг·К ³	d , Дж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R, %
Сплав ССуЗ (1)	-7520,93	56,52	-0,13	1,06	0,9832
(1)+0.01Ca	-951,4588	20,700	0,0065	-8,28	0,9998
(1)+0.05Ca	-1200,216	3,5171	0,0038	-6,73	0,9997
(1)+0.1Ca	-1054,343	2,5748	0,0058	-7,93	0,9988
(1)+0.5Ca	-1356,691	4,5972	0,0013	-4,14	0,9999
Эталон (Cu марки М00)	324.454	0.2751	$2,87 \cdot 10^{-4}$	1,42	1.00

На рисунке 2.4 и в таблице 2.4 приведены результаты расчетов температурной зависимости удельной теплоемкости эталона (Cu) и сплава ССуЗ с кальцием через 50 К. Из рисунка 2.4 видно, что в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоемкость сплава ССуЗ с кальцием растёт, а у эталона (меди) изменяется незначительно. Приведённые в таблице 2.4 значения теплоёмкости свинца, полученные нами [26] по вышеописанной методике, хорошо согласуются с данными, предоставленными в справочниках [14, 75] (таблица 2.4).

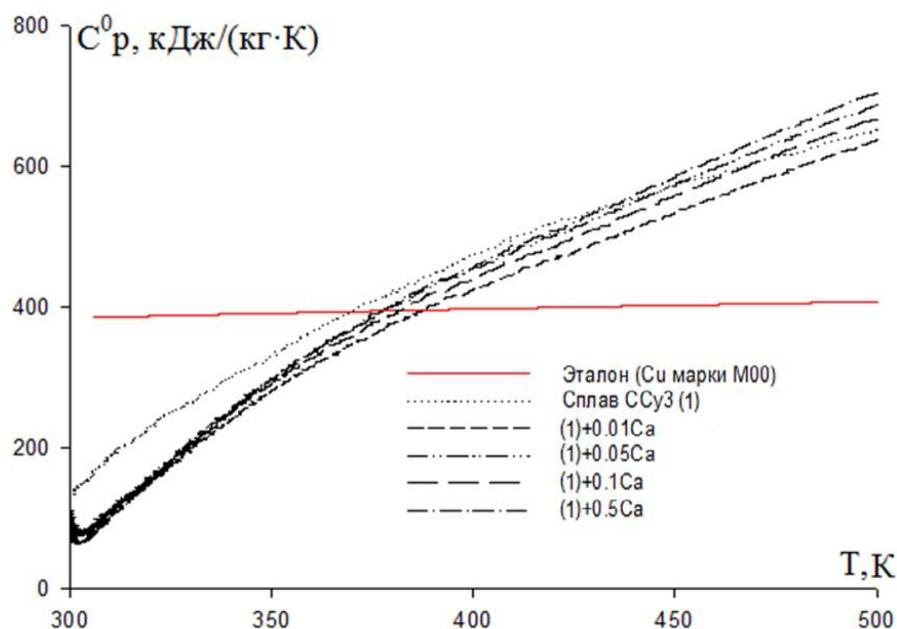


Рисунок 2.4 – Зависимость удельной теплоёмкости эталона (Cu марки M00) и сплава ССуЗ с кальцием от температуры

Таблица 2.4 – Зависимость удельной теплоёмкости (кДж/кг·К) сплава ССуЗ с кальцием, эталона (Cu марки M00) и свинца марки С2 от температуры

Содержание кальция в сплаве, мас.%	Т.К					Рост C_p^0 , %
	300	350	400	450	500	
Сплав ССуЗ (1)	0,2043	0,3528	0,3911	0,3979	0,4539	122,17
(1)+0.01Ca	0,1400	0,2228	0,3914	0,5299	0,6756	382,57
(1)+0.05Ca	0,1343	0,2376	0,4160	0,5697	0,7279	441,99
(1)+0.1Ca	0,1316	0,2355	0,4071	0,5596	0,7077	437,76
(1)+0.5Ca	0,1290	0,2396	0,4222	0,5811	0,7414	474,73
Рост C_p^0 , %	-36,86	-32,09	7,95	46,04	63,34	
Эталон (Cu марки M00)	0,3859	0,3917	0,3976	0,4031	0,4081	5,74
Cu [14]	0,3839	0,3916	0,3976	0,4030	0,4079	6,25
Pb [14]	0,1275	-	0,1328	-	0,1376	7,92
Pb [75]	0,1191	0,1221	0,1284	0,1355	0,1408	18,22
Свинец (Pb марки С2) [26]	0,1191	0,1221	0,1284	0,1355	0,1408	18,22

Коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ ($\text{Вт}/(\text{К}\cdot\text{м}^2)$) для эталона (Cu) и сплава ССуЗ с кальцием рассчитан с использованием вычисленных данных по теплоемкости сплава ССуЗ с кальцием и экспериментально полученных величин скорости охлаждения образцов по следующей формуле:

$$a = \frac{C_p^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S} \quad (2.12)$$

Для сплава ССуЗ с кальцием температурная зависимость коэффициента теплоотдачи имеет вид (таблица 2.5 и рисунок 2.5).

Таблица 2.5 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи эталона (Cu марки М00) и сплава ССуЗ с кальцием

Содержание кальция в сплаве, мас.%	Т.К				
	300	350	400	450	500
Сплав ССуЗ (1)	13,486	39,085	54,607	61,494	65,047
(1)+0.01Ca	0,634	38,189	108,077	180,317	267,730
(1)+0.05Ca	0,367	27,721	77,958	132,602	197,957
(1)+0.1Ca	0,373	28,112	76,841	131,869	192,515
(1)+0.5Ca	0,285	29,573	83,765	144,131	214,134
Эталон(Cu марки М00)	4,932	16,685	23,179	26,821	44,781

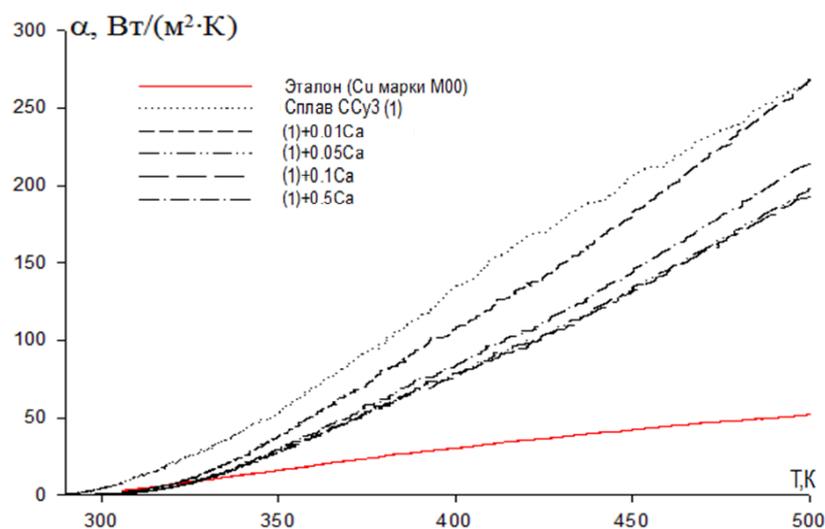


Рисунок 2.5 – Зависимость коэффициента теплоотдачи эталона (Cu) и сплава ССуЗ с кальцием от температуры

Определены зависимости от температуры изменения термодинамических функций для сплава ССуЗ с кальцием. Для расчетов изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использованы интегралы удельной теплоемкости по следующему выражению (2.11):

$$H^0(T) - H^0(T_0) = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (2.13)$$

$$S^0(T) - S^0(T_0) = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (2.14)$$

$$[G^0(T) - G^0(298.15)] = [H^0(T) - H^0(298.15)] - T[S^0(T) - S^0(298.15)], \quad (2.15)$$

где: $T_0 = 298,12\text{K}$.

Для эталона (Cu марки М00) и сплава ССуЗ с кальцием (по приведенным уравнениям (2.13)-(2.15)) через каждые 50 К рассчитаны зависимости изменения энтальпии (кДж/кг), энтропии (кДж/кг·К), а также энергии Гиббса (кДж/кг) от температуры. Результаты сведены в таблицу 2.6. и представлены на рисунках 2.6-2.8. Уравнения зависимости теплоемкости и изменения термодинамических функций для эталона и сплава ССуЗ с кальцием от температуры, описывают их изменения с коэффициентом корреляции $R_{\text{кор.}} = 0,999$.

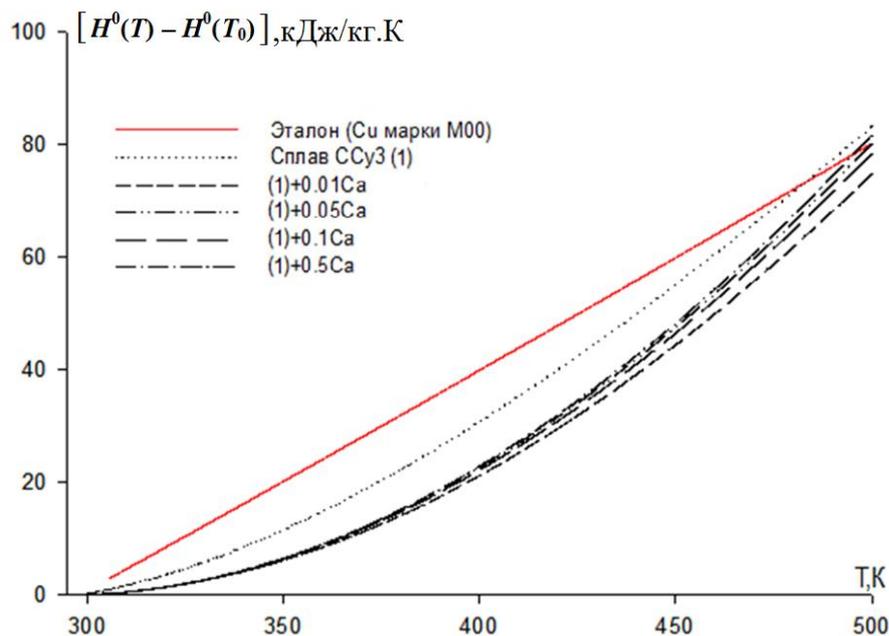


Рисунок 2.6 – Зависимость энтальпии (кДж/кг) сплава ССуЗ с кальцием от температуры

Таблица 2.6 – Температурная зависимость изменения термодинамических функций сплава ССуЗ с кальцием и эталона (Cu марки М00).

Содержание кальция в сплаве, мас.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
	Т.К				
	300	350	400	450	500
Сплав ССуЗ (1)	0,221741	11,53511	30,72191	55,12277	83,20707
(1)+0.01Ca	0,049268	6,160797	21,1717	44,37573	74,75613
(1)+0.05Ca	0,04574	6,509412	22,61349	47,52641	80,17774
(1)+0.1Ca	0,048638	6,411224	22,14334	46,47968	78,35754
(1)+0.5Ca	0,038968	6,481416	22,8228	48,21625	81,65963
Эталон (Cu марки М00)	0,711986	20,13154	39,8675	59,88805	80,16671
	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/кг·К для сплавов				
Сплав ССуЗ (1)	0,000841	0,038516	0,093793	0,1566	0,222494
(1)+0.01Ca	0,000165	0,018644	0,058477	0,112959	0,176855
(1)+0.05Ca	0,000153	0,019685	0,062418	0,120912	0,189583
(1)+0.1Ca	0,000163	0,019397	0,061144	0,118285	0,185331
(1)+0.5Ca	0,00013	0,019586	0,062945	0,122565	0,192898
Эталон (Cu марки М00)	-0,01033	0,049525	0,102223	0,149379	0,192105
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
Сплав ССуЗ (1)	-0,03046	-1,94538	-6,79524	-15,3472	-28,0398
(1)+0.01Ca	-0,00015	-0,36466	-2,21910	-6,45572	-13,6714
(1)+0.05 Ca	-0,00013	-0,38043	-2,35363	-6,88391	-14,6138
(1)+0.1 Ca	-0,00015	-0,37775	-2,31417	-6,74843	-14,3078
(1)+0.5 Ca	-0,00011	-0,37354	-2,35515	-6,93792	-14,7895
Эталон (Cu марки М00)	3,811822	2,797884	-1,02179	-7,33232	-15,886

* $T_0 = 298,15 \text{ K}$

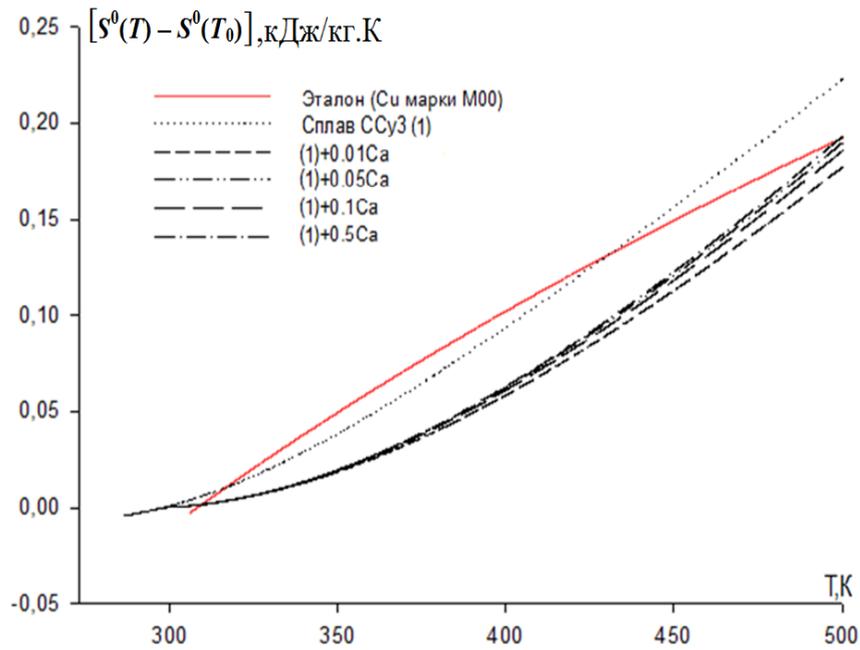


Рисунок 2.7 – Зависимость энтропии (кДж/кг·К) сплава ССуЗ с кальцием от температуры

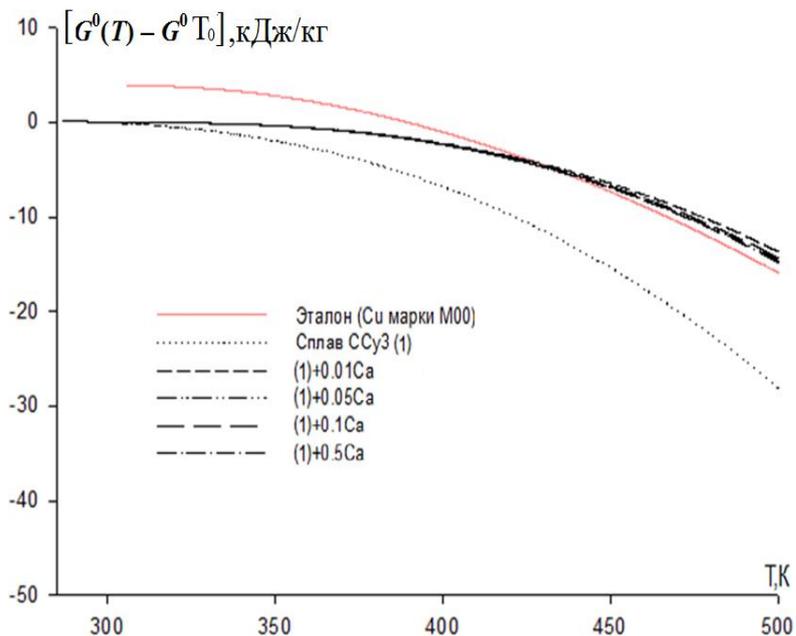


Рисунок 2.8 – Температурная зависимость изменений энергии Гиббса (кДж/кг·К) для сплава ССуЗ с кальцием

Как показали полученные результаты, величина удельной теплоёмкости, энтальпии и энтропии сплава свинца с кальцием с повышением температуры растет. Величины энергии Гиббса - уменьшаются. Для исходного сплава

ССуЗ теплоемкость от содержания кальция имеет немного другую зависимость, до 350 К она снижается, а от температуры 400 до 500 К возрастает. Такие изменения в величинах теплоемкости сплавов обусловлены тем, что при легировании его кальцием растет степень гетерогенности структуры исследованного сплава [76,77].

2.3. Влияние стронция на температурную зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинцового сплава ССуЗ

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из сплава ССуЗ со стронцием представлены на рисунке 2.9.

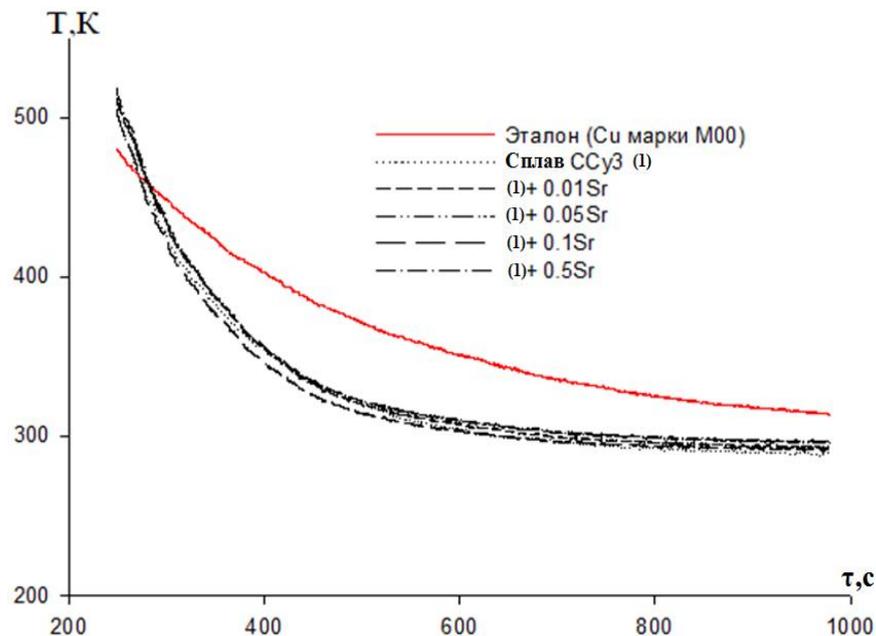


Рисунок 2.9 – Зависимость температуры образцов (Т) от времени охлаждения (τ) для сплава ССуЗ со стронцием

Для определения скорости охлаждения сплавов [78], величины коэффициентов выражения (2.10) a , b , p , k , ab , pk приведены в таблице 2.7.

Далее, полученные результаты в виде $\frac{dT}{d\tau}$ (параметры релаксации) использовались для расчёта теплоемкости сплавов по выражению (2.8) с использованием программы MS Excel. Результаты расчета $\frac{dT}{d\tau}$ представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.7 – Для сплава ССу3 со стронцием необходимые значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (2.10)

Содержание стронция в сплаве, мас.%	α, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	ρ, K	$k \cdot 10^{-12}, c^{-1}$	$a \cdot b, K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-9}, K \cdot c^{-1}$
Сплав ССу3 (1)	418,325	3,75	272,6105	7,17	1,57	1,960
(1)+ 0.01 Sr	435,984	3,54	265,3095	1,86	1,55	0,493
(1)+ 0.05 Sr	439,892	4,19	287,0683	2,10	1,84	0,603
(1)+ 0.1 Sr	439,626	4,35	283,7392	2,05	1,91	0,581
(1)+ 0.5 Sr	446,824	4,21	287,4651	2,11	1,88	0,607
Эталон (Cu марки М00)	307,0172	2,28	279,2453	9,05	0,700	2,53

Таблица 2.8 – Значения $\frac{dT}{dt}$ для эталона и образцов из сплава ССу3 со стронцием

Содержание стронция в сплаве, мас.%	Т.К				
	300	350	400	450	500
Сплав ССу3 (1)	0,094	0,31625	0,372	0,42175	0,626
(1)+ 0.01 Sr	0,108	0,37075	0,44	0,47025	0,616
(1)+ 0.05 Sr	0,0528	0,3348	0,4088	0,4458	0,6168
(1)+ 0.1 Sr	0,0975	0,358375	0,4145	0,446625	0,6355
(1)+ 0.5 Sr	0,0575	0,3495	0,4235	0,4505	0,6015
Эталон (Cu марки М00)	0,0363	0,17955	0,2823	0,34305	0,4203

Кривые скорости охлаждения в виде зависимости (2.10) для изучаемых сплавов представлены на рисунке 2.10.

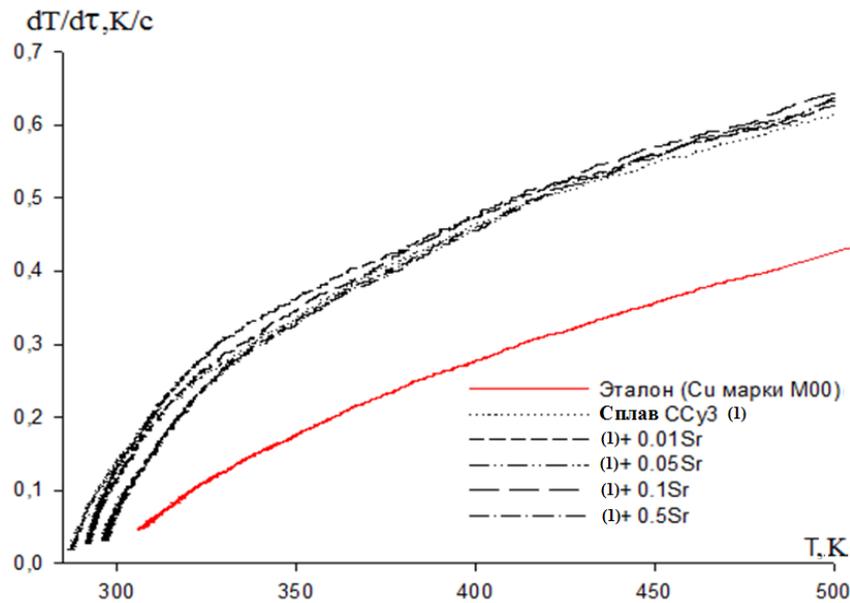


Рисунок 2.10 – Зависимость скорости охлаждения эталона (Си марки М00) и сплава ССуЗ со стронцием от температуры

Для использованного эталона, Си марки М00, а также сплава ССуЗ со стронцием определены зависимости удельной теплоемкости от температуры. Получены следующие коэффициенты полиномов, которые описываются общим уравнением (2.11) (таблица 2.9)

Таблица 2.9 – Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.11) для эталона и сплава ССуЗ со стронцием

Содержание стронция в сплаве, мас. %	a , Дж/кг·К	b , Дж/кг·К ²	c , Дж/кг·К ³	d , Дж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R, %
Сплав ССуЗ (1)	-7520,934	56,5169	-0,1346	1,066	0,9832
(1)+ 0.01 Sr	-6102,368	45,4726	-0,1059	0,821	0,9870
(1)+ 0.05 Sr	-7004,128	51,3298	-0,1190	0,919	0,9894
(1)+ 0.1 Sr	-7327,103	54,3084	-0,1275	0,997	0,9876
(1)+ 0.5 Sr	-7152,970	52,2165	-0,1205	0,927	0,9890
Эталон (Си марки М00)	324.4543	0.2751	0.000287	0,000142	1.00

Таблица 2.10 – Зависимость удельной теплоемкости (кДж/кг·К) сплава ССуЗ со стронцием и эталона (Cu марки М00) от температуры

Содержание стронция в сплаве, мас. %	Т.К					Рост C_p^0 , %
	300	350	400	450	500	
Сплав ССуЗ (1)	0,2043	0,3528	0,3911	0,3979	0,4539	122,17
(1)+ 0.01 Sr	0,237225	0,343361	0,381115	0,4063528	0.4252188	79,26
(1)+ 0.05 Sr	0,165873	0,323742	0,369612	0,371228	0,417957	152,05
(1)+ 0.1 Sr	0,177193	0,332679	0,373676	0,37425	0,417323	135,62
(1)+ 0.5 Sr	0,120127	0,235777	0,386446	0,390412	0,416497	246,79
Рост C_p^0 , %	-41,21	-4,81	-1,20	-1,88	-8,24	
Эталон (Cu марки М00)	0,3859	0,3917	0,3976	0,4031	0,4081	5,74
Cu [14]	0,3839	0,3916	0,3976	0,4030	0,4079	6,25
Pb [14]	0,1275	-	0,1328	-	0,1376	7,92
Pb [75]	0,1191	0,1221	0,1284	0,1355	0,1408	18,22
Свинец (Pb марки С2) [26]	0,1191	0,1221	0,1284	0,1355	0,1408	18,22

В таблице 2.10 и на рисунке 2.11 представлены данные, полученные при расчете C_p^0 по равенствам (8) и (10) через каждые 100 К. Как показало сравнение наших результатов зависимости теплоемкости чистого свинца от температуры с данными работы [26] и справочников [14, 75, 79-81], существует между ними хорошая сходимость.

Рассчитанные данные по теплоемкости сплава ССуЗ со стронцием и величины скорости охлаждения образцов, полученные нами экспериментально, использованы для определения коэффициента теплоотдачи $\alpha(T)$ (Вт/(К·м²)) как для медного эталона, так и сплава ССуЗ со стронцием.

Зависимость коэффициента теплоотдачи для сплава ССуЗ со стронцием от

температуры имеет вид (таблица 2.11 и рисунок 2.12).

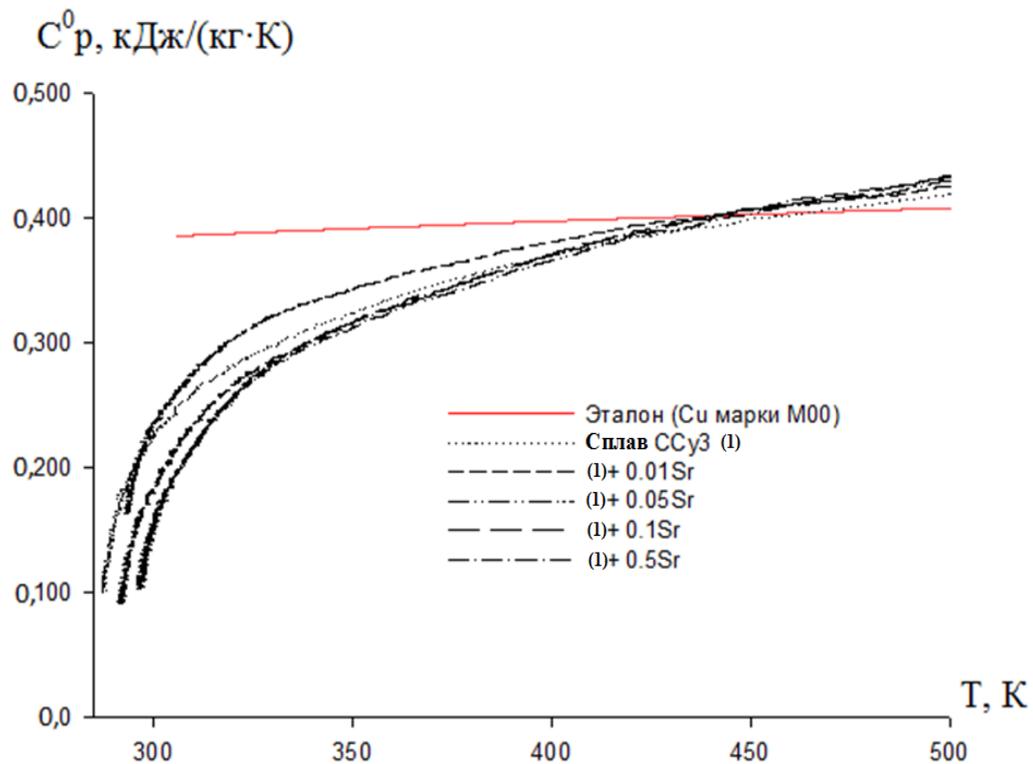


Рисунок 2.11 – Зависимость удельной теплоемкости сплава ССуЗ со стронцием и эталона (Cu марки М00) от температуры

Таблица 2.11 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи эталона (Cu марки М00) и сплава ССуЗ со стронцием

Содержание стронция в сплаве, мас. %	Т.К				
	300	350	400	450	500
Сплав ССуЗ (1)	13,486	39,085	54,607	61,494	65,047
(1)+ 0.01 Sr	9,010	29,907	37,899	42,314	44,756
(1)+ 0.05 Sr	3,551	24,442	34,977	41,656	45,780
(1)+ 0.1 Sr	5,821	26,305	37,045	43,417	46,897
(1)+ 0.5 Sr	2,962	25,361	35,673	42,687	46,386
Эталон(Cu марки М00)	4,932	16,685	23,179	26,821	44,781

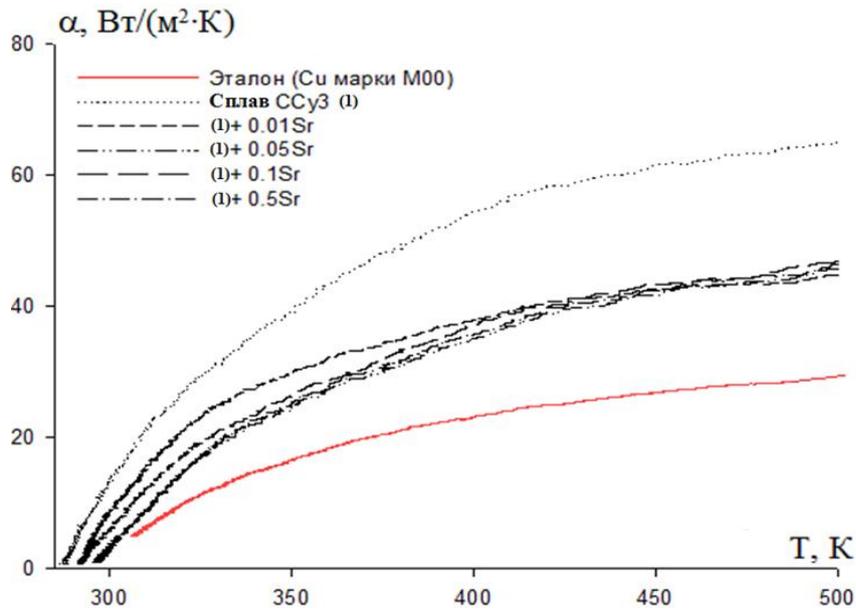


Рисунок 2.12 – Зависимость коэффициента теплоотдачи эталона (Cu) и сплава Cu_3Sn со стронцием от температуры

Зависимости изменения термодинамических функций от температуры определены с помощью интегралов удельной теплоемкости по уравнению (2.11). Данные по изменению зависимостей термодинамических функций от температуры по уравнениям (2.13)-(2.15) через каждые 50 К представлены на рисунках 2.13-2.15 и таблице 2.12.

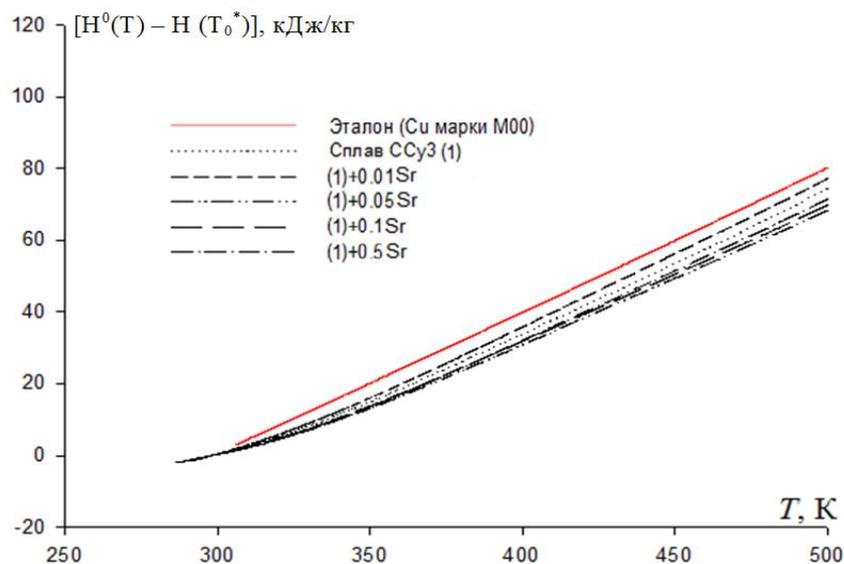


Рисунок 2.13 – Зависимость изменения энтальпии (кДж/кг) сплава Cu_3Sn со стронцием от температуры

Таблица 2.12 – Зависимость изменения термодинамических функций сплава ССуЗ со стронцием и эталона (Cu марки М00) от температуры

Содержание стронция в сплаве, мас.%	$[H^0(T) - H(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
	Т.К				
	300	350	400	450	500
Сплав ССуЗ (1)	0,369525	14,93188	33,83486	53,52221	74,45019
(1)+ 0.01 Sr	0,42453	16,04431	35,77503	56,23231	77,11053
(1)+ 0.05 Sr	0,299111	13,16462	30,82494	49,37695	68,36378
(1)+ 0.1 Sr	0,324475	13,79526	31,80197	50,51026	69,82447
(1)+ 0.5 Sr	0,305737	13,58187	31,98207	51,45321	71,4184
Эталона (Cu марки М00)	0,711986	20,13154	39,8675	59,88805	80,16671
	$[S^0(T) - S^0(T_0)]$, кДж/кг. К для сплавов				
Сплав ССуЗ (1)	0,001236	0,045837	0,096265	0,142636	0,186685
(1)+ 0.01 Sr	0,001419	0,049306	0,101944	0,150134	0,194106
(1)+ 0.05 Sr	0,0010	0,040353	0,087451	0,131152	0,171138
(1)+ 0.1 Sr	0,001085	0,042312	0,090343	0,134414	0,175081
(1)+ 0.5 Sr	0,001022	0,041625	0,090691	0,136555	0,178602
Эталона (Cu марки М00)	-0,01033	0,049525	0,102223	0,149379	0,192105
	$[G^0(T) - G^0(T_0)]$, кДж/кг для сплавов				
Сплав ССуЗ (1)	-0,00114	-1,11121	-4,67133	-10,6639	-18,8924
(1)+ 0.01 Sr	-0,00131	-1,21272	-5,00244	-11,3279	-19,9424
(1)+ 0.05 Sr	-0,00092	-0,95888	-4,15537	-9,64157	-17,2051
(1)+ 0.1 Sr	-0,001	-1,01381	-4,33519	-9,97605	-17,7161
(1)+ 0.5 Sr	-0,00094	-0,98672	-4,29434	-9,99654	-17,8825
Эталона (Cu марки М00)	3,811822	2,797884	-1,02179	-7,33232	-15,886

* $T_0 = 298,15 K$

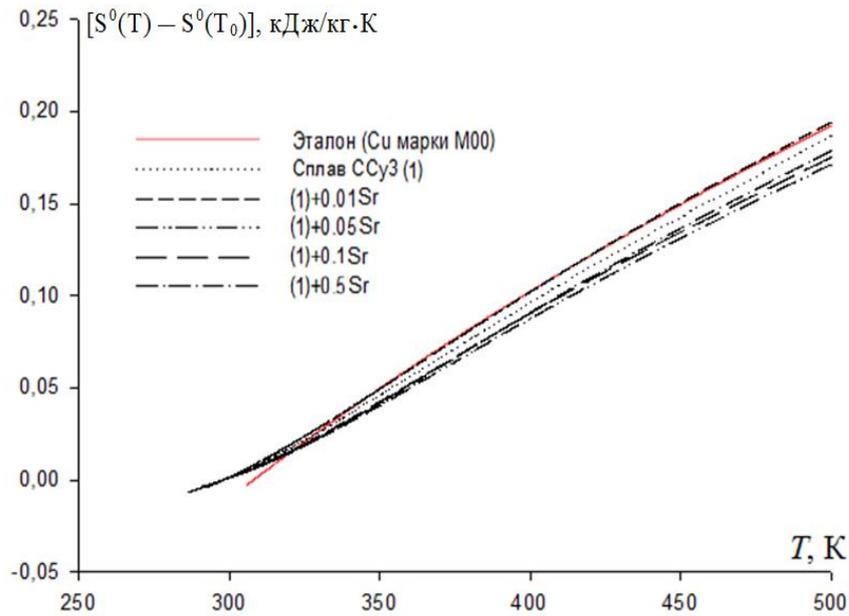


Рисунок 2.14 – Зависимость энтропии ($\text{kJ/kg}\cdot\text{K}$) сплава Cu_3Sn со стронцием от температуры

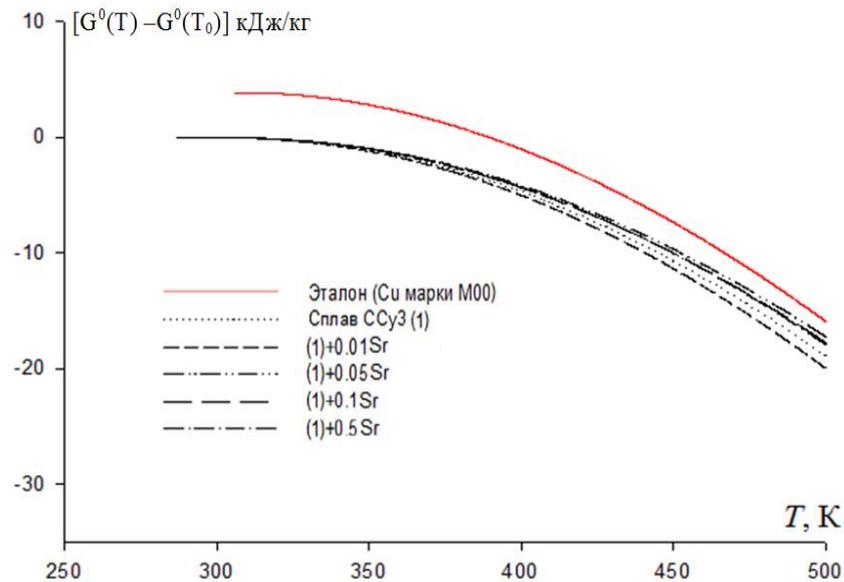


Рисунок 2.15 – Изменение энергии Гиббса ($\text{kJ/kg}\cdot\text{K}$) сплава Cu_3Sn со стронцием от температуры

По значению теплоемкости медного эталона в режиме «охлаждения» определена теплоемкость сплава Cu_3Sn со стронцием. Кроме того, получены полиномы, которые достоверно описывают изменения термодинамических функций и зависимость теплоемкости сплавов от температуры в диапазоне 300-

500 К. Анализом полученных полиномов установлено, что с повышением температуры теплоемкости, энтропия и энтальпия сплавов возрастают. Третья функция, энергии Гиббса - уменьшаются.

2.4. Влияние бария на теплоемкость и изменения термодинамических функций свинцового сплава ССуЗ

В экспериментальных условиях получены кривые охлаждения образцов из исследуемого сплава ССуЗ с барием, результаты представлены на рисунке 2.16.

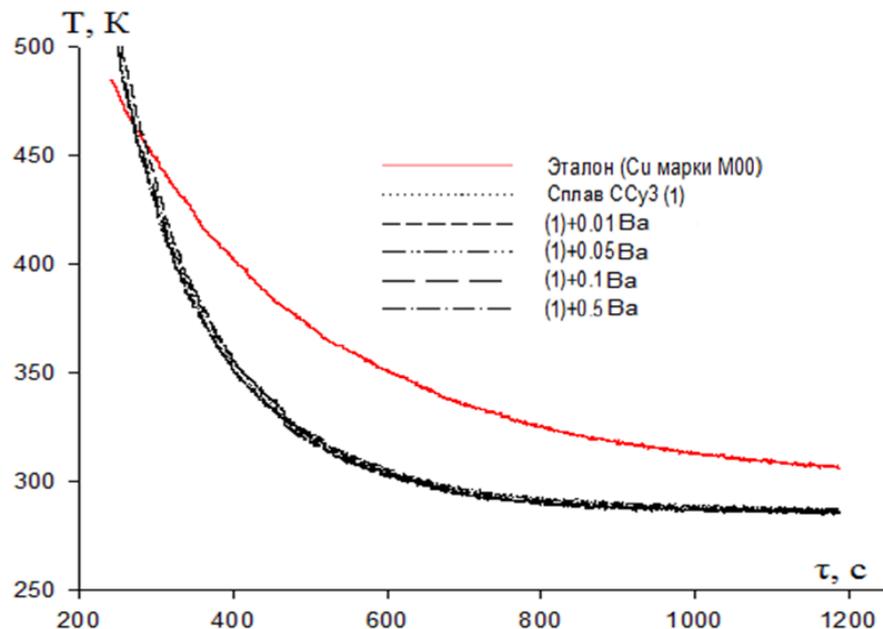


Рисунок 2.16 – Зависимость температуры образцов (T) от времени охлаждения (τ) для сплава ССуЗ, легированного барием

В таблице 2. 13 приведены коэффициенты a , b , p , k , ab , pk уравнения (2.10) для сплавов. Далее полученные результаты в виде $\frac{dT}{d\tau}$ (параметры релаксации) использовались для расчёта теплоемкости сплавов по (2.8) с использованием программы MS Excel. Результаты расчета $\frac{dT}{d\tau}$ представлены в таблице 2.14

Таблица 2.13 – Рассчитанные величины коэффициентов a , b , p , k , ab , pk выражения (2.10) для сплава ССуЗ с барием

Содержание бария в сплаве, мас. %	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	ρ, K	$k \cdot 10^{-12}, c^{-1}$	$a \cdot b, K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-9}, K \cdot c^{-1}$
Сплав ССуЗ	418,325	3,75	272,610	7,17	1,57	1,96
(1)+ 0.01Ba	439,601	3,68	269,070	8,32	1,62	2,24
(1)+ 0.05Ba	424,771	3,71	271,677	7,37	1,58	2,00
(1)+ 0.1Ba	429,824	3,83	271,452	7,00	1,65	1,90
(1)+ 0.5Ba	426,064	3,78	270,853	7,32	1,61	1,98
Эталон (Cu марки М00)	307,017	2,28	279,245	9,05	0,700	2,53

Таблица 2.14 – Значения $\frac{dT}{dt}$ для эталона и образцов из сплава ССуЗ со стронцием

Содержание стронция в сплаве, мас. %	Т.К				
	300	350	400	450	500
Сплав ССуЗ (1)	0,094	0,31625	0,372	0,42175	0,626
(1)+ 0.01Ba	0,1397	0,3651	0,4327	0,4843	0,6617
(1)+ 0.05Ba	0,1651	0,4031	0,4891	0,5671	0,7811
(1)+ 0.1Ba	0,1117	0,3316	0,3907	0,4368	0,6177
(1)+ 0.5Ba	0,1848	0,4257	0,5118	0,5939	0,8228
Эталон (Cu марки М00)	0,0363	0,17955	0,2823	0,34305	0,4203

Кривые скорости охлаждения в виде зависимости (2.10) для изучаемых сплавов представлены на рисунке 2.17. Рассчитаны значения скорости охлаждения сплавов с использованием уравнения (2.8). Далее, определены величины удельной теплоемкости сплавов с барием. Получены значения

коэффициентов уравнений зависимости удельной теплоемкости эталона (Cu марки М00) и сплава ССуЗ с барием от температуры. Уравнения описываются в общем виде равенством (2.11). Значения коэффициентов этого равенства представлены в таблице 2.15.

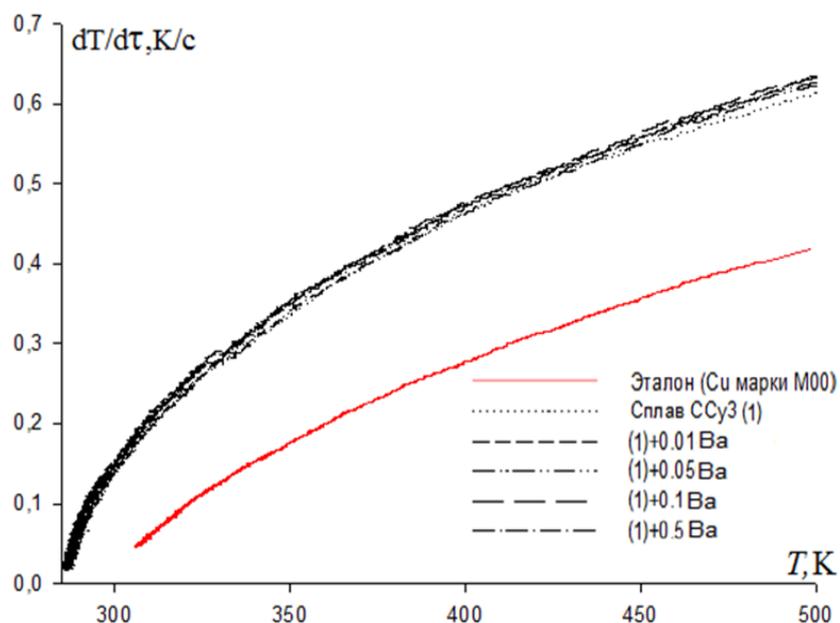


Рисунок 2.17 – Зависимость скорости охлаждения эталона (Cu марки М00) и сплава ССуЗ с барием от температуры

Таблица 2.15 – Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.11) для эталона и сплава ССуЗ с барием

Содержание бария в сплаве, мас.%	a , Дж/кг·К	b , Дж/кг·К ²	c , Дж/кг·К ³	d , Дж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R, %
Сплав ССуЗ (1)	-7520,93	56,5169	-0,1346	1,066	0,9832
(1)+0.01Ba	-6848,75	51,3327	-0,1210	0,949	0,9813
(1)+0.05 Ba	-6890,82	51,5584	-0,1217	0,957	0,9832
(1)+0.1 Ba	-7228,23	54,046	-0,1276	1,00	0,9825
(1)+0.5 Ba	-7211,91	54,1516	-0,1285	1,01	0,9821
Эталон (Cu марки М00)	324.4543	0.2751	0.00029	0,00014	1.00

Результаты расчета C_p^0 по уравнениям (2.8) и (2.10) через 100 К представлены в таблице 2.16 и на рисунке 2.18. Сравнение полученных данных температурной зависимости теплоемкости для чистого свинца, полученное нами с данными работы [26] и представленные в справочниках [14, 75, 79-82], показывают их хорошую сходимость.

Таблица 2.16 – Зависимость изменения удельной теплоемкости (кДж/кг·К) эталона (Cu марки M00) и сплава ССуЗ с барием от температуры

Содержание бария в сплаве, мас. %	Т.К					Рост C_p^0 , %
	300	350	400	450	500	
Сплав ССуЗ (1)	0,2043	0,3528	0,3911	0,3979	0,4539	122,17
(1)+0.01Ba	0,2240	0,3635	0,3979	0,3962	0,4318	92,77
(1)+0.05Ba	0,2078	0,3501	0,3853	0,3869	0,4266	105,29
(1)+0.1Ba	0,2013	0,3444	0,3742	0,3659	0,3937	95,58
(1)+0.5Ba	0,1198	0,2309	0,3720	0,3605	0,3896	225,20
Рост C_p^0 , %	-41,36	-6,207	-4,884	-9,399	-14,166	
Эталон (Cu марки M00)	0,3859	0,3917	0,3976	0,4031	0,4081	5,74
Cu [14]	0,3839	0,3916	0,3976	0,4030	0,4079	6,25
Pb [14]	0,1275	-	0,1328	-	0,1376	7,92
Pb [75]	0,1191	0,1221	0,1284	0,1355	0,1408	18,22
Свинец (Pb марки С2) [26]	0,1191	0,1221	0,1284	0,1355	0,1408	18,22

Полученные расчетные данные по теплоемкости сплава ССуЗ с барием совместно со значениями скорости охлаждения образцов (экспериментальные данные) применены далее для расчета коэффициентов теплоотдачи $\alpha(T)$ (Вт/(К·м²)) как эталона (Cu), так и сплава ССуЗ с барием согласно равенству

(2.12). Для исследуемого сплава ССуЗ с барием такая зависимость представлена на рисунке 2.19, а данные приведены в таблице 2.17.

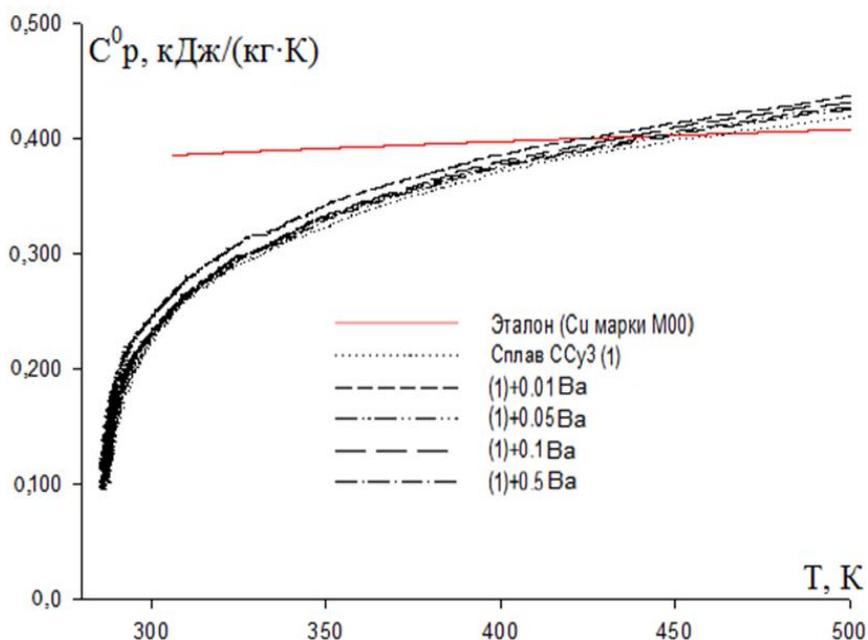


Рисунок 2.18 – Зависимость удельной теплоемкости эталона (Cu марки М00) и сплава ССуЗ с барием от температуры

Таблица 2.17 – Зависимость коэффициента теплоотдачи эталона (Cu марки М00) и сплава ССуЗ с барием от температуры

Содержание бария в сплаве, мас. %	Т.К				
	300	350	400	450	500
Сплав ССуЗ (1)	13,486	39,085	54,607	61,494	65,047
(1)+0.01Ba	15,764	43,814	57,964	64,835	69,981
(1)+0.05Ba	9,143	27,059	36,281	41,310	44,498
(1)+0.1Ba	9,265	28,287	38,071	43,308	45,840
(1)+0.5Ba	9,449	27,603	37,516	42,186	45,075
Эталон(Cu марки М00)	4,932	16,685	23,179	26,821	44,781

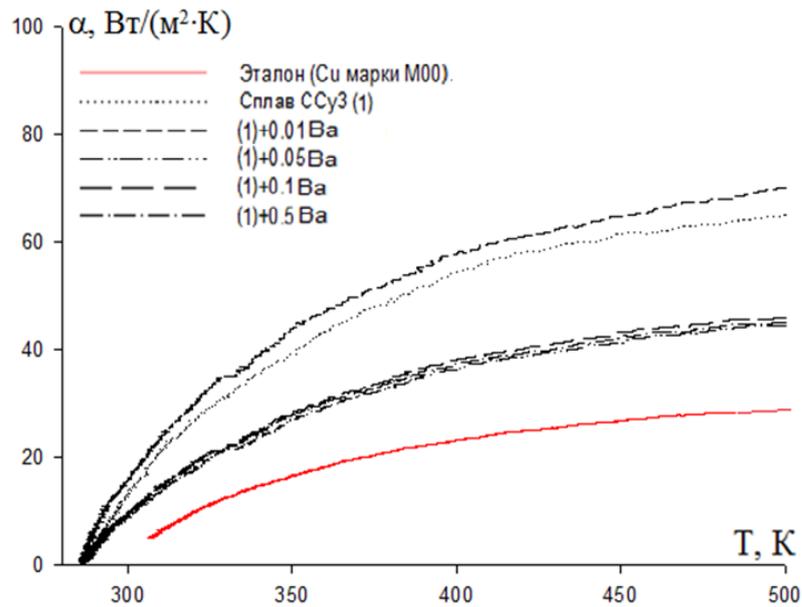


Рисунок 2.19 – Зависимость коэффициента теплоотдачи эталона (Cu) и сплава ССu3 с барием от температуры

Зависимости изменения термодинамических функций от температуры определены с помощью интегралов удельной теплоемкости по уравнению (2.11). Данные по определению изменения температурных зависимостей термодинамических функций по выражениям (2.13-2.15) через 50 К представлены в таблице 2.18. и на рисунках 2.20-2.22.

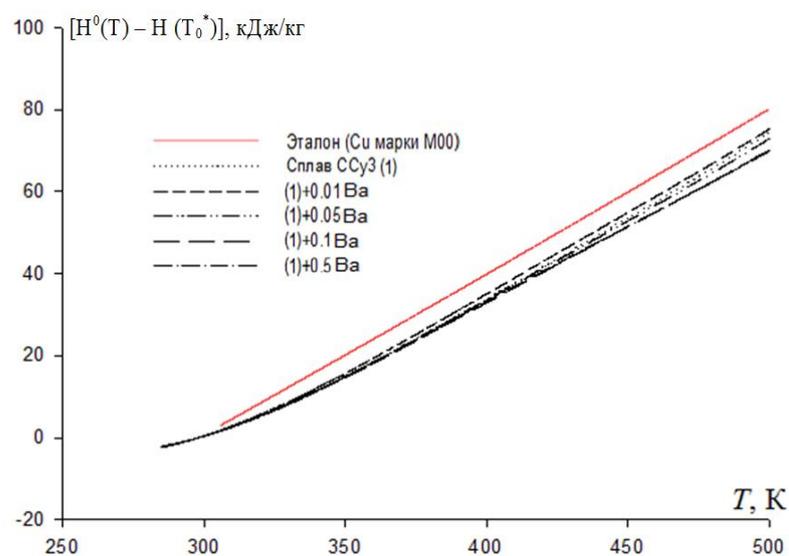


Рисунок 2.20 – Зависимость изменения энтальпии (кДж/кг) для сплава ССu3 с барием от температуры

Таблица 2.18 – Зависимость изменения термодинамических функций сплава ССуЗ с барием и эталона (медь марки М00) от температуры

Содержание бария в сплаве, мас.%	$[H^0(T) - H(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
	Т.К				
	300	350	400	450	500
Сплав ССуЗ (1)	0,369525	14,93188	33,83486	53,52221	74,45019
(1)+0.01Ba	0,405687	15,68368	35,02935	54,88334	75,24502
(1)+0.05 Ba	0,376494	14,89569	33,55933	52,85803	72,87116
(1)+0.1 Ba	0,365148	14,64073	32,91881	51,4244	70,13248
(1)+0.5 Ba	0,381109	14,93925	33,23178	51,53992	69,93244
Эталона (Cu марки М00)	0,711986	20,13154	39,8675	59,88805	80,16671
	$[S^0(T) - S^0(T_0)]$, кДж/кг. К для сплавов				
Сплав ССуЗ (1)	0,001236	0,045837	0,096265	0,142636	0,186685
(1)+0.01Ba	0,001356	0,048181	0,099797	0,14657	0,189446
(1)+0.05 Ba	0,001259	0,045742	0,095533	0,140994	0,183131
(1)+0.1 Ba	0,001221	0,044951	0,093722	0,137326	0,176722
(1)+0.5 Ba	0,001274	0,045887	0,094704	0,137846	0,176579
Эталона (Cu марки М00)	-0,01033	0,049525	0,102223	0,149379	0,192105
	$[G^0(T) - G^0(T_0)]$, кДж/кг для сплавов				
Сплав ССуЗ (1)	-0,00114	-1,11121	-4,67133	-10,6639	-18,8924
(1)+0.01Ba	-0,00125	-1,17973	-4,88952	-11,0731	-19,478
(1)+0.05 Ba	-0,00116	-1,11392	-4,65406	-10,5894	-18,6945
(1)+0.1 Ba	-0,00112	-1,09212	-4,60000	-10,3722	-18,2288
(1)+0.5 Ba	-0,00117	-1,12112	-4,64971	-10,491	-18,3571
Эталона (Cu марки М00)	3,811822	2,797884	-1,02179	-7,33232	-15,886

* $T_0 = 298,15 K$

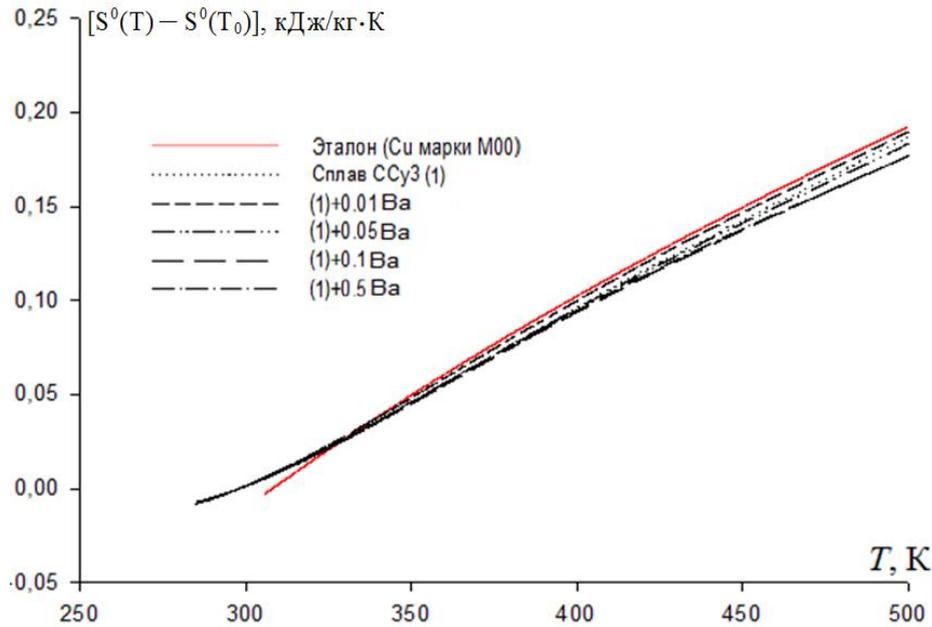


Рисунок 2.21 – Зависимость изменений энтропии для сплава ССуЗ с барием от температуры

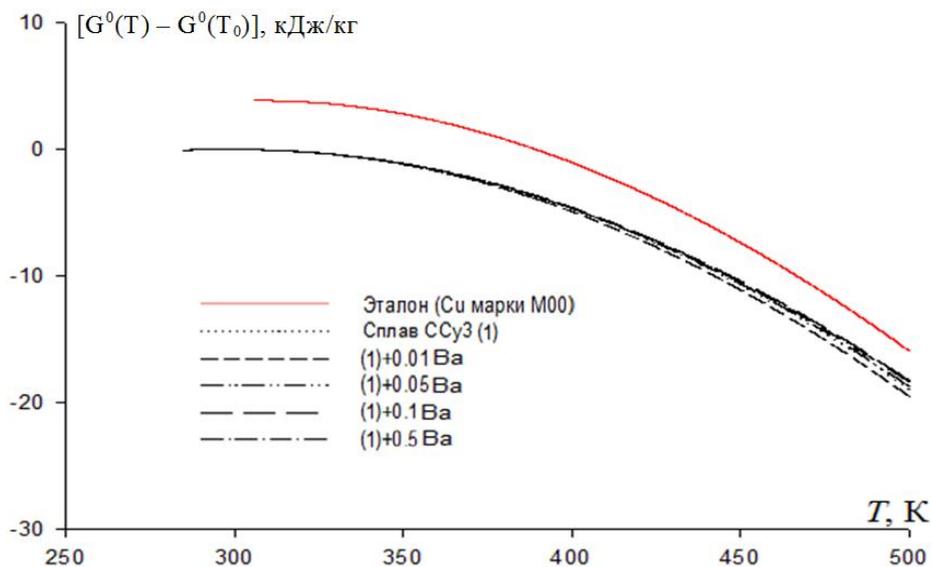


Рисунок 2.22 – Зависимость изменения энергии Гиббса (кДж/кг·К) для сплава ССуЗ с барием от температуры

Добавки бария в изученном концентрационном интервале (0,01 – 0,5 мас.%) увеличивают энтропию, энтальпию и теплоемкость исходного сплава ССуЗ. Энергии Гиббса, при этом, уменьшается. Изменение теплоемкости

сплава эвтектического состава SSu_3 при добавления бария объясняется его модифицирующим действием. Добавка изменяет характер и форму кристаллизаций твердого раствора сурьмы в свинце. При изменении структуры системы, общеизвестно, значительно изменяются как физические, так и механические свойства материалов [76, 77].

2.5. Заключение к главе 2

Результаты исследования обобщены в таблицах 2.23, 2.24 по термодинамическим и теплофизическим свойствам сплава Pb-Ca (Ba, Sr). Сплав с 0.5 % содержанием третьего компонента, показывает на рост теплоемкости, энтальпии, энтропии, а также уменьшение энергии Гиббса.

Таблица 2.23 – Зависимость удельной теплоёмкости сплава SSu_3 с кальцием, стронцием и барием от температуры

Содержание модифицирующего компонента в сплаве, мас. %	Т, К				
	300	350	400	450	500
Сплав SSu_3 (1)	0,2043	0,3528	0,3911	0,3979	0,4539
(1)+0.5Ca	0,1290	0,2396	0,4222	0,5811	0,7414
(1)+0.5Sr	0,1201	0,2358	0,3864	0,3904	0,4165
(1)+0.5Ba	0,1198	0,2309	0,3720	0,3605	0,3896
Эталон (Cu марки M00)	0,3859	0,3917	0,3976	0,4031	0,4081

Сравнены полученные характеристики по теплофизическим свойствам и изменению термодинамических функций свинцовых сплавов исследованной системы SSu_3 -Ca (Ba, Sr). Установлено, что с ростом температуры увеличивается теплоотдача, теплоемкость. Также изменяется энтальпия и энтропия. Энергия Гиббса, наоборот, уменьшается.

Таблица 2.24 – Зависимость энтропии(кДж/кг·К), энтальпии, энергии Гиббса сплава CCu_3 с кальцием, стронцием и барием от температуры

Содержание легирующего компонента в сплаве, мас.%	Т, К				
	300	350	400	450	500
$[H^0(T) - H(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
Сплав CCu_3 (1)	0,22174	11,53511	30,7219	55,12277	83,20707
(1)+0.5Ca	0,03897	6,481416	22,8228	48,21625	81,65963
(1)+0.5Sr	0,30574	13,58187	31,98207	51,45321	71,4184
(1)+0.5Ba	0,38111	14,93925	33,2318	51,53992	69,93244
Эталон (Cu марки М00)	0,71198	20,13154	39,8675	59,88805	80,16671
$[S^0(T) - S^0(T_0)]$, кДж/кг. К для сплавов					
Сплав CCu_3 (1)	0,00084	0,038516	0,09379	0,1566	0,222494
(1)+0.5Ca	0,00013	0,019586	0,06294	0,122565	0,192898
(1)+0.5Sr	0,00102	0,041625	0,09069	0,136555	0,178602
(1)+0.5Ba	0,00127	0,045887	0,09470	0,137846	0,176579
Эталон (Cu марки М00)	- 0,01033	0,049525	0,10222	0,149379	0,192105
$[G^0(T) - G^0(T_0)]$, кДж/кг для сплавов					
Сплав CCu_3 (1)	-0,0305	-1,94538	-6,79524	-15,3472	-28,0398
(1)+0.5Ca	-0,0001	-0,37354	-2,35515	-6,93792	-14,7895
(1)+0.5Sr	-0,0009	-0,98672	-4,29434	-9,99654	-17,8825
(1)+0.5Ba	-0,0012	-1,12112	-4,64971	-10,491	-18,3571
Эталон (Cu марки М00)	3,81182	2,797884	-1,02179	-7,33232	-15,886

* $T_0 = 298,15 \text{ K}$

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ СВИНЦОВОГО СПЛАВА (SSu_3) С БАРИЕМ, КАЛЬЦИЕМ, СТРОНЦИЕМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

3.1. Аппаратура и методика изучения кинетики окисления сплавов

Термогравиметрический метод широко применяется для изучения скорости окисления. При исследовании кинетики окисления жидких и твёрдых металлов [83-86] он является незаменимым. Главное его преимущество относительная простота прибора и возможность его использования при высоких температурах (>1773 К). Он мало инертен и чувствительность невысокая к неравномерности температурных полей в зоне реакции. Процесс окисления изучают при различных значениях температуры и давления газов. В связи с перечисленным, именно этим путём можно получить наиболее достоверные и детальные результаты [40, 41].

Методика термогравиметрического метода и необходимая для эксперимента установка (рисунок 3.1) описаны в работах [86-90]. Основные части установки: печь Таммана (1), её чехол из оксида алюминия (2). При проведении экспериментов чехол в верхней части закрывается водоохлаждающими крышками (7). Крышки имеют отверстия, для газопроводящей трубки (3), тигля (4) для образцов сплавов и термопары (5). Термопара подвешивается на платиновой нити (6) к пружине. Пружина сделана из молибденовой проволоки (12). Пружину калибруют предварительно и вводят в баллон из молибденового стекла (11) с притёртой крышкой (14). Чехол с пружиной закрепляют на подставке (13), независимой от печи (для исключения вибрации и сотрясений). Для защиты весов от теплового излучения печи используют на нижнем конце баллона трон и холодильник (15). По растяжению пружины с использованием катетометра КМ-8 осуществляется фиксация изменения веса образца. В наших опытах применены тигли из окиси алюминия диаметром 18-20 и высотой 25-26 мм. Перед опытом тигли прокаливались до постоянного веса при $1000-1200$ °С в окислительной среде [83].

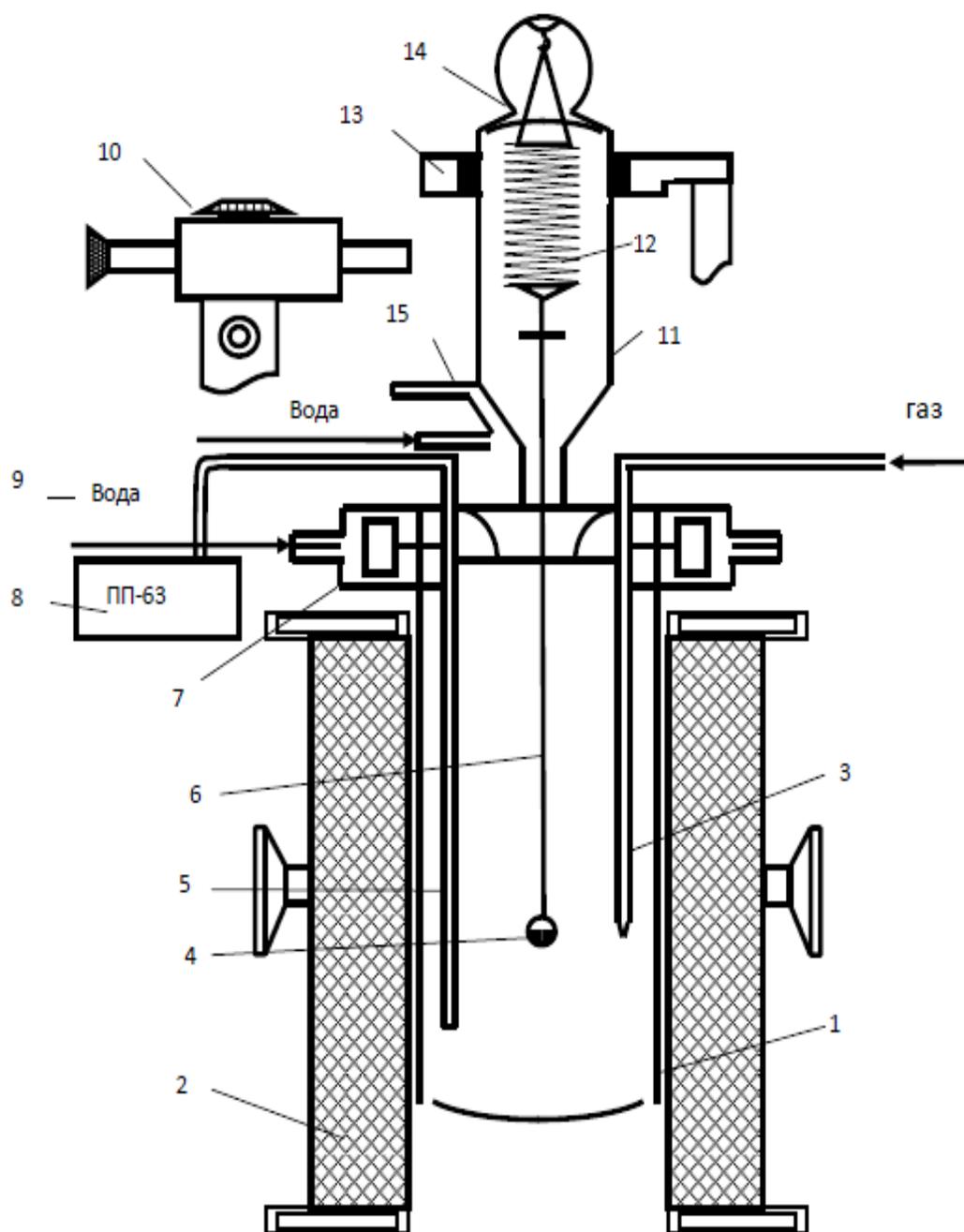


Рисунок 3.1 – Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов: 1-печь Таммана; 2-чехол из оксида алюминия; 3-газопроводящая трубка; 4-тигель; 5-термопара; 6-платиновая нить; 7-водоохлаждаемая крышка; 8-потенциометр; 9-вода; 10-катетометр; 11-чехол из молибденового стекла; 12-пружина из молибденовой проволоки; 13- подставка; 14-крышка; 15-трон и холодильник

Термопара (5) из платино-родиевой проволоки. С её помощью измерена температура. Её горячий конец должен находиться на уровне поверхности

сплава. Термопара должна находиться в чехле из оксида алюминия. Температура поддерживалась постоянной с точностью ± 2 °С и регистрировалась с помощью потенциометра ПП-63. После эксперимента исследуемую систему охлаждали, а тигель со сплавом взвешивали, затем, определяли реакционную поверхность системы. С поверхности образца снимается оксидная плёнка. Эту пленку изучали методом рентгенофазового анализа. Для определения погрешности эксперимента использовали значения констант скорости процесса окисления и исходное уравнение:

$$K = \frac{(g/S)^2}{t}, \quad (3.1)$$

где: g – вес металла; S – поверхность; t – время.

Относительная ошибка в оценке будет складываться из суммы относительных ошибок:

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta g}{g} = \frac{(\Delta S)^2}{s} + \frac{\Delta t}{t} \quad (3.2).$$

Рассмотрим каждое слагаемое в отдельности. Точность взвешивания определяем по формуле:

$$\frac{\Delta g}{K} = \frac{\Delta G}{9.0} 100 + \frac{0.0001_{m\epsilon}}{9.0s} 100 + \frac{0.0001_{m\epsilon}}{100} + \Delta L \quad (3.3)$$

Все образцы взвешивались до и после опытов на аналитических весах. Точность взвешивания при опытах - величина Δg . Она рассчитывается посредством калибровки весов с подвеской на платиновой нити и тиглем с навеской. Для точности данных необходимо проверить весы на 81 постоянство модуля упругости пружин. При выполнении работ использованы весы со следующими параметрами: $D - 3.8 \cdot 10^2$ м, $W = 20$ витков, $\omega = 0.05 \cdot 10^{-2}$ м.

Схема калибровки:

$$\left. \begin{array}{l} m + a \\ m + a + k \end{array} \right\} \Delta h \quad (3.4)$$

$$\left. \begin{array}{l} m + 3a \\ m + 3a + k \end{array} \right\} \Delta h \quad (3.5)$$

$$\left. \begin{array}{l} m + na \\ m + na + k \end{array} \right\} \Delta h \quad (3.6)$$

где: m – вес всей системы; k – постоянная добавка ($0.020 \cdot 10^{-3}$ кг); Δh – увеличение длины пружины. Она фиксируется катетометром КМ-8 (цена деления $0.010 \cdot 10^{-3}$ м).

Величина погрешности ($\Delta g/g$), определенная по выражению (3.3), составила 2.9%. Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой. На уровне поверхности исследуемого расплава находился её горячий спай. Точность измерения температуры была равна ± 2 °С, ошибка при этом составила:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{2 \cdot 100}{900} = 0.22\% \quad (3.7)$$

Исследование продуктов окисления сплавов. На спектрофотометре UR-20 в области $400-4000 \text{ см}^{-1}$ были сняты ИК- спектры веществ, полученных после окисления сплавов. Масса образца сплавов составила $0.002 \cdot 10^{-3}$ кг. На специальной вакуумной пресс-форме, где поддерживалось давление $1500 \cdot 10^{-4}$ кг/м², навеску с бромистым калием марки «ОСЧ» перемешивали, а затем, после прессования получали таблетки, снимали ИК-спектры. Сопоставляли полученные спектры со стандартными спектрами образцов. Так были определены оксиды.

Метод рентгенофазового анализа. В своих исследованиях нами был использован рентгеновской дифрактометр ДРОН-2,5. В экспериментах с продуктами окисления сплавов применяли медное $K\alpha$ - излучение. Порошки образцов готовили в агатовой ступке, тонким равномерным слоем насыпали на поверхность каретки аппарата. Затем, снимали дифрактограммы. Сопоставление экспериментально полученных значений межплоскостного расстояния, интенсивности и брегговских углов, а также теоретически рассчитанных, позволило определить фазовый состав конечных продуктов процесса окисления.

3.2. Влияние кальция на кинетику окисления сплава SSu_3 , в твердом состоянии

В современном производстве важное значение имеет защита металлических конструкций (сплавов) от окисления. Детальное изучение процессов окисления сплавов необходимо для рационального использования комплексных лигатур и раскислителей [84].

Для определения скорости окисления твёрдых и жидких металлов [91-94] используют метод термогравиметрии. Кинетика реакции окисления сплавов SSu_3 -Ca в твердом состоянии нами изучена с применением метода термогравиметрии. Для исследований сплавы получены прямым сплавлением компонентов в печи сопротивления. С точностью $0.1 \cdot 10^{-6}$ кг на аналитических весах АРВ-200 были взвешаны шихты.

Изучено влияние добавок кальция на окисление сплава SSu_3 . Содержание кальция в сплавах менялось от 0.01 до 0.5 мас.%. Эксперименты проведены при 473, 523 и 573 К в атмосфере воздуха. Данные представлены в таблицах 3.1, 3.2 и на рисунках 3.2-3.7.

Расчеты значений кажущейся энергии активации окисления сплавов показали, что добавление кальция до 0.5 % повышают скорость их окисления, при этом, уменьшаются значения кажущейся энергии активации окисления с 38,32 до 23,95 кДж/моль. (таблица 3.1).

Если сравнить скорость окисления сплавов при температурных условиях экспериментов, можно отметить, что для сплава SSu_3 с содержанием 0.01, 0.05, 0.1 и 0.5 мас.% кальция по сравнению с исходным сплавом несколько больше. Оксидные пленки, образующиеся вначале окисления, не проявляют защитных свойств.

Касательные проведены от начала координаты к кривым окисления. По уравнению $K=g/s \cdot \Delta t$ рассчитана скорость окисления, а также определен рост сплавов. Для сплава, например, с содержанием 0.5 % кальция скорость окисления при температурах 473, 523 и 573 К изменяется от 3,50 до $4,25 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹. Численное значение величины энергии активации процесса

окисления расплавов различного состава рассчитана нами по углу наклона зависимости $\lg K-1/T$. Например, для сплавов $SSu3$ с 0,5 мас.% кальцием она равна 23,95 кДж/моль (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Кинетические параметры и энергетические показатели процесса окисления сплава $SSu3$ с кальцием, в твёрдом состоянии

Содержание кальция в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0,0	473К	2,50	38,32
	523К	2,77	
	573К	3,25	
0,01	473К	2,66	35,48
	523К	3,06	
	573К	3,50	
0,05	473К	2,83	33,03
	523К	3,33	
	573К	3,75	
0,1	473К	3,16	29,47
	523К	3,50	
	573К	3,39	
0,5	473К	3,50	23,95
	523К	3,88	
	573К	4,25	

Отмечается повышение скорости окисления образцов от температуры (рисунок 3.2, 3.3). Окисление сплавов идет по разному. При количестве кальция 0.01, 0.05, 0.1 и 0.5 мас.%. окисление происходит интенсивно сразу.

Через 15 мин. процесс становится близким к нулю. Отмечается проявление защитного оксидного слоя.

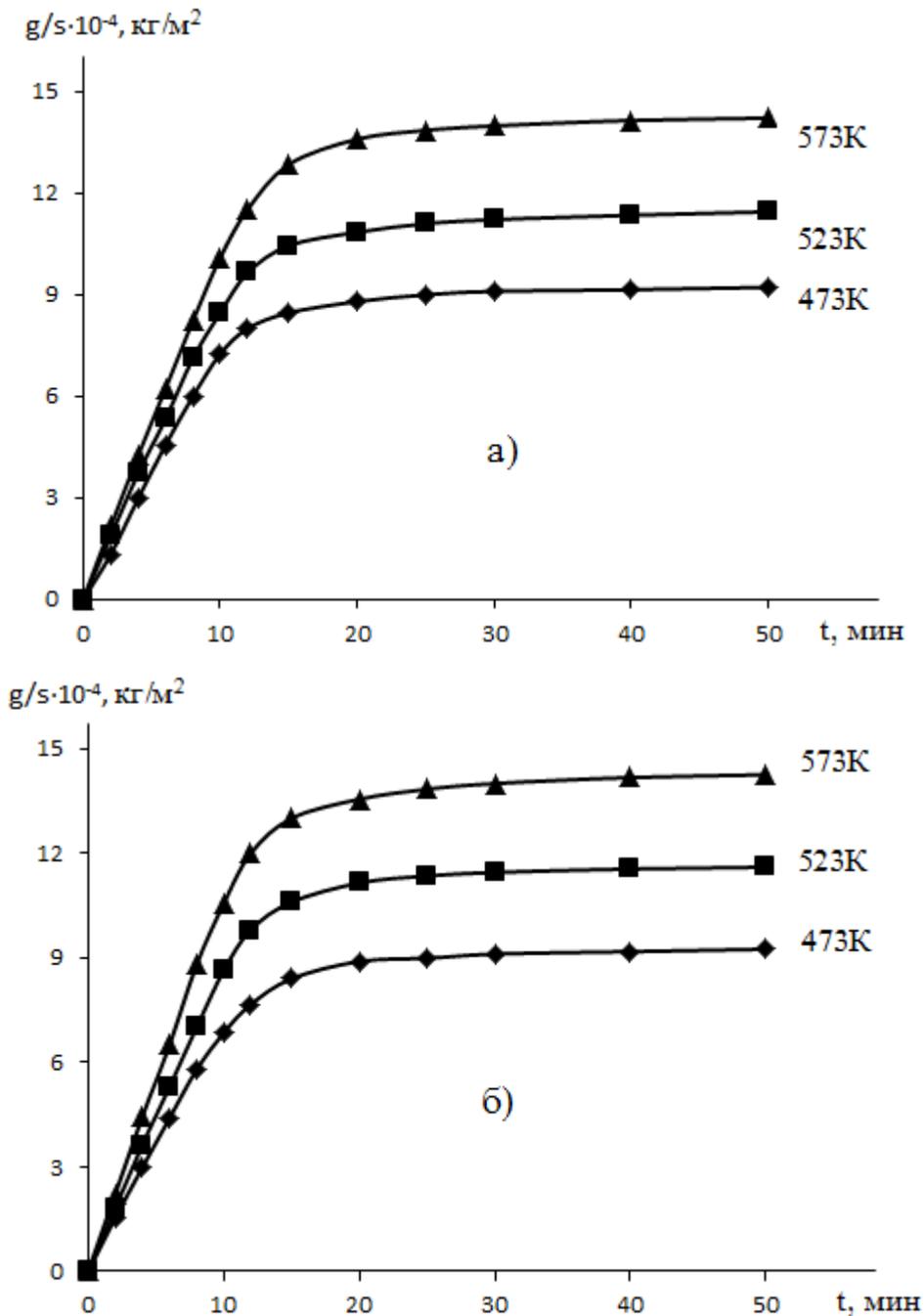


Рисунок 3.2 – Кинетические кривые процесса окисления сплава SSu3 (а), с содержанием 0.01 мас.% кальция (б), в твердом состоянии

На рисунках 3.4 и 3.5. представлены в координатах $(\text{g/s})^2-t$ кинетические кривые процесса окисления для сплава SSu3 с 0.01 и 0.5 мас.%. добавок кальция.

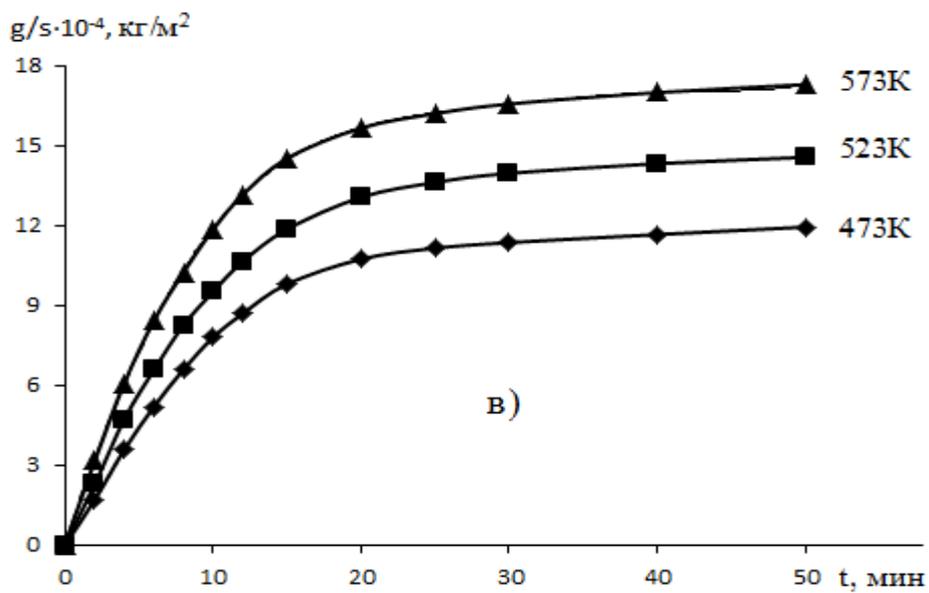
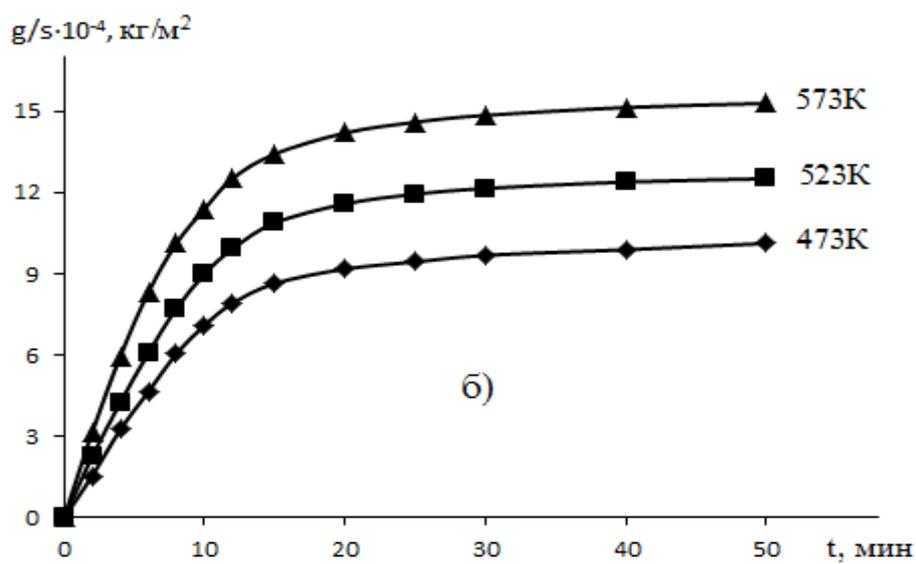
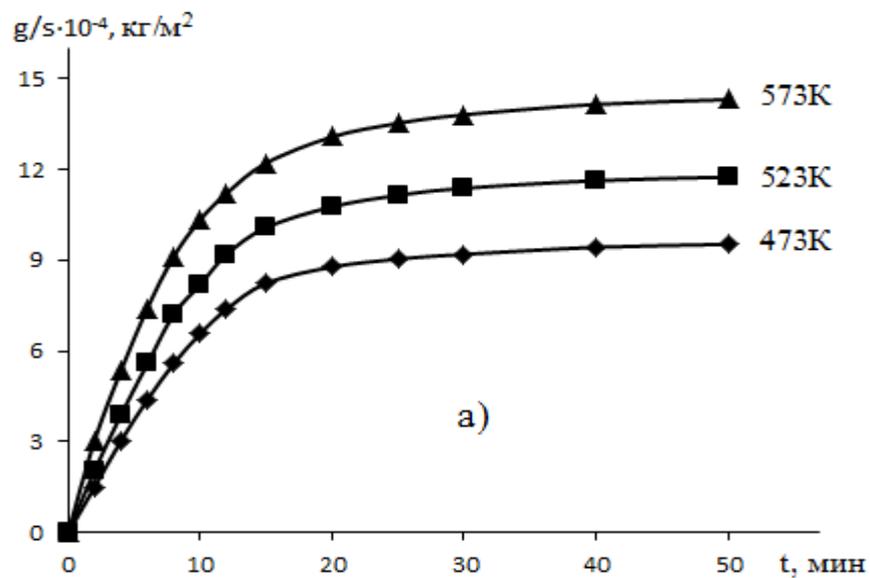


Рисунок 3.3 – Кинетические кривые окисления сплава ССуЗ с кальцием мас. %: 0.05(а); 0.1(б); 0.5(в), в твердом состоянии.

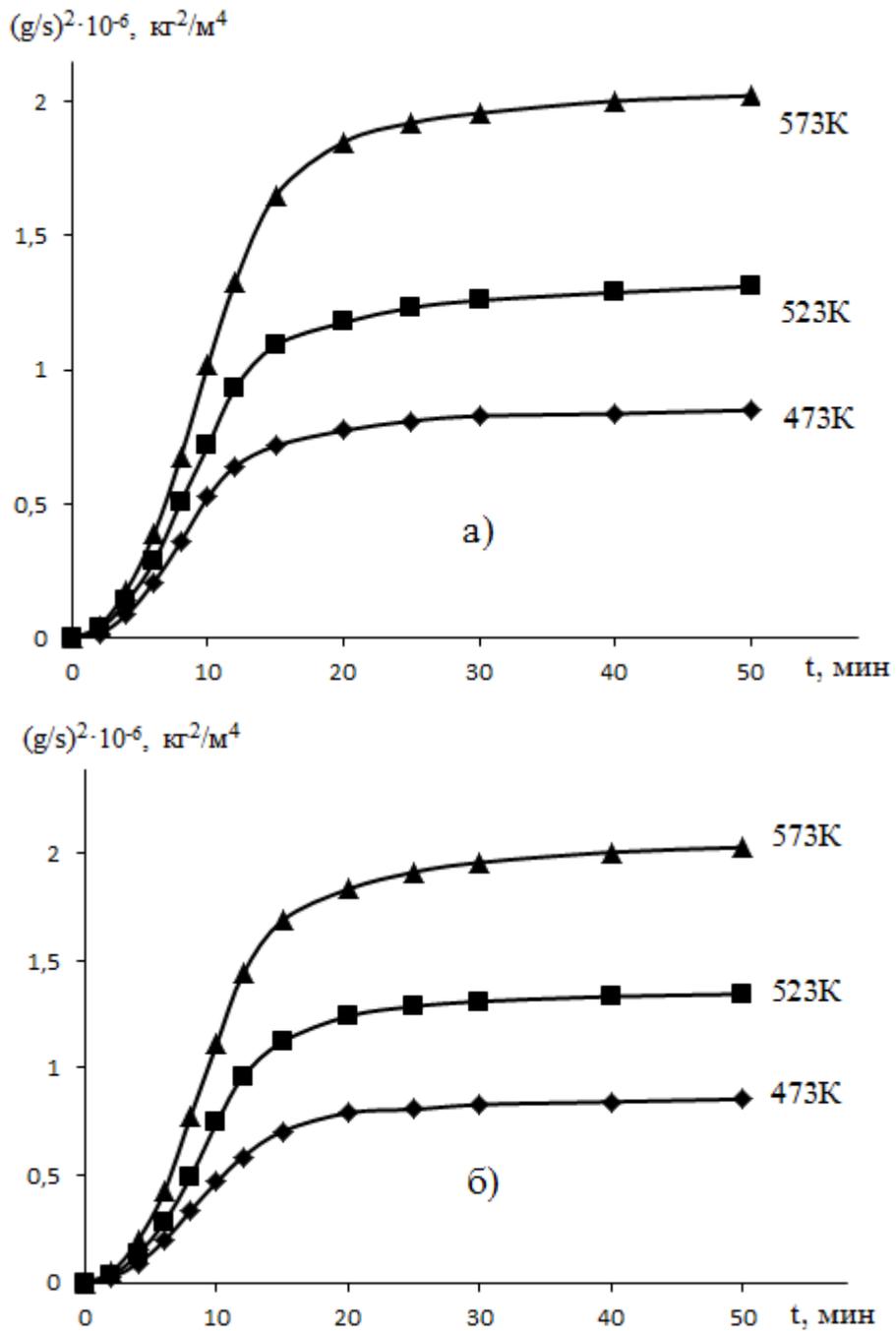


Рисунок 3.4 – Квадратичные кинетические кривые окисления сплава ССуЗ (а), содержащего 0.01 мас. % (б) кальция, в твердом состоянии.

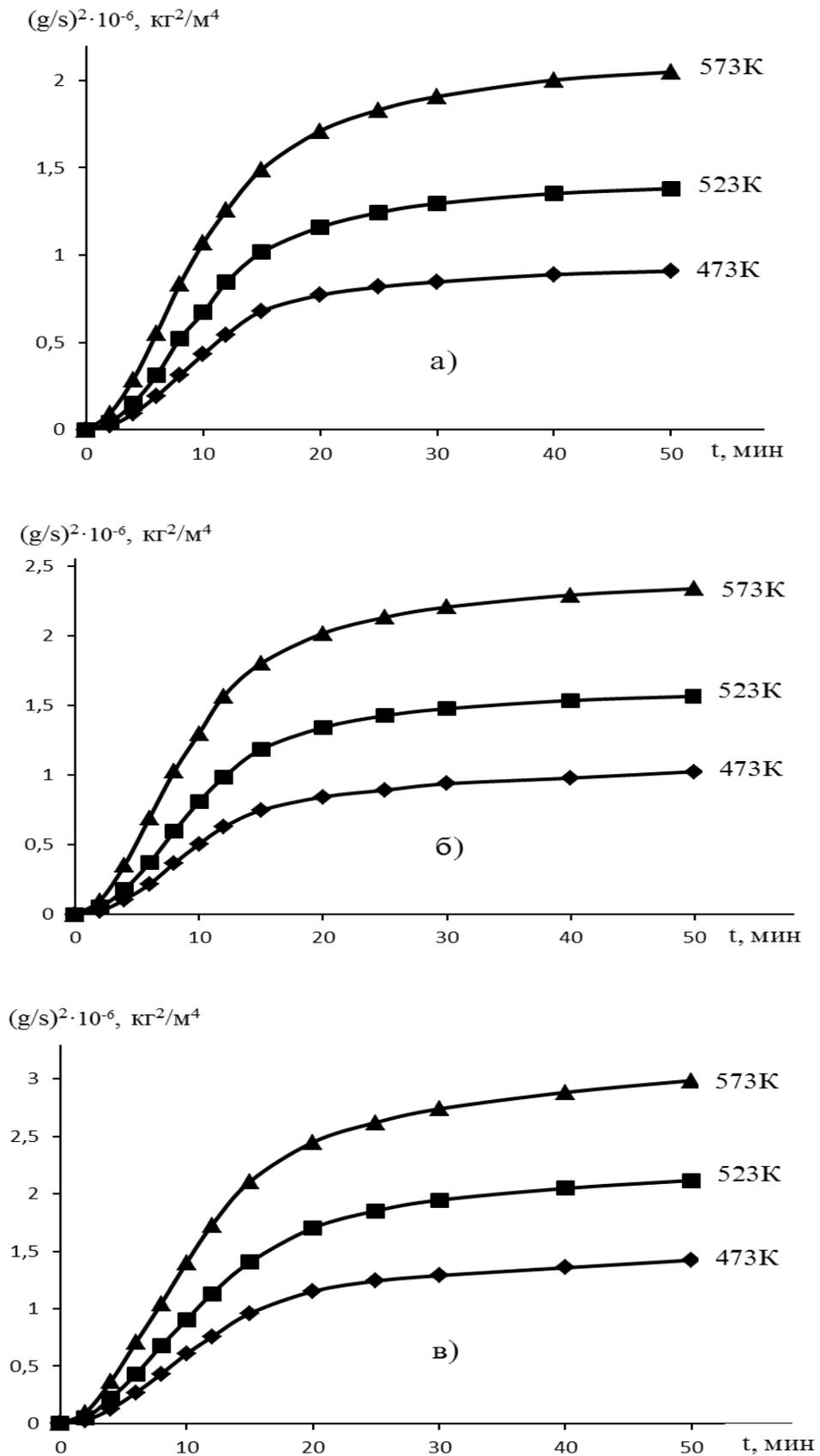


Рисунок 3.5 – Квадратичные кинетические кривые окисления сплава ССу3 с содержанием кальция, мас. %: 0.05(в); 0.1(г); 0.5(д) в твердом состоянии

В таблице 3.2. приведены данные полученные математической обработкой квадратичных кривых процесса окисления сплавов системы $\text{SSu}_3\text{-Ca}$. Полученные уравнения говорят о гиперболическом механизме процесса окисления исследованных сплавов, потому что значения n в уравнении $y=x^n$ составляет $n=2\div 5$.

Таблица 3.2 – Данные матобработки кривых окисления сплава SSu_3 с кальцием в твёрдом состоянии

Содержание кальция в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R, %
0,0	473K	$Y^* = -1\text{E-}05x^5 + 0,000x^4 - 0,012x^3 + 0,095x^2 + 0,522x^{**}$	0,999
	523K	$y = -7\text{E-}06x^5 + 0,000x^4 - 0,009x^3 + 0,065x^2 + 0,779x$	0,999
	573K	$y = -6\text{E-}06x^5 + 0,000x^4 - 0,009x^3 + 0,070x^2 + 0,899x$	0,999
0,01	473K	$y = -5\text{E-}06x^5 + 0,000x^4 - 0,006x^3 + 0,042x^2 + 0,666x$	0,999
	523K	$y = -7\text{E-}06x^5 + 0,000x^4 - 0,01x^3 + 0,081x^2 + 0,705x$	0,999
	573K	$y = -1\text{E-}05x^5 + 0,000x^4 - 0,013x^3 + 0,107x^2 + 0,849x$	0,999
0,05	473K	$y = -3\text{E-}06x^5 + 0,000x^4 - 0,004x^3 + 0,019x^2 + 0,729x$	1,00
	523K	$y = -4\text{E-}06x^5 + 0,000x^4 - 0,004x^3 + 0,009x^2 + 1,001x$	0,999
	573K	$y = -1\text{E-}06x^5 + 5\text{E-}05x^4 + 0,000x^3 - 0,064x^2 + 1,612x$	0,999
0,1	473K	$y = -5\text{E-}06x^5 + 0,000x^4 - 0,006x^3 + 0,039x^2 + 0,728x$	0,999
	523K	$y = -4\text{E-}06x^5 + 0,000x^4 - 0,004x^3 + 0,008x^2 + 1,097x$	0,999
	573K	$y = -3\text{E-}06x^5 + 0,000x^4 - 0,002x^3 - 0,049x^2 + 1,715x$	0,999
0,5	473K	$y = -3\text{E-}06x^5 + 0,000x^4 - 0,003x^3 + 0,016x^2 + 0,872x$	0,999
	523K	$y = -2\text{E-}06x^5 + 0,000x^4 - 0,002x^3 - 0,017x^2 + 1,251x$	0,999
	573K	$y = -2\text{E-}06x^5 + 8\text{E-}05x^4 - 0,000x^3 - 0,049x^2 + 1,707x$	0,999

* -привес сплавов; x^{**} - продолжительность времени окисления.

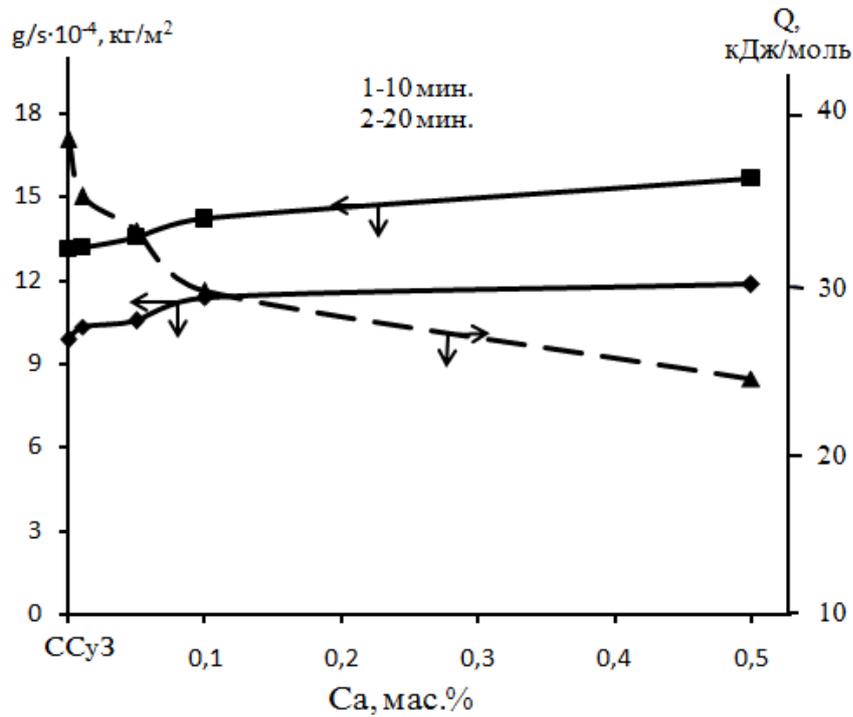


Рисунок 3.6 – Изохроны окисления сплава SSu3 с кальцием при температуре 573 К

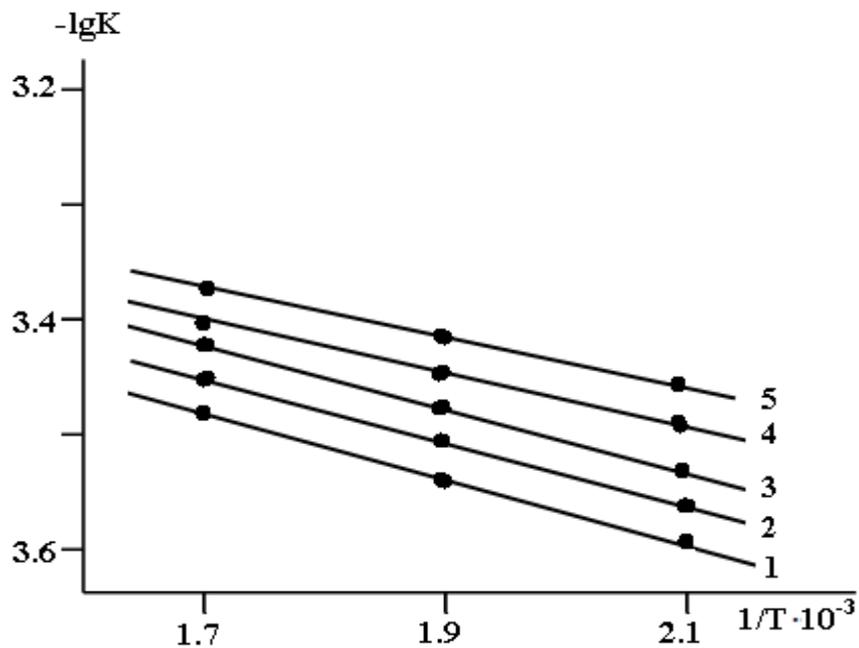


Рисунок 3.7 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава SSu3 (1) с кальцием мас. %: 0.01(2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5)

На рисунке 3.6. представлены изохроны окисления сплавов за 10 и 20 минут окисления при температуре 573 К. Установлено, что с увеличением

содержания кальция в сплаве их привес растёт. Кажущаяся энергии активации - уменьшается.

Зависимость $\lg K - 1/T$ (рисунок 3.7) приведена для сплава SSu_3 , с добавками кальция. Минимальное значение энергии активации (23,95 кДж/моль) соответствует сплаву с содержанием 0.5 % кальция. Скорость окисления максимальна и равна $4.25 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Другие составы по сравнению с SSu_3 с 0,5 мас. % кальция имеют меньшее значение скорости окисления.

3.3. Влияние стронция на кинетику окисления сплава SSu_3 , в твердом состоянии

Изучено влияние стронция на кинетику процесса окисления твердого сплава SSu_3 в атмосфере воздуха. Синтезирована серия сплавов с различным содержанием стронция (0.01 до 0.5 мас.%) (таблица 3.3). От начала координат к кривым окисления проведены касательные. С использованием формулы $K = g/s \cdot \Delta t$ рассчитана истинная скорость окисления (K). По тангенсу угла наклона зависимости $\lg K - 1/T$ рассчитаны значения кажущейся энергии активации процесса окисления исследованных сплавов.

Кинетические кривые процесса окисления сплавов (их общий вид) напоминает ветвь параболы (рисунок 3.8 - 3.11). Проведена их математическая обработка. Получены соответствующие уравнения зависимостей. График зависимости изменения прибыли массы образца сплава (g/s) от времени (t) говорит о непараболическом характере процесса окисления (рисунок 3.10, 3.11 и таблица 3.4). С ростом содержания стронция в сплаве SSu_3 , как видно из кривых окисления, высота уровня (g/s) увеличивается (рисунок 3.8 - 3.11).

С увеличением содержания стронция в сплавах и температуры скорость окисления (таблица 3.3) повышается, о чем свидетельствуют изохроны окисления сплавов SSu_3 -Ca при 573 К (рисунок 3.12).

Таблица 3.3 – Кинетические параметры и энергетические показатели процесса окисления сплава SSu_3 со стронцием в твёрдом состоянии

Содержание стронция в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $\text{K} \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0,0	473К	2,50	38,32
	523К	2,77	
	573К	3,25	
0,01	473К	2,76	34,21
	523К	3,10	
	573К	3,33	
0,05	473К	3,11	31,93
	523К	3,34	
	573К	3,56	
0,1	473К	3,41	25,54
	523К	3,83	
	573К	4,01	
0,5	473К	3,86	19,16
	523К	4,05	
	573К	4,33	

С повышением содержания стронция в сплавах (таблица 3.3) увеличивается скорость окисления сплава SSu_3 , так как снижается значение кажущейся энергии активации. Процесс окисления сплавов протекает по различным механизмам.

Кривая зависимости $\lg \text{K} - 1/T$ сплава SSu_3 со стронцием (рисунок 3.13) имеет прямолинейный характер. Подобные кривые легированных сплавов находятся выше кривой сплава SSu_3 . Причем, все сплавы имеют завышенные значения истинной скорости окисления по сравнению с чистым Рв. Этого

следовало ожидать. Ведь общая скорость окисления равняется сумме ряда этапов, причем различных по своей природе.

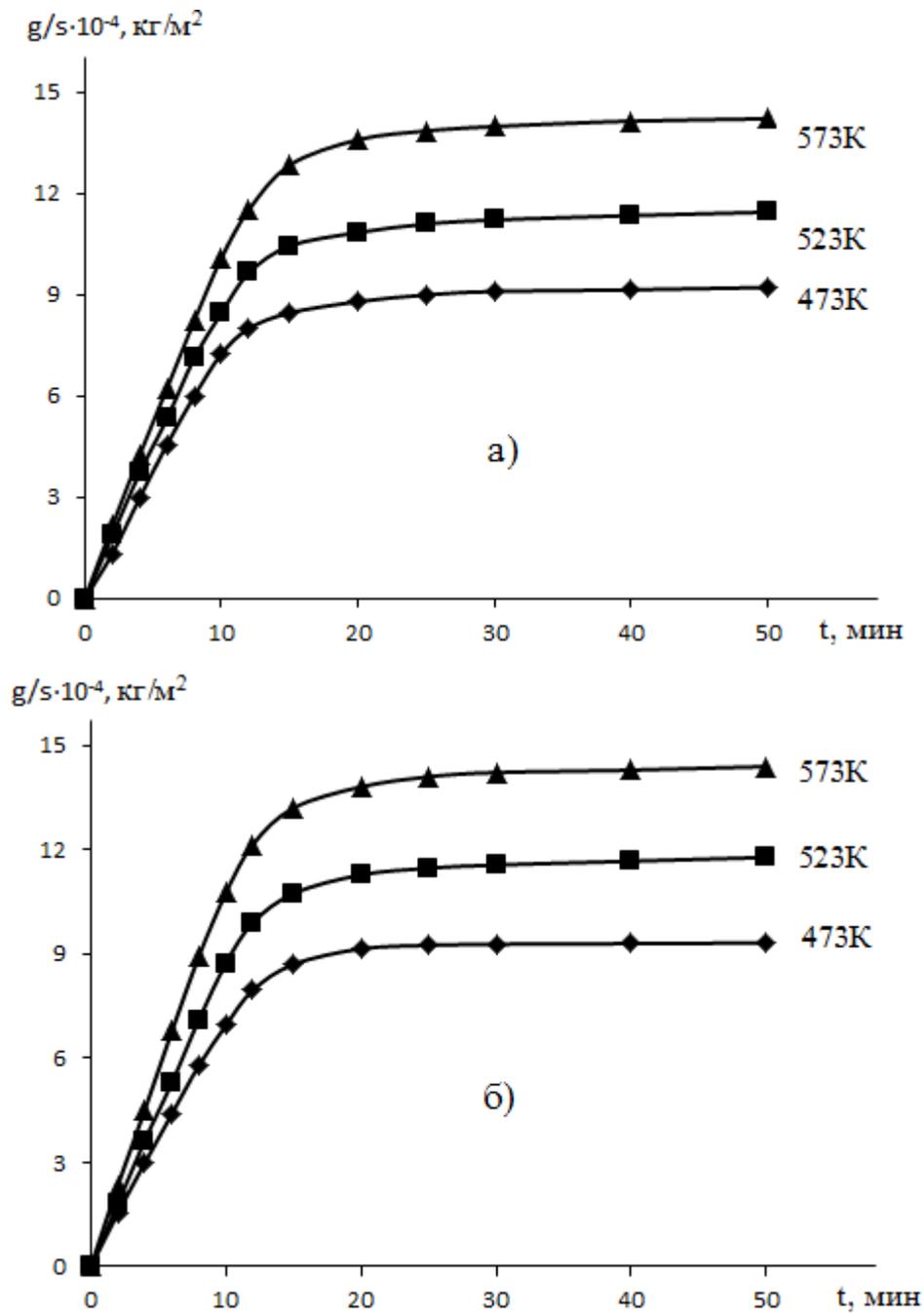


Рисунок 3.8 – Кинетические кривые окисления сплава SSu3 (а), с содержанием 0.01(б) мас.% стронция, в твердом состоянии.

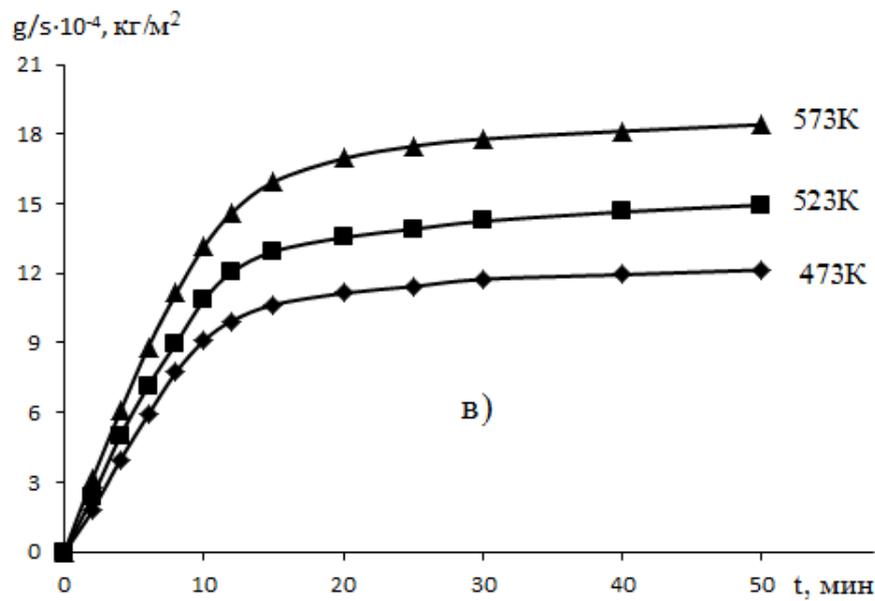
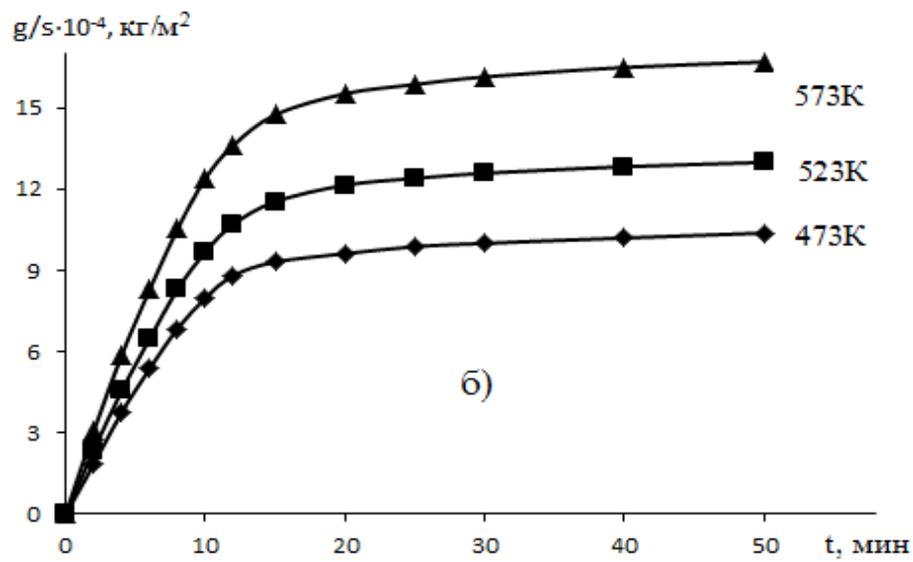
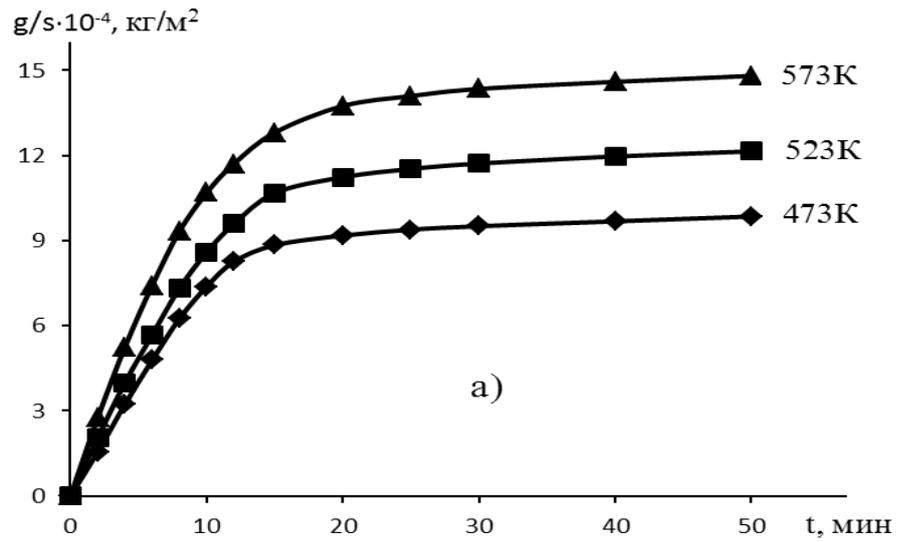


Рисунок 3.9 – Кинетические кривые окисления сплава ССуЗ со стронцием, мас. %: 0.05(а); 0.1(б); 0.5(в), в твердом состоянии

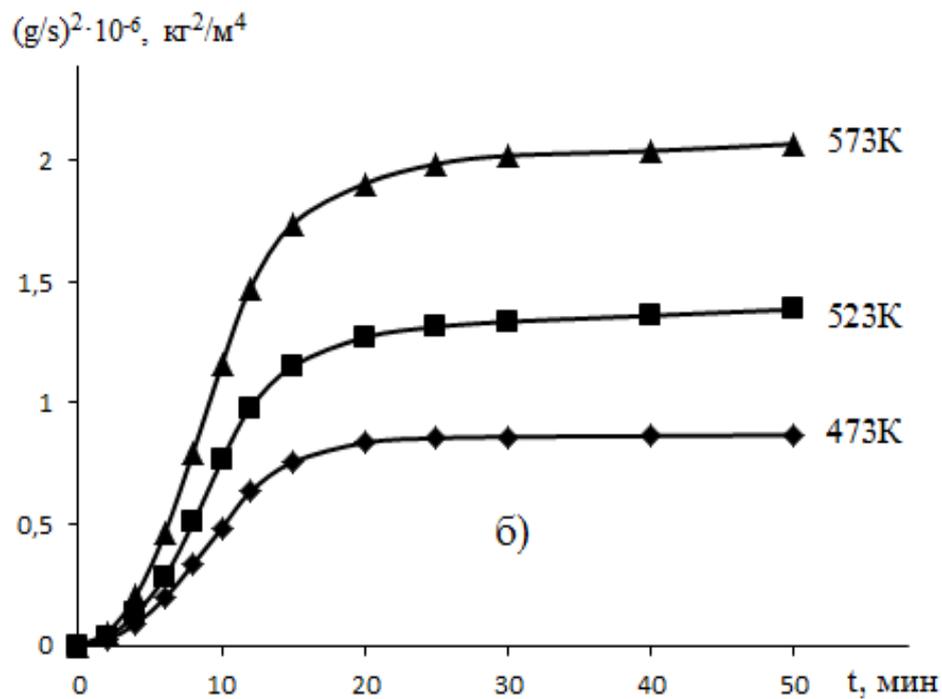
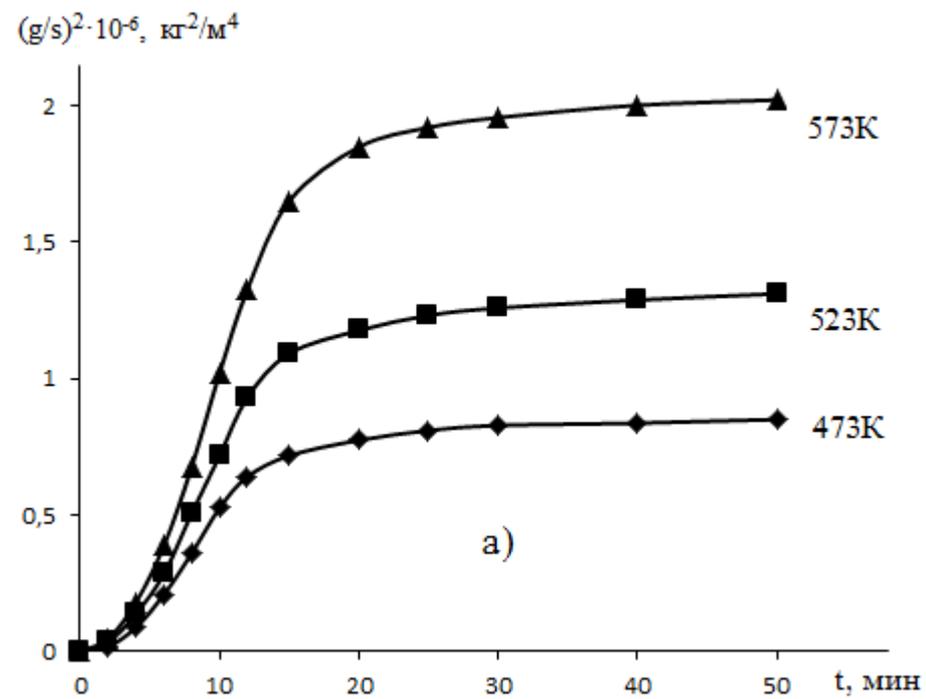


Рисунок 3.10 – Квадратичные кинетические кривые процесса окисления сплава ССу3 (а), с содержанием 0.01 мас.% стронция (б) в твердом состоянии

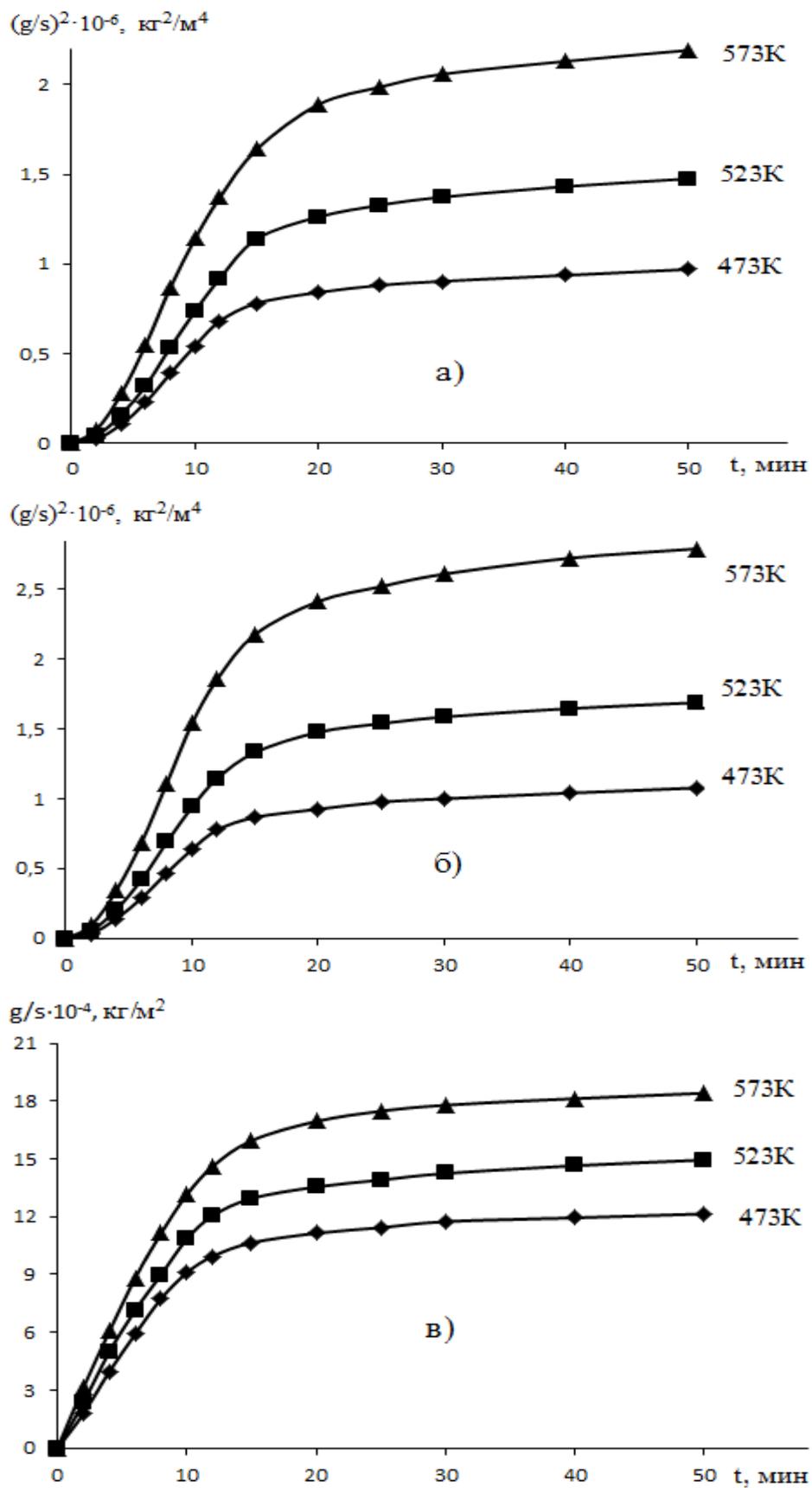


Рисунок 3.11 – Квадратичные кинетические кривые окисления сплава ССу3 с содержанием стронция, мас. %: 0.05(а); 0.1(б); 0.5(в), в твердом состоянии

Таблица 3.4 – Данные матобработки кривых окисления сплава ССуЗ со стронцием, в твёрдом состоянии

Содержание стронция в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R, %
0,0	473К	$y = - 1E-05x^5 + 0,000x^4 - 0,012x^3 + 0,095x^2 + 0,522x$	0,999
	523К	$y = - 7E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,009x^3 + 0,065x^2 + 0,779x$	0,999
	573К	$y = - 6E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,009x^3 + 0,070x^2 + 0,899x$	0,999
0,01	473К	$y = - 5E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,006x^3 + 0,051x^2 + 0,631x$	0,999
	523К	$y = - 7E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,010x^3 + 0,087x^2 + 0,688x$	0,999
	573К	$y = - 9E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,012x^3 + 0,096x^2 + 0,921x$	0,999
0,05	473К	$y = - 7E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,008x^3 + 0,064x^2 + 0,669x$	0,999
	523К	$y = - 4E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,005x^3 + 0,025x^2 + 0,962x$	0,999
	573К	$y = - 4E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,003x^3 - 0,015x^2 + 1,428x$	0,999
0,1	473К	$y = - 7E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,007x^3 + 0,039x^2 + 0,874x$	0,999
	523К	$y = - 6E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,006x^3 + 0,027x^2 + 1,117x$	0,999
	573К	$y = - 7E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,008x^3 + 0,026x^2 + 1,458x$	0,999
0,5	473К	$y = - 1E-05x^5 + 0,000x^4 - 0,012x^3 + 0,086x^2 + 0,804x$	0,999
	523К	$y = - 8E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,010x^3 + 0,064x^2 + 1,102x$	0,999
	573К	$y = - 7E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,008x^3 + 0,037x^2 + 1,492x$	0,999

Проведенные исследования показали, что окисление сплава соответствует гиперболическому закону. Истинная скорость окисления имеет порядок 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹. Значение кажущейся энергии активации ССуЗ с 0.5 % стронцием изменяется от 38,32 до 19,16 кДж/моль в зависимости от состава сплавов. Выявлено, что при добавлении магния в небольших количествах сплавы имеют наименьшие значения истинной скорости окисления.

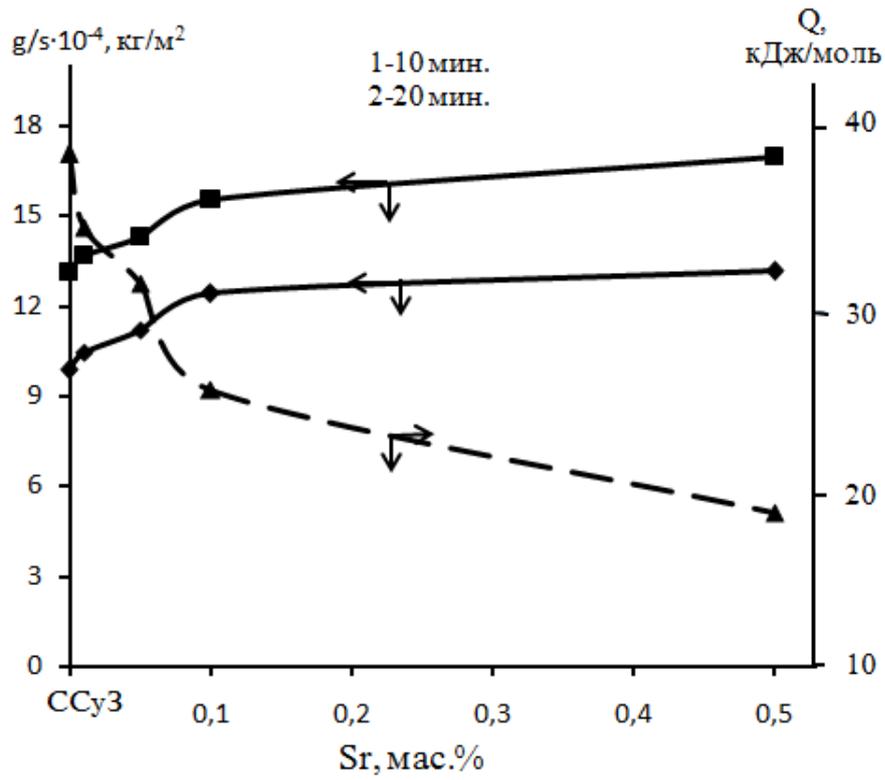


Рисунок 3.12 – Изохронны окисления сплава SSu_3 со стронцием при температуре 573 К

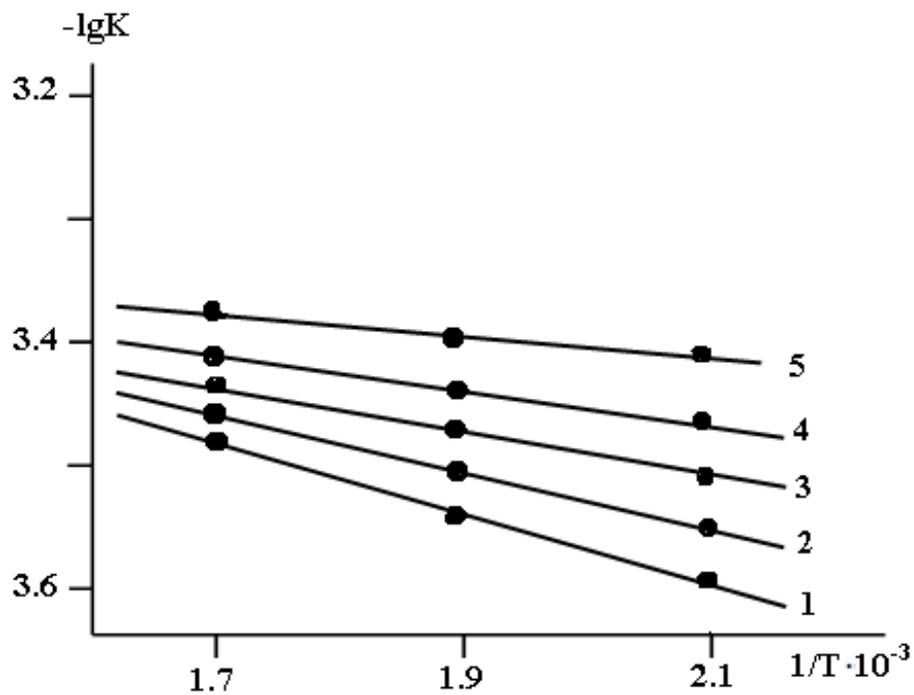


Рисунок 3.13 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава SSu_3 (1) со стронцием, мас. %: 0.01(2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5)

3.4. Влияние бария на кинетику окисления сплава SSu_3 , в твердом состоянии

Кинетика окисления сплава SSu_3 с барием изучена по методике (раздел 3.1). В исходном твердом сплаве содержалось 0,01-0,5 мас.% бария (рисунок 3.14-3.19 и таблица 3.5; 3.6). Кажется, что кинетические кривые процесса окисления сплавов имеют параболический вид (рисунок 3.14, 3.15).

Таблица 3.5 – Кинетические параметры и энергетические показатели реакции окисления сплава SSu_3 с барием, в твердом состоянии

Содержание бария в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0,0	473	2,50	38,32
	523	2,77	
	573	3,25	
0,01	473	2,81	36,84
	523	3,15	
	573	3,52	
0,05	473	3,20	32,47
	523	3,60	
	573	3,82	
0,1	473	3,58	23,95
	523	4,00	
	573	4,33	
0,5	473	4,01	16,66
	523	4,25	
	573	4,52	

Однако, при обработке данных с помощью программы MS Excel в квадратичном виде (рисунок 3.16, 3.17) установлено, что кривые выявленных закономерностей соответствуют уравнению гиперболы (таблица 3.5).

По тангенсу угла наклона кривой зависимости $\lg K - 1/T$ рассчитаны значения кажущейся энергии активации процесса окисления сплава. Она

изменяется от 38,22 до 16,66 кДж/моль для сплава SSu3 и содержащего 0,5 мас.% бария, соответственно. Показана тенденция к уменьшению её значения с ростом количества бария в сплаве. Сплав с содержанием 0,1 мас.% бария, например, имеет энергию активации равную 23,95 кДж/моль (таблица 3.1). Важную роль, при этом, играет структура образующихся оксидных плёнок на поверхности расплава.

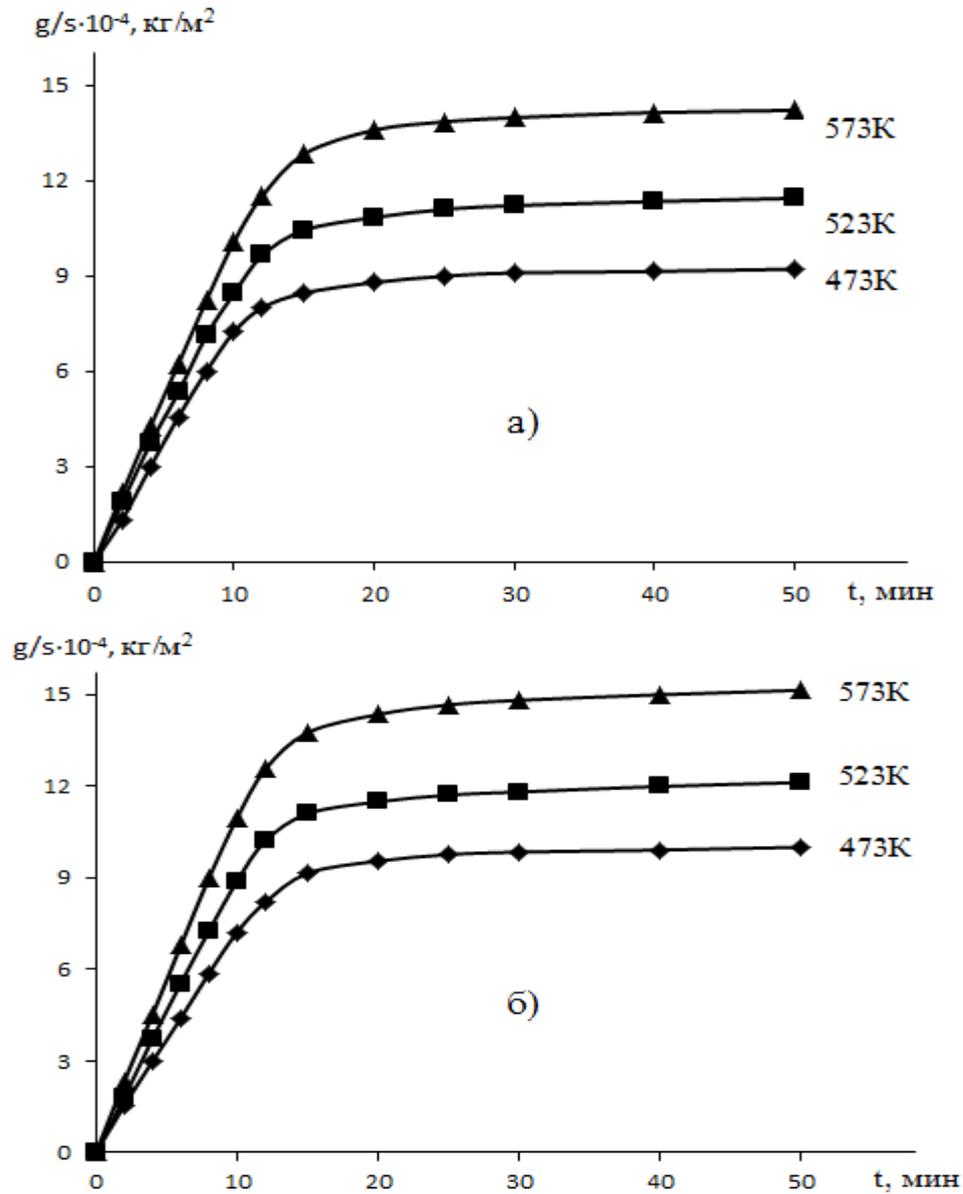


Рисунок 3.14 – Кинетические кривые процесса окисления сплава SSu3 (а), с содержанием 0.01 мас.% бария (б) в твердом состоянии.

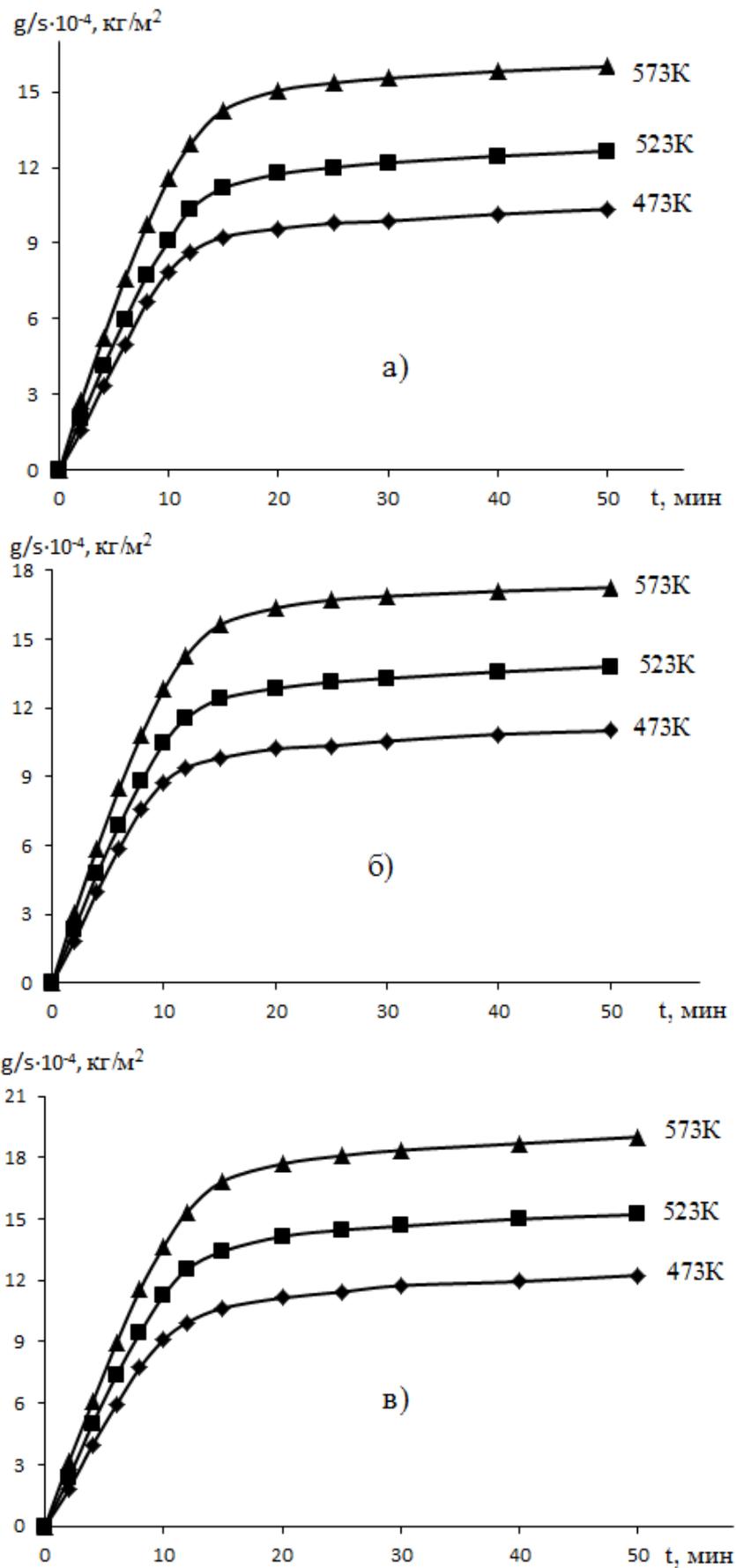


Рисунок 3.15 – Кинетические кривые процесса окисления сплава ССу3 с содержанием бария, мас. %: 0.05(а); 0.1(б); 0.5(в), в твердом состоянии

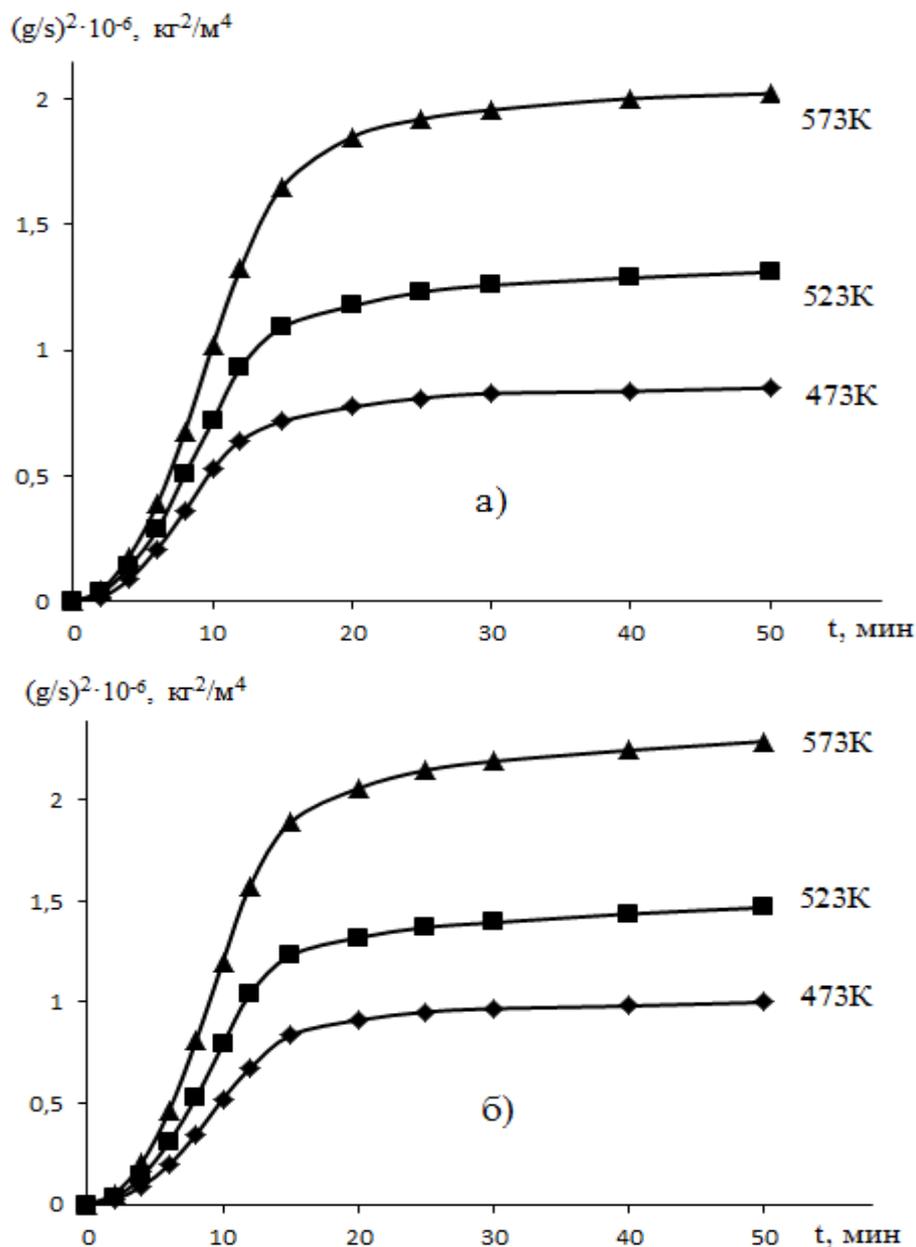


Рисунок 3.16 – Квадратичные кинетические кривые процесса окисления сплава ССу3 (а), с содержанием 0.01 мас.% бария (б), в твердом состоянии

В общем уравнении зависимости $y=k \cdot x^n$, где: y -привес образцов сплавов, x -продолжительность процесса окисления), значения n изменяются от 2 до 5. Следовательно, механизм окисления сплавов имеет гиперболическую зависимость. Если к исходному сплаву ССу3, как видно из рисунков 3.14-3.18, добавить барий, то это увеличивает окисление.

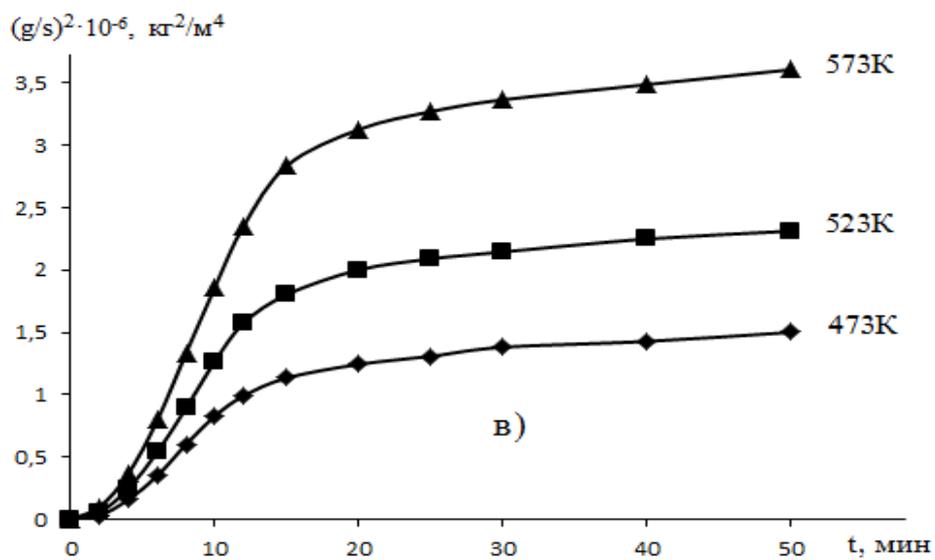
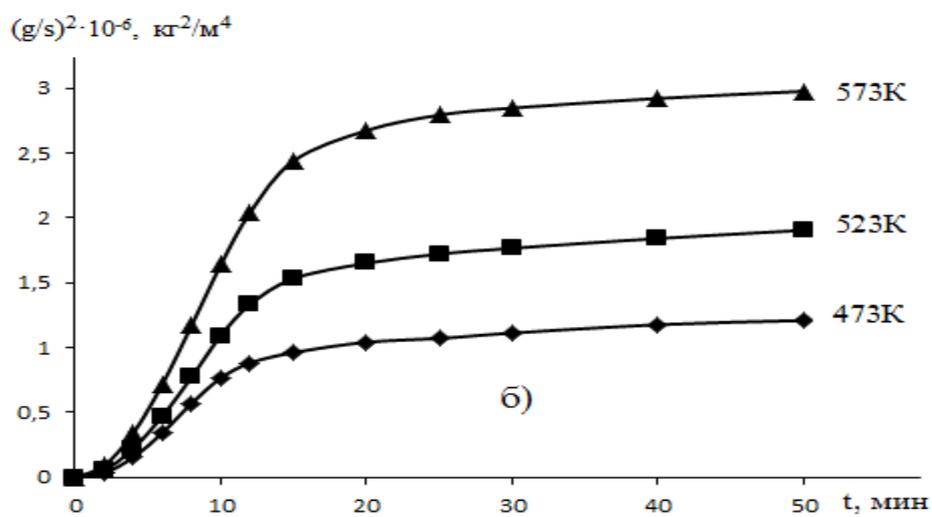
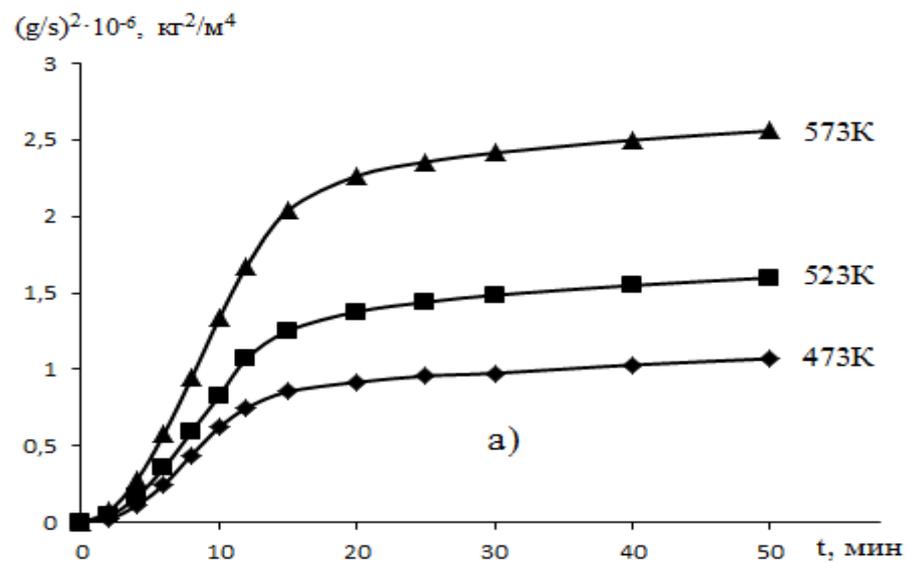


Рисунок 3.17 – Квадратичные кинетические кривые окисления сплава ССуЗ с содержанием бария, мас. %: 0.05(а); 0.1(б); 0.5(в) в твердом состоянии.

При окислении у сплавов образуются тонкие плёнки оксидов. Они проявляют защитные свойства, т.е. окисление сплавов становится минимальным.

По начальным участкам кривых окисления определены значения скорости и энергии активации окисления сплавов (таблица 3.6). Установлено, что при добавлении в сплав бария увеличивается окисляемость исходного сплава $SSu3$.

Таблица 3.6 – Результаты математической обработки уравнений кривых окисления сплава $SSu3$ с различным содержанием бария в твёрдом состоянии

Содержание стронция в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R, %
0,0	473К	$y = -1E-05x^5 + 0,000x^4 - 0,012x^3 + 0,095x^2 + 0,522x$	0,999
	523К	$y = -7E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,009x^3 + 0,065x^2 + 0,779x$	0,999
	573К	$y = -6E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,009x^3 + 0,070x^2 + 0,899x$	0,999
0,01	473К	$y = -5E-06x^5 + 7E-05x^4 - 0,002x^3 + 0,014x^2 + 0,752x$	0,998
	523К	$y = -8E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,011x^3 + 0,094x^2 + 0,692x$	0,999
	573К	$y = -9E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,013x^3 + 0,110x^2 + 0,867x$	0,999
0,05	473К	$y = -8E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,010x^3 + 0,083x^2 + 0,648x$	0,999
	523К	$y = -7E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,008x^3 + 0,056x^2 + 0,908x$	0,999
	573К	$y = -6E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,008x^3 + 0,041x^2 + 1,253x$	0,999
0,1	473К	$y = -9E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,010x^3 + 0,064x^2 + 0,883x$	0,999
	523К	$y = -8E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,010x^3 + 0,061x^2 + 1,070x$	0,999
	573К	$y = -7E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,009x^3 + 0,048x^2 + 1,399x$	0,999
0,5	473К	$y = -1E-05x^5 + 0,000x^4 - 0,012x^3 + 0,086x^2 + 0,804x$	0,999
	523К	$y = -9E-06x^5 + 7E-05x^4 - 0,002x^3 - 0,015x^2 + 1,392x$	0,997
	573К	$y = -9E-06x^5 + 9E-05x^4 - 0,002x^3 - 0,015x^2 + 1,678x$	0,998

Зависимость скорости окисления сплавов от состава при температуре 573 К в виде изохроны окисления представлена на рисунке 3.18. Кривая достигает максимального значения при 0,5 мас. % бария. Далее, с повышением содержания бария скорость процесса окисления незначительно изменяется. Следует отметить, что при этом энергия активации уменьшается.

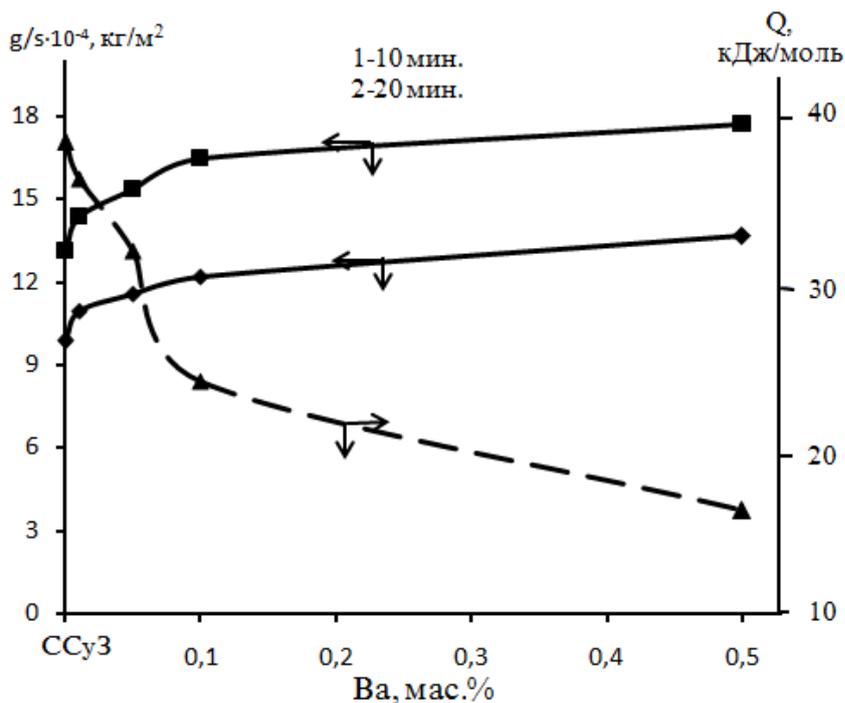


Рисунок 3.18 – Изохроны окисления сплава ССу3 с барием при температуре 573 К

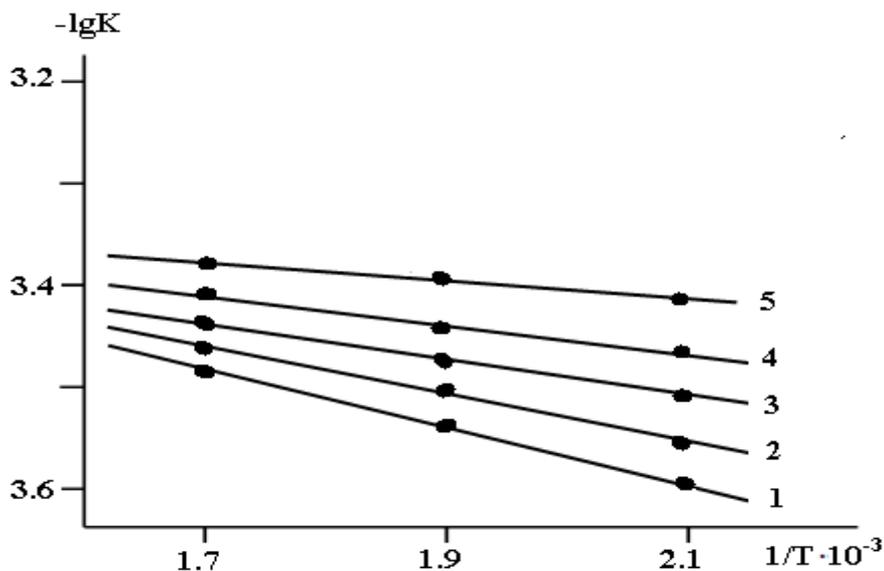


Рисунок 3.19 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава ССу3 (1) с барием, мас. %: 0.01(2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5)

Зависимость $\lg K - 1/T$ (рисунок 3.19) приведена для сплава SSu_3 с добавками бария. И так, термогравиметрическим методом, в атмосфере кислорода воздуха изучена кинетика процесса окисления сплавов SSu_3 -Ba. Скорость окисления сплавов меняется от $2.50 \cdot 10^{-4}$ до $4.52 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ в зависимости от содержания бария. При количестве Ba 0,01-0,5 мас.% скорость окисления сплава SSu_3 повышается. Кажущаяся энергии активации в твёрдом состоянии снижается от 38,32 до 16,66 кДж/моль.

3.5. Заключение к главе 2

Проведен анализ оксидных систем свинца с оксидами ЦЗМ. Установлено, что в интервале температур (473-573 К), при которых экспериментально проведено окисление сплавов систем SSu_3 -Ca (Sr, Ba), исключено образование оксидов сложного состава типа метаплюбитов и отроплюбитов. Остаётся констатировать, что продукты окисления сплавов вышеприведённых систем в основном состоят из смеси оксидов PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 , CaO , SrO и BaO . Они не отличаются значительной сплошностью защитной оксидной пленки. Она остается проницаемой для кислорода воздуха [95-97].

В таблице 3.7. обобщены значения эффективной энергии активации. Видно, что при переходе от сплавов с кальцием к сплавом со стронцием и барием наблюдается уменьшение величины эффективной энергии активации процесса окисления сплавов.

Таблица 3.7 – Сравнительное значение эффективной энергии (кДж/моль) активации процесса окисления сплава SSu_3 с кальцием, стронцием и барием

Система	Содержание Ca, Sr и Ba в сплаве SSu_3 , мас.%	0.01	0.05	0.1	0.5
	SSu_3 - Ca		35.48	33.03	29.47
SSu_3 - Sr		34.21	31.93	25.54	19.16
SSu_3 -Ba		36.84	32.47	23.95	16.66

Данные закономерности вполне соответствуют изменениям физико-химических свойств щелочноземельных металлов, которые в обобщённом виде представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Физико-химические свойства элементов ПА подгруппы периодической таблицы [95-97]

Свойства	Элементы ПА группы периодической таблицы					
	4Be	12Mg	20Ca	38Sr	56Ba	88Ra
Атомный вес	9.01	24.31	40.08	37.62	137.34	226
Валентные электроны	(2) 2s ²	(8) 3s ²	(8) 4s ²	(8) 5s ²	(8) 6s ²	(8) 7s ²
Металлический радиус атома, Å	1.13	1.60	1.97	2.15	2.21	2.35
Радиус иона Э ²⁺ , Å	0.34	0.74	1.04	1.20	1.33	1.44
Энергия ионизации Э ⁰ → Э ⁺ , эв	9.32	7.64	6.11	5.69	5.21	5.28
	Э ⁺ → Э ²⁺ , эв	18.21	15.03	11.87	10.98	9.95
Содержание в земной коре, ат.%	0.001	1.4	1.5	0.008	0.005	8·10 ⁻¹²
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Пл., г/см ³	1.85	1.74	1.5	2.6	3.5	5.0
Тип решетки	гекс.	гекс.	гр.ц.к. гекс.	гр.ц.к. гекс.	об.ц.к.	
Т. пл., °С	1283	650	850	770	710	960
Т. кип., °С	2470	1103	1490	1357	1634	1536
S ₂₉₈ ⁰ , дж/г·ат·град	9,5	32,7	41,7	54,4	67,0	71,2
Электропроводность	5	21	21	4	-	-
ΔH _{ВОЗГ.298} ⁰ , кдж/г·ат	320,5	150,2	191,0	164,0	195,0	-
S ₂₉₈ ⁰ Э ²⁺ + 2e ⁻ = Э	-1,70	-2,34	-2,87	-2,89	-2,90	-

В случае, когда молекулярный объем окиси металла превышает объем самого металла, он может защищать от дальнейшего окисления. Анализ литературных сведений о диаграммах состояний систем CaO-PbO₂, SrO-PbO₂ и BaO-PbO₂, PbO₂-Sb₂O₅ показал, что о двух последних системах в литературе данные не имеются.

В системе CaO-PbO₂ имеют место образование ортоплюбита (при температуре 900 °C), местоплюбита Ca₂PbO₄ и метаплюбата CaPbO₃ при 350 °C [95-97].

В системе SrO-PbO₂ как в системе CaO-PbO₂ ортоплюбат стронция Ca₂PbO₄ образуется при 900 °C при обжиге, SrCO₃ получен обжигом оксидов стронция и свинца в атмосфере кислорода при температуре 800 °C. [95-97].

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦОВОГО СПЛАВА $ССуЗ$ ($Pb+3\%Sb$) В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА $NaCl$

4.1. Материалы и методики исследования анодных свойств сплава $ССуЗ$ с щелочноземельными металлами

Исходными материалами для получения сплавов служили свинец металлический марки С2 (99,95% Pb) (ТУ 3778-89); сурьма металлическая марки Су00 (ТУ 1089-82), кальций металлический марки КМ1 (ТУ 95.768-80), стронций металлического марки СтМ1 (ТУ 48-4-173-72), барий металлический марки БаМ1 (ТУ 48-4-465-85). Предварительно синтезировали лигатуры свинца с 0,5 мас. % щелочноземельных металлов в вакуумных печах типа СНВ 1.3.1/16. Сплавы были получены с учётом угара свинца и ЩЗМ в электрических шахтных печах (типа Сшол). Для исследования отобраны сплавы имеющие вес не более чем на 0,5 мас.%. отличавшийся от веса шихты. Полученные сплавы применялись для отливки цилиндрических образцов в изложнице из графита диаметром 8 и длиной 140 мм. Роль рабочего электрода выполняла их торцевая часть [98, 99].

Электрохимическое изучение свинцовых сплавов. По соответствующим методикам [100-113] проведено При этом, использовали потенциостат ПИ-50-1.1., который работал в потенциостатическом режиме. Скорость развёртки потенциала была равна 2мВ/с. Параллельно были задействованы программатор ПР-8 и самописец ЛКД-4. Температура раствора поддерживалась постоянной и равной 20 °С с помощью термостата МЛШ-8

Для опытов образцы сплавов были поляризованы, причем в положительном направлении от потенциала. В рабочем растворе $E_{св.кор.}$ – потенциал свободной коррозии (или стационарный) устанавливался так, чтобы резко возрастала плотность тока -2 А/м^2 (рисунок 4.1, кривая I). Далее, поляризация образцов сплавов проводилась в обратном направлении (до - 0,590 В). В данном случае в приэлектродном слое поверхности образцов сплава происходит подщелачивание (рисунок 4.1, кривая II). Далее, образцы

поляризованы в катодной области (рисунок 4.1, кривая III). Это необходимо для удаления с поверхности рабочего электрода оксидной плёнки. В конце опыта образцы необходимо повторно поляризовать в положительном направлении (рисунок 4.1, кривая IV). В случае перехода от катодной к анодной области фиксируется потенциал начала пассивации ($E_{\text{нп}}$).

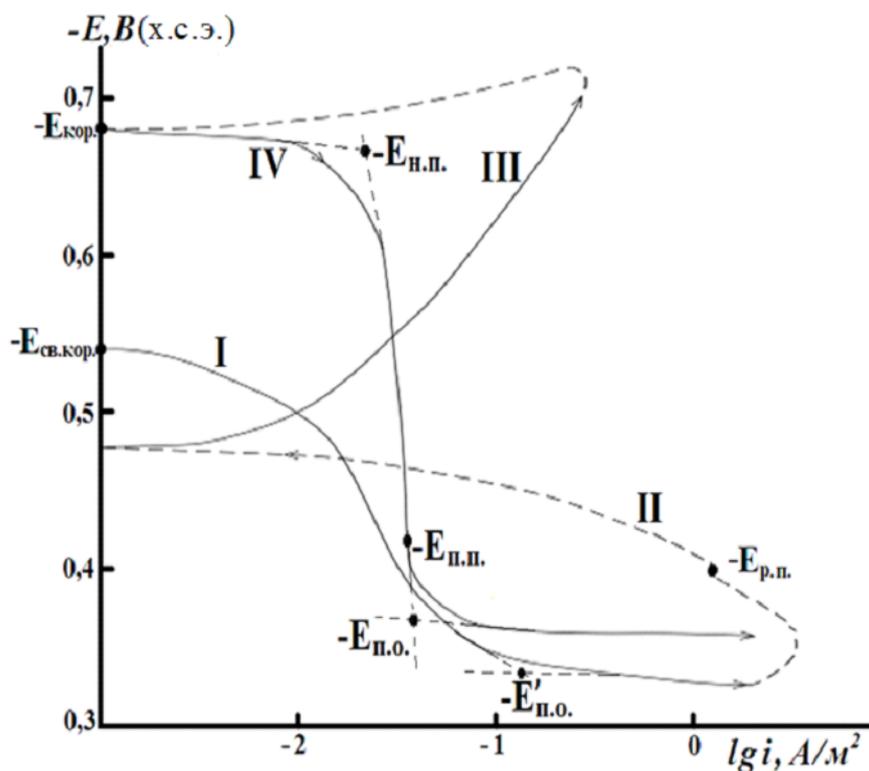


Рисунок 4.1 – Полная поляризационная (2мВ/с) кривая сплава ССuЗ в среде электролита 3%-ного NaCl

Поляризационная кривая использована для определения таких электрохимических параметров, как:

$E_{\text{ст.}}$ или $E_{\text{св.кор.}}$ – потенциал свободной коррозии или стационарный потенциал;

$E_{\text{рп.}}$ – потенциал репассивации;

$E_{\text{пo.}}$ – потенциал пробоя (или питтингообразования) до поляризации в катодной области;

$E_{\text{пo}}^1$ – потенциал питтингообразования после катодной поляризации;

$E_{\text{кор}}$ – потенциал коррозии;

$E_{\text{нп}}$ – потенциал начала пассивации;

$E_{\text{пп}}$ – потенциал полной пассивации;

$i_{\text{кор}}$ – ток коррозии;

Полученные результаты использованы для определения следующих параметров:

$\Delta E_{\text{пас}}$ – ширина пассивной области, рассчитанная по уравнению:

$$\Delta E_{\text{пас}} = (E_{\text{пп}} - E_{\text{по}}^1);$$

$\Delta E_{\text{по}}$ – характеристика питингостойкости, установленная по уравнению:

$$\Delta E_{\text{по}} = (E_{\text{по}} - E_{\text{св.к.}}^1).$$

K – скорость коррозии – основной показатель устойчивости металла или его сплава к коррозии.

Она определялась по уравнению:

$$K = i_{\text{кор}} \cdot k, \text{ где: для свинца } k = 1,93 \text{ г/А} \cdot \text{ч.}$$

С учетом тафелевской касательной для свинца $b_k = 0,12 \text{ В}$.

В качестве примера, полная поляризационная кривая для сплава ССуЗ представлена в среде 3% хлорида натрия (рисунок 4.1).

Метод гравиметрии. Свойства полученных сплавов проверены согласно ГОСТ 9.017-74 и получены сравнительные результаты. Испытания проведены на соответствующих образцах (размер и формы одинаковы). Поверхность сплавов подготавливалась к испытаниям одним методом. Вырезки образцов были одного направления. Обезжиривание поверхности сплавов проведено ацетоном. Очистка проведена при $55 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1-2 мин, протравливание осуществлено 10 % раствором NaOH. Затем, образцы промывали водой (проточной), далее в течение 2-3 минут осветляли в растворе азотной кислоты 30 % концентрации. Снова промывали проточной водой, а потом – дистиллированной. При $70\text{-}90 \text{ }^\circ\text{C}$ образцы высушивали [114].

Коррозионную устойчивость сплавов определяли взвешиванием образцов до и после проведения испытаний на аналитических весах в растворе 2.2 % концентрации HNO_3 . Погрешность взвешивания была равна не более 0.0001 г. При $95\text{-}98 \text{ }^\circ\text{C}$ были удалены (предварительно) продукты процесса

коррозии. Образцы сплавов выдерживали в растворе 85 % концентрации фосфорной кислоты объемом 35 мл в течение 10-30 мин. 945 мл дистиллированной воды содержали 20 г хромового ангидрида. Затем, снова образцы промывали в проточной, а затем в дистиллированной воде. При 105 ± 2 °С сушили их в течение 5 мин, а потом помещали на 24 часа в эксикатор, и снова взвешивали на весах [114].

Потери (Δm) образца в г/м^2 рассчитывали по равенству:

$$\Delta m = m_0 - m/S,$$

где: m_0 – масса образца до испытания, m – масса образца после удаления продуктов коррозии, S - поверхность образца до испытания, м^2 .

По уравнению:

$$K = \Delta m / t \cdot S,$$

рассчитывали скорость коррозии (K , г/м^2 час),

где: t – продолжительность испытаний, час.

Визуально определен характер коррозии.

4.2. Изучение сплава SSu3 , легированного кальцием, в среде хлорида натрия потенциодинамическим методом

Сплавы состава Pb-Sb характеризуются простой эвтектикой, а также небольшой взаимной растворимостью компонентов (максимальная 3,5 мас.% Sb). Они обладают высокой механической прочностью и литейными свойствами. Указанные сплавы широко используются в аккумуляторной промышленности. Обычно из них изготавливают решетки, а также отливают аноды для электролиза сернокислых растворов кадмия, цинка и марганца [3, 119,120].

В среде серной кислоты хорошо изучена коррозия сплавов свинца с сурьмой. При отсутствии внешней поляризации выявлен незначительный рост скорости коррозии (сплавы до 1% Sb). Слабо выраженный минимум приходится на эвтектический состав. Скорость коррозии сплавов, близких по

составу к эвтектике, снижается. Это объясняется уменьшением размеров кристаллов анодной фазы, т.е. свинца [3].

Коррозионная устойчивость бинарных сплавов в среде серной кислоты в основном определяется их структурой. По литературным данным, небольшие количества сурьмы в свинце (до 0,25%) не оказывают влияния на разрушение аккумуляторных решеток. Коррозия анодов с увеличением концентрации сурьмы возрастает. Такие данные получены в условиях заряда и разряда свинцового аккумулятора [3].

Повышение количества сурьмы до 3 % не влияет на устойчивость сплава. В интервале концентраций от 3 до 6 % процесс коррозии существенно снижается. Этот факт приходится на состав $Pb + 4.25 \% Sb$ [4].

Сведения о коррозионном поведении сплавов свинца с сурьмой в нейтральной среде (NaCl) не обнаружены ни в научной литературе, ни в сети интернет. О коррозионно-электрохимических характеристиках чистого свинца в среде NaCl под влиянием щелочноземельных металлов имеются некоторые данные [49-52].

В этой части диссертационной работы представлены и обсуждены полученные результаты по влиянию некоторых количеств кальция на поведение (анодное) сплава свинца и сурьмы. Эксперименты проводились с составом сплава 3 % (мас.%) сурьмы (SSu_3), в среде NaCl различной концентрации.

Сплавы для опытов получены из свинца марки С2, металлической сурьмы и металлического кальция марки КМ1. Анодное поведение исследуемого сплава SSu_3 , легированного кальцием, изучено в среде NaCl 0,03; 0,3 и 3,0 %. Концентрации. Сплавы содержали кальций от 0,01 до 0,5 мас. %. Таким образом, области растворимости кальция в сплаве SSu_3 были охвачены полностью. Эвтектическая область системы свинец – сурьма была учтена.

Из полученных данных (рисунок 4.2, таблица 4.1 и 4.2) видно, при выдержке сплавов в растворе 0,03, 0,3 и 3,0 % концентрации NaCl, потенциал

свободной коррозии смещается в область положительных результатов. Данный потенциал смещается в положительную область в 0,03 и 0,3 % концентрации NaCl при добавках кальция к основному сплаву, а в 3 % NaCl практически не изменяется.

Таблица 4.1 – Зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава ССu3 (Pb+3%Sb) от времени при различном содержании кальция, в среде NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание кальция в сплаве, мас. %	Время выдержки, минут						
		0	1	5	10	30	40	60
0,03	0	0,520	0,508	0,495	0,490	0,480	0,460	0,448
	0,01	0,516	0,504	0,490	0,484	0,456	0,444	0,420
	0,05	0,510	0,496	0,478	0,470	0,435	0,427	0,415
	0,1	0,506	0,489	0,470	0,463	0,431	0,423	0,410
	0,5	0,503	0,488	0,467	0,460	0,428	0,417	0,404
0,3	0	0,580	0,570	0,560	0,550	0,530	0,520	0,510
	0,01	0,580	0,566	0,550	0,544	0,526	0,518	0,506
	0,05	0,578	0,561	0,544	0,540	0,520	0,512	0,503
	0,1	0,575	0,556	0,535	0,531	0,514	0,508	0,500
	0,5	0,570	0,542	0,521	0,517	0,507	0,504	0,497
3,0	0	0,655	0,614	0,584	0,580	0,560	0,544	0,536
	0,01	0,650	0,614	0,582	0,576	0,556	0,542	0,534
	0,05	0,646	0,610	0,580	0,573	0,550	0,542	0,532
	0,1	0,642	0,607	0,578	0,570	0,547	0,540	0,530
	0,5	0,638	0,605	0,575	0,568	0,543	0,538	0,527

На поверхности электрода сплава ССu3 защита оксидного слоя заканчивается после 30 – 40 минут погружения его в электролит. Если сплавы легированы кальцием даже после 60 минут пассивация не завершается.

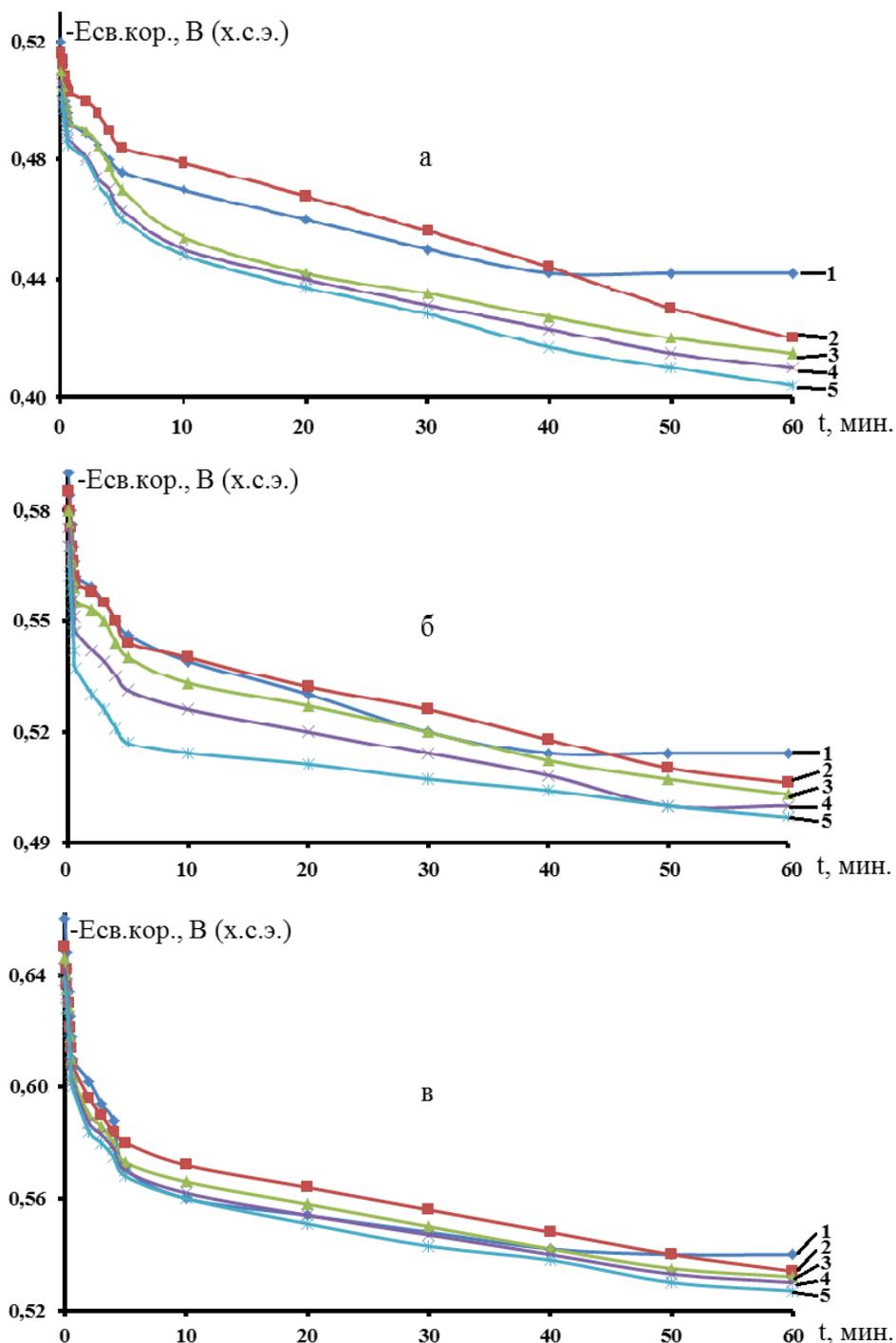


Рисунок 4.2 – Зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) сплава ССу3 (1), с содержанием кальция, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5), в среде 0,03 % (а); 0,3 % (б) и 3,0 % (в) NaCl от времени

Все данные, полученные по этой части работы обобщены в таблице 4.2. При добавлении кальция потенциал свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$) и коррозии ($-E_{кор.}$) не изменяются. При этом смещаются в положительную область

потенциалы питтингообразования ($-E_{п.о.}$), репассивации ($-E_{рп.}$). Это прослеживается для сред 0,3 и 3,0 % хлорида натрия.

Таблица 4.2 – Коррозионно-электрохимические характеристики сплава ССуЗ (Pb+3% Sb), легированного кальцием, в среде NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание кальция в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы В (х.с.э.),				Скорость коррозии	
		$-E_{св.корр.}$	$-E_{корр.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{рп.}$	$i_{корр} \cdot 10^{-2}$, А/м ²	$K \cdot 10^{-3}$, г/м ² ·час
0,03	-	0,448	0,666	0,280	0,290	0,80	15,44
	0.01	0,420	0,650	0,250	0,270	0,69	13,31
	0.05	0,415	0,645	0,240	0,250	0,64	12,35
	0.1	0,410	0,641	0,220	0,230	0,60	11,58
	0.5	0,404	0,637	0,210	0,230	0,57	11,00
0,3	-	0,510	0,650	0,280	0,395	0,89	17,17
	0.01	0,506	0,660	0,270	0,380	0,74	14,28
	0.05	0,503	0,655	0,250	0,360	0,70	13,51
	0.1	0,500	0,650	0,240	0,350	0,66	12,73
	0.5	0,497	0,645	0,220	0,340	0,61	11,77
3,0	-	0,536	0,680	0,318	0,400	0,99	19,10
	0.01	0,534	0,664	0,316	0,400	0,78	15,05
	0.05	0,532	0,660	0,306	0,390	0,75	14,47
	0.1	0,530	0,654	0,290	0,376	0,71	13,70
	0.5	0,527	0,651	0,280	0,360	0,67	12,93

С увеличением концентрации кальция почти в 1,5 раза падает скорость коррозии сплава ССуЗ. Если скорость коррозии сплавов уменьшается, то прослеживается смещение анодной ветви потенциодинамических кривых в положительную область (рисунок 4.3). С повышением концентрации хлорид-иона скорость коррозии сплавов увеличивается независимо от их состава.

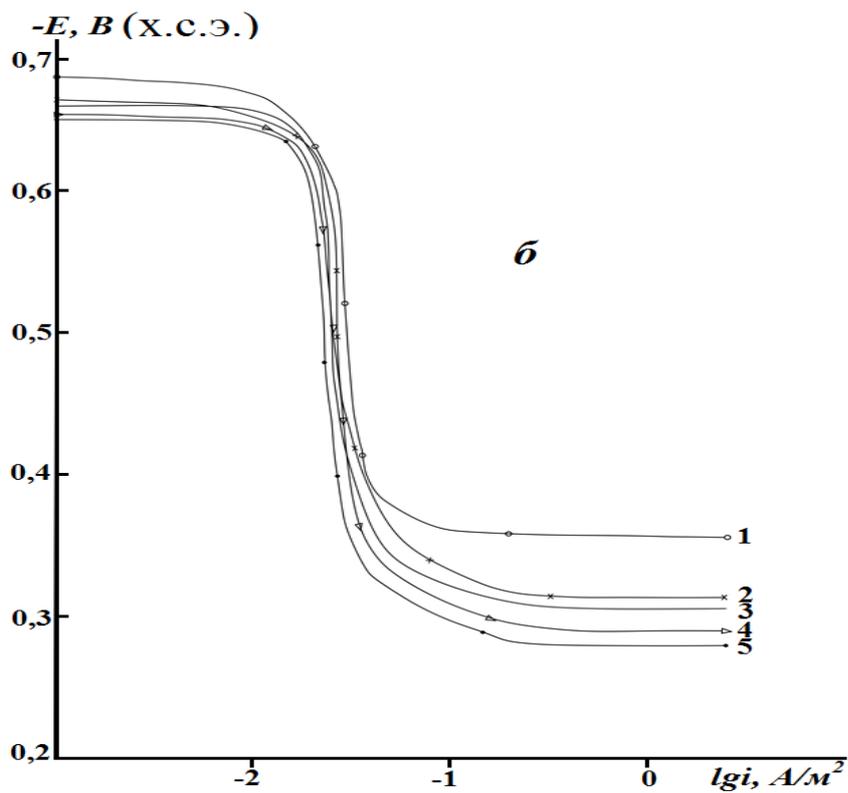
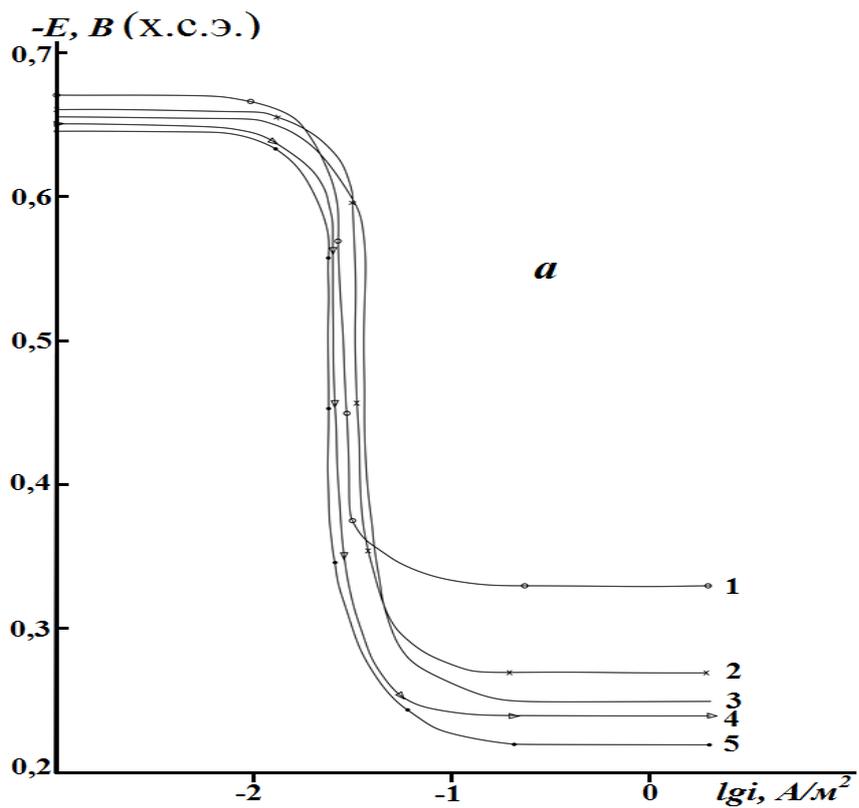


Рисунок 4.3 – Анодные ветви потенциодинамических кривых сплава ССу3 (1), с содержанием кальций, мас.: 0,01 (2); 0,05 (3); 0,1 (4); 0,5 (5), в среде 0,3% (а) и 3% (б) NaCl

Добавки ЦЗМ ко многим металлам и сплавам играют роль модификатора структуры [121]. Это относится и к кальцию в свинце, а также его сплавам с сурьмой. Кальций, например, значительно измельчает структуру свинцово – сурьмяной эвтектики. Кристаллы твердого раствора сурьмы в свинце претерпевают такое же изменение.

Металлы с малой межатомной связью могут быть модификаторами, т.к. у них низкая температура плавления, малая твердость и прочность [122]. Они адсорбируются на родившихся кристаллах, ингибируют рост их. Соответственно снижают поверхностную энергию и формируют сплав высокой дисперсности.

Полученные электрохимические характеристики изученных сплавов свинца с кальцием и ССуЗ с кальцием в среде NaCl коррелируют с данными, полученными в среде H_2SO_4 . Результаты, полученные по характеристикам двойных и тройных сплавов Pb с Sb и Ca , позволяют рекомендовать нам использовать их как основной сплав для получения оболочки телефонных и силовых кабелей. Такая замена позволит, прежде всего, уменьшить материалоемкость единицы продукции. В тоже время это даст продлить срок службы и повысить надёжность [2] товаров. В общем итоге все перечисленное позволит получить ощутимый экономический эффект.

4.3. Анодное поведение сплава ССуЗ в среде NaCl и влияние добавок стронция на его электрохимические свойства

Общеизвестно, что между электронной структурой химических элементов и их химическими, а также физико-химическими свойствами существует теснейшая взаимосвязь. Применительно к сплавам свинца и их электрохимическим свойствам необходимо отметить, что пока не разработаны теоретические основы взаимодействия компонентов в этих сплавах [123, 124].

В литературе нет однозначного ответа на применение электроотрицательных металлов как легирующие добавки к свинцу. С некоторыми электроотрицательными металлами при анодной поляризации

сплавы неустойчивы. Это обусловлено интеркристаллической коррозией [3, 119].

По мнению некоторых исследователей, коррозия замедляется на тех сплавах, когда второй компонент изменяет условия кристаллизации свинца. При этом, образуются мелкие структуры сплава с тонкими межкристаллическими прослойками [3].

Исследование как бинарных, так и многокомпонентных систем, построение диаграмм состояния, состав-анодные свойства [120], их анализ позволяют выявить новые, с уникальными свойствами анодные материалы для производства аккумуляторов, химических источников тока, кабельных рубок. Кроме того, возрастает возможность определения оптимальных пределов легирования свинца, хотя его сплавы типа $SSu3$ уже применяются в кабельной промышленности. Щелочноземельные металлы относятся к элементам модифицирующего и структурно – легирующего действия [76, 77]. В работах [3, 119] было показано, что в среде электролита серной кислоты добавки стронция к свинцу и некоторым его тройным сплавам придают анодам повышенную стойкость. О влиянии стронция на коррозионно-электрохимические характеристики свинца в среде $NaCl$ ранее сообщалось в работе [125].

Данные по изучению влияния добавок стронция на анодное поведение сплава $SSu3$ в среде $NaCl$ различной концентрации представлены и обсуждены в настоящем разделе работы.

Исследования проводили по методике, описанной в разделе 4.1. Полученные результаты исследований сплавов (рисунок 4.4) обобщены в таблицах 4.3 и 4.4.

Из представленных в таблице 4.3 результатов, видно что потенциал свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$) при выдержке сплава в 0,03, 0,03 и 3,0 % $NaCl$ смещается в положительную область. В эту же область указанный выше потенциал незначительно смещается от содержания стронция в сплаве (таблица 4.3, 4.4). Сравнение измеренных значений $E_{св.кор.}$ указывает на то, что потенциал

коррозии с повышением концентрации NaCl смещается в отрицательную область.

Таблица 4.3 – Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$ (х.с.э.), В) сплава ССуЗ (Pb+3%Sb) от содержания стронция и концентрации NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание стронция в сплаве, мас.%	Время выдержки, мин.						
		0	1	5	10	30	40	60
0,03	0,0	0,520	0,490	0,470	0,455	0,443	0,442	0,442
	0,01	0,508	0,486	0,468	0,452	0,432	0,424	0,410
	0,05	0,505	0,484	0,466	0,450	0,429	0,420	0,407
	0,1	0,502	0,480	0,460	0,447	0,426	0,418	0,404
	0,5	0,498	0,478	0,458	0,444	0,423	0,414	0,400
0,3	0,0	0,580	0,555	0,540	0,535	0,525	0,520	0,514
	0,01	0,578	0,554	0,538	0,531	0,520	0,510	0,502
	0,05	0,575	0,544	0,532	0,527	0,514	0,505	0,500
	0,1	0,570	0,535	0,522	0,516	0,506	0,500	0,497
	0,5	0,566	0,530	0,513	0,509	0,496	0,494	0,494
3,0	0,0	0,655	0,600	0,572	0,564	0,548	0,540	0,540
	0,01	0,642	0,589	0,571	0,562	0,548	0,540	0,530
	0,05	0,640	0,587	0,570	0,562	0,545	0,538	0,526
	0,1	0,636	0,585	0,570	0,560	0,541	0,534	0,525
	0,5	0,630	0,683	0,567	0,558	0,539	0,533	0,522

При добавлении стронция до 0,1 мас.% отмечено смещение в отрицательную область потенциала репассивации. С повышением содержания стронция до 0,5 мас.% показано смещение в положительную область значений потенциала. Анализ данных показал по величинам временной

зависимости потенциала свободной коррозии при выдержке в растворе NaCl: защитный оксидный слой формируется на поверхности сплавов; этот процесс завершается после 40 – 50 минут от начала опыта. С ростом концентрации Cl-иона потенциала свободной коррозии смещается в отрицательную область (таблица 4.4).

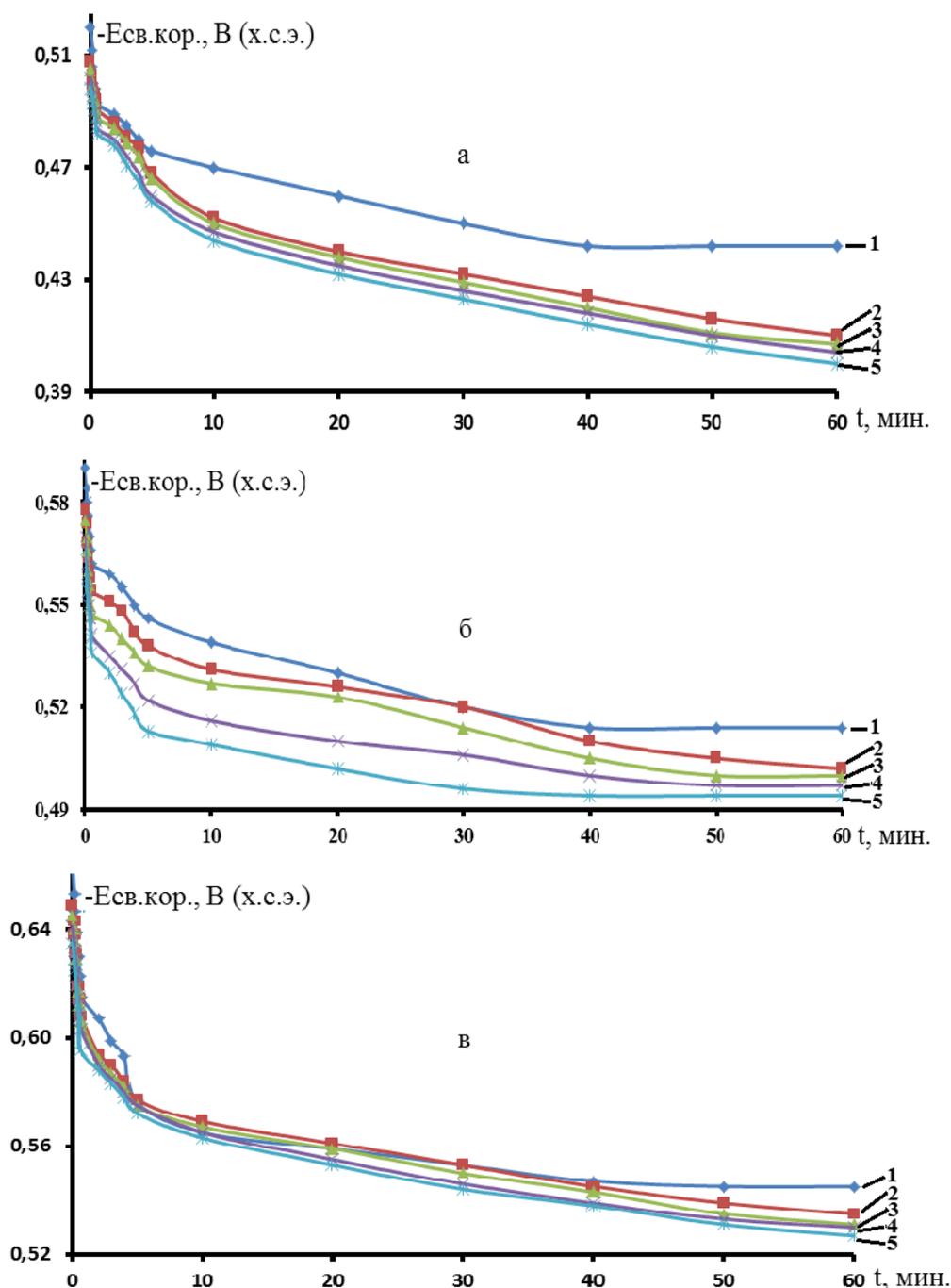


Рисунок 4.4 – Зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) сплава ССу3 (1), с содержанием стронция, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5), в среде 0,03 % (а); 0,3 % (б) и 3,0 % (в) NaCl от времени

Основной электрохимический показатель (скорость коррозии) сплавов, во всех средах NaCl при росте содержания стронция уменьшается. От концентрации хлорид-иона отмечена обратная зависимость (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Коррозионно-электрохимические параметры легированного стронцием сплава ССуЗ (Pb+3,0 % Sb), в среде хлорида натрия (скорость развёртки потенциала 2мВ/с)

Среда NaCl, мас.%	Содержание стронция в сплаве, мас.%	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{корр.} · 10 ⁻² , А/м ²	K · 10 ⁻³ , г/м ² ·час
0,03	-	0,442	0,646	0,280	0,290	0,80	15,44
	0.01	0,410	0,643	0,260	0,314	0,76	14,66
	0.05	0,407	0,640	0,250	0,310	0,70	13,51
	0.1	0,404	0,636	0,235	0,300	0,65	12,54
	0.5	0,400	0,631	0,225	0,300	0,62	11,96
0,3	-	0,514	0,653	0,230	0,395	0,89	17,17
	0.01	0,502	0,653	0,320	0,400	0,85	16,40
	0.05	0,500	0,650	0,310	0,390	0,80	15,44
	0.1	0,497	0,646	0,300	0,370	0,77	14,86
	0.5	0,494	0,643	0,280	0,355	0,72	13,89
3,0	-	0,540	0,680	0,365	0,400	0,99	19,10
	0.01	0,530	0,658	0,350	0,460	0,95	18,33
	0.05	0,526	0,654	0,330	0,440	0,92	17,75
	0.1	0,525	0,651	0,220	0,430	0,87	16,79
	0.5	0,522	0,648	0,210	0,410	0,82	15,82

Рассмотрим анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов для исследованной системы ССуЗ – стронций (рисунок 4.5). Для легированных стронцием сплавах, во всех средах, кривые располагаются левее зависимости

исходного сплава ССуЗ. Этот факт свидетельствует о том, что при легировании их стронцием скорость коррозии сплавов снижается.

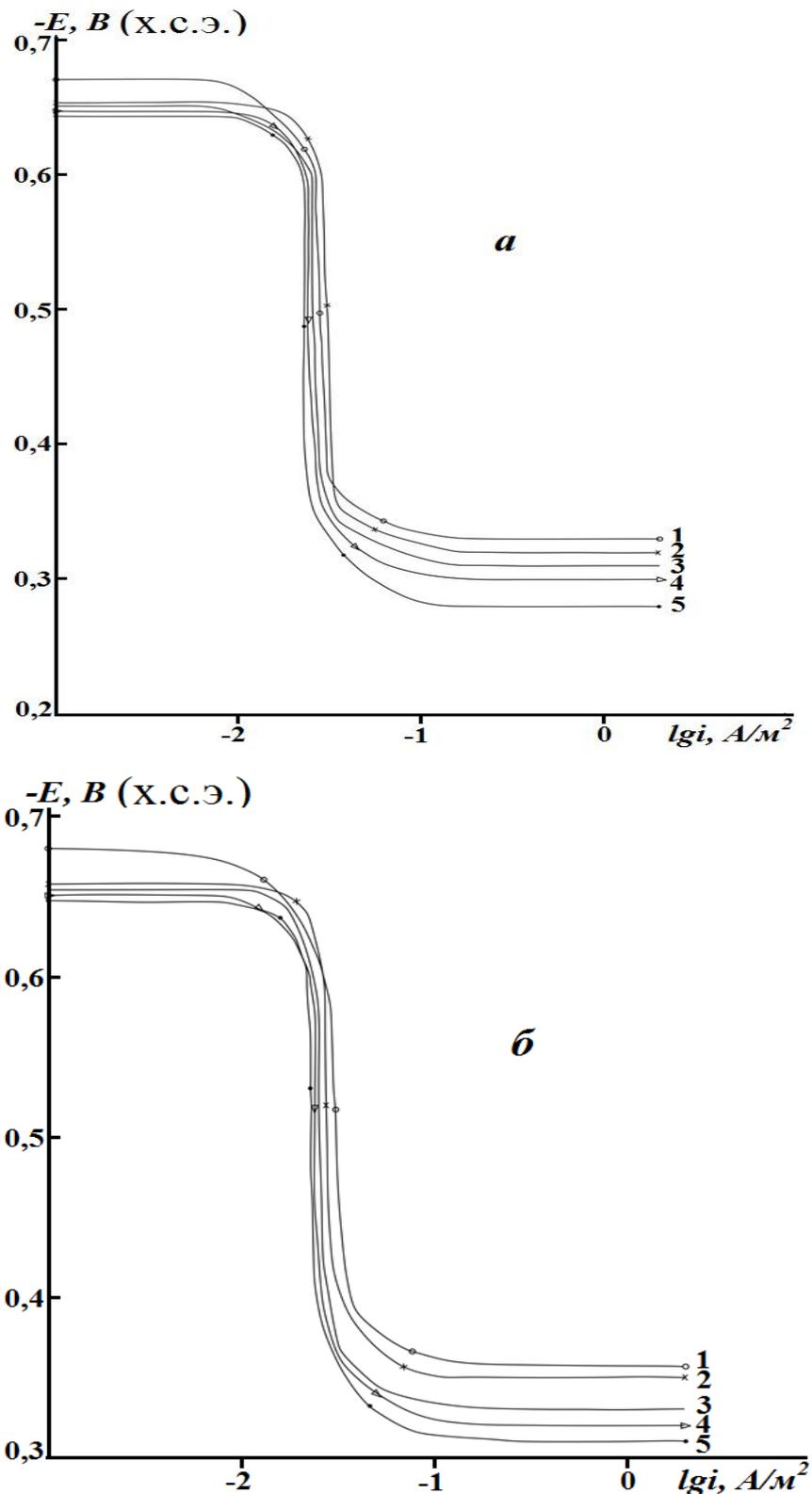


Рисунок 4.5 – Анодные ветви потенциодинамических (2мВ/с) кривых сплава ССуЗ (1), с содержанием стронция, мас. %: 0,01 (2); 0,05 (3); 0,1 (4); 0,5 (5), в среде 0,3 % (а) и 3,0 % (б) NaCl

Если добавлять в сплав стронций устойчивость свинца и ССуЗ к коррозии повышается. Это объясняется повышением дисперсности структуры твердого свинца. При этом, растет истинная поверхность анода. Малорастворимые оксиды [3, 125] уплотняют защитную фазу.

Сравнение анодных свойств сплавов $\text{ССуЗ} - \text{Sr}$ в среде H_2SO_4 и NaCl показывает их одинаковое поведение. В обеих средах наблюдается снижение скорости коррозии сплавов при легировании их стронцием. Добавки стронция приводят к образованию малорастворимых соединений типа сульфатов в среде электролита серной кислоты, оксидов, оксихлоридов, что приводит к уплотнению защитного слоя на поверхности анода. Образование труднорастворимых соединений сульфатного типа объясняется взаимной растворимостью сульфатов свинца и стронция и их уплотняющим действием [126].

Коррозия сплавов при повышении количества Cl^- -иона ускоряется, т.к. они адсорбируются в порах электрода, а на поверхности сплава формируются соли $\text{Pb}[\text{PbCl}_3]$, $\text{Pb}[\text{PbCl}_6]$, комплексы типа PbCl_4 , оксихлорид PbOCl_2 , кислоты $\text{H}[\text{PbCl}_3]$, $\text{H}_2[\text{PbCl}_6]$ [3]. Образующиеся комплексы пассивируют влияние кислорода, тем самым теряют взаимосвязь с электродом. И так, полученные нами результаты выявили, что малые добавки стронция при разработке сплавов на основе свинца и его сплавов с сурьмой, назначение которых работа в нейтральных и кислых средах, могут быть использованы.

4.4. Потенциодинамическое исследование сплава ССуЗ , легированного барием, в среде электролита NaCl

Поведение свинца в различных средах под влиянием внешней поляризации, и в ее отсутствии представляе большой практический и теоретический интерес для исследователей. Противокоррозионная стойкость свинца при анодной поляризации в растворах H_2SO_4 и NaCl связана с образованием защитных слоев на поверхности сплава. Защитный слой состоит из устойчивых продуктов процессов окисления и их взаимодействия с

раствором [127]. Этот факт необходимо рассматривать только как внешний результат различных механизмов процесса окисления свинца при наличии высоких анодных потенциалов [3, 119, 120].

Далее, в работе представлены и обсуждены данные по влиянию добавок бария на электрохимические свойства сплава свинца с 3,0 % (мас.) сурьмы (ССуЗ) в среде NaCl различной концентрации.

Результаты по изучению сплавов системы ССуЗ-Ва (рисунок 4.6 и таблица 4.5; 4.6.) показали, что потенциал свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$) при выдержке в 0,03, 0,3 и 3,0 % NaCl смещается в положительную область. Если добавить к сплаву ССуЗ барий в небольших количествах потенциал свободной коррозии смещается в положительную область. Но этого может и не быть. Защитный оксидный слой образуется на поверхности электрода через 35 – 40 минут от начала погружения. У сплавов, легированных барием, пассивация не завершается и к 60 минутам от погружения электрода.

Электрохимические показатели анодной коррозии сплава ССуЗ с барием обобщены в таблице 4.6. Добавки бария смещают значения потенциалов свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$) и коррозии ($-E_{\text{кор.}}$) исходного сплава в положительную область. Точно также изменяются потенциалы питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$) и репассивации ($-E_{\text{реп.}}$). Такая зависимость особенно свойственна для сред 0,3 и 3,0 % NaCl.

С увеличением концентрации (количества) бария (легирующего компонента) скорость коррозии сплава ССуЗ плавно уменьшается почти в 1,5-2,0 раза. Как видно из кривых (рисунок 4.7), при снижении скорости коррозии сплавов анодные потенциодинамические ветви смещаются в положительную область. С повышением концентрации хлорид-иона имеет место повышение скорости коррозии не зависимо от состава сплавов.

Таблица 4.5 – Зависимость потенциала (х.сэ.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава ССуЗ (Pb+3%Sb) от времени при различных содержаниях бария и концентрации NaCl.

Электролит NaCl, мас.%	Время выдержки, мин.	Содержание бария, мас.%				
		0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0,03	0	0,520	0,503	0,500	0,496	0,490
	0,40	0,498	0,492	0,489	0,486	0,478
	0,60	0,493	0,487	0,484	0,481	0,473
	5	0,476	0,464	0,460	0,457	0,442
	10	0,470	0,448	0,445	0,442	0,430
	40	0,450	0,427	0,424	0,418	0,410
	60	0,442	0,404	0,400	0,396	0,392
0,3	0	0,590	0,573	0,568	0,564	0,560
	0,40	0,566	0,548	0,544	0,540	0,530
	0,60	0,559	0,542	0,533	0,530	0,518
	5	0,539	0,524	0,512	0,509	0,497
	10	0,530	0,520	0,507	0,503	0,490
	40	0,514	0,509	0,496	0,494	0,486
	60	0,514	0,496	0,493	0,490	0,486
3,0	0	0,660	0,637	0,634	0,630	0,624
	0,40	0,625	0,610	0,607	0,604	0,602
	0,60	0,610	0,600	0,584	0,582	0,580
	5	0,560	0,560	0,552	0,550	0,548
	10	0,548	0,543	0,538	0,534	0,532
	40	0,542	0,536	0,532	0,529	0,526
	60	0,540	0,525	0,523	0,520	0,517

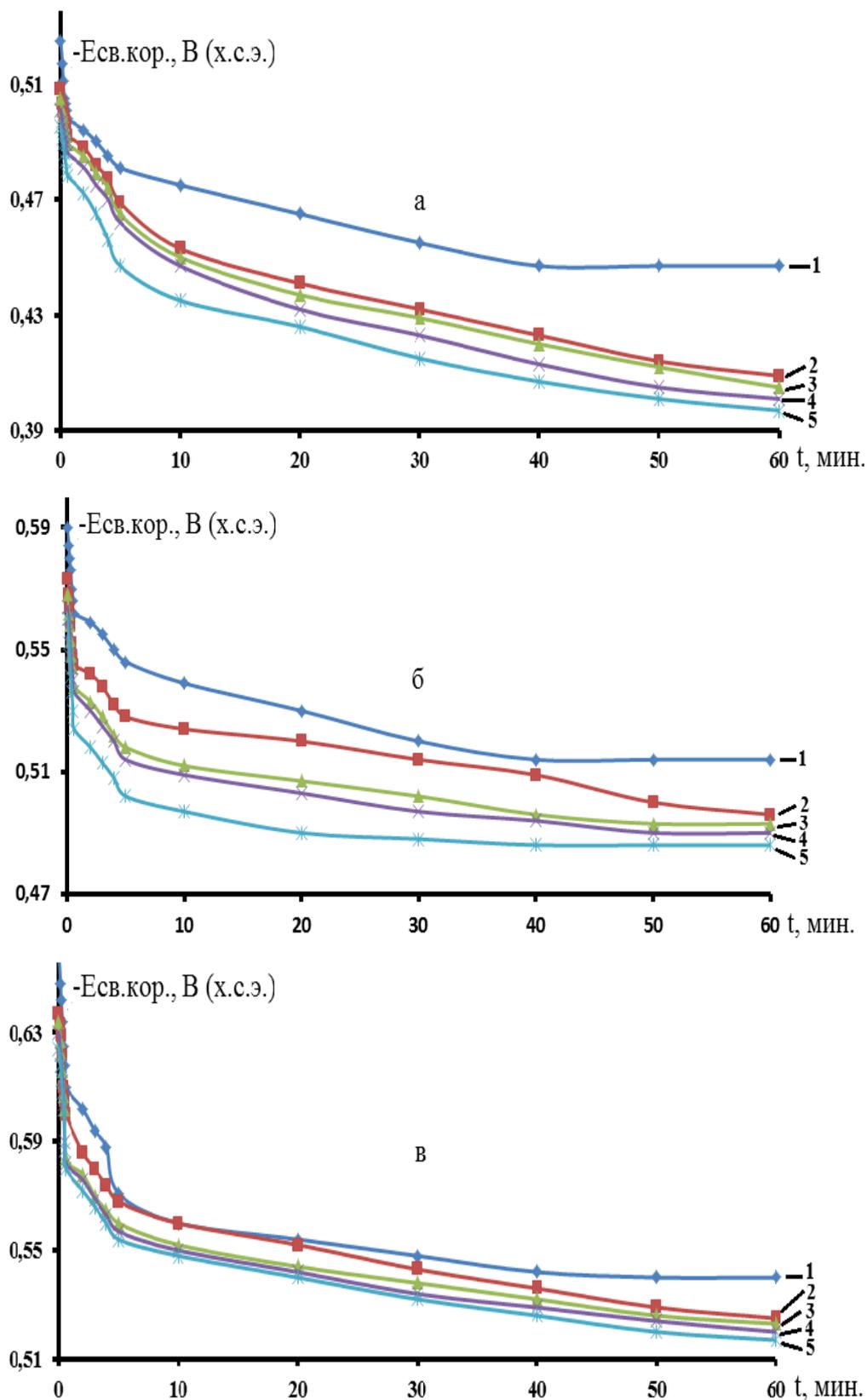


Рисунок 4.6 – Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($E_{св.кор.}$, В) сплава ССу3 (1) с содержанием бария, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5), в среде 0,03 % (а); 0,3 % (б) и 3,0 % (в) NaCl от времени

Таблица 4.6 – Электрохимические характеристики сплава SSu3 , легированного барием, в среде NaCl . Скорость развёртки потенциала 2мВ/с

Электролит NaCl , мас. %	Содерж. Ва в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		$-E_{\text{св.кор}}$	$-E_{\text{кор}}$	$-E_{\text{п.о}}$	$-E_{\text{рп}}$	$i_{\text{кор}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
						А/М^2	$\text{Г/М}^2 \cdot \text{ч}$
0,03	-	0,442	0,566	0,280	0,290	0,80	15,44
	0.01	0,404	0,638	0,230	0,260	0,60	11,58
	0.05	0,400	0,635	0,220	0,250	0,55	10,61
	0.1	0,396	0,631	0,212	0,240	0,49	9,45
	0.5	0,392	0,626	0,200	0,235	0,44	8,48
0,3	-	0,514	0,650	0,280	0,395	0,89	17,17
	0.01	0,496	0,645	0,255	0,386	0,65	12,54
	0.05	0,493	0,640	0,240	0,375	0,59	11,38
	0.1	0,490	0,636	0,230	0,370	0,54	10,42
	0.5	0,486	0,633	0,215	0,370	0,50	9,65
3,0	-	0,540	0,680	0,318	0,400	0,99	19,10
	0.01	0,525	0,652	0,310	0,395	0,72	13,89
	0.05	0,523	0,648	0,300	0,390	0,67	12,93
	0.1	0,520	0,645	0,290	0,380	0,60	11,58
	0.5	0,517	0,641	0,285	0,380	0,56	10,80

При добавках бария устойчивость свинца и его сплава SSu3 к коррозии повышается. Это объясняется действием его на дисперное состояние структуры твердого свинца, а также увеличением истинной поверхности анода. Защитный слой может уплотняться за счет оксидов, малорастворимых продуктов окисления [3, 125].

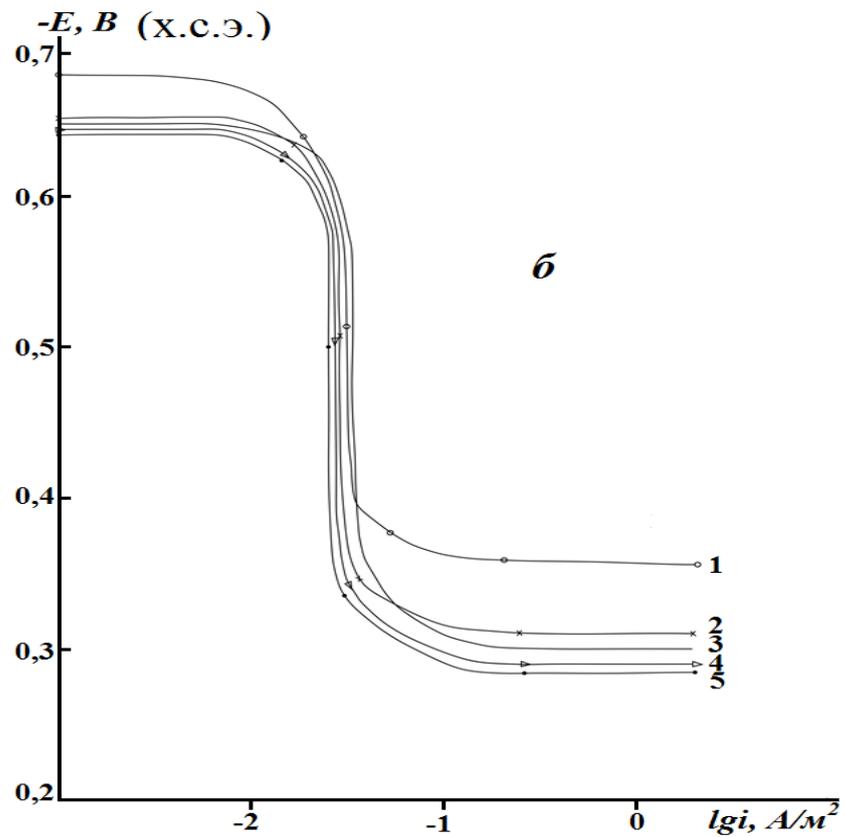
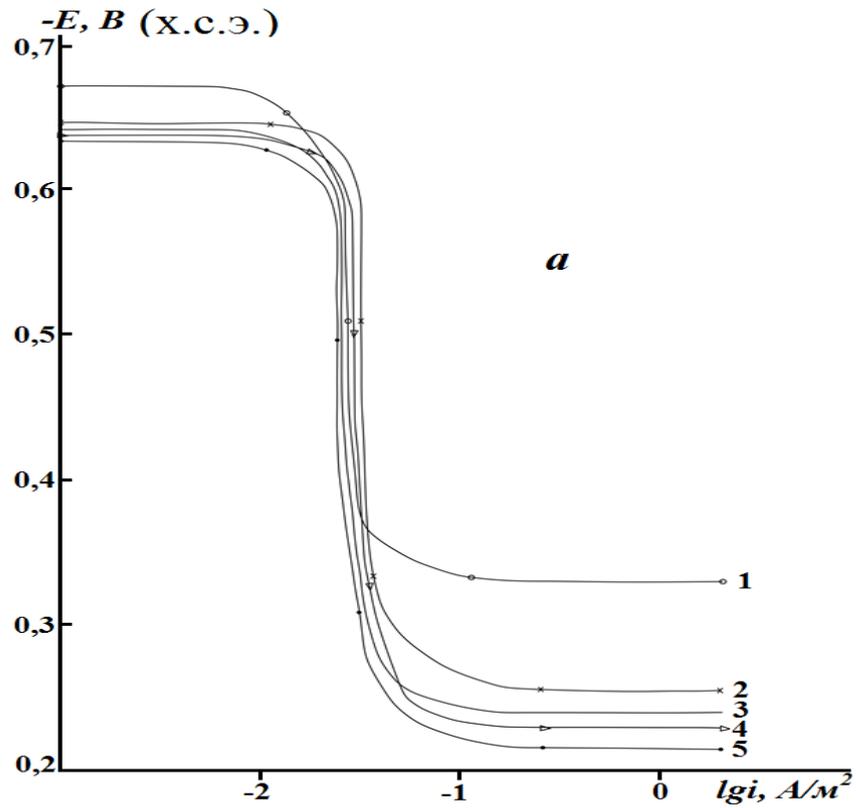


Рисунок 4.7 – Анодные ветви потенциодинамических кривых сплава ССуЗ (1), с содержанием бария, мас. %: 0,01 (2); 0,05 (3); 0,1 (4); 0,5 (5), в среде 0,3% (а) и 3,0 % (б) NaCl

4.5. Заключение к главе 4

Поведение металла в различных средах, под влиянием внешней поляризации и в ее отсутствие [3] представляет большой практический интерес. Элементы действуют на анодные свойства свинца по - разному. Определить механизм процесса без эксперимента не всегда возможно. Узнать, какой из механизмов доминирует, также является трудной задачей. Общеизвестно, что на свинце и его сплавах защитный слой может достигать большой толщины [119], является потенциалопределяющим в электродной системе.

В приэлектродном слое постоянно действует источник ионов исследуемого элемента за счет равновесия роста фазового слоя, а также его разрушения при анодной поляризации сплава.

Свойства ионизированной составляющей сплава проявляются двояко. В первом пути на электродной поверхности имеет место облегчение выделения кислорода, но, при этом, замедляются рост фазового слоя и ионизация свинца. Во втором пути – легирование свинца некоторыми металлами дает возможность образованию мелкозернистой структуры сплавов, и, в тоже время, уплотняет фазовый защитный слой за счёт осаждения малорастворимых солей на поверхности сплава [3].

Между электронной структурой элементов и некоторыми их свойствами (химическими, а также физико-химическими) существует, как известно, определённая связь. Щелочноземельные элементы наряду с другими электроотрицательными металлами рекомендованы в качестве легирующих добавок к свинцу и его сплавом, т.к. в кислых средах их сульфаты являются малорастворимыми, что приводит к уплотнению защитного слоя на аноде [119]. Кроме того, изоморфные с $PbSO_4$ кристаллы $BaSO_4$ и $SrSO_4$ способствуют образованию плотного слоя из сульфатов свинца.

Эффективность добавок щелочноземельных металлов к свинцу и его сплавам в кислой среде серной кислоты показан авторами [3], а в нейтральной среде $NaCl$ в работах [49-52].

Изучены легированные щелочноземельными металлами сплавы CCu_3 , получены электрохимические данные (таблица 4.7 и 4.8). Из этой таблицы видно, что добавление щелочноземельных металлов способствует смещению потенциалов свободной коррозии (станционарный потенциал) в положительную область. Такое же влияние установлено во всех трёх исследованных средах на питтингообразование сплавов. Рост потенциалов коррозии и питтингообразования сплавов свидетельствует об улучшении устойчивости сплавов к общей и питтинговой коррозии [98-99, 115-118, 123-124, 127].

С ростом концентрации хлорид-иона наблюдается уменьшение величин потенциалов свободной коррозии и питтингообразования независимо от содержания легирующего компонента, что в целом отрицательно влияет на коррозионную устойчивость сплавов (таблица 2.7).

В исследованном ряду щелочноземельных металлов от кальция к стронцию и барию отмечается возрастание потенциала свободной коррозии. При добавлении ЩЗМ у CCu_3 от кальция к стронцию повышается потенциал питтингообразования, и, наоборот, к барию - уменьшается (таблица 2.7).

С повышением содержания щелочноземельного металла, как показывают результаты, на 70 – 90 % уменьшается скорость коррозии сплава CCu_3 во всех трёх средах NaCl . На 75 – 85 % возрастает скорость коррозии сплавов при росте концентрации Cl^- -иона (таблица 2.8).

При добавках в сплавы ЩЗМ, снижается скорости анодной коррозии. Анодные ветви потенциодинамических кривых, при этом, смещаются в положительную область. Анодные ветви кривых сплавов с кальцием и стронцием в среде электролита 3 % NaCl приведены в качестве примера (рисунок 4.8).

Если проследить изменение скорости коррозии сплава CCu_3 с ЩЗМ от порядкового номера последнего следует заметить, что от сплавов с Са к сплавам со Sr скорость коррозии возрастает на 20 – 30%, а к сплавам с барием снова уменьшается на 25 – 30%. Сравнение данных таблицы 2.8 показывает,

что среди ЦЗМ наиболее эффективными в плане улучшения коррозионной устойчивости являются добавки бария. Наименьшее значение скорости коррозии характерно для сплава ССуЗ с 0,5 мас.% бария, в среде электролита 0,03%-ного NaCl (8,48 г/м²·час).

Таблица 4.7 – Влияние количества щелочноземельных металлов изменение потенциалов свободной коррозии и питтингообразования сплава ССуЗ, в среде NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание ЦЗМ, мас. %	Сплавы с Са		Сплавы со Sr		Сплавы с Ва	
		-E _{св.корр}	-E _{п.о.}	-E _{св.корр.}	-E _{п.о.}	-E _{св.корр.}	-E _{п.о.}
0.03	-	0.442	0.290	0.442	0.290	0.442	0.290
	0.01	0.420	0.250	0.410	0.260	0.404	0.230
	0.05	0.415	0.240	0.407	0.250	0.400	0.220
	0.1	0.410	0.220	0.404	0.235	0.396	0.212
	0.5	0.404	0.210	0.400	0.225	0.392	0.200
0.3	-	0.514	0.230	0.514	0.330	0.514	0.230
	0.01	0.506	0.270	0.502	0.320	0.456	0.255
	0.05	0.503	0.250	0.500	0.310	0.493	0.240
	0.1	0.500	0.240	0.497	0.300	0.490	0.230
	0.5	0.497	0.220	0.494	0.280	0.486	0.215
3,0	-	0.540	0.318	0.540	0.318	0.540	0.318
	0.01	0.534	0.316	0.530	0.350	0.525	0.310
	0.05	0.532	0.306	0.526	0.330	0.523	0.300
	0.1	0.530	0.290	0.525	0.320	0.520	0.290
	0.5	0.527	0.280	0.522	0.310	0.517	0.280

Сравнительные данные по коррозионной устойчивости сплава ССуЗ с двойными системами Рb – Са (Ва, Sr) (таблица 4.9) показывают, что закономерности протекания коррозии сплавов в системах ССуЗ – Са (Sr, Ва)

отличаются от характеристик сплавов двойных систем Pb – Ca (Sr, Ba). От сплавов с Ca к сплавам со Sr, и затем к барию, для последних наблюдается повышение скорости коррозии. Существенные отличия наблюдаются в средах 0,3 и 3% NaCl (таблица 4.9) [49-52].

Таблица 4.8 – Зависимость скорости коррозии сплава ССуЗ от содержания щелочноземельных металлов, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание ЩЗМ в сплаве, мас.%	Скорость коррозии					
		сплавов с Ca		сплавов со Sr		сплавов с Ba	
		$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		А/м ²	г/м ² ·час	А/м ²	г/м ² ·час	А/м ²	г/м ² ·час
0.03	-	0.80	15.44	0.80	15.44	0.80	15.44
	0.01	0.69	13.31	0.76	14.66	0.60	11.58
	0.05	0.64	12.35	0.70	13.51	0.55	10.61
	0.1	0.60	11.58	0.65	12.51	0.49	9.45
	0.5	0.57	11.00	0.62	11.96	0.44	8.48
0.3	-	0.89	17.17	0.89	17.17	0.89	17.17
	0.01	0.74	14.28	0.85	16.40	0.65	12.54
	0.05	0.70	13.51	0.80	15.44	0.59	11.38
	0.1	0.66	12.73	0.77	14.86	0.54	10.42
	0.5	0.66	11.77	0.72	13.89	0.50	9.65
3,0	-	0.99	19.10	0.99	19.10	0.99	19.10
	0.01	0.78	15.05	0.95	18.33	0.72	13.89
	0.05	0.75	14.47	0.92	17.75	0.67	12.93
	0.1	0.71	13.70	0.87	16.79	0.60	11.58
	0.5	0.67	12.73	0.82	15.82	0.56	10.80

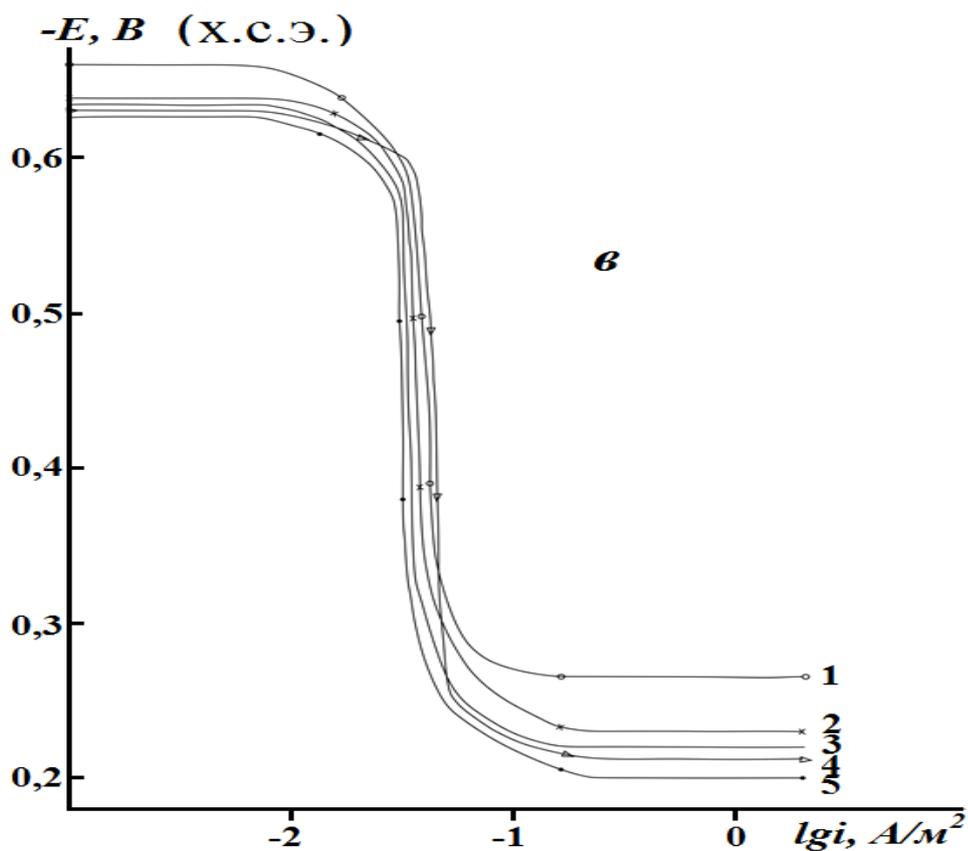
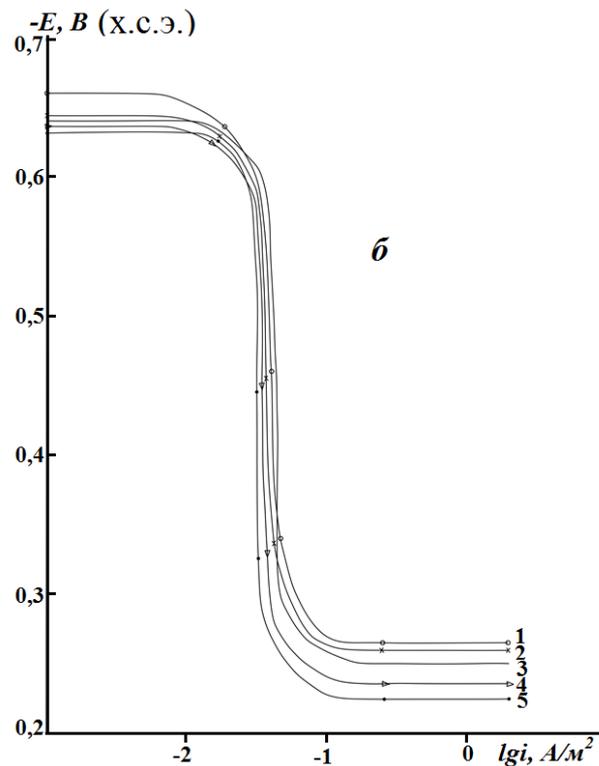
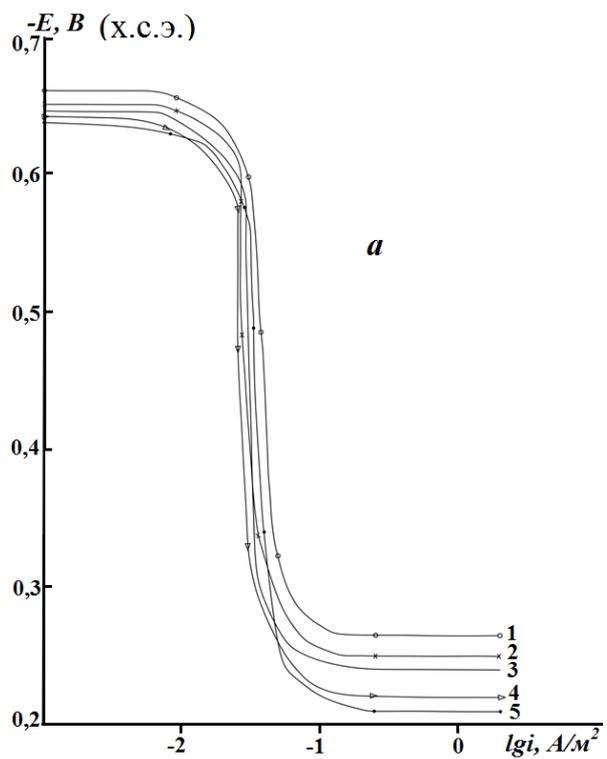


Рисунок 4.8 – Анодные ветви потенциодинамических (2мВ/с) кривых сплава ССу3 (1), с содержанием кальция (а), стронция (б) и бария (в), мас. %: 0,01 (2); 0,05 (3); 0,1 (4); 0,5 (5), в среде 3,0 % NaCl

Таблица 4.9 – Зависимость скорости коррозии сплавов Pb-Ca (Sr, Ba) от содержания ЦЗМ в среде NaCl [125]

Среда NaCl, мас.%	Содержание ЦЗМ в свинце, мас.%	Скорость коррозии					
		сплавов с Ca		сплавов со Sr		сплавов с Ba	
		$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		А/м ²	г/м ² ·час	А/м ²	г/м ² ·час	А/м ²	г/м ² ·час
0.03	-	0.80	15.44	0.80	15.44	0.80	15.44
	0.005	0.77	14.86	0.69	13.31	0.71	13.70
	0.01	0.60	11.58	0.54	10.42	0.57	11.00
	0.05	0.53	10.23	0.48	9.26	0.54	10.42
	0.1	0.42	8.11	0.40	7.72	0.45	8.68
	0.5	0.36	6.95	0.36	6.85	0.40	7.72
0.3	-	0.85	16.40	0.85	16.40	0.85	16.40
	0.005	0.68	13.12	0.72	13.89	0.74	14.28
	0.01	0.55	10.61	0.57	11.00	0.60	11.58
	0.05	0.49	9.46	0.50	9.65	0.56	10.80
	0.1	0.38	7.33	0.42	8.10	0.48	9.26
	0.5	0.33	6.37	0.38	7.33	0.43	8.30
3.0	-	0.98	18.91	0.98	18.91	0.98	18.91
	0.005	0.62	11.97	0.83	16.01	0.86	16.50
	0.01	0.53	10.23	0.63	12.15	0.65	12.55
	0.05	0.42	8.11	0.55	10.61	0.60	11.58
	0.1	0.32	6.18	0.48	9.26	0.52	10.04
	0.5	0.28	5.40	0.42	8.10	0.47	9.07

Положительное влияние легирующих металлов к свинцу исследователи объясняют повышением истинной поверхности анода, а также уплотнением защитного слоя оксидов. Есть и другое объяснение этого факта. Свойства свинца зависят от дисперсности его структуры, которая изменяется при легировании, а

также от размеров кристаллов сплава. Металлы модификаторы имеют малую межатомную связь, поэтому влияют на структуру сплава. Кроме того, они должны иметь низкую температуру плавления, малую твердость и прочность. Адсорбируясь на зарождающихся кристаллах, они тормозят их рост, уменьшают их поверхностную энергию, образуют сплав высокой дисперсности [121, 122].

Когда диспергируют структуры продуктов коррозии, они перекрывают по значению межкристаллитную прослойку. Усиливается пассивность металла. Таким свойством обладают s и p – элементы. ЩЗМ относятся к таковым. Установлено влияние ЩЗМ на повышение коррозионной стойкости свинца (табл. 4.9) и сплава $SSu3$ (таблица 4.8), что можно объяснить их кристаллогеометрической структурой, которая достигается добавлением малого количества элементов. Фазовый состав сплавов не изменяется, но можно достичь значительного защитного эффекта [3].

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа литературных данных сделан вывод о необходимости исследования свойств свинцово-сурьмяного сплава $SSu3$ ($Pb+3\text{мас.}\%Sb$) с кальцием, стронцием и барием с целью разработки новых сплавов, использующихся в кабельной технике и других отраслях.

2. В режиме «охлаждения» исследованы температурные зависимости теплофизических свойств и термодинамических функций сплава $SSu3$ со щелочноземельными металлами. Установлено, что с ростом температуры и содержания щелочноземельного металла в $SSu3$ теплоёмкость и коэффициент теплоотдачи сплавов увеличиваются. У сплавов систем $SSu3$ – кальций (стронций, барий) при переходе от сплавов с кальцием к барию наблюдается уменьшение теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи, что в целом коррелируется с данными для чистых щелочноземельных металлов. Величины теплоёмкости для сплавов в целом превышают теплоёмкость исходного сплава $SSu3$.

3. Показано, что с ростом температуры и содержания кальция, стронция и бария в сплаве $SSu3$ энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значение Гиббса уменьшается. При переходе от сплава $SSu3$ с кальцием к сплавам с барием энтальпия увеличивается. Энтропия от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием, далее к сплавам с барием – уменьшается, значение энергии Гиббса в этом ряду растёт и от температуры - уменьшается. Легирование сплава $SSu3$ кальцием, стронцием и барием в целом увеличивает его термодинамические функции.

4. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплавов систем $SSu3$ -кальций (стронций, барий), в твёрдом состоянии. Установлено, что имеет место общая тенденция к увеличению скорости окисления с ростом температуры и концентрации в расплаве щелочноземельного компонента. Кажущаяся энергия активации процесса окисления сплавов, содержащих ЩЗМ, при переходе от сплавов с кальцием к сплавам с барием уменьшается. Механизм окисления сплавов подчиняется гиперболическому закону.

5. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развертки 2мВ/с исследовано анодное поведение сплава SSu3 с кальцием, стронцием и барием, в среде электролита NaCl . Установлено, что модифицирование сплава SSu3 указанными металлами до 0,5 мас.% повышает его анодную устойчивость в 1,5-2 раза, в среде электролита NaCl . При переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием и барием потенциал свободной коррозии увеличивается, т.е. смещается в более положительную область, потенциал питтингообразования от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием уменьшается, далее к сплавам с барием – растёт. Скорость коррозии сплава SSu3 с кальцием, стронцием и барием при переходе от сплавов системы SSu3-Ca к сплавам SSu3-Sr – растёт и к сплавам системы SSu3-Ba – уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белорусов, Н.И. Электрические кабели, провода и шнуры: справочник / Н.И. Белорусов, Л.Е. Саакян, А.И. Яковлев.– М.: Энергия, 1979.– С. 20-21.
2. Никольский, К.К. Защита от коррозии металлических кабелей / К.К. Никольский.– М.: Связь, 1970.– 170 с.
3. Дунаев, Ю.Д. Нерастворимые аноды на основе свинца / Ю.Д. Дунаев.- Алма-Ата: «Наука» Каз. ССР, 1978.- 316 с.
4. Цхе Л.А., Дунаев Ю.Д., Бундже В.Г. Электроды и электролиты / Ю.Д. Дунаев, В.Г. Бундже.- Алма-Ата: «Наука КазССР», 1967, С. 21-25.
- 5.[<http://stroyres.net/metallicheskie/vidyi/tsvetnyie/svinets/primenenie-v-hozyaystve-i-stroitelstve.html>]
6. Вахобов, А.В. Металлургия кальция и его сплавов / А.В. Вахобов, И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров.- Душанбе: Дониш, 2000.- 178 с.
7. Ганиев, И.Н. Металлургия стронция и его сплавов / И.Н. Ганиев, А.В. Вахобов, Назаров Х.М.. Душанбе: Дониш, 2000.- 190 с.
8. Стендер, В.В. Всесоюзная конференция по электрохимии / В.В. Стендер // Тезисы и докладов.- В кн.: Тбилиси: Мецнисреба, 1989.- С. 617.
9. Назаров, Х.М. Барий и его сплавы / Х.М. Назаров, А.В. Вахобов, И.Н. Ганиев, Т.Д. Джураев.- Душанбе: Дониш, 2001.- 211 с.
10. Тонков, У.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Тонков У.Ю.– М.: Наука, 1979.- 192 с.
11. Охотина, А.С. Теплопроводность твёрдых тел: справочник / Под ред. А.С. Охотина.- М.: Энергоатомиздат, 1984.- 321 с.
12. Кикоина, И.К. Таблицы физических величин: справочник / Под ред. И.К. Кикоина.- М.: Атомиздат, 1976.- 1006 с.
13. Свойства элементов: справочник / Под ред. М.Е. Дрица.-М.: Metallurgy, 1987.- 540 с.
14. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник / В.Е. Зиновьев.- М.: Metallurgy, 1989.- 384 с.

15. Муллоева, Н.М. Теплофизические и термодинамические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами: монография / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев // Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013.- 66 с.

16. Шпильрайн, Э.Э. Теплоемкость магния в твердой и жидкой фазах / Э.Э. Шпильрайн, Д.Н. Каган, Т.П. Садыков, С.Н. Ульянов // ТВТ, 1984. -Т.22, -№3, - С.619-621.

17. Бергман, Г.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Г.А. Бергман, И.В. Вейц, В.А. Медведов, Г.А. Хачкурузов, В.С. Юнгман -М.: Наука, 1981 -472 с.

18. Landolt, B. Numerical data and functional relationships in science and technology Metals, phonon states, electron states and Fermi surfaces / B. Landolt - Berlin Springer, 1983. -683 p.

19. Ho, C.Y. Thermal conductivity of the elements a comprehensive review / C.Y. Ho, R.W. Powell, P.E. Liley // J. Phys. Chem. Ref. data, 1974. V.3, suppl No.1.

20. Kammer, E. W. The elastic constant for single crystals bismuth and tin from temperature to the melting point / E.W. Kammer, L.C. Cardinal, C.V. Vold, M.E. Glicksman // J. Phys. Chem. Sol., 1972. V. 33, -P.1891-1898.

21. Thermal properties of matter, V.10. Thermal diffusivity ed by Touloukian / Plenum. 1973. -649 p.

22. Танков, Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Е.Ю. Танков. -М.: Наука, 1979. -192 с.

23. Глазукова, С.Г. Свойства элементов. Справочник под редакцией / С.Г. Глазукова - М.: Metallurgy, -1980. -446 с.

24. Mitchell, M.H. Electrical resistivity of beryllium / M.H. Mitchell // J. Appl. Phys. Chem. Ref. data, 1979. -V.8 -P.439-497.

25. Умаров, М.А. Свойства сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием: Автореф. дис... канд. тех. наук / Таджикского технического университета им. М.С. Осими. – Душанбе, 2018. – 26с.

26. Умаров, М.А. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинца марки С2 / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, // Известия Самарского научного центра Российской Академии наук. -2018, Т.20.- № 1.- С. 23-29.

27. Умаров, М.А. Влияние бериллия на теплоемкость свинца. М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, Н.Ф. Иброхимов // Материалы научной конференции XIV Нумановские чтения «Вклад молодых ученых в развитие химической науки», посвященной «Году молодежи». -Душанбе, 2017.-С.124-128.

28. Умаров, М.А. Температурная зависимость теплоемкости свинца марки С2 / М.А. Умаров, Ганиев И.Н // Материалы II-й научно – практической конференции студентов, магистрантов и аспирантов «Таджикская наука – ведущий фактор развития общества». -Душанбе, 2017.-С.198-201.

29. Муллоева, Н.М. Физико-химические свойства свинца с щелочноземельными металлами: Автореф. дис... канд. хим. наук / Ин-т химии им. В.И. Никитина АН РТ. – Душанбе, 2016. – 23с.

30. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплавов системы Pb-Ca / И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, З. Низомов, Ф.У. Обидов, Н.Ф. Ибрахимов // Теплофизика высоких температур. -2014. -№ 1. -С. 147-150.

31. Ganiev, I.N. Temperature dependence of the specific heat and thermodynamic functions of alloys of the Pb-Ca system / I.N. Ganiev, N.M. Mulloeva, Z. Nizomov, F.U. Obidov, N.F. Ibragimov // High Temperature. -2014, -Vol. 52, -Iss. 1, -P. 138-140.

32. Муллоева, Н.М. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплавов системы Pb-Sr / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Х.А. Махмадуллоев, З. Низомов // Известия Самарского научного центра Российской Академии наук. -2014. -Т.6. -№6. -С. 38-42.

33. Муллоева, Н.М. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплавов системы Pb-Ba / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, М.С. Аминбекова // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. -2018. -№2. С.69-75.

34. Муллоева, Н.М. Физикохимия сплавов свинца с щелочноземельными металлами: монография / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев // Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013.- 152 с.

35. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Г.М. Гопкинс: Metallurgia, 1985.- С. 360-363.

36. Талашманова, Ю.С. Окисление жидких сплавов на основе свинца / Ю.С. Талашманова, Л.Т. Антонова, В.М. Денисов // Матер. конф. «Современные проблемы науки и образования». -2006. -№ 2. -С. 75-76.

37. Умаров, М.А. Кинетика окисления сплавов свинца с магнием в твердом состоянии / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). -2016. -№ 35 (61). -С. 34-38.

38. Умаров, М.А. Влияние алюминия на кинетику окисления свинца в твердом состоянии / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. -2014. -Т. 57. -№ 3.- С. 230-234.

39. Умаров, М.А. Кинетика окисления свинца, легированного бериллием, в твердом состоянии / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев // Материалы Республиканской научно – практической конференции. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан», посвященной Дню химика и 80-летию со дня рождения доктора технических наук, профессора, академика Международной инженерной академии Вахобова Анвара Вахобовича. -Душанбе, 2016. -С. 109-112.

40. Муллоева, Н.М., Кинетика окисления сплавов Pb-Sn в жидком состоянии / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Журнал физической химии, -2013. -Т.87. -№ 11. -С.1894-1897.

41. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления сплавов Pb-Sr (Ba), в жидком состоянии / И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, Б.Б. Эшов // Журнал физической химии. -2015, -Т. 89. -№ 10. -С. 1568-1572.

42. Ganiev, I.N. Kinetics of the oxidation of Pb-Sr(Ba) alloys in the liquid state / I.N. Ganiev, N.M. Mulloeva, B.B. Eshov, Kh.A. Makhmadulloev // Russ. Journ. of Physical Chemistry A. -2015. -Vol.89. -Iss.10. -P. 1767-1771.

43. Муллоева, Н.М. Кинетика окисления жидких сплавов системы свинец-кальций / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Ф.У. Обидов // Матер. Респ. науч. конф. «Проблемы современной координационной химии», посвященной 60-летию д.х.н., профессора Аминджанова А. А.-ТНУ. Душанбе, 2011, С. 54.

44. Дасоян, М.А. Производство электрических аккумуляторов / Новодережкин В.В. Томашевский Ф.Ф. - М.: Высшая школа, 1965. - 235 с.

45. Дасоян, М.А. Химические источники тока. -М. -Л.: Госэнергоиздат, 1961. -315 с.

46. Умаров, М.А. Коррозионно- электрохимические характеристики сплавов свинца с магнием в среде электролита 3%-ного NaCl / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев // Вестник Таджикского технического университета им. М.С. Осими. -2014. -№3 (27). -С. 67-69.

47. Умаров, М.А. Потенциодинамическое исследование сплавов свинца с бериллием в среде электролита 3% -ного NaCl / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, М.Т. Норова // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. -2013. -Т.56. -№3. -С. 228-231.

48. Умаров, М.А. Анодное поведение сплавов свинца с алюминием в среде NaCl / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев // Известия Самарского научного центра Российской Академии наук. -2013, Т.15.-№ 4. -С. 51-55.

49. Муллоева, Н.М. Повышение анодной устойчивости свинца легированием барием / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Х.А. Махмадуллоев // Известия Самарского научного центра Российской Академии наук. -2013. -Т. 15. -№ 4. -С. 55-58.

50. Муллоева, Н.М. Потенциодинамическое исследование сплавов системы Pb-Sr в нейтральной среде / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, Ф.У. Обидов // Коррозия: материалы и защита. -2013, -№ 3. -С.19-23.

51. Муллоева, Н.М. Влияние хлорид-ионов на анодное поведение сплавов свинца с барием / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов, Х.А. Махмадуллоев, Ф.К. Ходжаев // Докл. АН Республики Таджикистан. 2012. Т. 55. № 6. С. 478-482.

52. Муллоева, Н.М. Влияние кальция на анодную устойчивость свинца в среде электролита NaCl / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, Ф.У. Обидов, Ф.К. Ходжаев // Вестник Таджикского технического университета. - 2012. -№4 (20). -С. 26-29.

53. Низомов, З. Измерение удельной теплоемкости твердых тел методом охлаждения / З. Низомов, Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Авезов // Вестник национального университета. -2010. -Вып. 3 (59). -С.136-141.

54. Низомов, З. Исследование температурной зависимости удельной теплоемкости алюминия марки ОСЧ и А7 / З. Низомов, Б. Гулов, И.Н. Ганиев, Р.Х. Саидов, Ф.У. Обидов, Б.Б. Эшов // Докл. АН Республики Таджикистан. -2011. -Т. 54. -№ 1. -С. 53-59.

55. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме / Е.С. Платунов.- М.: Энергия. 1973. -144 с.

56. Ганиев, И.Н. Влияние кальция на температурную зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АК12М2 / И.Н. Ганиев, Ф.Ш. Зокиров, М.М. Сангов, Н.Ф. Иброхимов // Теплофизика высоких температур. -2018. -Т. 56. -№ 6. -С. 949-954/

57. Ганиев, И.Н. Влияние кальция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10 / И.Н. Ганиев, У.Ш. Якубов, М.М. Сангов, А.Г. Сафаров // Вестник Казанского технологического университета. -2018. -Т. 21. -№ 8. -С. 11-15.

58. Отаджонов, С.Э. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АК1М2 с кальцием / С.Э. Отаджонов, И.Н. Ганиев, М. Махмудов, М.М. Сангов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия техника и технологии. -2018. -№ 3 (28). -С. 105-115.

59. Якубов, У.Ш. Влияние стронция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ5К10 / У.Ш.

Якубов, И.Н. Ганиев, М.М. Махмадизода, А.Г. Сафаров, Н.И. Ганиева // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. -2018. -№ 3. -С. 61-67.

60. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функции алюминиевого сплава АЖ 4.5, легированного свинцом / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, К. Кабутов, К. Ботуров // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. -2018. -№4 (26). -С. 17-23.

61. Ширинов, М.Ч. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АК9 / М.Ч. Ширинов, И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов, Н.Ф. Иброхимов // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. -2018. -№3 (43). -С. 27-29.

62. Джайлоев, Дж.Х. Влияние бария на температурную зависимость удельной теплоемкости и на изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18 / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, А.Х. Хакимов, Н.Ф. Ибрахимов, Х.Х. Азимов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. -2018. -№ 4. -С. 240-248.

63. Азимов, Х.Х. Влияние лития на теплоёмкость и изменении термодинамических функции алюминиевого сплава АЖ2,18 / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Н.Ф. Иброхимов // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. -2018. -Т16. -№1. -С. 37-44.

64. Зокиров, Ф.Ш. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплава АК12М2, модифицированного стронцием / Ф.Ш. Зокиров, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, Н.Ф. Иброхимов // Известия Санкт-Петербургского государственного технического институт (технологического университета). -2017. -№41 (67). -С. 22-26.

65. Эсанов, Н.Р. Влияние иттрия на удельную теплоемкость и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18 / Н.Р. Эсанов, И.Н. Ганиев, А.Х. Хакимов, Н.Ф. Иброхимов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия техника технология. -2018. -Т.8. -№2 (27) -С.75-84.

66. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АК1, модифицированного кальцием / И.Н. Ганиев, С.Э. Отаджонов, Н.Ф. Иброхимов, М. Махмудов, М.М. Сангов // Политехнический вестник. Серия Интеллект. Инновации. Инвестиции. -2018. -№2 (42) . -С. 17-21.

67. Обидов, З.Р. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава Zn-55Al, легированного бериллием, магнием и празеодимом / З.Р. Обидов // Теплофизика высоких температур. -2017. -Т. 55. -№ 1. -С. 146-149.

68. Низомов, З. Температурная зависимость теплофизических свойств сплава АК1М2, легированного скандием и иттрием / З. Низомов, Р.Х. Саидов, Б.Н. Гулов, Х.Х. Ниёзов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2016. -№ 3 (164). -С. 79-83.

69. Иброхимов, Н.Ф. Влияние иттрия на теплофизические свойства сплава АМГ2 / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева // Научный вестник НовГТУ. -2017. -№ 2. -С. 177-187.

70. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функции сплава АК1М2, легированного празеодимом и неодимом / И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов, Б.Н. Гулов, З. Низомов, А.Э. Бердиев // Вестник СибГИУ. -2017. -№ 3. -С. 32-39.

71. Раджабалиев, С.С. Теплофизические свойства алюминия марки А7 и сплава Al+2.18 % Fe / С.С. Раджабалиев, И.Н. Ганиев, Н.Ф. Иброхимов // Новая наука: От идеи к результату. -2016. -№ 2-3 (66). -С. 44-46.

72. Иброхимов, С.Ж. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава АМг4, легированного лантаном / С.Ж. Иброхимов, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев, З.В. Кобулиев, Н.Ф. Иброхимов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2015. -Т.58. -№11. -С.1029-1035.

73. Алиханова, С.Д. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава Zn55Al, легированного церием / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Р.Х. Саидов // Вестник ТТУ. -2014. -№4 (28). -С. 82-87.

74. Ниёзов, О.Х. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинцового сплава $SSu3$ с кальцием / О.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Н.М. Муллоева, У.Ш. Якубов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». 2019. -№3. -С. 44-52.
75. Равдель, А.А. Краткий справочник физико-химических величин / А.А. Равдель. -М.: ТИД «АРИС», 2010. -240 с.
76. Ганиев И.Н. Стронций-эффективный модификатор силуминов / И.Н. Ганиев, А.В. Вахобов // Литейное производство. – 2000. – № 5. – С. 28.
77. Каргаполова, Т.Б. Барий-новый модификатор силуминов / Т.Б. Каргаполова, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, М.М. Хакдодов // Литейное производство. -2000. -№ 10. -С. 9-10.
78. Ганиев, И.Н. Влияние стронция на теплоемкость и изменение термодинамических функций свинцового сплава $SSu3$ / О.Х. Ниёзов, А.Г. Сафаров, Н.М. Муллоева // Известия Санкт-Петербургского государственного технического институт (технологического университета). -2018. -№ 47 (73). -С. 36-42.
79. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для вузов (под ред. Р.А. Лидина). – 4-е изд., стереотип. / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. -М.: Колос, 2003. 479с.
80. Лидин, Р.А. Константы неорганических веществ: справочник (под ред. Р.А. Лидина). – 3-е изд., стереотип. / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. - М.: Дрофа. 2008. 685с.
81. Лидин, Р.А. Справочник по неорганической химии: Константы неорганических веществ: учеб пособие для вузов (под ред. Р.А. Лидина). / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. -М.: Химия. 1983. 232с.
82. Киров, С.А. Изучение явлений переноса в воздухе. Описание задачи №219 общего физического практикума "Молекулярная физика" Физического факультета МГУ. / С.А. Киров, А.М. Салецкий, Д.Э. Харабадзе -М.: ООП Физ. фак-та МГУ, 2013. 22 с.

83. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А. Киташев, А. Белоусов. -М.: Наука, 1973. -С. 106.

84. Лепинских, Б.М. Об окислении жидких металлов и сплавов кислородом из газовой фазы / Б.М. Лепинских, В. Кисилёв // Изв. АН СССР. Металлы. -1974. - № 5. -С. 51-54.

85. Хакимов, А.Х. Влияние церия на кинетику окисления твердого сплава $Al+2.18\%Fe$ / А.Х. Хакимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, А.Э. Бердиев // Известия АН Республики Таджикистан. -2012. -№3 (148). -С. 87-91.

86. Ганиев, И.Н. Синтез, физико-химические свойства и применение алюминиевых сплавов с редкоземельными и щелочноземельными металлами: дисс. доктора хим. наук: 02.00.01 / Ганиев Изатулло Наврузович. Ташкент. 1991. - 650 с.

87. Зокиров, Ф.Ш. Влияние кальция на кинетику окисления сплава АК12М2 в твердом состоянии / Ф.Ш. Зокиров, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева, М.М. Сангов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. -2018. -№4. -С. 130-138.

88. Джайлоев, Дж.Х. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с кальцием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, А.Х. Хакимов, Х.Х. Азимов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. -2018. -№4. -С. 214-220.

89. Назаров, Ш.А. Кинетика окисления сплава $Al+6\%Li$, модифицированного лантаном, в твердом состоянии / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Irene Calliari., А.Э. Бердиев, Н.И. Ганиева // Металлы. -2018. -№1. -С. 34-40.

90. Назаров, Ш.А. Кинетика окисления сплава $Al+6\%Li$, модифицированного церием / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Н.И. Ганиева // Металлы. -2018. -№3 -С. 33-38.

91. Ганиев, И.Н. Особенности окисления алюминиевых расплавов с редкоземельными металлами / И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева, Д.Б. Эшова // Металлы. -2018. -№3. -С. 39-47.

92. Норова, М.Т. Кинетика окисления сплава АМг0.2 с лантаном, празеодимом и неодимом в твёрдом состоянии / М.Т. Норова, И.Н. Ганиев, Б.Б.

Эшов // Известия Санкт-Петербургского государственного технического института (технологического университета). -2018. -№44 (70). -С. 35-39.

93. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления сплава АК9М2, легированного скандием / И.Н. Ганиев, Дж.Т. Ашурматов, С.С. Гулов, А.Э. Бердиев // Доклады АН Республики Таджикистан. -2017. -Т. 60. -№ 10. -С. 552-556.

94. Одинаева, Н.Б. Высокотемпературное окисление сплава Zn+0.5% Al, легированного таллием, в твердом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.Р. Сафарова // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. -2018. -№1 (41). -С. 113-119.

95. Trymet M. // Naturwissenschaften, 1965. Bd 52. P. 492 – 493.

96. Trymet M. // Z. anorg. Allg. Chem., 1969. Bd 371. H. 5 – 6. P. 237 – 247.

97. Шуваева Е.Т., Фасенко Е.Г. // Кристаллография. 1970. Т.15. №2. С. 379 – 380.

98. Ганиев, И.Н. Влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение сплава ССуЗ в нейтральной среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, О.Х. Ниёзов, Н.М. Муллоева, Б.Б. Эшов // Литье и металлургия. -2018. -№1. -С. 84-89.

99. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование анодного поведения сплава ССуЗ с щелочноземельными металлами в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, О.Х. Ниёзов, Н.М. Муллоева, Б.Б. Эшов // Мат. научно-прак. Семинара, посвященного 100-летию НИТУ «МИСиС» «Наука-производству» в городе Турсунзаде. -2017. -С. 28-31.

100. Исмонов, Р.Д. Потенциодинамическое исследование сплава АБ1, легированного индием, в среде электролита 3%-ного NaCl / Р.Д. Исмонов, И.Н. Ганиев, Х.О. Одиназода, А.М. Сафаров // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. Физ.-мат., хим., геол. и тех. наук. -2018. -№1 (170). -С. 78-83.

101. Пулотов, П.Р. Исследование влияния скандия и лантана на электрохимическую коррозию сплава АМгЗ / П.Р. Пулотов, М.Т. Норова, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. -2018. -Т. 61. -№ 4. -С. 392-397.

102. Норова, М.Т. Коррозия алюминиево-магниевого сплава, легированного некоторыми редкоземельными металлами / М.Т. Норова, Н.Ш. Вазиров, Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. -2018. -Т. 61. -№5. -С. 480-484.

103. Зокиров, Ф.Ш. Влияние бария на анодное поведение сплава АК12М2 / Ф.Ш. Зокиров, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, М.М. Сангов // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. -2018. -№3 (43). -С. 30-33.

104. Норова, М.Т. Потенциодинамическое исследование коррозионно-электрохимического поведения сплава АМг0.2, легированного скандием, иттрием и лантаном, в среде электролита NaCl / М.Т. Норова, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Б.Ш. Нарзиев // Известия Самарского научного центра РАН. -2018. -Т. 20. -№ 1. -С. 30-36.

105. Якубов, У.Ш. О коррозионном потенциале сплава АЖ5К10, модифицированного щелочноземельными металлами, в среде электролита NaCl / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, М.М. Сангов, Н.И. Ганиева // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. -2018. -Т. 16. -№ 3. -С. 109-119.

106. Якубов, У.Ш. Влияние добавок кальция на коррозионно-электрохимическое поведение сплава АЖ5К10 в среде электролита NaCl / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, М.М. Сангов, Р.Н. Амини // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». -2018. -Т18. -№3. -С. 5-15.

107. Исмонов, Р.Д. Повышение анодной устойчивости алюминиевого сплава АБ1 (Al+1%Be) легированием индием / Р.Д. Исмонов, И.Н. Ганиев, Х.О. Одиназода, А.М. Сафаров // Вестник Иркутского государственного технического университета. -2018. -Т.22. -№8. -С.123-130

108. Якубов, У.Ш. Электрохимическая коррозия сплава АЖ5К10, модифицированного барием, в среде электролита NaCl / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, М.М. Сангов // Известия Санкт-Петербургского государственного технического института (технологического университета). -2018. -№43 (69). -С. 23-27.

109. Ганиев, И.Н. Влияние содержания галлия, индия и таллия на анодное поведение алюминиевого сплава АБ1 (Al+1%Be), в нейтральной среде / И.Н. Ганиев, Р.Д. Исмонов, Х.О. Одиназода, А.М. Сафаров, М.З. Курбонова // Вестник Сибирский государственный индустриальный университет. -2018. -№2 (24). -С. 22-26.

110. Рахимов, Ф.А. Влияние молибдена на коррозионно-электрохимические свойства сплава Zn5Al, в нейтральной среде / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Т.М. Умарова, В.Д. Абулхаев // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. Физ.-мат., хим., геол. и тех. наук. -2017. -№ 3 (168). -С. 70-75.

111. Исмонов, Р.Д. Потенциодинамическое исследование сплава Al+1%Be, легированного галлием, в среде электролита 0.03%-ного NaCl / Р.Д. Исмонов, И.Н. Ганиев, Х.О. Одиназода, А.М. Сафаров // Доклады АН Республики Таджикистан. -2017. -Т. 60. -№11-12. -С. 587-591.

112. Норова, М.Т. Электрохимические характеристики некоторых сплавов алюминия с магнием и кальцием в среде электролита NaCl / М.Т. Норова, И.Н. Ганиев, М.С. Махсудова // Доклады АН Республики Таджикистан. -2017. -Т.60. -№11-12. -С. 592-598.

113. Назаров, Ш.А. Влияние неодима на анодное поведение сплава Al+6%Li в нейтральной среде / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. -2017. -Т. 1. -№. 1 (37). -С. 47-53.

114. Умарова, Т.М. Влияние церия на электрохимические и механические свойства алюминиево-железовых сплавов / Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев // Журн. прикл. Химии. -2008. -Т. 81. -№ 1. -С. 71-74.

115. Ниёзов, О.Х. Потенциодинамическое исследование сплава SSu3, легированного кальцием, в среде электролита NaCl / О.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, С.У. Худойбердизода // Вестник Сибирский государственный индустриальный университет. -2018. -№1 (23). -С. 37-41.

116. Ниёзов, О.Х. Потенциодинамическое исследование анодного поведение сплава SSu3, легированного кальцием, в среде электролита NaCl / О.Х. Ниёзов,

И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, С.У. Худойбердизода // В сб: Европейские научные исследования Сборник статей поб-лей II меж-ной научно-прак. конф. (г. Пенза). -2017. - С. 54-58.

117. Ниёзов, О.Х. Влияние добавок кальция на потенциал коррозии сплава $SSu3$ в среде электролита $NaCl$ / О.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, Б.Б.Эшов, Н.М. Муллоева, С.У. Худойбердизода // Мат. межд. конф-ции «Перспективы развития физической науки», посвященной памяти (80-летию) профессора Хакимова Ф.Х. ТНУ, Душанбе, ООО «ЭР-граф». -2017. -С. 172-174.

118. Ниёзов, О.Х. О коррозионном потенциале сплава $Pb+3\%Sb$, легированного кальцием / О.Х. Ниёзов, М.Т. Норова, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев // Сб. матер. Респ. науч.-прак. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан. -2016. -С. 99-101.

119. Дунаев, Ю.Д. – В кн. Электрохимические исследования амальгамных систем. / Ю.Д. Дунаев, В.И. Бринцева, Е.Г. Лукин, В.Г. Бундже. -Алма-Ата: «Наука» КазССР. 1972. -С.52.

120. Скорчелетти, В.В. Теоретические основы коррозии металлов / В.В. Скорчелетти. -Л.: Химия, 1973. -410с.

121. Ганиев, И.Н. Модифицирование силуминов стронцием / И.Н. Ганиев, П.А. Пархутик, И.Ю. Куприянова, А.В. Вахобов – Минск: Наука и техника. 1986. -146 с.

122. Мальцев, М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов / М.В. Мальцев -М.: Металлургия. 1984. -280 с.

123. Ганиев, И.Н. Влияние добавок стронция и хлорид – иона на анодное поведение сплава $SSu3$ / Ганиев И.Н., Ниёзов О.Х., Муллоева Н.М., Эшов Б.Б., Новоженев В.А. Влияние добавок стронция и хлорид – иона на анодное поведение сплава $SSu3$ // Журнал «Ползуновский вестник» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, -2019. -№2, -С. 143-150.

124. Ниёзов, О.Х. Влияние стронция и хлорид-ионов на потенциал коррозии сплава Pb+3%Sb / О.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, Б.Б. Эшов // Материалы XIII Межд. науч.-практ. конф. «Нумановские чтения», посвященной 70-летию основания Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и достижениям химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан. -2016. -С. 131-134.

125. Муллоева, Н.М. Сплавы свинца с щелочноземельными металлами / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев. -Монография. Душанбе: ООО «Андалеб - Р». 2015. -168 с.

126. Эванс, Ю.Р. Коррозия и окисление металлов / Ю.Р. Эванс. -М.: Машгиз. 1962. 460 с.

127. Ниёзов, О.Х. Потенциодинамическое исследование сплава $SSuZ$, легированного барием, в среде электролита NaCl / О.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. -2018. -№1. -С. 120-126.

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Ниёзов О.Х.**

Является автором изобретения **Способ повышения коррозионной устойчивости
свинца и его сплавов**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **983**

Патентообладатель **Физико-технический институт им. С.У. Умарова Академии
наук Республики Таджикистан**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Ганиев И.Н., Одинаев Ф.Р., Сафаров А.Г., Эшов Б.Б., Кабутов К.,
Якубов У.Ш., Муллоева Н.М.**

Приоритет изобретения **11.10.2018**

Дата подачи заявления **11.10.2018**

Заявление № **1801244**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан **18 марта 2019**

Малый действителен с **11 октября 2018** г. по **11 октября 2028** г.
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот,
установленных действующим законодательством



РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Ниёзов О.Х.**

Является автором изобретения **Способ повышения коррозионной устойчивости свинца и его сплавов с сурьмой**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **1001**

Патентообладатель **Государственное научное учреждение "Центр исследования инновационных технологий при Академии наук Республики Таджикистан"**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Худойбердизода С.У., Джайлоев Дж.Х., Якубов У.Ш., Обидов Ф.У., Муллоева Н.М., Аминбекова М.С., Исмоилов Р.А.**

Приоритет изобретения **05.10.2018**

Дата подачи заявления **05.10.2018**

Заявление № **1801241**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан **14 июня 2019**

Малый действителен с **5 октября 2018** г. по **5 октября 2028** г.

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот, установленных действующим законодательством

