

На правах рукописи



НИЁЗОВ ОМАДКУЛ ХАМРОКУЛОВИЧ

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

02.00.04 - Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Душанбе – 2019

Работа выполнена в лаборатории «Коррозионностойкие материалы»
Института химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Научный руководитель: **Ганиев Изатулло Наврузович** – доктор химических наук, профессор, академик Академии наук Республики Таджикистан

Официальные оппоненты: **Умарова Татьяна Мухсиновна** – доктор технических наук, начальник отдела науки, инноваций и международных связей Филиала МГУ им.В.И. Ломоносова в г. Душанбе

Олимов Насруддин Солихович – кандидат химических наук, заведующий кафедрой «Общетехнические дисциплины и машиноведение» Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни

Ведущая организация: Российско-Таджикский (Славянский) университет (РТСУ), кафедра «Химия и биология»

Защита состоится: «18» ноября 2019 г. в 12.00⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.03 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, Республика Таджикистан г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии им В.И. Никитина АН Республики Таджикистан www.chemistry.tj

Автореферат разослан «_____» _____ 2019 года

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Усманова С.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В гидроэлектрометаллургии, гальванотехнике, аккумуляторном производстве и кабельной технике свинец и его сплавы широко используются в качестве материала анода и защитной оболочки. Несмотря на ряд разработанных новых анодных материалов и защитных покрытий, свинец, несомненно, останется основным материалом для крупномасштабных электрохимических производств и кабельной техники. В этой связи особо актуален вопрос правильного выбора легирующих элементов, которые не только способствовали бы повышению анодной стойкости свинца, но и удовлетворяли бы требования технологии в случае, если ионы этих элементов будут поступать с анода в раствор и оказывать воздействие как на катодный, так и на анодный процессы.

Согласно другой точки зрения стойкость свинца зависит от изменения или модифицирования его структуры при легировании, т.е. от величины кристаллов сплава. Модификаторами структуры сплава могут служить металлы, имеющие малую межатомную связь, следовательно, низкую температуру плавления, малую прочность и твёрдость. Адсорбируясь на зарождающихся кристаллах, они тормозят их рост, уменьшают поверхностную энергию вновь зарождающегося кристалла, в результате чего образуется высокодисперсный сплав.

Сплавы системы свинец-сурьма характеризуются простой эвтектикой и небольшой взаимной растворимостью компонентов (максимальная 3,5 мас.% Sb) и отличаются высокой механической прочностью, литейными свойствами. Эти сплавы широко применяются в аккумуляторной промышленности для изготовления решеток и в отдельных случаях для отливки анодов для электролиза сернокислых растворов цинка, кадмия и марганца.

Коррозия сплавов свинца с сурьмой хорошо изучена в среде электролита H_2SO_4 , и при отсутствии внешней поляризации установлен незначительный рост скорости коррозии (сплавы до 1% Sb) и слабо выраженный минимум, приходящийся на эвтектический состав. Снижение скорости коррозии сплавов, близких по составу к эвтектике, объясняется уменьшением размеров кристаллов анодной фазы – свинца.

Коррозионное поведение бинарных сплавов в среде серной кислоты в значительной степени определяется их структурой. По некоторым данным, малые количества сурьмы в свинце (до 0,25%) не влияют на процесс разрушения аккумуляторных решеток. С увеличением концентрации сурьмы коррозия анодов возрастает. Эти результаты были получены при кратковременных испытаниях (25 часов) в условиях заряда и разряда свинцового аккумулятора. Увеличение содержания сурьмы вплоть до 3% почти не влияет на стойкость сплава, и лишь в диапазоне концентраций от 3 до 6% происходит существенное снижение коррозии, приходящееся на состав Pb + 4.25% Sb.

В литературе нет сведений об анодном поведении сплавов свинца с сурьмой в нейтральных средах, а также их физико-химических свойств.

Таким образом, выполнение работы предусматривало разработку новых композиций на основе сплава свинца с 3% (мас.) сурьмы (ССуЗ) с тем, чтобы превратить данный сплав в полезный продукт, который отличался бы особыми свойствами и мог применяться в промышленности. Для реализации поставленной цели в качестве объекта исследования был выбран указанный сплав, который далее подвергался модифицированию щелочноземельными металлами (кальцием, стронцием и барием) в количестве от 0.01 до 0.5 мас.%.

Цель работы заключается в установлении теплофизических, термодинамических, кинетических и анодных свойств свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ с кальцием, стронцием, барием и разработке состава новых коррозионностойких сплавов на их основе для различных отраслей техники.

В связи с поставленной целью в диссертационной работе решены следующие задачи:

- изучена температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ с кальцием, стронцием, барием;
- исследована кинетика окисления свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ с кальцием, стронцием, барием в твёрдом состоянии. Установлены механизмы окисления сплавов;
- изучено влияние добавок щелочноземельных металлов на анодное поведение и коррозионную стойкость свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ в нейтральной среде электролита NaCl различной концентрации.

Научная новизна работы. Установлена температурная зависимость теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и изменений термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ с кальцием, стронцием, барием. Показано, что с ростом температуры и количества легирующей добавки в сплаве ССуЗ теплоёмкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия, энтропия сплавов растут, а значение энергии Гиббса уменьшается. В пределах подгруппы при переходе от сплава ССуЗ с кальцием к сплавам со стронцием и барием при содержании 0,5мас.% ЩЗМ энтальпия и энтропия сплавов уменьшается. Значение энергии Гиббса в этом ряду также уменьшается.

Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с установлено, что добавки кальция, стронция и бария до 0,5 мас.% в два раза повышают анодную устойчивость сплава ССуЗ. Величины потенциалов питтингообразования и репассивации сплава ССуЗ с указанными металлами по мере роста концентрации хлорид – иона в электролите смещаются в более отрицательную область. При переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием и барием потенциалы свободной коррозии и питтингообразования растут, т.е. смещаются в более положительную область.

Практическая значимость работы. На основе проведённых исследований установлены оптимальные концентрации кальция, стронция и бария в свинцово-сурьмяном сплаве ССуЗ. Выполненные научные исследования послужили основой для разработки состава нового свинцово-

сурьмяного сплава, который защищен малым патентом Республики Таджикистан.

Методы исследования и использованная аппаратура:

- метод исследования теплоемкости металлов и сплавов в режиме «охлаждения» с использованием автоматической регистрации температуры образца от времени охлаждения;

- термогравиметрический метод изучения кинетики окисления металлов и сплавов;

- потенциостатический метод исследования анодных свойств свинцовых сплавов в потенциостатическом режиме (прибор ПИ 50-1.1).

Основные положения, выносимые на защиту. Результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и изменений термодинамических функций свинцового сплава SSu_3 с ЦЗМ; полученные энергетические и кинетические параметры процесса высокотемпературного окисления сплава SSu_3 с ЦЗМ; механизм окисления сплавов; основные характеристики процесса анодной коррозии сплава SSu_3 с ЦЗМ и его концентрационные зависимости в среде электролита NaCl .

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, в постановке и решении задач исследований, подготовке и проведении экспериментальных исследований в лабораторных условиях, анализе полученных результатов, в формулировке основных положений и выводов диссертации.

Степень достоверности и апробация результатов. Основные положения диссертации обсуждались на: республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан» – Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (г. Душанбе, 2016); XIII–й международной научно-практической конференции «Нумановские чтения», посвященной 70-летию основания Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (г. Душанбе, 2016); научно-практическом семинаре «Наука производству», посвящённом 100 – летию НИТУ «МИСиС» (г. Турсунзаде, 2017); II–й международной научно – практической конференции «Европейские научные исследования» – Наука и просвящение (г. Пенза, 2017); VIII–й международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан», посвященной Дню химика – Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (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 теме диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации и 7 тезисов докладов, в материалах международных и республиканских конференций. Также получено 2 малых патента Республики Таджикистан.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и приложения, изложена на 150 страницах компьютерного набора, включает 82 рисунка, 54 таблицы, 127 библиографических наименований.

Во введении изложены предпосылки и основные проблемы исследования, обоснована актуальность работы, раскрыта структура диссертации.

В первой главе рассмотрены структурообразование и физико-химические свойства сплавов свинца с элементами II группы периодической таблицы; представлен обзор литературных данных в области применения свинца и его сплавов; взаимодействие свинца с щелочноземельными металлами; теплоёмкость свинца, сурьмы, кальция, стронция и бария; особенности высокотемпературного окисления свинца и его сплавов; влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение свинца. На основе выполненного обзора показано, что теплофизические и термодинамические свойства, кинетика окисления, анодное поведение сплавов свинца с бериллием, магнием, алюминием и щелочноземельными металлами хорошо изучены, чего нельзя сказать о свинцо-сурьмяном сплаве $SSuZ$ с кальцием, стронцием и барием, т.е. для данной группы сплавов имеются лишь скудные отрывочные сведения.

Таким образом, в связи с отсутствием систематических данных о физико-химических свойствах сплава $SSuZ$ с кальцием, стронцием и барием последние были взяты в качестве объекта исследования в данной диссертационной работе.

Во второй главе приведены результаты исследования теплофизических свойств и изменений термодинамических функций свинцового сплава $SSuZ$ с щелочноземельными металлами.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию кинетики окисления свинцового сплава $SSuZ$ с кальцием, стронцием и барием в твердом состоянии.

В четвертой главе приведены результаты потенциодинамического исследования свинцового сплава $SSuZ$ с кальцием, стронцием и барием в среде электролита $NaCl$.

Диссертационная работа завершается общими выводами, списком цитированной литературы и приложением.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СВИНЦОВОГО СПЛАВА $SSuZ$ С ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

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 объема dV за время dt , равно

$$\delta Q = C_P^0 \cdot \rho \cdot d\tau \cdot dV, \quad (1)$$

где C_P^0 - удельная теплоёмкость металла;

ρ - плотность металла;

T - температура образца (принимается одинаковая во всех точках образца, так как линейные размеры тела малы, а теплопроводность металла велика).

Величину δQ можно подсчитать, кроме того, по закону Ньютона-Рихмана:

$$\delta Q = \alpha(T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau, \quad (2)$$

где dS – элемент поверхности,

T_0 – температура окружающей среды,

α - коэффициент теплоотдачи.

Приравнивая выражения (1) и (2), получим

$$C_P^0 \cdot \rho \cdot dT \cdot dV = \alpha(T - T_0) dS \cdot d\tau. \quad (3)$$

Количество тепла, которое теряет весь объем образца, равно

$$Q = \int_V C_P^0 \cdot \rho \cdot dT \cdot dV = \int_S \alpha(T - T_0) dS \cdot d\tau. \quad (4)$$

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

$$C_P^0 \cdot \rho \cdot V \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T - T_0) S, \quad (5)$$

или

$$C_P^0 \cdot m \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T - T_0) S, \quad (6)$$

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

S – площадь поверхности всего образца.

Соотношение (6) для двух образцов одинакового размера при допущении, что $S_1 = S_2$, $\alpha_1 = \alpha_2$ имеет вид:

$$C_{P_2}^0 = C_{P_1}^0 \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2} = C_{P_1}^0 \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{\Delta T}{\Delta \tau}\right)_1}{\left(\frac{\Delta T}{\Delta \tau}\right)_2}. \quad (7)$$

Следовательно, зная массы образцов m_1 и m_2 , 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 уравнения:

$$C_{P_2}^0 = C_{P_1}^0 \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (8)$$

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

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

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

образца при данной температуре.

Для определения скорости охлаждения строят кривые охлаждения (термограммы) данных образцов. Кривая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его в неподвижном воздухе.

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 металлический 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 вакуумной печи сопротивления типа СНВ 1.3.1/16. Синтез сплавов проводили с учётом угара свинца и щелочноземельных металлов в электрических шахтных печах типа СШОЛ при температуре 650 – 700⁰С. Содержание ЩЗМ в сплавах варьировалось в пределах 0,01 – 0,5 мас.%. Из полученных сплавов отливались цилиндрические образцы диаметром 16 мм, длиной 30 мм в графитовую изложницу заданной формы для исследования теплоемкости.

Измерение теплоемкости проводилось по методике на установке¹, схема которой представлена на рисунке 1.

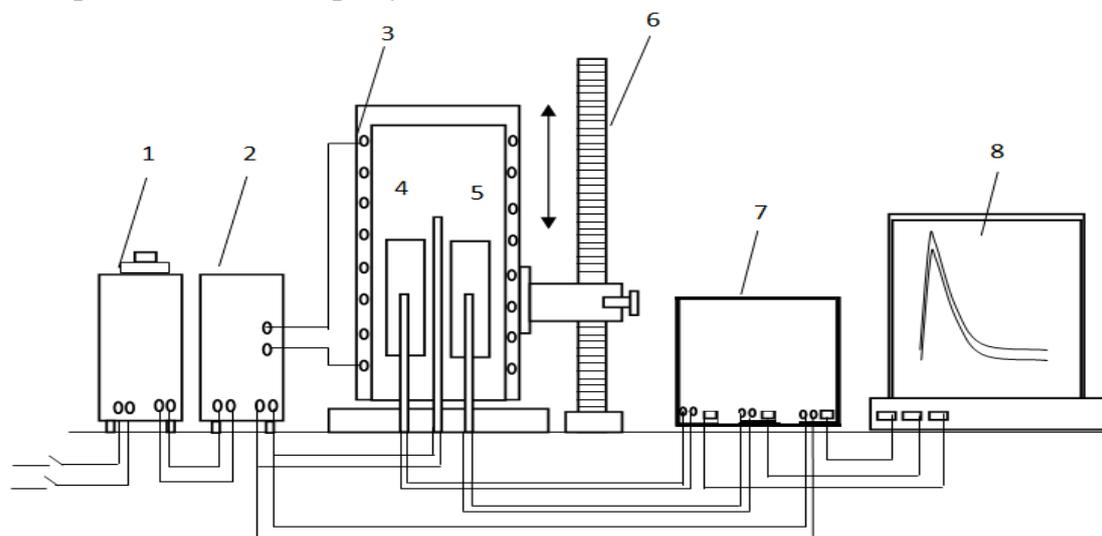


Рисунок 1 – Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»: 1-автотрансформатор; 2-терморегулятор; 3-электропечь; 4-образец измеряемый; 5-эталон; 6-стойка электропечи; 7-многоканальный цифровой термометр; 8-регистрирующий прибор (компьютер).

Установка состоит из следующих узлов: электропечь (3) смонтирована на стойке (6), по которой она может перемещаться вверх и вниз (стрелкой показано направление перемещения). Образец (4) и эталон (5) (тоже могут

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

перемещаться) представляют собой цилиндр длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары (4 и 5). Концы термопар подведены к цифровому многоканальному термометру (7), который подсоединен к компьютеру (8).

Включаем электропечь (3) через автотрансформатор (1), установив нужную температуру с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифрового многоканального термометра (7) отмечаем значение начальной температуры. Вдвигаем измеряемый образец (4) и эталон (5) в электропечь (3) и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифрового многоканального термометра на компьютере (8). Далее измеряемый образец (4) и эталон (5) одновременно выдвигаем из электропечи (3). С этого момента фиксируем снижение температуры. Записываем показания цифрового термометра (7) на компьютере (8) через фиксированное время (от 0,1 до 20 с). Охлаждаем образец и эталон ниже 30⁰С.

Теплоёмкость сплава ССуЗ с кальцием, стронцием и барием измеряли в режиме «охлаждения». Обработка результатов измерений и построение графиков производились с помощью программ MS Excel и Sigma Plot. Значения коэффициента корреляции составляли величину $R_{\text{корр}} > 0,983$, подтверждая правильность выбора аппроксимирующей функции. Временной интервал фиксации температуры составлял 10 секунд. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 40⁰С до 400⁰С составляла $\pm 1\%$, а в интервале более 400⁰С $\pm 2,5\%$. Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 4%.

Полученные зависимости температуры сплавов от времени с достаточной точностью описываются уравнением вида:

$$T = a \exp(-b\tau) + c \exp(-k\tau), \quad (9)$$

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

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

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (10)$$

По этой формуле нами были вычислены скорости охлаждения эталона и образцов из сплава ССуЗ с кальцием, стронцием и барием. Результаты исследования температуры охлаждения изучаемых сплавов от времени представлены на рисунке 2.

В общем случае полученный график температуры (Т) от времени охлаждения (τ) для образцов из сплава ССуЗ с кальцием имеет вид наклонных линий, которые отражают непрерывное уменьшение температуры образцов по мере их охлаждения. На кривых охлаждения термические эффекты, связанные с фазовым превращением, не обнаружены.

Кривые скорости охлаждения сплавов представлены на рисунке 3. Обработкой их установлены экспериментальные значения коэффициентов a , b ,

p , k , ab , pk уравнения (10), которые приведены в таблице 1. Расчет скорости охлаждения образцов проводился по уравнению (10).

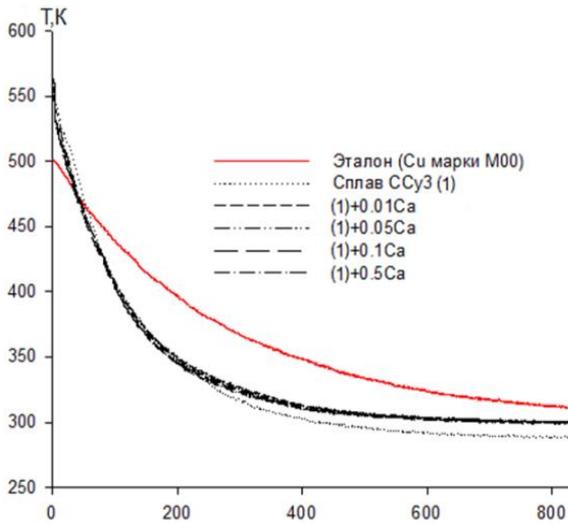


Рисунок 2 – График зависимости температуры (T) от времени охлаждения (τ) для образцов из сплава ССуЗ с кальцием и эталона (Cu марки М00)

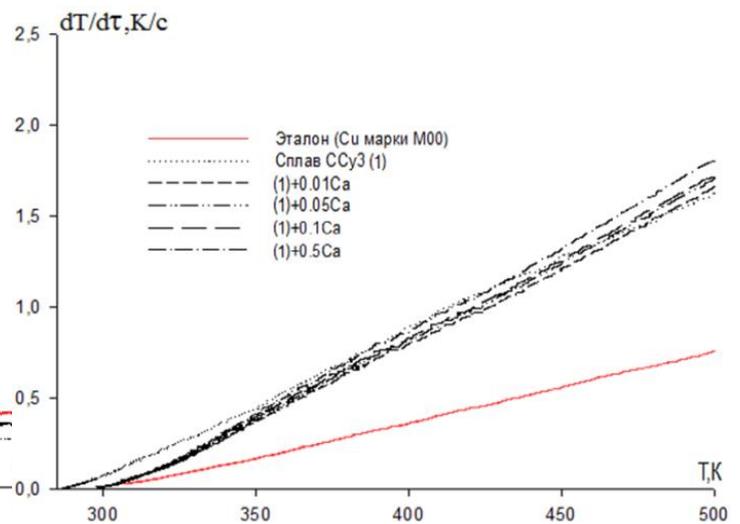


Рисунок 3 – Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплава ССуЗ с кальцием и эталона (Cu марки М00)

Таблица 1 – Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (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

Для определения удельной теплоемкости сплава ССуЗ с кальцием использовали формулу (8). Проводя полиномиальную регрессию, получено следующее общее уравнение для температурной зависимости удельной теплоёмкости эталона (Cu марки М00) и сплава ССуЗ с кальцием

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (11)$$

Значения коэффициентов уравнении (11) представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения коэффициентов a, b, c, d уравнения (11) для эталона и 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)+0.01Са	-951,4588	20,700	0,0065	-8,28	0,9998
(1)+0.05Са	-1200,216	3,5171	0,0038	-6,73	0,9997
(1)+0.1Са	-1054,343	2,5748	0,0058	-7,93	0,9988
(1)+0.5Са	-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

Таблица 3 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (κ Дж/кг·К) сплава $ССуЗ$ с кальцием и эталона (Cu марки М00)

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)+0.01Са	0,1400	0,2228	0,3914	0,5299	0,6756	382,57
(1)+0.05Са	0,1343	0,2376	0,4160	0,5697	0,7279	441,99
(1)+0.1Са	0,1316	0,2355	0,4071	0,5596	0,7077	437,76
(1)+0.5Са	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 М00)	0,3859	0,3917	0,3976	0,4031	0,4081	5,74

На рисунке 4 и в таблице 3 приведены результаты расчетов температурной зависимости удельной теплоемкости эталона (Cu марки М00) и сплава $ССуЗ$ с кальцием через 50К. Видно, что в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоемкость сплава $ССуЗ$ с кальцием растёт, а у эталона (Cu марки М00) изменяется незначительно.

Используя вычисленные данные по теплоемкости сплава $ССуЗ$ с кальцием и экспериментально полученные величины скорости охлаждения образцов, нами был рассчитан коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ (Вт/(К·м²)) для эталона (Cu марки М00) и сплава $ССуЗ$ с кальцием по следующей формуле:

$$a = \frac{C_p^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}. \quad (12)$$

Для сплава $ССуЗ$ с кальцием температурная зависимость коэффициента теплоотдачи имеет вид (рисунок 5).

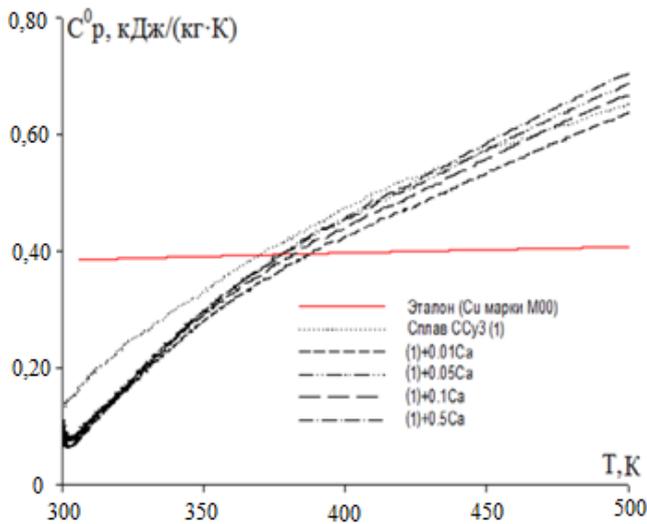


Рисунок 4 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/кг·К) сплава Cu_3Sn с кальцием и эталона (Cu марки M00)

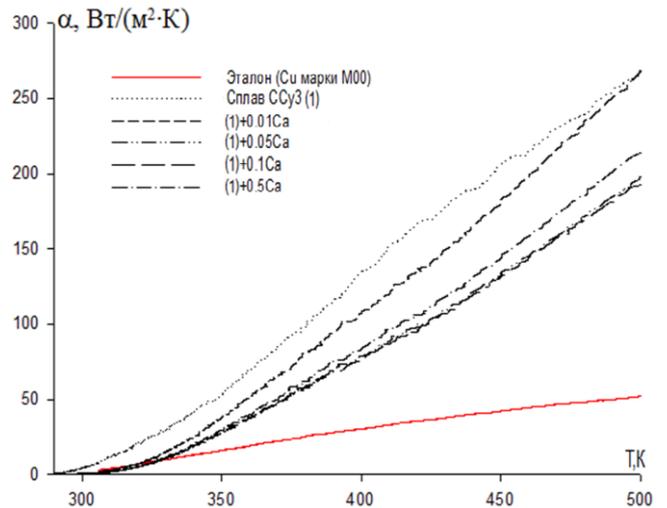


Рисунок 5 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава Cu_3Sn с кальцием и эталона (Cu марки M00)

Таблица 4 – Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплава Cu_3Sn с кальцием и эталона (Cu марки M00).

Содержание кальция в сплаве, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
	Т.К				
	300	350	400	450	500
Сплав Cu_3Sn (1)	0,2217	11,5351	30,7219	55,1228	83,2071
(1)+0.01Ca	0,0493	6,1608	21,1717	44,3757	74,7561
(1)+0.05Ca	0,0457	6,5094	22,6135	47,5264	80,1777
(1)+0.1Ca	0,0486	6,4112	22,1433	46,4797	78,3575
(1)+0.5Ca	0,0389	6,4814	22,8228	48,2162	81,6596
Эталон (Cu марки M00)	0,7119	20,1315	39,8675	59,8880	80,1667
	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/кг·К для сплавов				
Сплав Cu_3Sn (1)	0,0008	0,0385	0,0938	0,1566	0,2225
(1)+0.01Ca	0,0001	0,0186	0,0585	0,1129	0,1768
(1)+0.05Ca	0,0001	0,0197	0,0624	0,1209	0,1896
(1)+0.1Ca	0,0002	0,0194	0,0611	0,1183	0,1853
(1)+0.5Ca	0,0001	0,0196	0,0629	0,1226	0,1929
Эталон (Cu марки M00)	-0,0103	0,0495	0,1022	0,1494	0,1921
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
Сплав Cu_3Sn (1)	-0,0305	-1,9454	-6,79524	-15,3472	-28,0398
(1)+0.01Ca	-0,0002	-0,3647	-2,21910	-6,4557	-13,6714
(1)+0.05Ca	-0,0001	-0,3804	-2,35363	-6,8839	-14,6138
(1)+0.1Ca	-0,0002	-0,3777	-2,31417	-6,7484	-14,3078
(1)+0.5Ca	-0,0001	-0,3735	-2,35515	-6,9379	-14,7895
Эталон (Cu марки M00)	3,8118	2,7979	-1,02179	-7,3323	-15,8860

* $T_0 = 298.15\text{K}$

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по (13) – (15) для сплава ССуЗ с кальцием были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (11):

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (13)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (14)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (15)$$

где $T_0 = 298,12$.

Таблица 5 – Зависимость удельной теплоёмкости сплава ССуЗ с 0,5 мас% кальцием, стронцием и барием от температуры

Содержание ЦЗМ в сплаве, мас.%	Т, К				
	300	350	400	450	500
Сплав ССуЗ (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 М00)	0,3859	0,3917	0,3976	0,4031	0,4081

Таблица 6 – Зависимость энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава ССуЗ с 0,5 мас% ЦЗМ от температуры

Содержание ЦЗМ в сплаве, мас.%	Т, К				
	300	350	400	450	500
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
Сплав ССуЗ (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 ССуЗ (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 ССуЗ (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

Результаты расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для эталона (Cu марки М00) и сплава ССуЗ с кальцием по уравнениям (13)-(15) через 50К представлены в таблице 4.

Результаты исследования теплоёмкости и термодинамических функций свинцового сплава ССуЗ с кальцием, стронцием и барием обобщены в таблицах 5,6. У сплава, содержащего 0.5% третьего компонента, с ростом температуры отмечено увеличение теплоемкости, энтальпии и энтропии и снижение энергии Гиббса.

В целом исследование теплофизических свойств и изменений энтальпии и энтропии свинцового сплава ССуЗ с Ca, Sr и Ba показали их повышение с ростом температуры, соответственно снижением энергии Гиббса.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ СВИНЦОВОГО СПЛАВА ССуЗ С ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Защита жидких металлов и сплавов от окисления в современных условиях производства приобретает важное значение, поскольку ею определяется угар, степень загрязнения оксидными включениями, качество поверхности и т.д. Изучение процессов окисления сплавов необходимо также и для рационального использования раскислителей и комплексных лигатур.

Для исследования влияния кальция на кинетику окисления сплава ССуЗ в твердом состоянии была синтезирована серия сплавов с содержанием кальция от 0.01 до 0.5 мас.%. Исследование проводили в атмосфере воздуха при температурах 473К, 523К и 573К. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов системы ССуЗ-Са представлены в таблицах 7, 8 и на рисунках 6-9.

Вычисление кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов показывает, что добавки кальция (до 0.5%) повышают скорость окисления сплавов, что сопровождается понижением величины кажущейся энергии активации окисления с 38,32 до 23,95 кДж/моль (таблица 7).

Скорость окисления сплавов при исследованных температурах несколько больше для сплава ССуЗ, содержащего 0.01 и 0.5 мас.% кальция, чем для исходного сплава ССуЗ. Скорость окисления сплавов рассчитана по касательным, проведённым от начала координаты к кривым окисления по формуле $K=g/s \cdot \Delta t$ и для сплава, содержащего 0.5% кальция, изменяется от $3,50 \cdot 10^{-4}$ до $4,25 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹, при 473 и 573К, соответственно. Энергия активации процесса окисления, рассчитанная по углу наклона зависимости $\lg K-1/T$ для сплава ССуЗ с 0,5 мас.% кальцием равна 23,95 кДж/моль (таблица 7).

Отмечается повышение скорости окисления образцов от температуры (рисунок 6). Окисление сплавов протекает по разным механизмам. Сплавы с 0.01, 0.05, 0.1 и 0.5 мас.% кальцием первоначально окисляются интенсивно и к 15 мин. процесс становится близким к нулю. При этом наблюдается проявление защитного оксидного слоя пленки.

Таблица 7 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава ССуЗ с кальцием, в твёрдом состоянии

Содержание кальция 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	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	

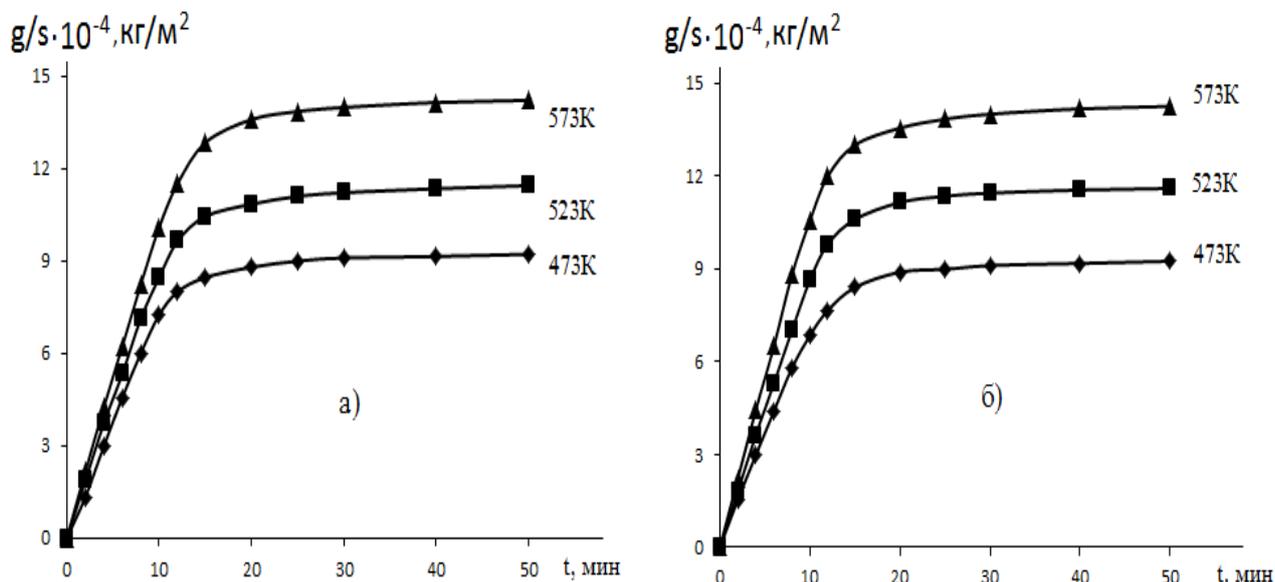


Рисунок 6 – Кинетические кривые окисления сплава ССуЗ (а), содержащего 0.01 мас. % (б) кальция, в твердом состоянии.

Квадратичные кинетические кривые окисления в координатах $(\text{g/s})^2-t$ для сплава ССуЗ с 0.01 и 0.5 мас. % кальция представлены на рисунке 7. Результаты математической обработки квадратичных кривых окисления для сплавов системы ССуЗ–Са приведены в таблице 8. Как видно, полученные полиномы кривых окисления сплавов свидетельствуют о гиперболическом механизме их окисления, т.к. значение n в уравнении $y=x^n$ составляет $n=2 \div 5$.

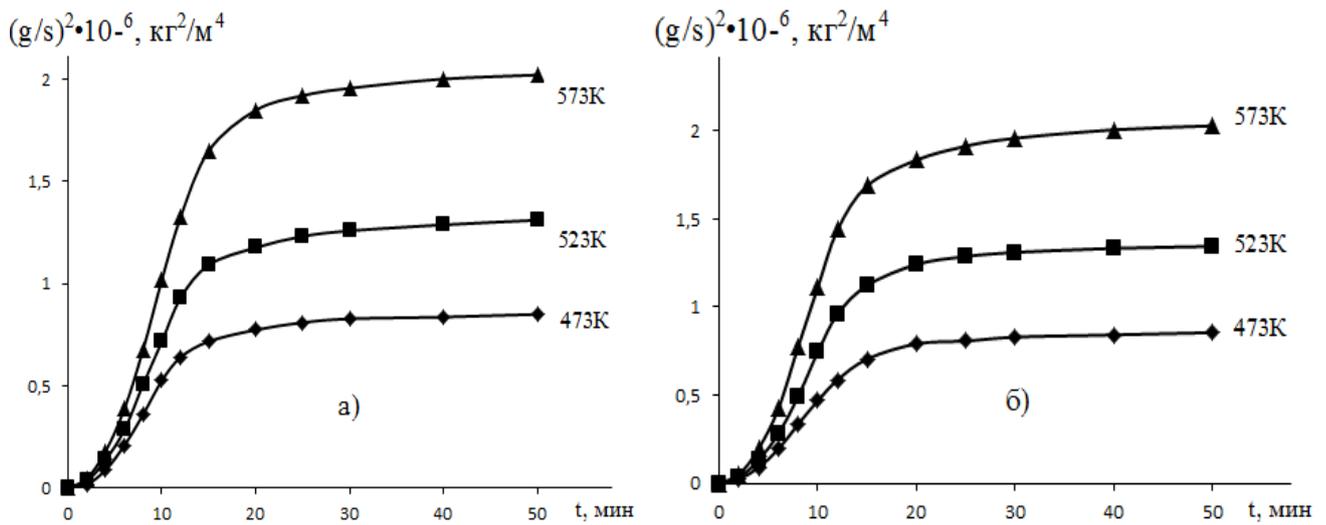


Рисунок 7 – Квадратичные кинетические кривые окисления сплава ССу3 (а), содержащего 0.01мас.% (б) кальция, в твердом состоянии.

Таблица 8 – Результаты математической обработки кинетических кривых окисления сплава ССу3 с кальцием, в твёрдом состоянии

Содержание кальция 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	$y = -5E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,006x^3 + 0,042x^2 + 0,666x$	0,999
	523К	$y = -7E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,01x^3 + 0,081x^2 + 0,705x$	0,999
	573К	$y = -1E-05x^5 + 0,000x^4 - 0,013x^3 + 0,107x^2 + 0,849x$	0,999
0,05	473К	$y = -3E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,004x^3 + 0,019x^2 + 0,729x$	1,00
	523К	$y = -4E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,004x^3 + 0,009x^2 + 1,001x$	0,999
	573К	$y = -1E-06x^5 + 5E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,064x^2 + 1,612x$	0,999
0,1	473К	$y = -5E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,006x^3 + 0,039x^2 + 0,728x$	0,999
	523К	$y = -4E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,004x^3 + 0,008x^2 + 1,097x$	0,999
	573К	$y = -3E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,002x^3 - 0,049x^2 + 1,715x$	0,999
0,5	473К	$y = -3E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,003x^3 + 0,016x^2 + 0,872x$	0,999
	523К	$y = -2E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,002x^3 - 0,017x^2 + 1,251x$	0,999
	573К	$y = -2E-06x^5 + 8E-05x^4 - 0,000x^3 - 0,049x^2 + 1,707x$	0,999

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

Изохроны окисления сплавов при 10 и 20 минутах окисления и температуре 573К представлены на рисунке 8. Видно, что с ростом содержания кальция привес сплавов растёт, а значение кажущейся энергии активации уменьшается.

Приведенная на рисунке 8 зависимость $\lg K - 1/T$ для сплава ССу3 с кальцием показывает, что наименьшее значение энергии активации (23,95

кДж/моль) относится к сплаву, содержащему 0.5% кальция и с максимальным значением скорости окисления, равным $4.25 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹. Другим сплавам характерно меньшее значение скорости окисления, чем указанного сплава.

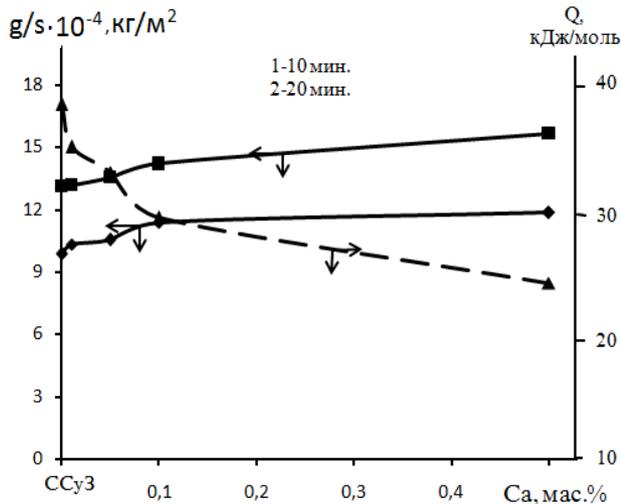


Рисунок 8 – Изохронны окисления сплава ССуЗ с кальцием при температуре 573 К.

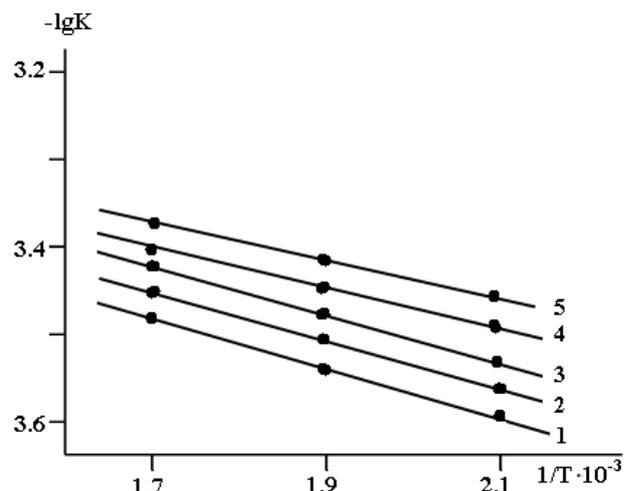


Рисунок 9 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава ССуЗ (1) с кальцием, мас.%.: 0.01(2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5).

В таблице 9 обобщены значения эффективной энергии активации процесса окисления сплава ССуЗ с кальцием. Видно, что при переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием и барием наблюдается уменьшение величины эффективной энергии активации процесса окисления сплавов.

Таблица 9 – Сравнительное значение эффективной энергии (кДж/моль) активации процесса окисления сплава ССуЗ с кальцием, стронцием и барием

Система	Содержание ЩЗМ в сплаве ССуЗ, мас.%	0.05	0.1	0.5
ССуЗ- Ca		33.03	29.47	23.95
ССуЗ- Sr		31.93	25.54	19.16
ССуЗ- Ba		32.47	23.95	16.66

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦОВОГО СПЛАВА ССуЗ В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl

Исследованию подвергались сплавы, вес которых отличался от веса шихты не более чем на 1,0.-2,0% отн. Исследованию подвергались образцы диаметром 8мм и длиной 140мм, торцевая часть которых служила рабочим электродом. Нерабочая часть образцов изолировалась смолой (смесь 50% канифоли и 50% парафина). Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжировали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в раствор электролита NaCl.

Электрохимические исследования свинцовых сплавов проводили на потенциостате ПИ-50-1.1 с программаторов ПР-8 и самозаписью на ЛКД-4 в потенциостатическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2мВ/с в среде электролита 0,03%, 0,3%, и 3%-ного NaCl. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный, вспомогательным – платиновый. Температуру раствора поддерживали постоянно 20 °С с помощью термостата МЛШ-8.

Для электрохимических исследований образцы поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении в исследуемый раствор ($E_{\text{св.кор.}}$ – потенциал свободной коррозии или стационарный) до значения потенциала, при котором происходит резкое возрастание плотности тока -2 А/м^2 (рис.10, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении до значения потенциала $-0,490 \text{ В}$, в результате чего происходило подщелачивание при- электродного слоя поверхности образца (рис.10, кривая II). На следующем этапе исследования образцы поляризовали в катодную область (рис.10, кривая III) для удаления оксидной плёнки с поверхности рабочего электрода. Наконец, образцы повторно поляризовали в положительном направлении (рис.10, кривая IV). При этом при переходе от катодного к анодному ходу фиксируется потенциал начала пассивации ($E_{\text{нп.}}$).

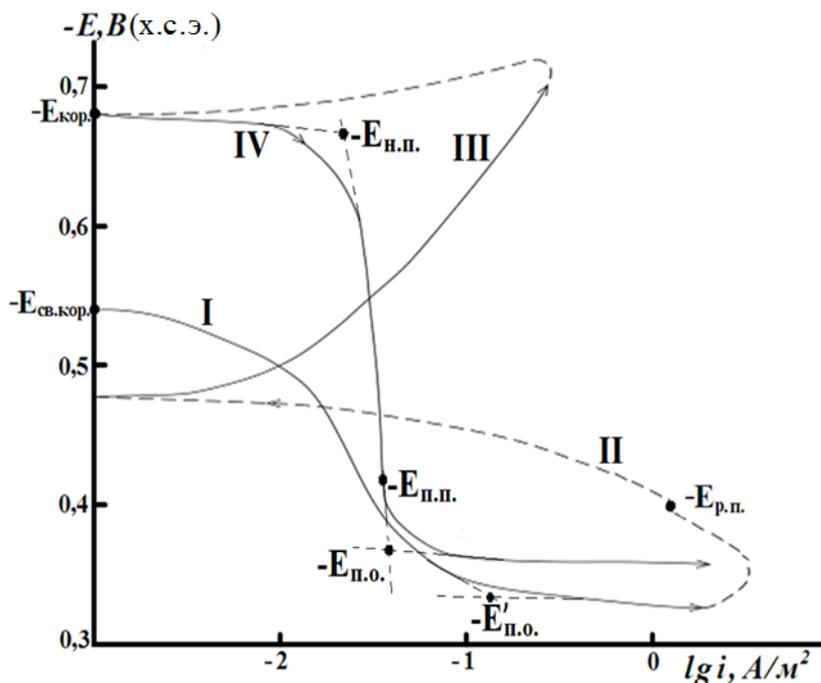


Рисунок 10 – Полная поляризационная (2мВ/с) кривая сплава ССуЗ, в среде электролита 3%-ного NaCl

По ходу прохождения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:

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

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

$E_{\text{по}}$ – потенциал питтингообразования (или потенциал пробоя) до катодной поляризации;

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

$i_{\text{кор}}$ – ток коррозии;

На основании данных параметров рассчитывали следующие величины:

$\Delta E_{\text{пас}}$ – ширину пассивной области по формуле $\Delta E_{\text{пас}} = (E_{\text{пп}} - E_{\text{по}}^1)$;

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

K – скорость коррозии, основной показатель коррозионной устойчивости рассчитывался по формуле: $K = i_{\text{кор}} \cdot k$.

Для свинца с учетом таффелевской касательной $b_k = 0,12$ В и $k = 1,93$ г/А·ч

В качестве примера на рисунке 10 представлена полная поляризационная кривая для сплава ССуЗ в среде электролита 3%-ного NaCl. Ниже представлены результаты исследования влияния добавок кальция на анодное поведение сплава свинца с 3% (мас.%) сурьмы (ССуЗ) в среде электролита NaCl различной концентрации. Результаты исследований представлены на рисунке 11 и в таблице 10. Видно, что при выдержке в электролитах 0,03, 0,3 и 3%-ного NaCl потенциал свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$) смещается в положительную область. Добавки кальция к сплаву ССуЗ незначительно смещают потенциал свободной коррозии в положительную область в среде электролита NaCl.

Динамика формирования защитного оксидного слоя на поверхности электрода у исходного сплава ССуЗ завершается к 30 – 40 минутам от начала погружения электрода в электролит, а у легированных кальцием сплавов процесс пассивации не завершается и к 60 минутам от начала погружения.

Коррозионно-электрохимические параметры процесса анодной коррозии сплава ССу с кальцием обобщены в таблице 10. Как видно, добавки кальция не оказывают существенное влияние на изменение потенциалов свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$) и коррозии ($E_{\text{кор.}}$) сплавов.

Потенциалы питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$) и репассивации ($E_{\text{реп.}}$) при этом смещаются в положительную область. Данная зависимость особенно характерна для сред 0,3 и 3%-ного NaCl. Скорость коррозии сплава ССуЗ плавно снижается с ростом концентрации легирующего компонента (кальция) почти в 1,5 раза и подобная зависимость имеет место в трёх исследованных средах. С ростом концентрации хлорид-иона в среде электролите NaCl наблюдается увеличение скорости коррозии сплавов независимо от их состава.

Анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов системы ССуЗ – кальций представлены на рисунке 12. Снижение скорости коррозии сплавов сопровождается смещением в положительную область анодных ветвей потенциодинамических кривых (рисунок 12). Кривые, относящиеся к сплавам, легированным кальцием, располагаются левее кривой исходного сплава ССуЗ во всех исследованных средах. Это свидетельствует о снижении скорости коррозии сплавов при легировании их кальцием.

Как видно из таблицы 11, в целом добавки ЩЗМ способствуют смещению в положительную область потенциалов свободной коррозии

(станционарный потенциал) и питтингообразования сплавов во всех трёх исследованных средах. Рост потенциалов коррозии и питтингообразования сплавов свидетельствует об улучшении устойчивости сплавов к общей и питтинговой коррозии.

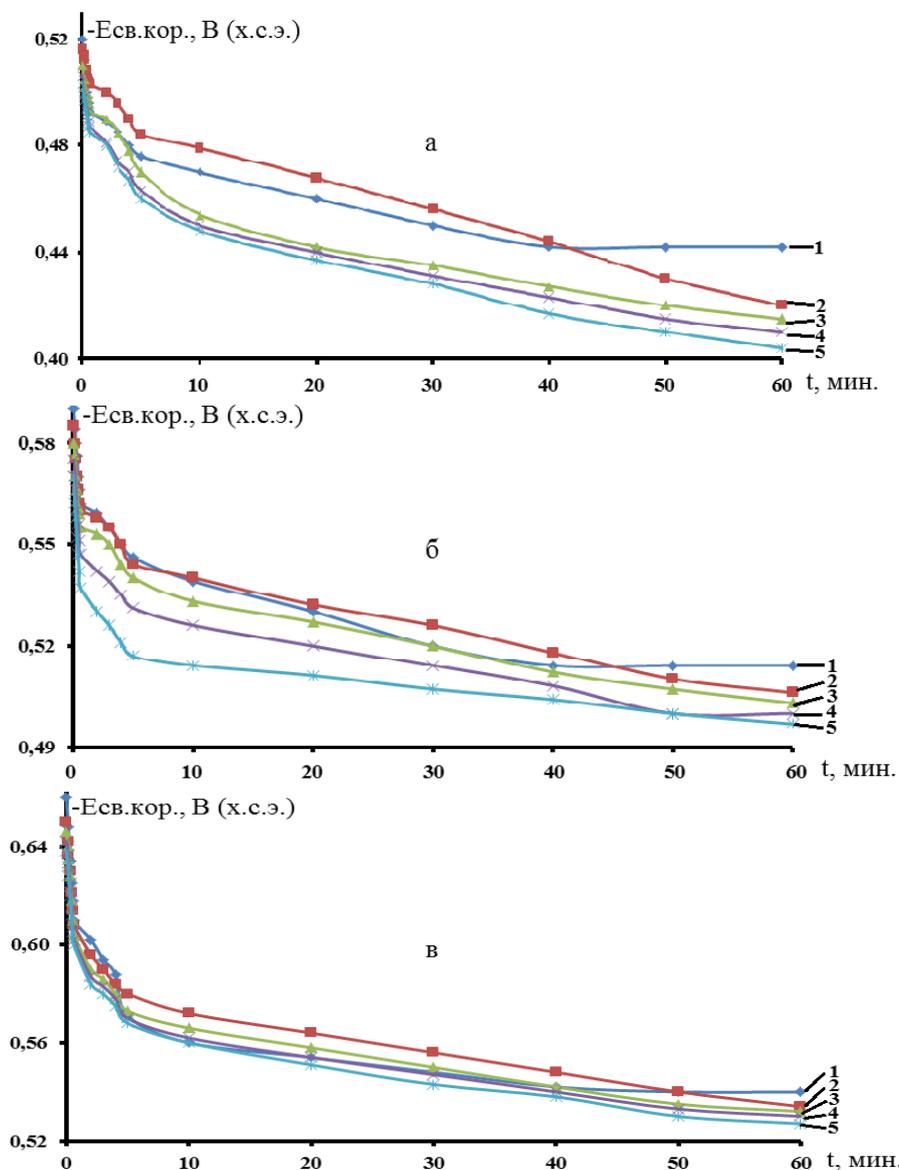


Рисунок 11 – Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава ССу3 (1), содержащего кальций, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5), в среде электролита 0,03% (а); 0,3% (б) и 3% - ного (в) NaCl

Скорость коррозии сплава ССу3 с ростом содержания ЦЗМ уменьшается на 70 – 90% во всех трёх исследованных средах электролита NaCl.

Однако с увеличением концентрации хлорид-иона наблюдается рост скорости коррозии сплавов на 75 – 85% (таблица 12).

Если проследить изменение скорости коррозии сплава ССу3 с ЦЗМ от порядкового номера последнего, следует заметить, что при переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием скорость коррозии возрастает на 20-30%, а к сплавам с барием снова уменьшается на 25-30%.

Таблица 10 – Коррозионно-электрохимические характеристики сплава ССуЗ (Pb+3%Sb) с кальцием, в среде электролита NaCl. Скорость развёртки потенциала 2мВ/с

Среда NaCl, мас. %	Содержание кальция в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{рп.}}$	$i_{\text{корр}} \cdot 10^{-2}, \text{ А/м}^2$	$K \cdot 10^{-3}, \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}$
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

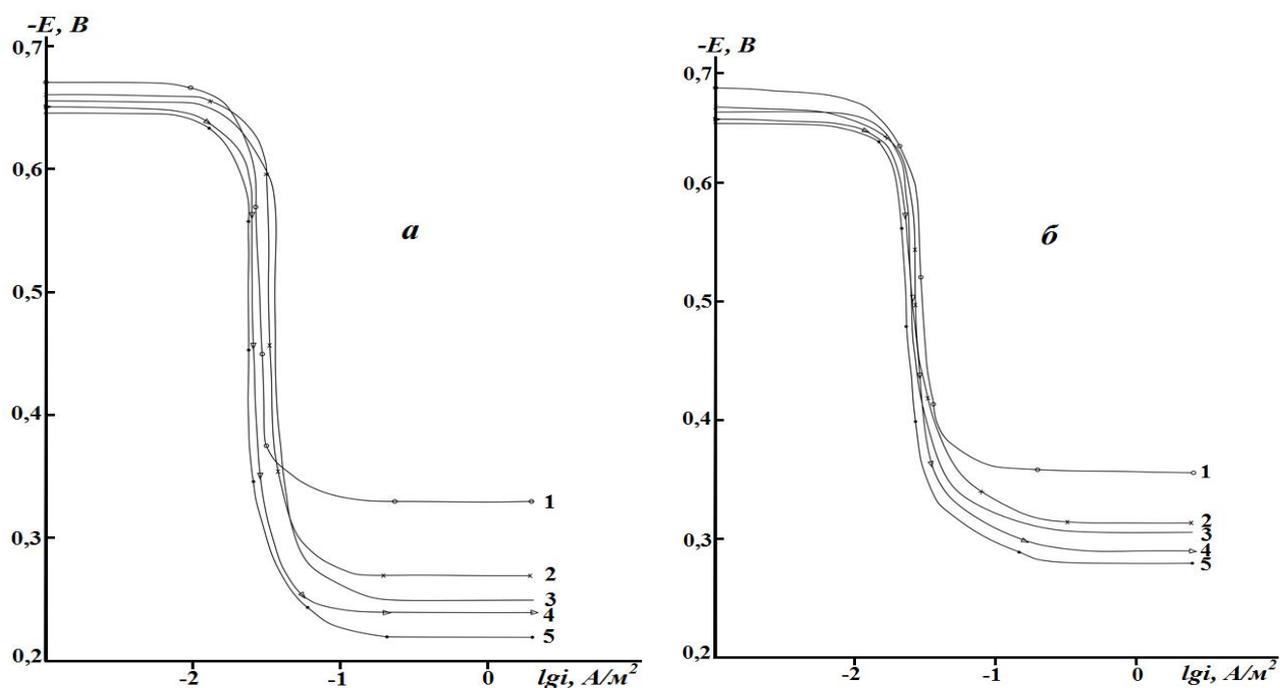


Рисунок 12 – Анодные ветви потенциодинамических (2мВ/с) кривых сплава ССуЗ (1), содержащего кальций, мас. %: 0,01 (2); 0,05 (3); 0,1 (4); 0,5 (5), в среде электролита 0,3% (а) и 3% - ного (б) NaCl

Таблица 11 – Изменение потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплава ССуЗ от содержания щелочноземельных металлов, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание ЦЗМ, мас. %	Сплавы с Са		Сплавы со Sr		Сплавы с Ва	
		$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
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

Таблица 12 – Зависимость скорости коррозии сплава ССуЗ от содержания щелочноземельных металлов, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание ЦЗМ в сплаве, мас. %	Скорость коррозии					
		сплавов с Са		сплавов со Sr		сплавов с Ва	
		$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		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

Сравнение данных таблицы 12 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 ($8,48 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}$).

ВЫВОДЫ

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

2. В режиме «охлаждения» исследованы температурные зависимости теплофизических свойств и термодинамических функций сплава ССуЗ со щелочноземельными металлами. Установлено, что с ростом температуры и содержания щелочноземельного металла в ССуЗ теплоёмкость и коэффициент теплоотдачи сплавов увеличиваются. У сплавов систем ССуЗ – 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 ССуЗ .

3. Показано, что с ростом температуры и содержания кальция, стронция и бария в сплаве ССуЗ энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значение Гиббса уменьшается. При переходе от сплава ССуЗ 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 ССуЗ кальцием, стронцием и барием в целом увеличивает его термодинамические функции.

4. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплавов систем ССуЗ -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 ЦЗМ, 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 ССуЗ с кальцием, стронцием и барием, в среде электролита NaCl . Установлено, что модифицирование сплава ССуЗ 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

ССуЗ с кальцием, стронцием и барием при переходе от сплавов системы ССуЗ-Са к сплавам ССуЗ-Sr – растёт и к сплавам системы ССуЗ-Ва – уменьшается.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

**Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных
ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.**

1. **Ниёзов, О.Х.** Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинцового сплава ССуЗ 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.

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

3. **Ниёзов, О.Х.** Потенциодинамическое исследование сплава ССуЗ, легированного кальцием, в среде электролита NaCl / О.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, С.У. Худойбердизода // Вестник Сибирского государственного индустриального университета, -2018. -№1 (23), -С. 36-41.

4. 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. Журнал Белорусского национального технического университета, - 2018. -№1, -С. 84-89.

5. Ганиев, И.Н. Влияние стронция на теплоемкость и изменение термодинамических функций свинцового сплава ССуЗ / **О.Х. Ниёзов**, А.Г. Сафаров, Н.М. Муллоева // Известия Санкт-Петербургского государственного технического института (технологический университет), -2018. -№47 (73), -С. 36-42.

6. Ганиев И.Н. Влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение свинца в нейтральной среде/ И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, **О.Х. Ниёзов**, Б.Б. Эшов, Ф.К. Ходжаев // Вестник Сибирского государственного индустриального университета, -2017. -№1 (19), -С. 49-53.

7. **Ниёзов, О.Х.** Потенциодинамическое исследование сплава ССуЗ, легированного барием, в среде электролита NaCl / О.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук, -2018. -№1, -С. 120-126.

Изобретения по теме диссертации

8. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 983, МПК С22С 11/08. Способ повышения коррозионной устойчивости свинца и его сплавов / **О.Х. Ниёзов**; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Ф.Р. Одинаев, А.Г. Сафаров, Б.Б. Эшов, К. Кабутов, У.Ш. Якубов, Н.М. Муллоева // №1801244; заявл.11.10.18, опублик. 18.03.2019.

9. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 1001. Способ повышения коррозионной устойчивости свинца и его сплавов с сурьмой / И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, С.У. Худойбердизода, Дж.Х. Джайлоев, У.Ш. Якубов, Ф.У. Обидов, Н.М. Муллоева, **О.Х. Ниёзов**, М.С. Аминбекова, Р.А. Исмоилов // №1801241; заявл.05.10.18, опубл. 14.06.2019.

Статьи, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций:

10. **Ниёзов, О.Х.** Влияние стронция на температурную зависимость теплоемкости свинцового сплава $SSuZ$ / Ниёзов О.Х., Ганиев И.Н., Муллоева Н.М., Эшов Б.Б., Ганиева Н.И. // Матер. Респ. научно-практ. конф. «Актуальные вопросы дифференциальных уравнений, математического анализа, алгебры и теории чисел и их приложения» г. Душанбе, 2019. -С. 207-211.

11. **Ниёзов О.Х.** Температурная зависимость теплоемкости сплава $SSuZ$ с барием / О.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Б.Б. Эшов, Н.М. Муллоева // VIII-й Межд. науч-практ. конф. «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан», посвященной Дню химика – Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, 2018. -С. 15-19.

12. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование анодного поведения сплава $SSuZ$ со щелочноземельными металлами в среде электролита $NaCl$ / И.Н. Ганиев, **О.Х. Ниёзов**, Н.М. Муллоева, Б.Б. Эшов // Матер. научно-практ. семинара «Наука-производству», посвященного 100-летию НИТУ «МИСиС», г. Турсунзаде, 2017. -С. 28-31.

13. **Ниёзов, О.Х.** Потенциодинамическое исследование анодного поведения сплава $SSuZ$, легированного кальцием, в среде электролита $NaCl$ / О.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, С.У. Худойбердизода // В сб: Европейские научные исследования. Сб. статей победителей II Межд-ной научно-практ. конф. (г. Пенза), 2017. -С. 54-58.

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

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

16. **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 // Матер. XIII Межд. науч-практ. конф. «Нумановские чтения», посвященной 70-летию основания Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, 2016. -С. 131-134.