

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА**

На правах рукописи

**ХУДОЙБЕРДИЗОДА САИДМИРИ УБАЙДУЛЛО
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МЕДИ И ТЕЛЛУРА НА
ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦА И
СВИНЦОВО – СУРЬМЯННОГО СПЛАВА SSu_3**

02.00.04. - физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

**на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Научный руководитель:

доктор химических наук, академик

НАН Таджикистан, профессор

Ганиев Изатулло Наврузович

Душанбе – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	6
ГЛАВА 1. ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СВИНЦА (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	10
1.1. Теплоемкость и термодинамические свойства свинца и его сплавов.....	10
1.2. Особенности окисления свинца и его сплавов.....	16
1.3. Анодное поведение свинца и его сплавов.....	30
1.4. Выводы по обзору литературы и постановка задачи.....	48
ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МЕДИ И ТЕЛЛУРА НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЁМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СВИНЦА И СВИНЦОВО – СУРЬМЯННОГО СПЛАВА SSu_3	50
2.1. Теория метода схема установки и методика измерения теплоёмкости твердых тел в режиме «охлаждения».....	50
2.2. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций сплавов системы Pb-Cu.....	54
2.3. Теплофизические свойства и изменений термодинамических функций сплавов системы Pb – Te.....	60
2.4. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинца и свинцово – сурьмянного сплава SSu_3 легированного медью.....	66
2.5. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинца и свинцово – сурьмянного сплава SSu_3 , легированного теллуром.....	72
2.6. Заключение ко 2-ой главе.....	77
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МЕДИ И ТЕЛЛУРА НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ СВИНЦА И СВИНЦОВО – СУРЬМЯННОГО СПЛАВА SSu_3, В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ	80

3.1. Методика исследования кинетики окисления сплавов свинца и с медью и теллуrom.....	80
3.2. Кинетика окисления сплавов свинца с медью, в твердом состоянии.....	84
3.3. Кинетика окисления сплавов свинца с теллуrom, в твердом состоянии.....	89
3.4. Влияния меди на кинетику окисления свинцово – сурьмянного сплава SSu_3 , в твёрдом состоянии.....	95
3.5. Кинетика окисления свинцово – сурьмянного сплава SSu_3 , легированного теллуrom, в твёрдом состоянии.....	100
3.6. Заключение к 3-ей главе.....	105
ГЛАВА 4. ПОВЫШЕНИЕ АНОДНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СВИНЦА И СВИНЦОВО – СУРЬМЯННОГО СПЛАВА SSu_3, ЛЕГИРОВАНИЕММЕДЬЮ И ТЕЛЛУROM.....	107
4.1. Материалы и методики исследования анодных свойств сплавов свинца с медью и теллуrom.....	107
4.2. Потенциодинамическое исследование сплавов свинца с медью, в среде электролита $NaCl$	109
4.3. Влияния теллура на анодное поведение свинца, в среде электролита $NaCl$	114
4.4. Потенциодинамическое исследование свинцово – сурьмянного сплава SSu_3 , легированного медью, в среде электролита $NaCl$	120
4.5. Влияние теллура на анодное поведение свинцово – сурьмянного сплава SSu_3 в нейтральной среде электролита $NaCl$	127
4.6. Заключение к 4-ой главе.....	133
ВЫВОДЫ.....	136
ЛИТЕРАТУРА.....	138
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	150

ВВЕДЕНИЕ

Металлическая оболочка кабелей, выполняемая из свинцового сплава, наряду с обеспечением герметичности должна быть вибростойкой, т.е. не разрушаться под воздействием вибрации в процессе эксплуатации на скважине; сохранять стабильную структуру и механические свойства при нагревании; иметь достаточно высокое сопротивление ползучести, т.е. не деформироваться под действием хотя и небольших, но длительных нагрузок; обеспечивать срок службы, т.е. срок сохранения всех ее основных свойств, не менее срока службы кабеля в целом. Основным материалом для оболочек из свинцового сплава является технически чистый свинец, представляющий собой мягкий блестящий металл плотностью $11,4\text{г/см}^3$, имеющий температуру плавления 327°C .

Свинец в сравнении с другими металлами обладает малой химической активностью и высокой коррозионной стойкостью. К недостаткам свинцовых оболочек, выполняемых из свинца при общем количестве примесей до 0,1%, в первую очередь следует отнести низкие механическую прочность, вибростойкость и сопротивление ползучести. Для повышения вибростойкости оболочек наиболее эффективным средством является применение не технического чистого свинца, а его сплавов. Введение в состав свинца легирующих элементов: сурьмы, олова, кадмия, теллура, мышьяка и др., образующих различные химические соединения и твердые растворы, существенно улучшает механические свойства свинца. Легирующие присадки, как правило, располагаясь по границам зерен свинца. Препятствуют их росту и тем самым повышают вибростойкость оболочки.

Со второй половины 60 – х годов в течение примерно 25 лет отраслевыми НИИ при участии отдельных заводов кабельной отрасли проведено исследование различных сплавов на основе свинца, и было доказано, что только его комплексное легирование малыми добавками сурьмы, теллура и меди может обеспечить высокую долговечность и надежность кабельной оболочки в сложных условиях эксплуатации и хорошие свойства при прессовании [1-4]. В плане механических характеристик

основной эффект от легирования сурьмой состоит в значительном повышении вибростойкости и прочности. Добавка меди повышает сопротивление ползучести, усталости, механическую прочность и способствует равномерному распределению сурьмы в сплаве. Легирование свинца теллуром значительно повышает его прочность, вибростойкость и пластичность. Для таких сплавов характерна мелкозернистая термостабильная структура.

Комплексное легирование свинца сурьмой, теллуром и медью в оптимальных концентрациях позволило получить высокоэффективные сплавы для защитных кабельных оболочек. Свинцовый сплав Pb – Sb – Cu – Te обеспечивает кабельной оболочке высокое сопротивление усталости, ползучести и активной деформации в широкой области температур, а также хорошую технологичность при ее изготовлении. Основной для такого комплекса положительных характеристик является специфическая мелкозернистая термостабильная структура, обуславливающая стабильность свойств в эксплуатации. Сплавы вышеуказанной композиции находятся на уровне мировых стандартов – они обладают лучшим комплексом эксплуатационных и технологических характеристик по сравнению с наиболее перспективными отечественными и иностранными аналогами. Основным сплав этой системы ССуМТ, состава $Pb + (0,30-0,45)\% Sb + (0,02-0,05)\% Cu + (0,03-0,05)\% Te$, включен в ГОСТ1292-74 на сурьмянистый сплав. Обладая максимальным уровнем механических свойств, он используется для кабелей, эксплуатируемых в наиболее тяжелых условиях: кабели маслонеполненные; связи; в изделиях, транспортируемых на большие расстояния; для производства свинцовых труб. Данный сплав является одним из лучших для металлических оболочек термостойких кабелей, применяемых в составе УЭЦН. Свинец широко применяют в производстве свинцовых аккумуляторов. Основным недостатком свинцовых аккумуляторов является малый срок службы, особенно в условиях эксплуатации, связанной с вибрацией и тряской, и большой удельный вес. К числу главных причин, снижающих срок службы свинцовых аккумуляторов, относятся коррозия решёток положительного электрода и оплывание положительной активной массы [5-7].

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью работы является разработка состава новых композиций сплавов с улучшенными характеристиками путём установления температурных зависимостей теплоёмкости и изменений термодинамических функций, кинетических и анодных характеристик свинцово – сурьмяного сплава $ССуЗ$ с медью и теллуrom.

Задачи исследования:

- изучение температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббс) сплавов систем $Pb-Cu$, $Pb-Te$ и сплава $ССуЗ$ с медью и теллуrom;

- исследование кинетики окисления сплавов систем $Pb-Cu$, $Pb-Te$ и сплава $ССуЗ$ с медью и теллуrom, в твёрдом состоянии и определение механизма их окисления;

- изучение концентрационной зависимости изменений анодных характеристик сплавов систем $Pb-Cu$, $Pb-Te$ и сплава $ССуЗ$ с медью и теллуrom и выявление влияния концентрации хлорид-иона на коррозионную стойкость сплавов, в среде электролита $NaCl$.

Научная новизна работы. Установлены основные закономерности температурной зависимости изменений теплоёмкости и термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) сплавов систем $Pb-Cu$, $Pb-Te$ и сплава $ССуЗ$ с медью и теллуrom в зависимости от количества легирующего элемента. Показано, что с ростом температуры теплоёмкость, энтальпия, энтропия и сплавов систем $Pb-Cu$, $Pb-Te$ и сплава $ССуЗ$ с медью и теллуrom увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. С повышением концентрации меди и теллура теплоёмкость, энтальпия и энтропия увеличиваются, а значение энергии Гиббса сплавов систем $Pb-Cu$, $Pb-Te$ и свинцово – сурьмяного сплава $ССуЗ$ уменьшаются.

Показано, что с повышением температуры скорость окисления сплавов систем $Pb-Cu$, $Pb-Te$ и свинцово – сурьмяного сплава $ССуЗ$ с медью и теллуrom, в твёрдом состоянии увеличивается. Добавки меди в пределах 0.01-0.5 мас.% уменьшает истинную скорость окисления свинца и сплава $ССуЗ$, что

сопровождается увеличением величины эффективной энергии активации процесса окисления сплавов. От концентрации теллура величина эффективной энергии активации сплавов уменьшается, т.е. устойчивость сплавов систем Pb–Cu, Pb – Te и сплава SSu3 к высокотемпературному окислению падает. С помощью полином кривых окисления сплавов установлено, что процесс окисления в выше указанных системах подчиняется гиперболическому закону.

Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развёртки потенциала 2мВ/с установлено, что легирующие компоненты до 0.5 мас.% повышают коррозионную стойкость свинца и свинцово – сурьмяного сплава SSu3 на 20 – 30%, в среде электролита NaCl.

При этом с повышением концентрации легирующего компонента отмечается сдвиг потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации в положительную область значений. С увеличением концентрации хлорид–иона в электролите указанные электрохимические потенциалы сплавов уменьшаются, скорость коррозии увеличивается. При переходе от сплавов с медью к сплавам с теллуrom наблюдается уменьшение скорости коррозии сплавов.

Практическая значимость работы заключается в разработке и оптимизации состава сплавов систем Pb–Cu, Pb – Te и сплава SSu3 с медью и теллуrom для использования в различных отраслях промышленности и защите их малым патентом Республики Таджикистан.

Методы исследования и использованная аппаратура:

- метод исследования теплоёмкости сплавов в режиме «охлаждения» с использованием автоматической регистрации температуры образца от времени охлаждения;
- термогравиметрический метод исследования кинетики окисления металлов и сплавов в твёрдом состоянии;
- потенциостатический метод исследования анодных свойств сплавов в на прибор ПИ 50-1.1 в потенциодинамическом режиме;
- математическая обработка результатов проводилась с использованием стандартного пакета приложения и программ Microsoft Excel и Sigma Plot.

На защиту выносятся:

- результаты исследования температурных зависимостей теплоёмкости и изменений термодинамических функций сплавов систем Pb–Cu, Pb – Te и сплава SSu_3 с медью и теллуром;
- кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов систем Pb–Cu, Pb – Te и сплава SSu_3 с медью и теллуром, а также механизм окисления сплавов;
- зависимости анодных характеристик и скорость коррозии сплавов систем Pb–Cu, Pb – Te и сплава SSu_3 с медью и теллуром от концентрации легирующего элемента, в среде электролита NaCl;
- установленные оптимальные концентрации меди и теллура как легирующего компонента, улучшающих коррозионную стойкость сплавов систем Pb–Cu, Pb – Te и сплава SSu_3 ;

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: Межд. научно-практической конференции «Современные проблемы естественных и гуманитарных наук и их роль в укреплении научных связей между странами», посвященной 10-летию Филиала МГУ им.М.В.Ломоносова (Душанбе, 2019г):. VIII Межд. научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан», посвященной «Дню химика»; (Душанбе, 2018г): Межд. научно-практической конференции. студентов, магистрантов, соискателей и молодых учёных «Мухандис-2019» ТТУ им. М.С. Осими. (Душанбе, 2019г): .XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан» (Душанбе, 2019г).

Публикации. По результатам исследований опубликовано **7** научных работ, из них **2** в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации, получен малый патент Республики Таджикистан.(№ТJ1001)

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав и приложения, изложена на **151** страницах компьютерного набора, включает **57** рисунков, **61** таблиц, **107** библиографических наименований.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СВИНЦА (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1. Теплоемкость и термодинамические свойства свинца и его сплавов

Авторами [1-4] исследована температурная зависимость теплоёмкости и термодинамические функции чистого свинца марки С2.

В связи с широким использованием свинца, его сплавов и соединений авторами [8,9] были выполнены серия исследований посвященных изучению термических, теплофизических термодинамических свойств в широком диапазоне температуры. Теплоёмкость свинца измеряли методом охлаждения [3,4]. Экспериментально полученные зависимости температуры образца от времени охлаждения описываются уравнением вида:

$$T = 220.8061 \exp(-0,005833\tau) + 309,0552 \exp(-9.8516 \cdot 10^{-5}\tau). \quad (1.1) [7]$$

Дифференцируя уравнение (1.1) по τ , получали уравнение для скорости охлаждения образцов свинца:

$$\frac{dT}{d\tau} = -1.288 \exp(-0,005833\tau) - 0.0304 \exp(-9,8516 \cdot 10^{-5}\tau). \quad (1.2)$$

По этой формуле авторами [1-3] были вычислены скорости охлаждения образцов [7].

Данные по теплоемкости свинца были заимствованы из [8,29]. График температурной зависимости удельной теплоемкости свинца по данным [6].приведена на рисунок 1.1. В результате обработки этих данных получено следующее уравнение для температурной зависимости удельной теплоемкости Дж/(кг·К) свинца в интервале температур 293-600К:

$$C_p = 313,808 - 1,6085T + 0,0042224T^2 - 3,3896 \cdot 10^{-6}T^3. \quad (1.3)$$

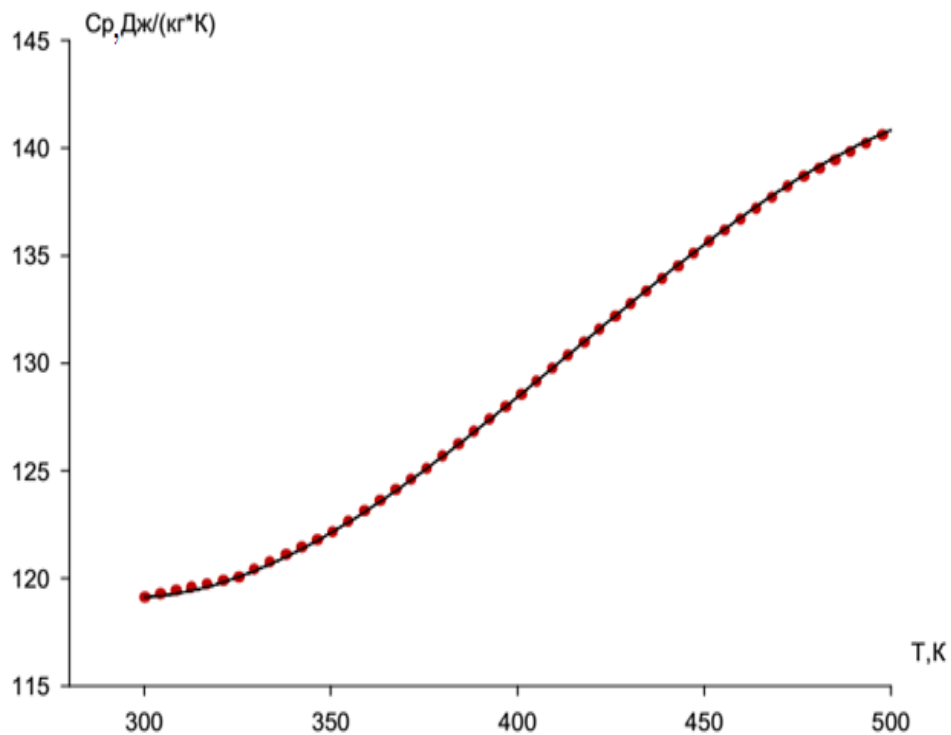


Рисунок 1.1 – Зависимость $C_p(T)$ свинца от температуры T (точка – эксперимент, сплошная линия – вычисленная по формуле (1.3)).

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса свинца были использованы интегралы от молярной теплоемкости (Дж/моль·К):

$$C_p = 64,828 - 0,3487T + 0,00087403T^2 - 4,0164 \cdot 10^{-7}T^3; \quad (1.4)$$

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p(T) dT, \quad S(T) = \int_0^T C_p(T) d \ln T, \quad G(T) = H(T) - TS(T); \quad (1.5)$$

Для свинца получены следующие уравнения описывающие температурную зависимость энтальпии (Дж/моль), энтропии (Дж/(моль·К)) и энергии Гиббса (Дж/моль) (рисунки 1.2-1.4).

$$H(T) = H(0) + 64,828T - 0,174T^2 + 2,9134 \cdot 10^{-4}T^3 - 1,7541 \cdot 10^{-7}T^4; \quad (1.6)$$

$$S(T) = 64,828 \ln T - 0,3478T + 4,3701 \cdot 10^{-4}T^2 - 2,3388 \cdot 10^{-7}T^3; \quad (1.7)$$

$$G(T) = -64,828(\ln T - 1) + 0,1743T^2 - 1,457 \cdot 10^{-4}T^3 - 5,85 \cdot 10^{-8}T^4. \quad (1.8)$$

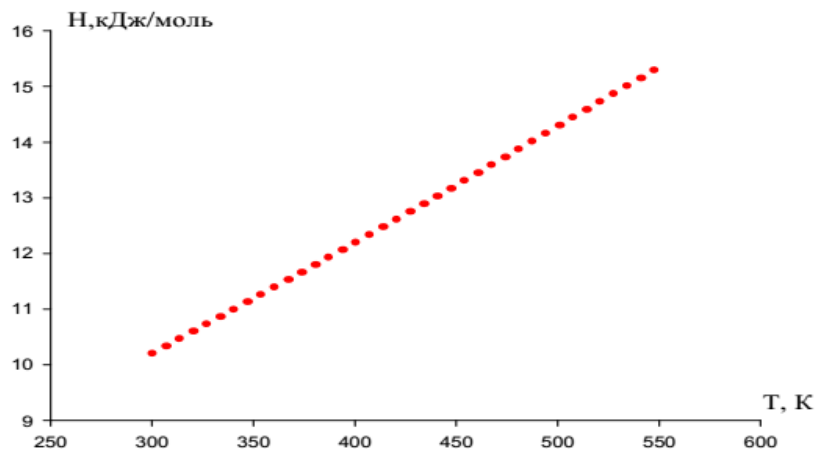


Рисунок 1.2—Температурная зависимость энтальпии для свинца: точки эксперимент, сплошная линия – расчет по формуле (1.6) [7].

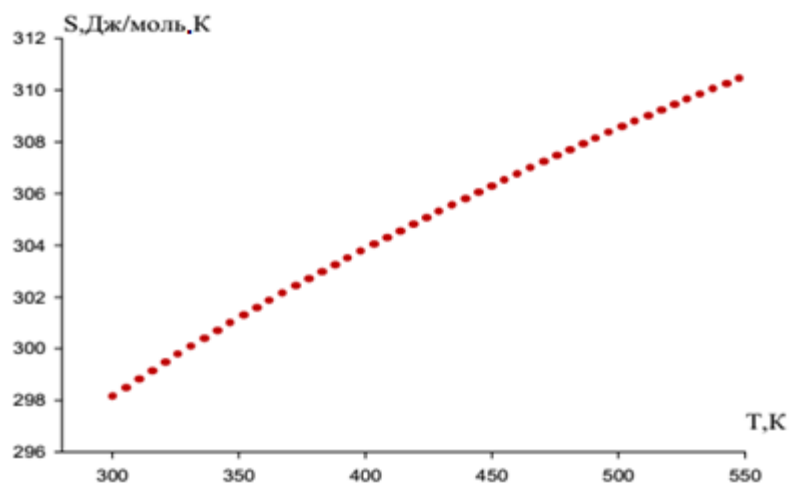


Рисунок 1.3—Температурная зависимость энтропии для свинца: точки эксперимент, сплошная линия – расчет по формуле (1.7) [7].

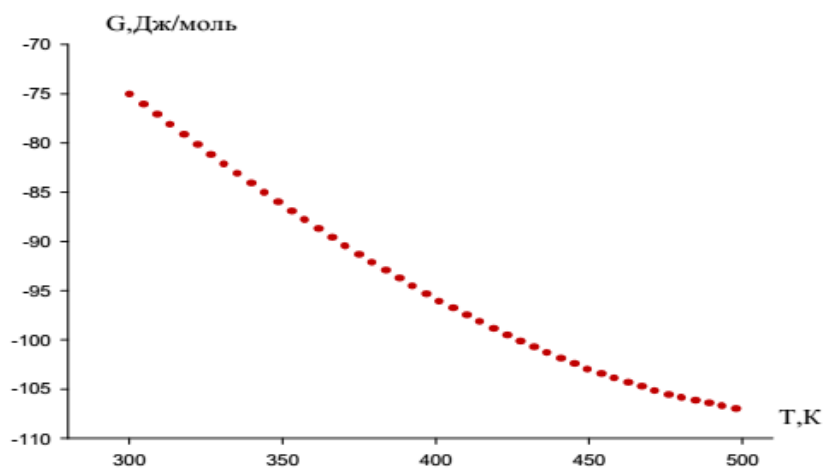


Рисунок 1.4 –Температурная зависимость энергии Гиббса для свинца: точки эксперимент, сплошная линия – расчет по формуле (1.8) [7].

С ростом температуры удельная теплоёмкость, энтальпии и энтропия свинца увеличивается, а энергия Гиббс уменьшается. Таким образом,

авторами [10-13] получены уравнения температурной зависимости термодинамических функций свинца, которые с точностью $R_{\text{корр}} = 0,999$ описывают эти свойства.

Температурная зависимость теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов системы Pb – Ca,(Sr,Ba) [7,12,29]

В литературе имеются сведения о теплофизических свойствах чистого свинца, в частности о его теплоемкости. Сообщается, что теплоемкость свинца имеет обычную для простых металлов зависимость. Пересекая классическое значение $3R$ в области θ_D , она далее лишь слабо возрастает с повышением температуры вследствие влияния ангармонического и электронного вкладов, а вблизи точки плавления достигает значения $1.21 \ 3R$. Коэффициентах электронной теплоемкости свинца $\gamma_e = 3,13 \text{ мДж/моль} \cdot \text{K}^2$ [10-13]. Имеющиеся в литературе данные о теплофизических свойствах свинца получены в режиме «нагрева». По чисто физическим соображениям соблюдение достаточно монотонного изменения температуры объекта в режиме «нагрев» крайне сложно из – за наличия целой цепочки внешних факторов (напряжение в сети печи, теплопроводность окружающей среды и пр.), то есть из – за многофакторности эксперимента. Наиболее удобным и простым, с этой точки зрения, являются режим «охлаждения» [12].

Как следует из таблицы 1.3 у щелочноземельных металлов с ростом температуры теплоемкость увеличивает. Однако при переходе от кальция к стронцию и барию число электронных оболочек, и соответственно количество электронов в атоме величина теплоемкости уменьшается.

Для металлического свинца и его сплавов с ЩЗМ указанная закономерность также сохраняется, т.е. с ростом температуры теплоёмкость увеличивается. Что касается сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) здесь с ростом содержания щелочноземельного металла наблюдается увеличение величины теплоемкости. В таблице 1.3 в качестве примера приведены данные для свинца и его сплавов с 0,5 мас.% ЩЗМ по данным [14,15]. Видно, что легирование свинца щелочноземельными металлами повышает его теплоемкость, однако у сплавов при переходе от кальция к барию наблюдается уменьшение

теплоемкости, что коррелируется с данными для чистых ЦЗМ. Величина теплоемкости для сплавов в целом превышает теплоемкость чистого свинца [14,15].

Таблица 1.1 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости C_p (Дж/кг · К) сплавов систем Pb-Ca(Sr, Ba) [14,15].

	Pb	Pb+0,5Ca	Pb+0,5Sr	Pb+0,5Ba	ЦЗМ [13]		
	Теплоёмкость				Ca	Sr	Ba
300	119,12	202,66	131,25	128,90	647,4	305,7	206,1
400	128,43	241,82	140,37	138,02	670,4	313,6	258,7
500	140,83	285,65	152,53	150,18	710,8	327,1	284,5

В таблице 1.4 обобщены значения термодинамических функций для сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) в зависимости от температуры и состава. Видно, что с ростом температуры величины энтальпии и энтропии увеличиваются.

Таблица 1.2 – Температурная зависимость энтальпии ((кДж/моль·К), энтропия (Дж/моль·К) и энергия Гиббса Дж((моль·К) для сплавов систем Pb-Ca(Sr, Ba) [14,15].

Тем-ра К	Pb	Pb+0,5 Ca	Pb+0,5 Sr	Pb+0,5 Ba
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов			
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
	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/кг · К для сплавов			
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
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов			
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

При легировании свинца щелочноземельными металлами энтальпия и энтропия сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) в целом увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается, что объясняется ростом состояния гетерогенности при легировании свинца ЩЗМ. При переходе от сплавов свинца с кальцием к сплавам со стронцием и барием величины энтальпии и энтропии уменьшаются. Однако, величины указанных функции только для сплавов с 0,5 мас.% барием близки к таковым для чистого свинца [14,15].

Авторами [16-18] исследовано влияние бериллия, алюминия и магния на температурную зависимость теплоёмкости и термодинамических функций свинца в режиме «охлаждения». В таблицах 1.5, 1.6 обобщены результаты исследования температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций сплавов свинца с 0,5 мас.% бериллием, магнием и алюминием. С ростом температуры теплоёмкость сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием увеличивается. Легирование повышает теплоёмкость, однако у сплавов при переходе от бериллия к магнию теплоёмкость увеличивается, а к алюминию уменьшается. В таблице 1.5 приведены литературные данные для теплоёмкости для чистого свинца и меди, установленные авторами [16-18], которые на 99% совпадают литературными данными.

Таблица 1.3 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости эталона (Cu марки М00) и сплавов свинца с Be, Mg и Al [18]

T, K	Эталон (Cu марки М00)	Pb	Pb+0.5%Be	Pb+0.5%Mg	Pb+0.5%Al
	$C_p^0(T)$, кДж/(кг · К) для сплавов				
298,15	0.383(0.385 [*])	0.094(0.127 [*])(0.119 ^{**})	0.087	0.099	0.082
350	0.391	0.111(0.122 ^{**})	0.114	0.115	0.108
400	0.397(0.397 [*])	0.132(0.132 [*])(0.128 ^{**})	0.134	0.137	0.133
450	0.403	0.154(0.135 ^{**})	0.146	0.159	0.153
500	0.407(0.408 [*])	0.172(0.137 [*])(0.140 ^{**})	0.149	0.177	0.164
550	0.412	0.183	0.143	0.188	0.163

* В скобках приведены данные теплоёмкости меди и свинца согласно справочнику [13, стр. 70 и 127] и по данным [17] **.

Таблица 1.4 – Зависимость термодинамических функций сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием от температуры [18]

T, К	Эталон (Cu марки M00)	Pb	Pb+0.5%Be	Pb+0.5%Mg	Pb+0.5%Al
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, 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
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/кг · К 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
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, 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

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

В таблице 1.6 обобщены значения термодинамических функций сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием в зависимости от температуры и состава. Видно, что значения энтальпии и энтропии сплавов увеличиваются при увеличении температуры, а энергии Гиббса снижается.

1.2. Особенности окисления свинца и его сплавов

Твердый свинец при 250-320⁰С окисляется по параболическому закону с образованием красновато – коричневого оксида, ровным слоем плотно прилегающего к металлу [22-24]. Его окисление при температурах выше температуры плавления протекает в известной мере своеобразно из-за разной

устойчивости оксидов свинца: красная модификация оксида свинца PbO с тетрагональной решеткой превращается при $486^{\circ}C$ в ромбическую желтую; оксид Pb_3O_4 при $540^{\circ}C$ диссоциирует на воздухе с образованием PbO , а двуокись PbO_2 разлагается на воздухе в равновесии с Pb_3O_4 при температуре около $400^{\circ}C$. При температурах приблизительно до $550^{\circ}C$ свинец окисляется по сути дела по параболической закономерности. Это свидетельствует о том, что скорость его окисления определяется диффузионными процессами. Однако более обстоятельное исследование Вебера и Болдуина [25] показало, что кривые $\Delta m = f(t)$ могут состоять при температурах $425-600^{\circ}C$ из последовательной совокупности участков трех парабол. Обычно такой вывод должен был бы показаться сомнительным, поскольку более вероятным предположением было бы иной, но единообразной закономерности. Однако в конкретном случае со свинцом последовательность парабол можно увязать с изменениями структуры и состава окарины. Первую параболу наблюдали, когда тонкий поверхностный слой состоял главным образом из Pb_3O_4 . Это, вероятно, соответствует пленкам, образующимся за первые несколько минут при температурах $450-640^{\circ}C$, толщину которых интерференционным методом измеряли Арчболд и Грейс. И.Вебер с Болдуином наблюдали признаки наличия сурика при температурах выше температуры его разложения ($540^{\circ}C$) [22-24].

Свинцовые сплавы. Вопросу о влиянии различных металлов на сопротивление окислению жидкого свинца в атмосфере воздуха были посвящены три систематических исследования. Поскольку экспериментальные условия проведения этих исследований были неодинаковы, разными оказались и экспериментальные результаты. Буркхардт определял привес жидких сплавов после часового пробулькивания через них воздуха. Для приготовления сплавов он пользовался свинцом двух степеней чистоты: 99,965 и 99,9999%. Гофманн и Малих определяли привес расплавов со спокойной поверхностью после 2-ч окисления. Исходным материалом им служили свинец 99,994%- ной степени чистоты и ряд его технических сортов. Груль проводил свои опыты на расплавах со спокойной поверхностью,

длительность процесса окисления достигла у него 100 ч, а чистота свинца составляла 99,99% [22-25].

Щелочные и щелочноземельные металлы значительно ускоряют окисление свинца. На поверхности образцов после окисления наблюдаются цветные протуберанцы с малым содержанием оксидов свинца [24,25].

Добавка олова в количестве 1% замедляет окисление свинца. Как дополнительно установили Гофманн и Малих, присадка 0,05% олова к твердому свинцу (сплав свинца с 6%Sb) в 13 раз повышает его сопротивление окислению. По наблюдениям Спинеди, добавка 1% Sn повышает температуру «существенного» окисления свинца от 375 до 600⁰C [22,24,25].

Наиболее разительное воздействие оказывает алюминий, добавки которого в количестве 0,01-0,2% практически полностью предотвращают окисление свинца и даже нейтрализуют вредное влияние добавок кальция [25].

Влияние добавок сурьмы существенным образом зависит от температуры и концентрации. Так, свинец с этими добавками окисляется при 500⁰C гораздо быстрее, чем при 400⁰C. Как установили Гофманн и Малих, на изотермической кривой окисления при 500⁰C минимальная скорость достигается при содержании сурьмы 0,5%, тогда как максимумы наблюдаются при содержании этого элемента в количестве 0,01 и 1,0%. При дальнейшем повышении содержания сурьмы никакого дополнительного улучшения сопротивления окислению не наблюдается [22,24,25].

К аналогичным же выводам пришли и Гартман с Гофманом и Шталем, которые наблюдали цвета интерференции на расплавах свинец – сурьма (0-1%Sb) со спокойной поверхностью при температурах 350-750⁰C. Изменение скорости окисления нелегированного свинца в зависимости от давления кислорода, наблюдавшееся Грулем, согласуется с предположением, что окись свинца PbO является полупроводником с нехваткой электронов. Таким образом, вредное влияние очень малых добавок сурьмы на скорость окисления свинца можно объяснить поглощением окалиной PbO ионов Sb³⁺ или Sb⁵⁺, что должно приводить к повышению концентрации катионных дефектов, т.е. к

росту скорости диффузии. Благотворное же воздействие больших добавок сурьмы к свинцу должно, объясняется появлением в окалине либо Sb_2O_3 , либо антимионида свинца, либо же того и другого одновременно. Такая окалина в конце концов должна расплавиться (эвтектическая температура равна $600^{\circ}C$), вызывая ускоренное окисление свинца при более высоких температурах. Влияние пара Sb_4O_6 сводится к мгновенному повышению скорости окисления при $400^{\circ}C$ в полном соответствии с действием упоминавшегося механизма образования дефектов в окалине из PbO [22-25].

Авторы [22] эксперименты по окислению жидких сплавов на основе свинца проводили на воздухе методом высокотемпературной гравиметрии с непрерывным взвешиванием. Предварительно сплавы $Pb-Cu$, $Pb-Ag$, $Pb-Zn$, $Pb-Ge$, $Pb-Sn$ и $Pb-Bi$ сплавляли в инертной атмосфере.

Окисление расплавов $Pb-Cu$ изучали в интервале концентраций от 15,5 до 100 ат.% Pb охватывающем, в том числе, и область расслоения. Температура экспериментов была равно 1223 К, что позволяло вести опыты до области расслаивания, внутри ее и после нее. Установлено, что окисление многих сплавов вначале идет по линейному закону, а при увеличении толщины слоя образующейся окалины происходит отклонение от данного закона. Найдено, что для данной системы наибольшее влияние на скорость окисления оказывает не состав металлического расплава, а образующаяся окалина и процессы, происходящее в ней.

Как известно для элементов 2-группы Периодической таблицы с увеличением порядкового номера растут атомный и ионный радиусы; соответственно уменьшаются ионизационные потенциалы, теплота испарения и теплота образования оксидов. Можно ожидать, что скорость окисления будет увеличиваться от магния к барию. Однако, отсутствует прямая связь между кинетическими кривыми окисления в рассматриваемых системах $Pb-Ca$ (Sr , Ba), диаграммами состояния этих систем и последовательностью изменения их физико-химических свойств (таблица 1.9).

Таблица 1.5 – Физико-химические свойства щелочноземельных металлов [26]

Элемент	г ат., нм	г Me ²⁺ , нм	Энергия ионизации кДж/моль	Тпл., °С	ΔН исп., кКаль/моль	Тип решетки	ΔНобр. MeO кКаль/г. экв.	Электроотрицатель. эВ
Br	1,11	0,32	214	1263	54	Гекс.	88,1	1,42
Mg	1,60	0,78	175	650	32	Гекс.	83,0	1,11
Ca	1,96	1,03	140	850	42	ГЦК	78,2	0,99
Sr	2,15	1,25	132	770	39	ГЦК	72,0	0,96
Ba	2,17	1,44	120	710	42	ОЦК	62,5	0,89

Этого и следует ожидать, так как суммарная скорость окисления складывается из целого ряда этапов, различных по своей природе. Тем не менее, можно проследить некоторые закономерности, характерные для окисления сплавов данных систем в жидком состоянии (таблица 1.10).

Таблица 1.6 – Зависимость кажущейся энергии активации окисления сплавов систем Pb-Ca (SrBa) [23,25,26].

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		--	--	--	133,8	117,0	76,4	60,2
Pb-Ba		--	--	114,5	83,6	102,4	127,4	142,9

Так, для всех исследованных систем имеет место общая тенденция к увеличению скорости окисления с повышением температуры и концентрации в расплаве щелочноземельного компонента; величины привеса оксидной плёнки сплавов свинца с щелочноземельных металлов близка между собой и составляют 12-27 кг/м², кажущаяся энергия активации процесса окисления сплавов с содержанием ШЗМ до 0,5мас.% при переходе от кальция к барию уменьшается. У сплавов, легированных 0,8-1,0 мас.% ШЗМ энергия активации от кальция к стронцию уменьшается, к барию- растёт (табл.1.9). Механизм окисления жидких сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) подчиняется гиперболическому закону [23,25,26].

Сплавы Pb-Sn, содержащие 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, и 90 ат.%Sn, окисляются по параболическому закону. Система Pb-Sn характеризуется сложной зависимостью скорости окисления от состава сплавов. Показано, что установленная закономерность окисления этих сплавов при 973К обусловлена процессами, протекающими в образующейся окалине. Рентгенофазовым анализом установлено, что в окалине креме индивидуальных оксидов свинца и олова имеется соединение Pb_2SnO_4 . При температуре $\sim 1073K$ максимальное значение $-\Delta G$ имеет SnO_2 по сравнению с PbO , поэтому преимущественно из расплава Pb-Sn окисляться олово[22].

Окисления жидких тройных сплавов на основе свинца. При получении различных металлов довольно часто используют окислительное рафинирование [49]. В то же время многие вопросы взаимодействия жидких металлов и сплавов с кислородом до конца не выяснены [50]. Особенно это касается многокомпонентных сплавов, так как для бинарных сплавов на основе свинца такие сведения изложены в работе [51]. Поэтому рассмотрим взаимодействие тройных жидких сплавов на основе свинца Pb – Ge – Ag, Pb – Sn – Ag и Pb – Sn – Cu с кислородом в зависимости от состава сплавов.

Исследование окисления жидких сплавов на основе свинца проводили [22] методом высокотемпературной гравиметрии подобно [52,53], измеряя увеличение массы образца вследствие роста оксидной пленки во времени при постоянной температуре.

В тройной системе Pb – Ge – Ag окисление граничащих бинарных сплавов изучено ранее: Pb – Ag при температурах 1123 и 1273 К [51], Ag – Ge при 1273К [54] и Ge – Pb при 1273К [51,55,56]. Установлено, что все сплавы Pb – Ag при высокой температуре окисляются по линейно параболическому закону. Полученные зависимости $v = f(C_{Ag})$ были связаны с высокой растворимостью кислорода в серебре [57,58], т.е. увеличение содержания в сплаве Ag приводит к снижению скорости окисления. Одновременно с этим происходит ее увеличение вследствие роста вносимого с серебром кислорода. Следует отметить, что при окислении расплавов Pb – Ag в образующуюся окалину переходит достаточно большое количество серебра. При увеличении

концентрации Ag в исходном сплаве от 20 до 70 ат.% содержание Ag в окалине растёт от 0,12 до 6,3 мас.% (содержание указано в мас.%, т.к. неизвестна форма нахождения в ней серебра). Тем не менее в окалине отсутствует соединение $Ag_{5-x}Pb_2O_{6-\delta}$, имеющееся в системе Ag – Pb – O [59]. Не исключено, что это связано с тем, что нагрев этого соединения выше 700 К приводит к его разложению.

При окислении расплавов Ag – Ge защитная не образуется. Такое поведение этих расплавов связано со свойствами компонентов сплава (как с высокой растворимостью кислорода в серебре и нестойкостью его оксидов, так и с наличием летучего оксида германия GeO_2).

Все сплавы Pb – Ge окисляются по линейному закону до $\tau \leq 1200$ с. При дальнейшем увеличении времени окисления с ростом толщины образующегося оксидного слоя происходит изменение закона окисления на параболический. В таких случаях скорость окисления описывается полным параболическим уравнением

$$a\delta + \frac{1}{2}b\delta^2 + c = \tau \quad (1)$$

или уравнением Эванса

$$K_L q^2 + K_P q = K_L K_P \tau + c \quad [60]. \quad (2)$$

Здесь δ – толщина образующегося оксидного слоя (или изменение массы образца на единицу поверхности - $\Delta m/s$); τ – время; a, b, c – постоянные; q – изменение массы; K_L и K_P – константы скорости окисления по линейному и параболическим законам соответственно. Справедливость уравнений (1) и (2), по мнению [61], свидетельствует о нестационарности процесса окисления и, следовательно, соизмеримости контроля скорости диффузии и межфазными реакциями. Рентгенофазовый анализ (X'PertPro фирмы Panalytical (Нидерланды)) образующейся окарины на расплавах Pb – Ge показал, что при наличии в исходных сплавах до 50 Pb ат.% в окалине находится только GeO_2 (при $C_{Pb} \geq 60$ ат.% в окалине появляются химические соединения на основе германия и свинца $PbGeO_3$, Pb_3GeO_5 и др.).

Принимая последнее во внимание, исследования окисления расплавов (Pb – Ge)+Ag проводили при концентрации германия ≤ 50 ат.% (состав образующегося оксидного слоя при изменении содержания германия и свинца должен быть одним и тем же, а это позволило определить влияние серебра на окисление таких расплавов). Установлено, что окисление расплавов, содержащих 20, 40 и 60 ат.%Ag, происходит, как и без серебра, по линейно-параболическому закону (исключение составляет сплав (50%Pb – 50%Ge)+60%Ag, который окисляется по параболическому закону). При окислении расплавов (Pb – Ge)+Ag в чистом кислороде реализуется линейный закон роста окисной пленки (исключением опять является сплав (50%Pb – 50%Ge)+60%Ag, для которого характерен параболический закон). В качестве примера некоторые данные по окислению тройных сплавов (Pb – Ge)+Ag по данным [62] показаны на рисунке 1.5.

Найдено, что состав образующихся оксидных слоев на расплавах (Pb – Ge)+Ag зависит как от состава исходных сплавов, так и от окислительной атмосферы [62].

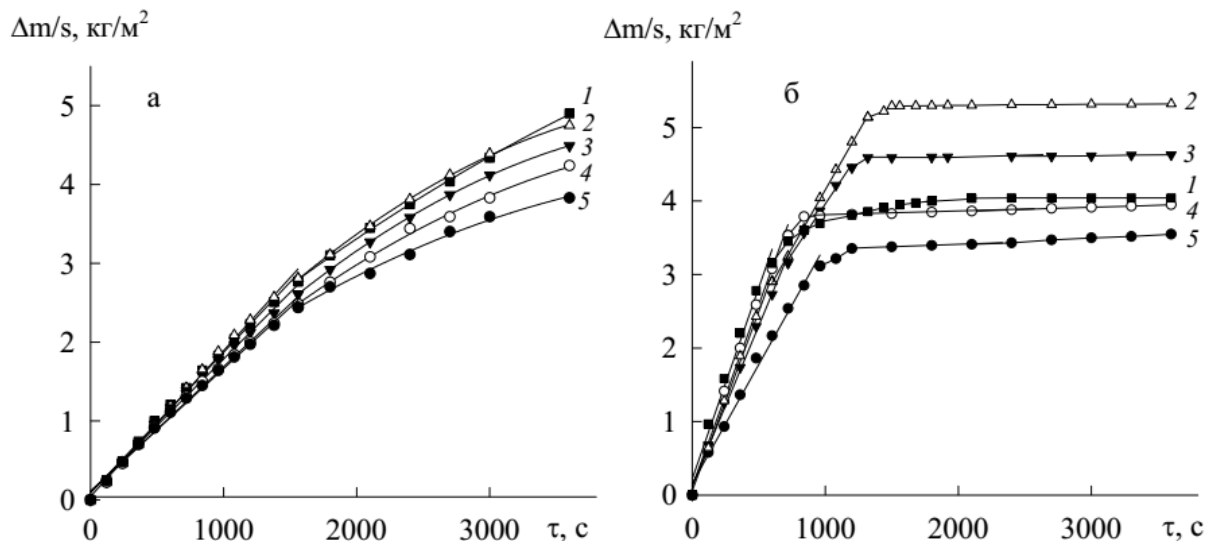


Рисунок 1.5 – Кинетика окисления расплавов (Pb – Ge) +Ag на воздухе (а) и в кислороде (б): 1– 50-50)+20; 2–(60-40)+20; 3–(70-30)+20; 4–(80-20)+20; 5–(85-15)+20 [62].

В тройной системе Pb – Sn – Ag окисление граничащих бинарных жидких сплавов изучали в следующих работах: Pb – Sn[50,51,63]; Ag – Sn [52,54,64,65]. Отличительной особенностью данной системы является наличие

для бинарных расплавов Ag – Sn катастрофического окисления [65]. Этот эффект наблюдается при содержании серебра в сплавах от 60 до 75 ат.%, что сопровождается образованием хрупкой смеси высокодисперсных кристаллов, которые состоят из SnO₂ и микрочастиц серебра, достаточно равномерно распределенных как по поверхности крупных оксидных кристаллов, так и в виде изолированных частиц. Показано, что катастрофическое окисление может наблюдаться в системах с электронными соединениями с электронной концентрацией 3/2. В этой связи подобного явления не может быть в системах Ag – Pb, но должно наблюдаться в системах Ag – Zn и Ag – Cd. Действительно, экспериментами показано, что в бинарной системе Ag – Pb это явление отсутствует. Кроме того, и в тройной системе Pb – Ag – Sn оно не наблюдается (даже при наличии в системе Ag – Sn 1 ат.%Pb).

Установлено, что для всех расплавов системы Pb – Sn – Ag при 1273 К реализуются два последовательных линейных закона окисления (расплав Pb – Ag – Sn, содержащий 10,80 и 10 ат.% каждого элемента, окисляется по линейному закону). Некоторые данные по окислению этих расплавов приведены на рисунке 1.6. Обращает на себя внимание, что наименьшей скоростью окисления обладают сплавы с содержанием олова ≥ 40 ат.% и свинца менее 10 ат.%. [69].

Такие результаты, по-видимому, могут быть связаны со структурой и составом образующейся окалины. Проведенный анализ авторами [66,67] показал, что практически на всех расплавах в окалине присутствует SnO₂. Если в исходном сплаве содержится ≥ 30 ат.%Ag, то последнее содержится и в окалине. При содержании в сплавах ≤ 40 ат.%Sn в образующейся окалине имеется соединение SnPb₂O₄. В то же время ни на одном из тройных сплавов Pb – Sn – Ag после окисления в окалине не обнаружено соединение Ag₂SnO₃, образование которого возможно в системе Ag – Sn – O [66,67].

Что происходит при замене в расплавах Pb – Sn – Ag серебра на другой металл, который сам способен хорошо окисляться при температуре эксперимента (1273 К), рассмотрено авторами [69] на примере системы Pb – Sn

– Cu. Окисление граничащих бинарных сплавов исследованы в работах: Pb – Sn [50,51,63], Pb – Cu [68], Sn – Cu [69].

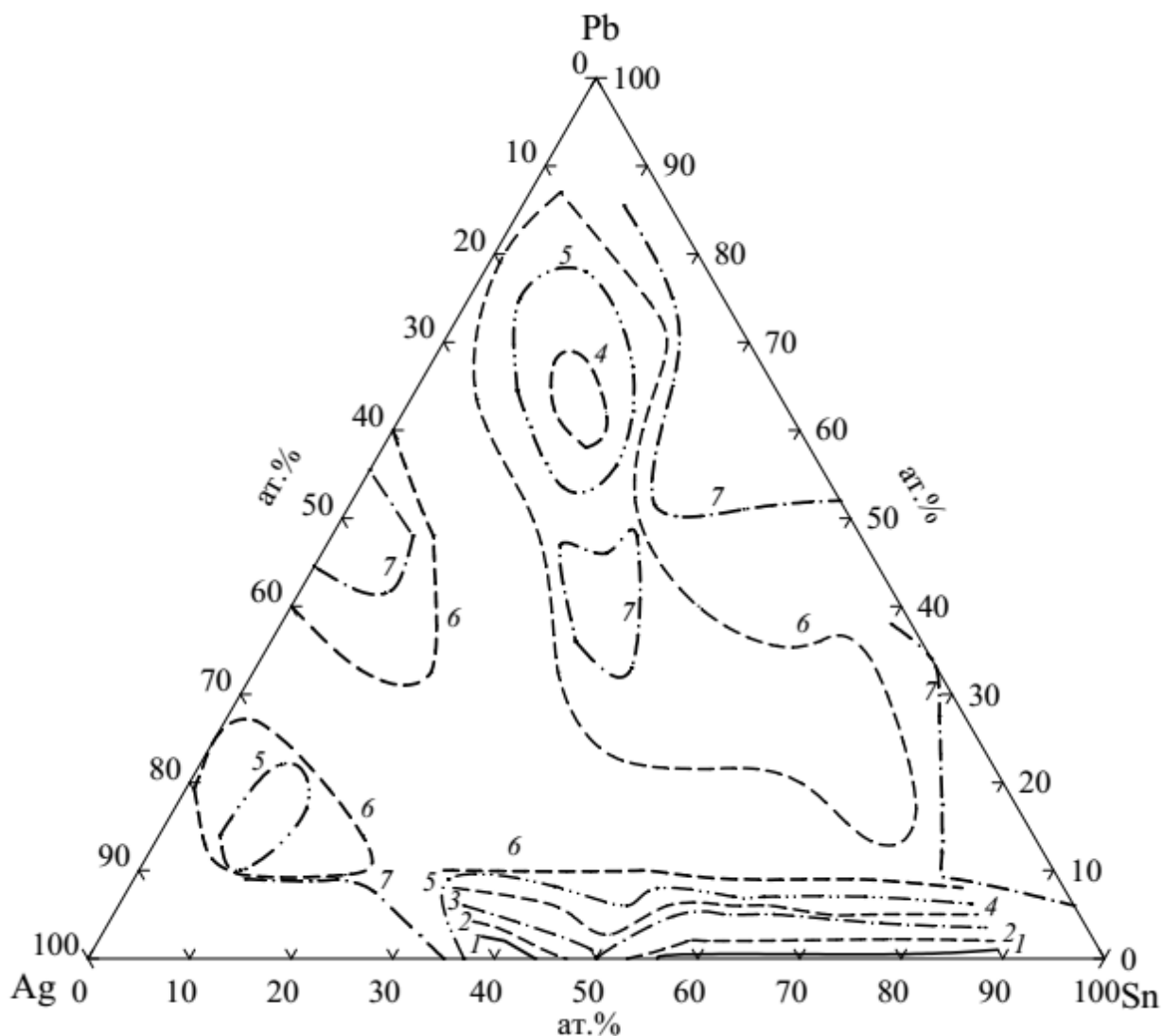


Рисунок 1.6 – Изохронны окисления расплавов системы Pb – Sn – Ag: 1-5; 2-6; 3-7; 4-8; 5-9; 6-10; 7-11, 10^{-4} кг/(м²·с). $\tau = 3600$ с [69].

Все расплавы Pb – Sn при $T=973$ К окисляются по параболическому закону [50,63], в то время как при $T=1273$ К чистые Pb и сплавы, содержащие 10,20 и 30 ат.% Sn, окисляются по линейно-параболическому закону. Для остальных расплавов при $C_{Sn} \geq 40$ ат.% характерен линейный закон окисления. В окалине на сплавах, содержащих 40 и 60 ат.% Sn, согласно рентгенофазовому анализу присутствуют SnO_2 и $SnPb_2O_4$. При содержании в исходных сплавах 80 и 90 ат. % Sn оксидная пленка состоит только из SnO_2 , а на всех других сплавах – из PbO и SnO_2 .

Следует особо отметить, что для системы Pb – Cu характерно наличие достаточно большой области несмешивающихся жидкостей от ~15,5 до ~65 ат.%. Учитывая это, а также то, что окисление систем с расслоением не изучено, в работе [68] исследовали окисление жидких сплавов Pb – Cu в большом интервале концентраций (от 15,5 до 100 ат.% Pb), охватывающем, в том числе и область расслоения. Установлено, что большинство сплавов Pb – Cu вначале окисляются по линейному закону, а с течением времени при увеличении толщины образующегося оксидного слоя происходит его нарушение. Данное явление было связано со следующими фактами: образование оксидов как различных степеней окисления, так и с отклонениями от стехиометрии; наличие сложных химических соединений; окисление на поверхности сплавов металлов в пропорциях, которые зависят от их сродства к кислороду и от их концентраций на этой поверхности, а сами условия образования оксидов определяются составом исходного сплава, температурой и парциальным давлением кислорода в окислительной атмосфере [60]. Рентгенофазовый анализ образующейся окалина показал, что ее состав на разных сплавах очень отличается. Тем не менее, во всех случаях присутствуют оксиды свинца и меди. [68].

Замечено, что наличие области расслоения не сказывается на взаимодействии этих сплавов с кислородом. Это послужило основанием считать, что в данной системе наибольшее влияние на скорость окисления оказывает не металлический расплав, а образующаяся окалина и процессы, протекающие в ней. [68].

Исследование взаимодействия тройных жидких сплавов Pb – Sn – Cu с кислородом воздуха показало, что при 1273 К расплавы с содержанием Sn 10 и 20 ат.% и Cu 40 ат.% окисляются по линейно-параболическому закону, а остальные сплавы – по линейному. Установлено, что наличие области расслаивания не очень сказывается на кинетике окисления этих сплавов. Некоторые данные приведены на рисунке 1.7. Видно, что наименьшей скоростью окисления обладают сплавы с высоким содержанием свинца и медно-оловянные сплавы, а наибольшую скорость окисления имеют сплавы с

содержанием от 20 до 60 ат.% каждого компонента. Полученные результаты могут быть обусловлены сильным изменением состава образующихся на них окалин. Например, сплав 40% Pb – 30 %Sn дает окалину, содержащую SnO₂, PbO, SnPb₂O₄, Cu₂O, CuO, тогда как на сплаве 30 % Pb – 60% Cu – 10%Sn она состоит из SnO₂, SnPb₂O₄, PbO, PbCu₂O₂. [69].

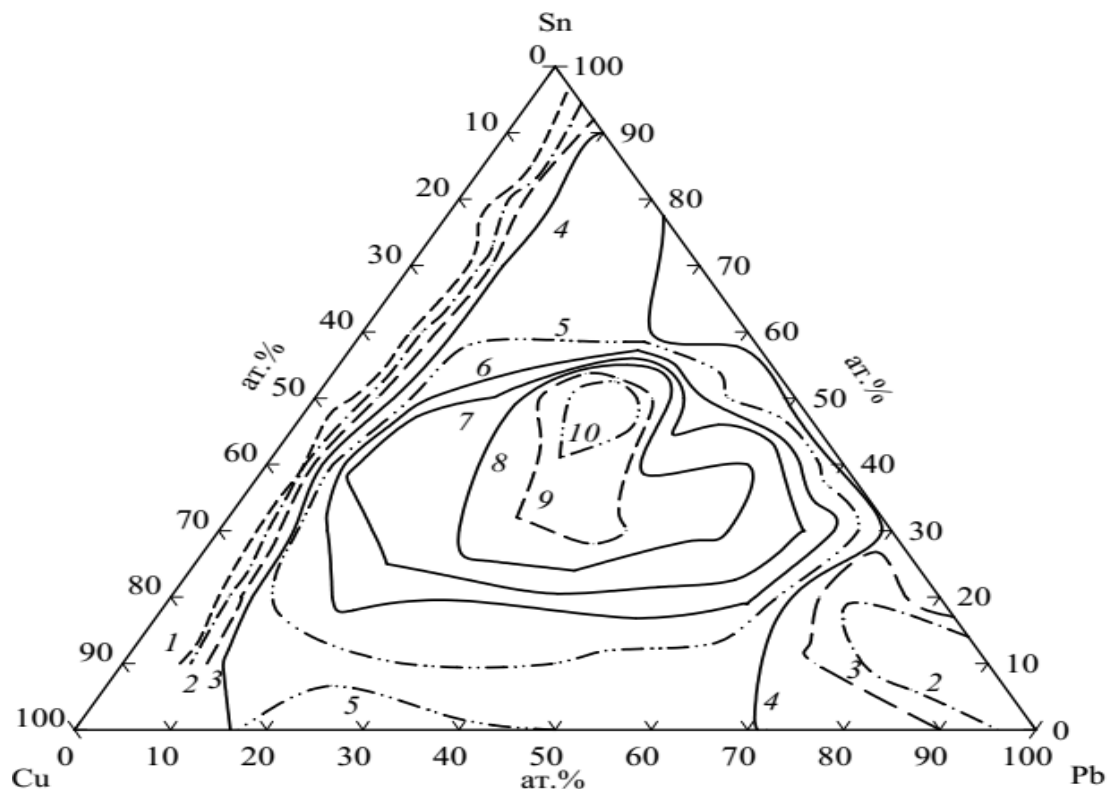


Рисунок 1.7 – Изохронны окисления расплавов Pb – Sn – Cu. Значения $v \cdot 10^4$, кг/(м² · с): 1-7; 2-8; 3-9; 4-10; 5-11; 6-12; 7-12,5; 8-13,5; 9-14; 10-15; 11-16; 12-16,5; $\tau = 3600$ с [69].

При окислении тройных расплавов медь присутствует в окалине только при содержании в исходном сплаве не более 30 ат.%Sn. В результате взаимодействия расплавов Pb – Sn – Cu с кислородом - в непосредственной близости к границе металл-оксид образуются три типа катионов, взаимное поведение которых в отношении ионов кислорода и определяет последующее развитие и морфологию образующейся окалины. Можно отметить, что замена в тройных сплавах серебра на медь изменяет кинетику взаимодействия расплавов с кислородом[69].

На основании этих результатов можно заключить, что как законы, так и механизмы окисления расплавов зависят в большей степени не от строения

металлического расплава, а от образующегося оксидного слоя, свойства которого определяют механизмы окислительного процесса[69].

Авторами [16,27-29] в твердом состоянии термогравиметрическим методом исследована кинетика окисления сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием. Показано, что с ростом температуры и от содержания бериллия и магния скорость окисления свинца увеличивается. Легирование свинца алюминием уменьшает его окисляемость. Кажущаяся энергия активации процесса окисления сплавов при переходе от сплавов с бериллием к сплавам с алюминием увеличивается в 3 раза. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону (таблица 1.11).

Таблица 1.7 – Сравнительное значение кажущейся энергии (кДж/моль) активации процесса окисления сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием [27-29].

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

Среды изученных легирующих элементов алюминий является наиболее перспективной добавкой в плане снижения скорости высокотемпературной коррозии (окисления) свинца.

В работах [19, 30-32] проведен анализ оксидных систем свинца с оксидами ЩЗМ. Установлено, что в интервале температур (473-573 К), при которых экспериментально проведено окисление сплавов систем CCu_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 [30-32].

В таблице 1.12. обобщены значения эффективной энергии активации процесс окисления тройных сплавов. Видно, что при переходе от сплавов с кальцием к сплавом со стронцием и барием наблюдается уменьшение величины эффективной энергии активации процесса окисления сплавов.

Таблица 1.8 – Сравнительное значение эффективной энергии (кДж/моль) активации процесса окисления сплава CCu_3 с кальцием, стронцием и барием

Система	Содержание Ca, Sr и Ba в сплаве CCu_3 , мас.%	0.01	0.05	0.1	0.5
	CCu_3 - Ca		35.48	33.03	29.47
CCu_3 - Sr		34.21	31.93	25.54	19.16
CCu_3 -Ba		36.84	32.47	23.95	16.66

Данные закономерности вполне соответствуют изменениям физико-химических свойств чистых щелочноземельных металлов, которые в обобщённом виде представлены в таблице 1.13.

В случае, когда молекулярный объем окиси металла превышает объем самого металла, он может защищать от дальнейшего окисления. Анализ литературных сведений о диаграммах состояний систем $CaO-PbO_2$, $SrO-PbO_2$ и $BaO-PbO_2$, $PbO_2-Sb_2O_5$ показал, что о двух последних системах в литературе данные не имеются. В системе $CaO-PbO_2$ имеют место образование ортоплюбита (при температуре $900\text{ }^{\circ}C$), местоплюбита Ca_2PbO_4 и метаплюбата $CaPbO_3$ при $350\text{ }^{\circ}C$ [30-32].

В системе $SrO-PbO_2$,как в системе $CaO-PbO_2$ отроплюбат стронция Ca_2PbO_4 образуется при $900\text{ }^{\circ}C$ при обжиге, $SrCO_3$ получен обжигом оксидов стронция и свинца в атмосфере кислорода при температуре $800\text{ }^{\circ}C$ [30-32].

Таблица 1.9 – Физико-химические свойства элементов ПА подгруппы периодической таблицы [30-32]

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 Э ⁺ → Э ²⁺ , эВ	9.32	7.64	6.11	5.69	5.21	5.28
	18.21	15.03	11.87	10.98	9.95	10.10
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	-

1.3. Анодное поведение свинца и его сплавов

Сильное влияние на коррозионное поведение свинца, как в условиях анодной поляризации, так и в её отсутствие s- и p- элементы, которые имеют близкие к свинцу параметры решётки, а также образуют в сплавы с ним твёрдые растворы и промежуточные фазы. Элементы с очень ограниченной растворимостью в свинце, как легирующие компоненты, не эффективны. В отсутствие внешней поляризации коррозия сплавов определяется химическими и электрохимическими свойствами компонентов, их продуктами взаимодействия с раствором и структурой сплавов. По отношению к свинцу щелочноземельные металлы являются анодной составляющей [33].

Как правило, потенциалы промежуточных фаз, твёрдых растворов и эвтектических образований приобретают значения между величинами потенциалов компонентов сплава. Добавки более электроположительных, чем свинец, металлов усиливают процесс растворения свинца только в начальный период. Однако в последующий период при формировании фазового слоя из сульфата свинца (в сернокислой среде) этот процесс резко замедляется, а потенциал достигает такого значения, при котором становится возможным и растворение катодной составляющей, особенно в случае образования хорошо растворимых солей [33].

Коррозионно-электрохимические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами изучены в сернокислотной среде в связи с разработкой состава сплавов для аккумуляторных пластин. Данные, а коррозионном поведении сплавов в нейтральной среде электролита NaCl нами ни в научной литературе, ни в сети интернета нами не обнаружены, кроме работ [34,35]. Имеющиеся сведения о поведении двойных сплавов систем Pb-Ca(Sr, Ba) в сернокислотной среде показывают на определенную взаимосвязь между коррозионными, потенциометрическими и другими параметрами сплавов с диаграммами состояния, т. е. со строением сплавов. Наиболее характерные изменения в свойствах соответствуют преимущественно однофазным сплавам по составу, примыкающим к границе перехода от области растворимости металла в свинце к эвтектике из твёрдого раствора и интерметаллического соединения. Коррозионное поведение сплавов, также, определяется растворимостью продуктов коррозии второго компонента. Данный фактор играет определённую роль в условиях анодной поляризации. Добавки щелочноземельных металлов к свинцу более эффективны, чем щелочные металлы, потому, что их сернокислые соли менее растворимы, чем соли щелочных металлов. Кроме того, кальций, стронций и барий имеют кубическую решётку, т.е. аналогичную свинцу [36-38].

В системах Pb-Ca(Sr, Ba) со стороны свинца кристаллизуется эвтектика между твёрдым раствором щелочноземельных металлов в свинце и интерметаллидом состава $Pb_3ЩЗМ$ (где ЩЗМ – Ca, Sr, Ba). Растворимость

щелочноземельных металлов в свинце при температуре эвтектики не превышает 0,8-1,0 ат.%(0,2-0,4 мас.%) [36-38].

Обобщённые результаты исследования сплавов систем Pb-Ca(Sr, Ba) по данным [39] представлены в таблицах 1.14, 1.15. Потенциал свободной коррозии сплавов систем Pb-Ca(Sr, Ba) с ростом концентрации щелочноземельного металла смещается в положительную область. С ростом концентрации хлорид-иона потенциал свободной коррозии чистого свинца смещается в отрицательную область от -0,524 В в среде 0,03%NaCl до 0,562 В, в среде 3,0 %- ного NaCl (таблица 1.14). [39,40-47]

Данная зависимость имеет место, также, для сплавов свинца с ЩЗМ, т.е. при переходе от слабого электролита к более сильному электролиту, также, наблюдается уменьшение величины потенциала свободной коррозии независимо от содержания легирующего компонента. Величины потенциалов питтингообразования и репассивации чистого свинца и его сплавов с ЩЗМ, также, по мере роста концентрации хлорид-иона в электролите смещаются в более отрицательную область. Увеличение концентрации легирующего компонента способствует росту величины потенциалов питтингообразования и репассивации во всех средах не зависимо от концентрации хлорид-иона. Установлены зависимости характерны для сплавов свинца со всеми щелочноземельными металлами. При переходе от сплавов свинца с кальцием к сплавам со стронцием и к барием потенциал свободной коррозии уменьшается, т.е. смещается в более отрицательную область. Потенциал питтингообразования, также, уменьшается (таблица 1.14) [15,40-47].

Плотность тока коррозии и соответственно, скорость коррозии сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) по данными [40-47] с ростом концентрации хлорид-ионов увеличивается. Данная зависимость характерна для всех сплавов не зависимо от их состава и особенностей физико-химических свойств легирующего компонента. При переходе от сплавов свинца с кальцием к сплавам со стронцием и барием наблюдается рост скорости коррозии, что коррелируется со свойствами самых щелочноземельных металлов.

Таблица 1.10 – Потенциалы свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплавов систем Pb-Ca(Sr, Ba), в среде электролита NaCl [39, 40-47].

Среда	Содержание ЩЗМ в свинце, мас. %	Сплавы с Ca		Сплавы со Sr		Сплавы с Ba	
		$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
0,03% NaCl	-	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% NaCl	-	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% NaCl	-	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

Для чистого свинца, также, характерен рост скорость коррозии с увеличением концентрации хлорид-ионов в электролите (таблица 1,14 и 1,15) [15,40-47].

Таблица 1.11 – Зависимость скорости коррозии сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) от содержания ЦЗМ в среде электролита NaCl [39].

Среда	Содержания ЩЗМ, мас. %	Скорость коррозии					
		Сплавы с Ca		Сплавы со Sr		Сплавы с Ba	
		$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		A/м ²	г/м ² ·час	A/м ²	г/м ² ·час	A/м ²	г/м ² ·час
0,03%NaCl	-	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%NaCl	-	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%NaCl	-	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

Как известно, модификаторами структуры сплава могут служить металлы, имеющие малую межатомную связь и, следовательно, низкую температуру плавления, малую прочность [40,41]. Адсорбируясь на зарождающихся кристаллах, они тормозят их рост, уменьшают поверхностную энергию вновь зарождающегося кристалла. В результате чего

образуется высокодисперсный сплав. По величине обобщённого момента, характеризующего абсорбционную способность элементов в зависимости от заряда и эффективного радиуса иона [48], элементы подгруппы кальция можно расположить в ряд: $\text{Ca}^{2+}_{9,04} - \text{Sr}^{2+}_{7,49} - \text{Pb}^{2+}_{7,1} - \text{Ba}^{2+}_{6,63}$. Металлы расположенные левее свинца, являются инактивными модификаторами, а правее – активными, хотя на практике, как видно из таблицы 1,15 это не подтверждается [33], т.е. кальций и стронций являются более эффективными модификаторами структуры свинца, чем барий. Кроме близких величин обобщённого момента необходимо учитывать растворимость и свойства солей, образуемых катионами, например, кальцием, стронцием, барием. [42]

Диффузия в металлах происходит быстрее вдоль границ зерен, чем в самих зернах. Наличие границ зерен в поликристаллах влияет на такие свойства, как внутреннее трение, скольжение и т.д. [33]. В случае диспергирования структуры продукты коррозии полностью перекрывают незначительную по величине межкристаллитную прослойку и этим усиливают пассивность металла. Таким действием чаще всего обладают s- и p- элементы, к которым относятся и щелочноземельные металлы. Таким образом, существует параллелизм между увеличением коррозионной стойкости и изменением зернистости сплава, что подтверждает существующие представления о модифицирующей роли модификаторов в коррозии сплавов. Как выше отмечалось, растворимость щелочноземельных металлов в свинце составляет 0,2-0,4 мас.% при температуре эвтектики. Ближайший к свинцу интерметаллид состава $\text{Pb}_3\text{ЩЗМ}$ образует с ним эвтектику $\text{Pb} + \text{Pb}_3\text{ЩЗМ}$.

Таким образом установлено авторами [39,40-47], что легирование свинца щелочноземельными металлами до 0,5 мас.% повышает его анодную устойчивость в два раза, в среде электролита NaCl . При этом, с ростом концентрации легирующего компонента отмечается смещение в положительную область потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации. С ростом концентрации хлорид-иона потенциалы свободной коррозии питтингообразования и репассивации сплавов уменьшаются, скорость коррозии увеличивается [15,40-47].

Влияние некоторых компонентов свинцово-сурьмяных и свинцово-кальциевых сплавов на их коррозионные свойства. В настоящее время для изготовления положительных токоотводов герметизированных свинцовых аккумуляторов применяют малосурьмяные или бессурьмяные сплавы. Однако простое исключение или значительное уменьшение содержания сурьмы в сплаве приводит к «эффекту отсутствия сурьмы», что прежде всего проявляется в снижении механических характеристик и коррозионной прочности. Снижение содержания сурьмы в сплаве необходимо компенсировать дополнительными легирующими компонентами. Авторами [49] был проведен анализ влияния концентрации сурьмы, олова, кадмия, а также кальция, серебра и бария на твердость, предел прочности на разрыв и коррозионную стойкость свинцовых сплавов.

Коррозионная устойчивость исследуемых сплавов определялась по убыли массы образцов сплавов после их окисления в потенциостатических условиях и удаления с поверхности оксидной пленки. Исследуемые образцы в виде пластин с геометрической поверхностью $1 \times 1 \text{ см}^2$ или в виде дисков с диаметром 2,3 см выдерживались при потенциале 1,95 В относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения в трехэлектродной ячейке в 4,8М растворе серной кислоты при 40°C . В качестве вспомогательного электрода использовался платиновый электрод. Регистрации хроноамперограмм проводилась с помощью электронного потенциометра КСП-4. Время анодной поляризации электродов составляло 10,30,60,180 мин. При этом анодном потенциале процесс окисления свинцовых сплавов протекает до диоксида свинца совместно с процессом выделения кислорода. Перед измерением электроды промывались дистиллированной водой, механически шлифовались на наждачной бумаге различной зернистости. Затем вновь тщательно промывались дистиллированной водой и обрабатывались спиртом; электрод сушился и взвешивался. После снятия анодных i, t -кривых образовавшийся диоксид свинца снимался в течение 30 минут в кипящем растворе следующего состава: 80 г/дм^3 натриевой щелочи, 50 г/дм^3 маннита, $0,62 \text{ г/дм}^3$ гидразина

сернокислого. Предварительными опытами было установлено, что данный раствор не металлические компоненты сплава при кипячении. Далее электроды промывались дистиллированной водой, сушились и вновь взвешивались [70].

Коррозионные потери массы образца в г/дм^3 вычислялось по следующей формуле:

$$\Delta m = (m_0 - m_1)/S,$$

где m_0 – первоначальная масса образца, г; m_1 – масса образца после удаления продуктов коррозии, г; S – поверхность образца до испытаний, см^2 .

В таблице 1.16 представлены результаты коррозионных исследований в виде зависимости убыли массы электродов, изготовленных из сплавов с различным содержанием сурьмы, олова и кадмия, от времени выдержки при выбранном потенциале в потенциостатическом режиме.

Из таблице 1.12 видно, что только в начальный момент времени нет явной зависимости между коррозионной стойкостью и содержанием сурьмы в сплавах. При более длительных временах коррозии четко прослеживается уменьшение коррозионной потери веса с уменьшением сурьмяного компонента. Так, при трехчасовой коррозии снижение сурьмяного компонента с 4,9 до 1,9% привело к уменьшению убыли массы с 2,00 до 1,34 мг/см^2 . По данным работы [71], эта тенденция соотносится с уменьшением сурьмяно обогащенной межкристаллитной фазы. Именно селективное растворение этой фазы является причиной коррозии свинцово-сурьмяных сплавов.

Необходимо отметить, что только при анодной поляризации в течение 10-ти минут увеличение содержания олова (сплавы №15, №16), улучшает коррозионные свойства сплавов. При длительных временах поляризации лучшие коррозионные свойства среди свинцово-сурьмяных показал сплав №8, легированной кадмием (1,50%Sb – 1.23%Cd). В этом сплаве возможно образование интерметаллического соединения CdSb [72], которое становится ответственным за коррозионные свойства сплава. Сплав №9 с большим содержанием сурьмы (3,50%) и кадмия (2,39%) имел коррозионные потери несколько большие, чем сплав №8. Это может быть связано с тем что в данном

случае не вся сурьма прореагировала с образованием интерметаллического соединения, поскольку для его образования необходимо соотношение сурьмы к кадмию 1:1.

Таблица 1.12 – Влияние добавок сурьмы, олова и кадмия на коррозионные свойства свинцово – сурьмяных сплавов ($E=1.95$ В. $T=40^{\circ}\text{C}$, 4.8 М H_2SO_4) [71].

№ сплава	Sb, мас. %	Sn, мас. %	Cd, мас. %	Убыль массы образца ($\Delta m/S$, mg/cm^2)			
				Время поляризации, мин			
				10	30	60	180
1	4,90	0,24	-	$0,47 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,10$	$0,94 \pm 0,08$	$2,00 \pm 0,20$
2	2,65	0,20	-	$0,42 \pm 0,01$	$0,67 \pm 0,04$	$0,89 \pm 0,09$	$1,65 \pm 0,03$
3	1,90	0,20	-	$0,56 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,08$	$0,75 \pm 0,09$	$1,34 \pm 0,02$
15	1,50	3,00	-	$0,38 \pm 0,06$	$0,69 \pm 0,08$	$1,70 \pm 0,01$	$2,12 \pm 0,20$
16	1,50	4,00		$0,39 \pm 0,04$	$0,60 \pm 0,07$	$1,35 \pm 0,06$	$2,36 \pm 0,50$
8	1,50	-	1,23	$0,32 \pm 0,03$	$0,48 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,06$	$0,94 \pm 0,06$
9	3,50	-	2,39	$0,39 \pm 0,02$	$0,47 \pm 0,02$	$0,77 \pm 0,04$	$1,55 \pm 0,04$

Свинцово – кальциевые сплавы. Производство необслуживаемых свинцово – кислотных батарей вызывает необходимость замены свинцово – сурьмяных сплавов для решеток на альтернативные – свинцово-кальциево-оловянные сплавы. При этом эти сплавы должны обладать высокими механическими свойствами при уменьшенной толщине решеток.

В таблице 1.13 представлены результаты коррозионных исследований в виде зависимости убыли массы электродов, изготовленных из сплавов с различным содержанием кальция, серебра и бария, от времени выдержки при выбранном потенциале в потенциостатическом режиме. Видно, что повышение содержания кальция в сплаве приводит к увеличению коррозионных потерь, особенно при длительных временах коррозии. Увеличение содержания кальция от 0,01 до 0,27% повышает коррозионные потери в три раза. Легирование свинцово-кальциевых сплавов серебром (0,018) или барием (0,015%) повышает их стойкость к коррозии, и по своим коррозионным свойствам они становятся близки сплаву №4 с минимальным содержанием кальция (0,01%). По данным работы [73] в присутствии бария

формируется плотный однородный слой коррозионных продуктов без проникающих трещин.

Таблица 1.13 – Влияние добавок кальция, бария и серебра на коррозионные свойства свинцово – кальциевы сплавов ($E=1,95$ В. $T=40^{\circ}\text{C}$, $4,8$ М H_2SO_4) [73].

№ Сплава	Sn, мас.%	Ca, мас.%	Ag, мас.%	Ba, мас.%	Убыль массы образца ($\Delta m/S$, мг/см ²)			
					Время поляризации, мин			
					10	30	60	180
4	1,25	0,01	-	-	$0,19\pm 0,03$	$0,38\pm 0,03$	$0,48\pm 0,03$	$1,00\pm 0,04$
10	1,0	0,04	-	-	$0,28\pm 0,02$	$0,56\pm 0,10$	$0,67\pm 0,03$	$1,50\pm 0,20$
11	1,0	0,08	-	-	$0,48\pm 0,01$	$0,61\pm 0,01$	$1,00\pm 0,06$	$2,65\pm 0,05$
17	0,16	0,27	-	-	$0,46\pm 0,05$	$0,56\pm 0,10$	$1,59\pm 0,13$	$3,12\pm 0,01$
12	1,15	0,06	0,018	-	$0,30\pm 0,10$	$0,31\pm 0,007$	$0,61\pm 0,15$	$1,45\pm 0,02$
18	0,90	0,20	0,100	-	$0,41\pm 0,01$	$0,43\pm 0,04$	$0,56\pm 0,01$	$2,1\pm 0,2$
13	1,20	0,06	-	0,015	$0,25\pm 0,02$	$0,36\pm 0,03$	$0,42\pm 0,08$	$1,1\pm 0,4$

Сплав с большим содержанием кальция (0,2%) требует повышенного содержания серебра (0,1%).

Таким образом, для улучшения коррозионной стойкости сплавов системы свинец-кальций-олово необходима добавка серебра или бария. Барий является хорошей альтернативной серебру.

Установлено, что среди исследуемых сурьмяных сплавов наилучшими коррозионными свойствами обладает свинцовый сплав, содержащий 1,50%Sb-1.23%Cd, а среди свинцово-кальциевых – сплав, содержащий 0,06%Ca и 0,015%Ba.

Авторами [16,74-76] коррозионно–электрохимические свойства сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием изучены в нейтральной среде NaCl. Обобщённые результаты исследования сплавов систем Pb-Be (Mg, Al) представлены в таблицах 1.18-1.20.

Таблица 1.14 – Изменение $E_{\text{св.корр.}}$ (х.с.э)сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием от концентрации электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание легирующего элемента в свинце, мас.%	$-E_{\text{св. корр.}}$,В		
		Сплавы с Be	Сплавы с Mg	Сплавы с 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

Таблица 1.15 - Потенциал (х.с.э) питтингообразования сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание легирующего элемента в свинце, мас. %	-E _{п.о.} , В		
		Сплавы с Be	Сплавы с Mg	Сплавы с 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

Повышение концентрации легирующего элемента в свинце приводит к увеличению величины потенциалов репассивации и питтингообразования при

всех концентрациях хлорид – иона (таблица 1.15). Установленная закономерность характерна для всех сплавов исследованных систем [75].

Таблица 1.16 - Скорость коррозии сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание легирующего элемента в свинце, мас.%	Сплавы с Be		Сплавы с Mg		Сплавы с 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

Для сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием при переходе от слабого электролита к более сильному электролиту наблюдается уменьшение величины потенциала свободной коррозии, независимо от содержания легирующего компонента (таблица 1.14). Величина потенциалов

питтингообразования и репассивации чистого свинца и его сплавов с бериллием, магнием и алюминием также по мере роста концентрации хлорид – иона в электролите смещаются в более отрицательную область.

Скорость коррозии сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием (таблица 1.20) при переходе от сплавов системы Pb-Be к сплавам системы Pb-Mg – растёт, а к сплавам системы Pb-Al – уменьшается [76].

Поведение металла в различных средах, под влиянием внешней поляризации и в ее отсутствие [33] 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 [77] и является потенциалопределяющим в электродной системе.

В при электродном 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 [33].

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 сплавам, т.к. в кислых средах их сульфаты являются малорастворимыми, что приводит к уплотнению защитного слоя на аноде [77].

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 [33], а в нейтральной среде $NaCl$ в работах [78-81].

Изучены электрохимические свойства легированных щелочноземельными металлами сплав $SSuZ$, (таблицы 1.21 и 1.22). Из этих таблиц видно, что добавление щелочноземельных металлов способствует смещению потенциала свободной коррозии (стационарный потенциал) в положительную область. Такое же влияние установлено потенциал питтингообразования сплавов во всех трёх исследованных средах $NaCl$. Рост потенциалов коррозии и питтингообразования сплавов свидетельствует об улучшении устойчивости сплавов к общей и питтинговой коррозии [82-90].

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 1.17). В исследованном ряду сплавов с щелочноземельными металлами от кальция к стронцию и барию отмечается возрастание потенциала свободной коррозии. При легировании ЦЗМ сплава $SSuZ$ от кальция к стронцию уменьшается потенциал питтингообразования, и, к барию - растёт (таблица 1.17).

С повышением содержания щелочноземельного металла, как показывают результаты, на 70 – 90 % уменьшается скорость коррозии сплава $SSuZ$ во всех трёх исследованных средах электролита $NaCl$. На 75 – 85 % возрастает скорость коррозии сплавов при росте концентрации Cl^- -иона (таблица 1.18).

Анодные ветви потенциодинамических кривых, у легированных сплавов смещаются в положительную область.

Если проследить изменение скорости коррозии сплава $SSuZ$ с ЦЗМ от порядкового номера последнего следует заметить, что от сплавов с Ca к сплавам со Sr скорость коррозии возрастает на 20 – 30%, а к сплавам с барием

снова уменьшается на 25 – 30%. Сравнение данных таблицы 1.18 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.% барием, в среде электролита 0,03%-ного NaCl (8,48 г/м²·час).

Таблица 1.17 – Влияние количества щелочноземельных металлов на изменение потенциалов свободной коррозии и питтингообразования сплава ССуЗ, в среде электролита 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 Pb – Са (Ва, Sr) (таблица 1.23) показывают, что закономерности протекания коррозии сплавов в системах ССуЗ – Са (Sr, Ва) отличаются от характеристик сплавов двойных систем Pb – Са (Sr, Ва). От

сплавов с Ca к сплавам со Sr, и затем к барию, наблюдается повышение скорости коррозии. Существенные отличия наблюдаются в среде 0,3 и 3% NaCl (таблица 1.23) [78-81].

Таблица 1.18 – Зависимость скорости коррозии сплава ССуЗ от содержания щелочноземельных металлов, в среде электролита NaCl [78-81].

Среда NaCl, мас. %	Содержани е ЩЗМ в сплаве, мас.%	Скорость коррозии					
		сплавов с Ca		сплавов со Sr		сплавов с Ba	
		$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		A/м2	г/м2·ча с	A/м2	г/м2·ча с	A/м2	г/м2·ча с
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

Таблица 1.19 – Зависимость скорости коррозии сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) от содержания ЦЗМ, в среде электролита NaCl [91]

Среда NaCl, мас. %	Содержание ЦЗМ в свинце, мас. %	Скорость коррозии					
		сплавов с Ca		сплавов со Sr		сплавов с Ba	
		$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		A/m^2	$г/м^2 \cdot \text{час}$	A/m^2	$г/м^2 \cdot \text{час}$	A/m^2	$г/м^2 \cdot \text{час}$
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 [40,41].

Когда диспергируют продукты коррозии, они перекрывают межкристаллитную прослойку. При этом усиливается пассивность металла. Таким свойством обладают *s* и *p* – элементы. ЦЗМ относятся к таковым. Авторами [40,41] установлено влияние ЦЗМ на повышение коррозионной стойкости свинца (табл. 1.19) и сплава ССуЗ (таблица 1.18), что можно объяснить их кристаллогеометрической структурой, которая достигается добавлением малого количества элементов. Фазовый состав сплавов не изменяется, но можно достичь значительного защитного эффекта [33].

1.4. Заключение по литературному обзору и постановка задачи исследования

Общеизвестно, что стабильность технологии процесса электролиза, а также качество получаемой продукции определяют катоды и аноды, которые являются основными элементами электролитической ванны. Использование электродов, другие параметры, 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 гидроэлектро-металлургии. 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

остаётся 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. ЩЗМ относятся к такому числу металлов.

Выполненный обзор литературы показывает перспективность использования меди и теллура для улучшения коррозионной устойчивости свинца и его сплавов с сурьмой. Поэтому, была поставлена задача исследовать и определить физико-химические свойства сплавов систем Рb-Cu, Рb – Те и свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ (Рb+3%Sb) с медью и теллуrom, как материала для оболочки силовых кабелей и электрода при производстве металлов электролизом.

ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МЕДИ И ТЕЛЛУРА НА ТЕМПЕРАТУРНЮ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЁМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СВИНЦА И СВИНЦОВО-СУРМЯННОГО СПЛАВА Cu_3Zn

2.1. Теория метода, схема установки и методика измерения теплоёмкости твердых тел

Теплоёмкость — это характеристика процесса перехода между двумя состояниями термодинамической системы, которая зависит и от пути процесса (например, от проведения его при постоянном объёме или постоянном давлении), и от способа нагревания или охлаждения (квазистатического или нестатического). Неоднозначность в определении теплоёмкости на практике устраняется тем, что выбирают и фиксируют путь квазистатического процесса (обычно оговаривается, что процесс происходит при постоянном давлении, равным атмосферному). При однозначном выборе процесса теплоёмкость становится параметром состояния и теплофизическим свойством вещества, образующего термодинамическую систему [90].

Теплоёмкость гетерогенных систем представляет наиболее сложный случай для термодинамического анализа. На диаграмме состояния перемещение вдоль кривой равновесия фаз сопровождается изменением p , и T . Если в процессе нагрева происходит смещение точки фазового равновесия, то это дает дополнительный вклад в теплоемкость, поэтому теплоемкость гетерогенной системы не равна сумме теплоёмкостей составляющих ее фаз, но превосходит ее. На фазовой диаграмме при переходе от гомогенного состояния к области существования гетерогенной системы теплоемкость испытывает скачок [90].

Практическое значение исследований теплоемкости важно для расчетов энергетических балансов процессов в химических реакторах и других аппаратах химического производства, а также для выбора оптимальных теплоносителей. Экспериментальное измерение теплоемкости

для разных интервалов температур - от предельно низких до высоких - является основным методом определения термодинамических свойств веществ [91].

Обычно измерения теплоемкости производятся на установке ИТС-400, предназначенной для исследования температурной зависимости удельной теплоемкости [92].

Нами исследование теплоёмкости металлов проводилось на установке, схема которой представлена на рисунке 2.1. Данный прибор основан на применении динамического С-калориметра с адиабатической оболочкой и тепломером [93]. 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 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 10с. Охлаждаем образец и эталон ниже 30⁰С.

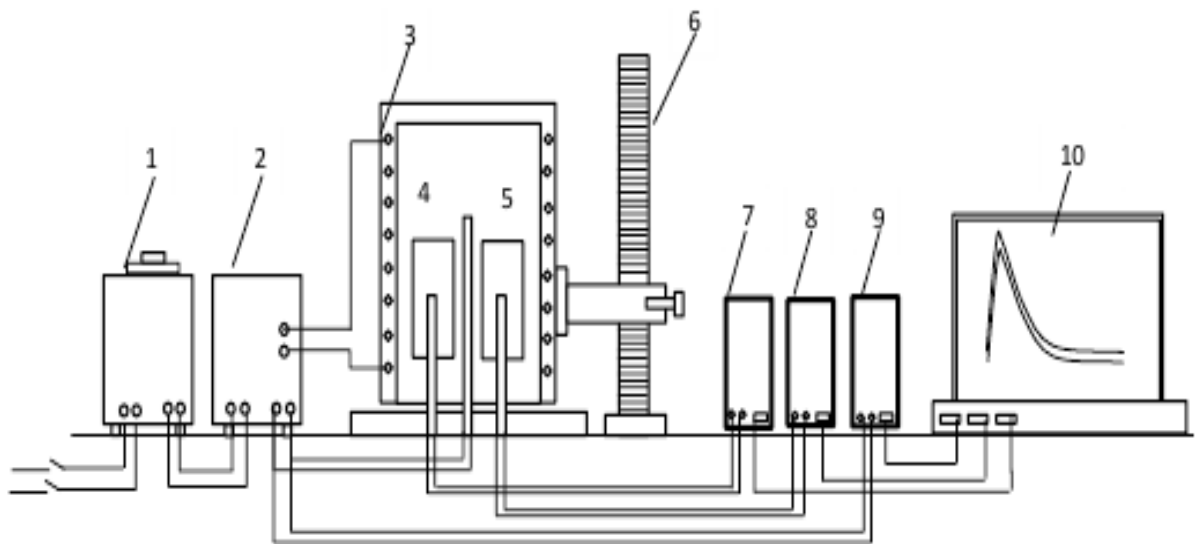


Рисунок 2.1- Схема установка для определения теплоёмкости твёрдых тел в режиме «охлаждения»[94,95, 96,97, 98].

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

Теряемое ранее разогретым телом массой m при его охлаждении на dT градусов количество теплоты δQ , рассчитано по формуле:

$$\delta Q = C_p^0 m dT, \quad (2.1)$$

где C_p^0 – удельная теплоёмкость вещества, из которого состоит тело.

Допуская, что через поверхность тела происходит потеря энергии, считают, что теряемое через поверхность тела за промежуток времени $d\tau$ количество теплоты δQ_s будет пропорционально разности температур тела T и окружающей среды T_0 , площади поверхности S и времени:

$$\delta Q_s = -\alpha (T - T_0) \cdot S d\tau. \quad (2.2)$$

Если тела выделяет тепло так, что температура всех его точек изменяется одинаково, то будет справедливо равенство

$$\delta Q = \delta Q_s \text{ и } C_p^0 m dT = -\alpha (T - T_0) \cdot S d\tau. \quad (2.3)$$

Выражение (2.3) можно представить в виде

$$C_p^0 m \frac{dT}{d\tau} = -\alpha (T - T_0) S. \quad (2.4)$$

Полагая, что c_p^0 , α , T и T_0 в малых интервалах температур не зависят от координат точек поверхности образца, разогретых до равной температуры окружающей среды, для двух образцов соотношение (2.4) будет следующим

$$C_{p_1}^0 m_1 s_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 s_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2. \quad (2.5)$$

Применение данного равенства для двух образцов, один из которых является эталоном, имеющих равные состояния поверхностей и размеры ($S_1=S_2$), можно предположить, что их коэффициенты теплоотдачи будут равны $\alpha_1=\alpha_2$ и выражаться уравнением:

$$C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2. \quad (2.6)$$

Из этого уравнения, зная удельную теплоёмкость $C_{p_1}^0$, скорости охлаждения эталона $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1$, и другого образца $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ и массы образцов m_1 и m_2 , можно рассчитать теплоёмкость неизвестного вещества $C_{p_2}^0$

$$C_{p_2}^0 = \frac{C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (2.7)$$

где: m_1 и m_2 , соответственно, массы эталона и образца, S_1 и S_2 - их площади поверхности, α_1 и α_2 – их коэффициенты теплоотдачи. При использовании формулы (2.7) можно допустить, что $\alpha_1 = \alpha_2$.

Теплоёмкость сплавов систем Pb-Cu, Pb-Te и сплава CСu3 с медью и теллуром измеряли в режиме «охлаждения» по методикам, описанным в работах [99-100]. Обработка результатов измерений и построение графиков производилось с помощью программ MSExcel и SigmaPlot. Значения коэффициента корреляции составлял величину $R_{\text{корр}} > 0,998$, подтверждая правильность выбора аппроксимирующей функций. 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%.

2.2. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций сплавов системы Pb-Cu

Полученные в ходе эксперимента кривые зависимости температуры от времени охлаждения эталонного образца и образцов из сплавов системы Pb-Cu представлены на рисунке 2.2 и описываются уравнением вида:

$$T = a e^{-b\tau} + p e^{-k\tau} \quad (2.8)$$

Дифференцируя уравнения (2.8) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплавов

$$dT / d\tau = abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau} \quad (2.9)$$

По уравнению (2.9) нами рассчитана скорость охлаждения образцов из сплавов системы Pb-Cu, которые графически представлены на рисунке 2.2. Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk для исследованных сплавов по уравнению (2.9) приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.9) для сплавов систем Pb-Cu и эталона (Cu марки M00)

Содержание меди в свинце, мас. %	m, г	a, К	$b \cdot 10^3$, c^{-1}	p, К	$k \cdot 10^5$, c^{-1}	ab, $K \cdot c^{-1}$	pk, $K \cdot c^{-1}$
0.0	67.29	224,29	10,7	314.93	3.28	2,40	0.010
0.01	67.18	237,82	9,16	316,72	2,78	2,19	0.0088
0.05	67.14	238,48	7,82	317,23	2,93	1,86	0.0093
0.1	65.77	242,44	8,82	317.93	2,97	2,14	0.0095
0.5	65.01	244,06	8,55	315,68	2,86	2,09	0.0090
Эталон (Cu марки M00)	49.17	96,90	4,57	327,12	4,61	0,44	0.015

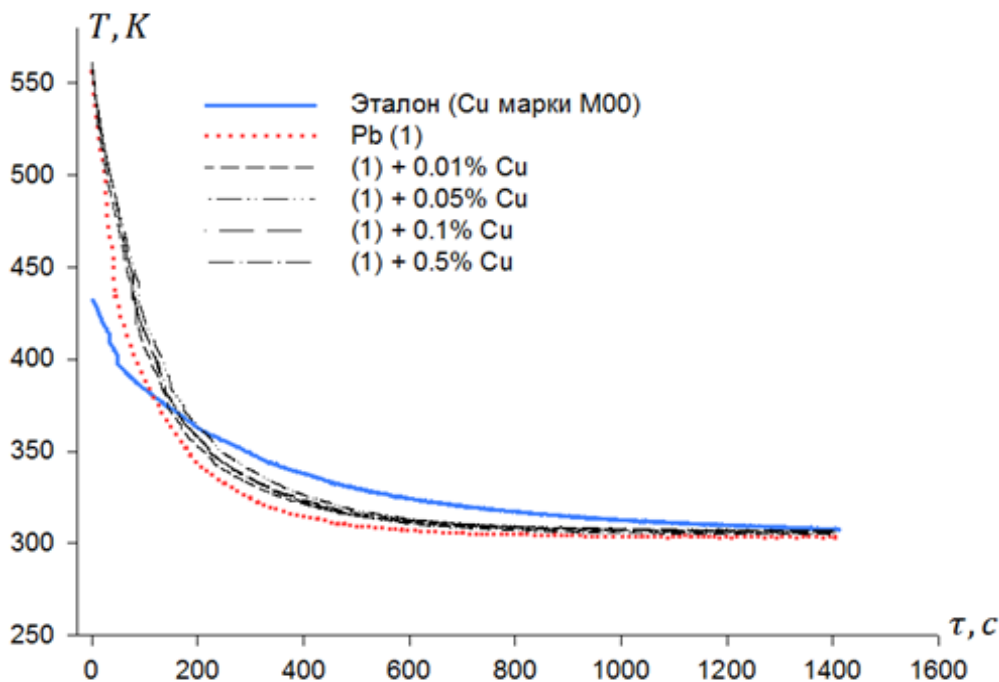


Рисунок 2.2 - График зависимости температуры от времени охлаждения для образцов из сплавов системы Pb-Cu и эталона (Cu марки M00).

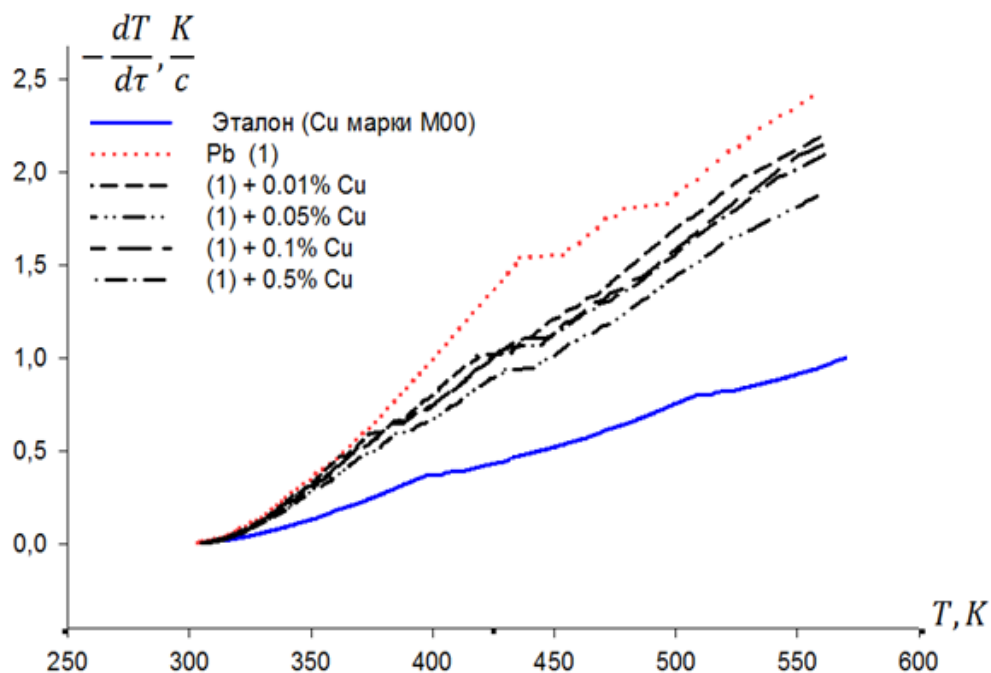


Рисунок 2.3- Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплавов системы Pb-Cu и эталона (Cu марки M00).

В таблице 2.2 представлены значения коэффициентов температурной зависимости удельной теплоёмкости эталона и образцов из сплавов системы Pb-Cu согласно уравнению

$$C^0_P = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (2.10)$$

Результаты расчёта температурной зависимости удельной теплоёмкости сплавов по формулам (2.7) и (2.10) через 50 К представлены в таблице 2.3 и на рисунке 2.4. Как видно, что с ростом температуры и содержания меди теплоёмкость сплавов увеличивается.

Таблица 2.2– Значения коэффициентов a, b, c, d, в уравнение (2.10) для сплавов системы Pb-Cu и эталона (Cu марки M00)

Содержание меди в свинце, мас. %	a, Дж/кг·К	b, Дж/кг·К ²	c·10 ³ , Дж/кг·К ³	d·10 ⁶ , Дж/кг·К ⁴
0.0	336,37	-1,63	4,06	-3,15
0.01	335,97	-1,64	4,15	-3,27
0.05	335,02	-1,63	4,16	-3,29
0.1	334,17	-1,62	4,18	-3,33
0.5	331,06	-1,60	4,22	-3,41
Эталон (Cu марки M00)	324.45	0,27	-0,29	0,14

Таблица 2.3 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг · К) сплавов системы Pb-Cu и эталона (Cu марки M00)

Содержание меди в свинце, мас. %	Т.К						Рост $c_{P_0}^0$, %
	300	350	400	450	500	550	
0.0	127,69	128,13	132,32	137,92	142,55	143,85	12,65
0.01	129,20	130,16	134,71	140,38	144,74	145,32	12,48
0.05	131,59	133,06	138,06	144,11	148,77	149,54	13,65
0.1	134,01	135,83	141,05	147,16	151,67	152,08	13,48
0.5	138,80	141,81	148,03	154,88	159,82	160,28	15,48
Рост $c_{P_0}^0$, %	8,69	10,68	11,87	12,30	12,12	11,42	
Эталон (Cu марки M00)	384,99	391,67	397,66	403,07	408,00	412,57	7,16

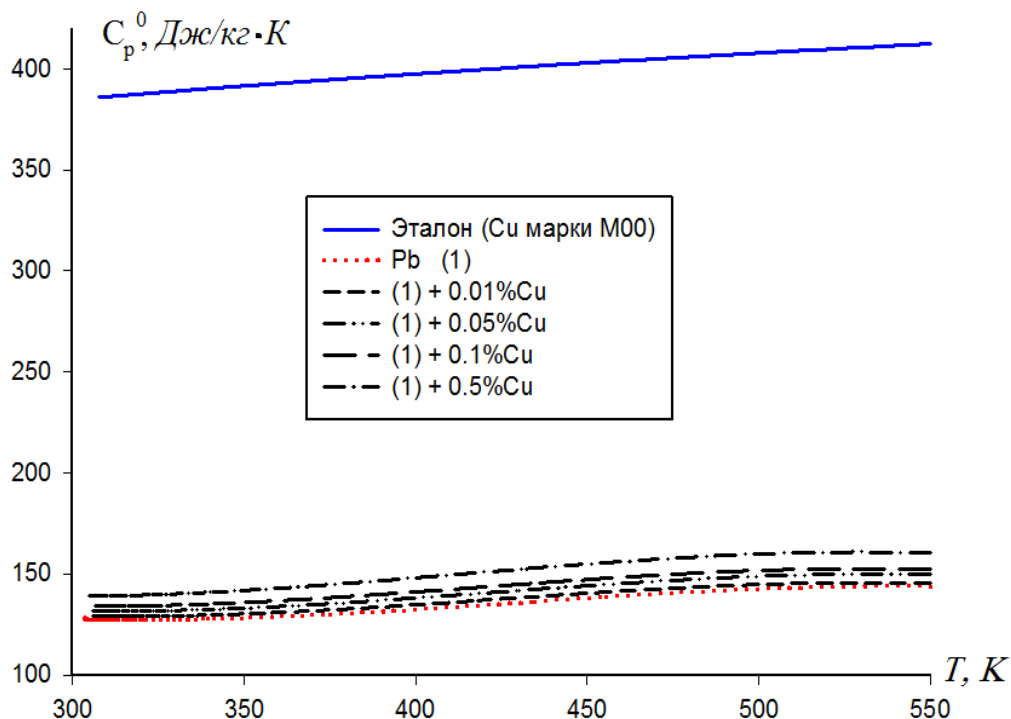


Рисунок 2.4 – Зависимость удельной теплоёмкости от температуры для образцов из сплавов системы Pb-Cu и эталона (Cu марки М00).

Для расчёта температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса были использованы интегралы от удельной теплоёмкости по уравнению (2.10):

$$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (2.11)$$

$$[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (2.12)$$

$$[G^{\circ}(T) - G^{\circ}(298.15)] = [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298.15)] - T[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(298.15)]; \quad (2.13)$$

Результаты расчёта температурных зависимостей изменений термодинамических функций для сплавов системы Pb-Cu и эталона (Cu марки М00) через 50К представлены в таблице 2.4 и на рисунке 2.5.

Таблица 2.4–Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплавов системы Pb-Cu и эталона (Cu марки М00)

Т, К	Эталон (Cu марки М00)	Содержание меди в свинце, мас. %				
		0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
300	0,712	0,24	0,24	0,24	0,25	0,26
350	20,132	6,61	6,70	6,84	6,97	7,25
400	39,867	13,11	13,31	13,61	13,89	14,49
450	59,888	19,87	20,19	20,66	21,09	22,07
500	80,167	26,89	27,33	28,00	28,58	29,95
550	100,682	34,07	34,60	35,47	36,19	37,97
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/кг·К для сплавов						
300	0,0024	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0009
350	0,0622	0,020	0,021	0,021	0,022	0,022
400	0,1149	0,038	0,038	0,039	0,040	0,042
450	0,1621	0,054	0,055	0,056	0,057	0,060
500	0,2048	0,068	0,070	0,071	0,073	0,076
550	0,2439	0,082	0,083	0,086	0,087	0,091
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
300	-0,0022	-0,0007	-0,0007	-0,0008	-0,0008	-0,0008
350	-1,652	-0,544	-0,551	-0,562	-0,573	-0,595
400	-6,107	-2,007	-2,036	-2,078	-2,120	-2,206
450	-13,053	-4,300	-4,365	-4,459	-4,550	-4,745
500	-22,243	-7,359	-7,474	-7,642	-7,798	-8,144
550	-33,475	-11,131	-11,306	-11,567	-11,804	-12,341

$T_0 = 298,15$

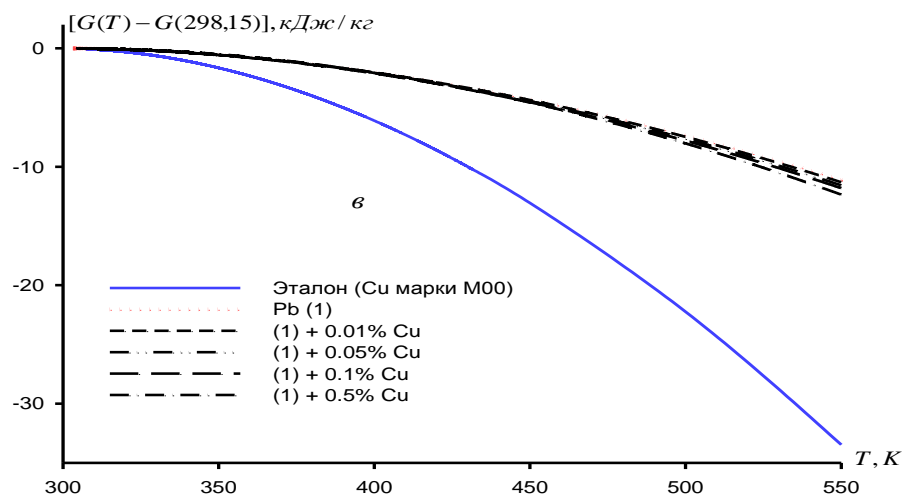
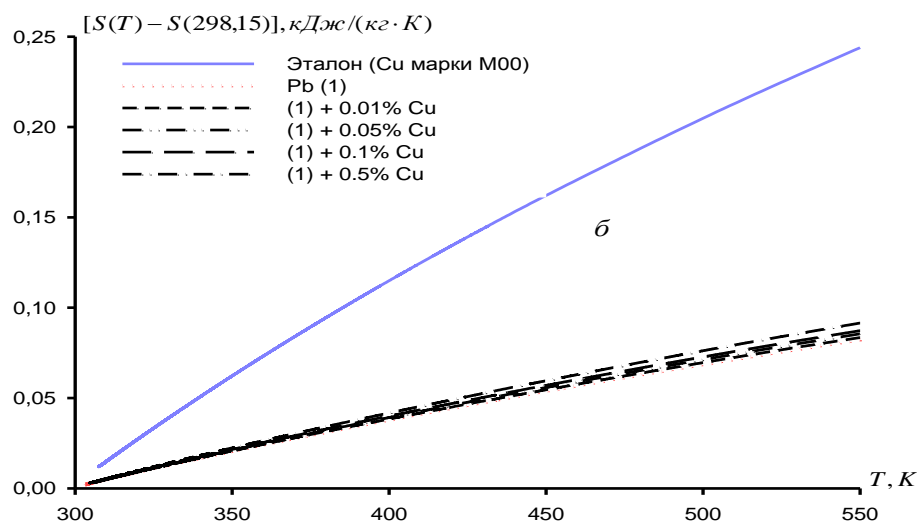
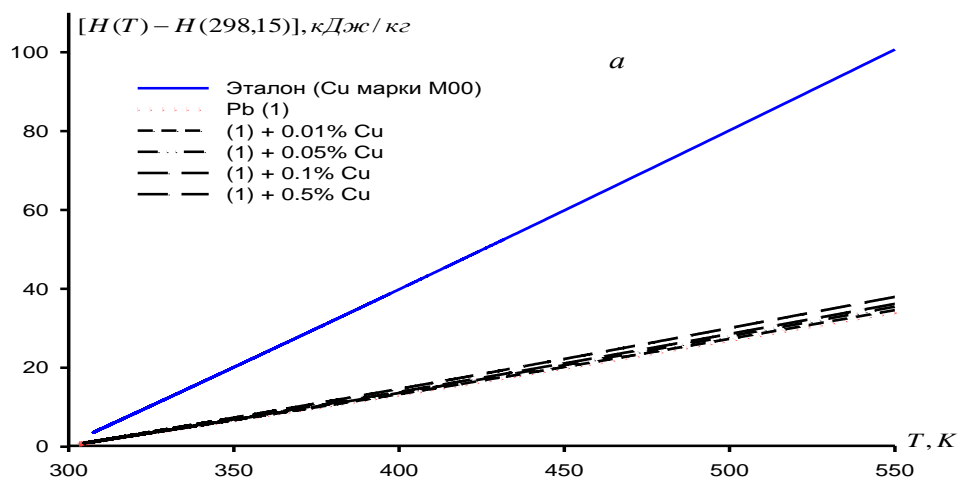


Рисунок 2.5—График температурной зависимости изменений энтальпии (а), энтропии (б), энергии Гиббса (в) сплавов системы Pb-Cu и эталона (Cu марки M00)

Результаты исследования показывают, что при повышении температуры и концентрации меди в свинце удельная теплоёмкость, изменений энтальпии, и энтропии сплавов системы Pb-Cu увеличиваются, а значение энергии Гиббса снижается.

2.3. Теплофизические свойства и изменений термодинамических функций сплав системы Pb – Te

По вышеописанной методике сняты кривые охлаждения сплавов системы Pb – Te от времени, которые представлены на рисунке 2.6.

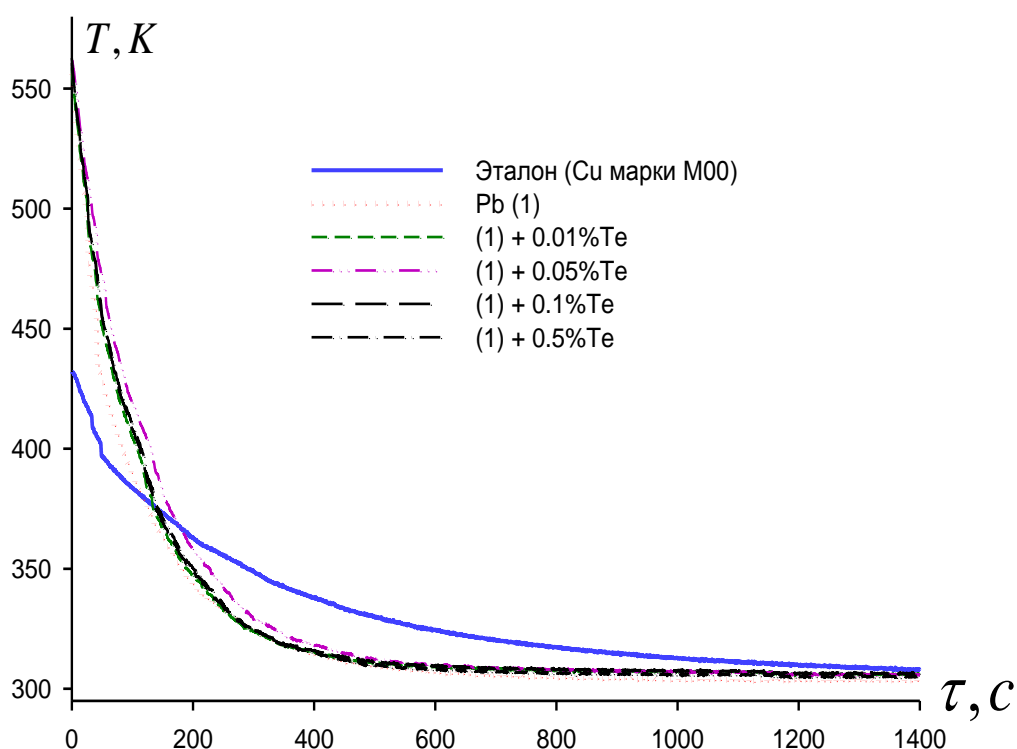


Рисунок 2.6 - График зависимости температуры образцов от времени охлаждения для сплавов системы Pb – Te и эталона (Cu марки M00).

В таблице 2.7 представлены значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk для исследованных сплавов. Температурная зависимость скорости охлаждения сплавов системы Pb – Te, и эталона (Cu марки M00) приведены на рисунок 2.7.

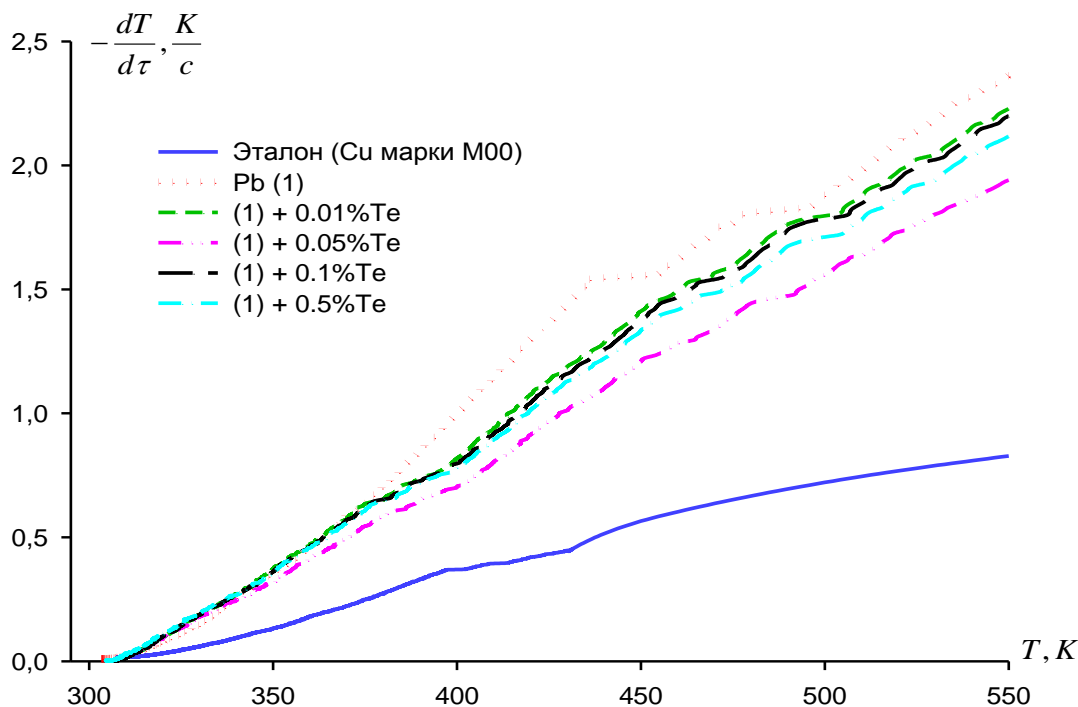


Рисунок 2.7 – Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплавов системы Pb – Te и эталона (Cu марки M00).

Таблица 2.5 – Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение (2.9) для сплавов системы Pb – Te и эталона (Cu марки M00)

Содержание меди в свинце, мас.%	a , K	$b \cdot 10^{-3}$, c^{-1}	p , K	$k \cdot 10^{-5}$, c^{-1}	ab , K $\cdot c^{-1}$	pk , K $\cdot c^{-1}$
0.0	224,29	10,7	314,93	3,28	2,40	0,010
0.01	238,52	9,58	311,40	1,38	2,29	0,0043
0.05	248,62	8,24	310,35	1,09	2,05	0,0034
0.1	242,88	9,42	311,39	1,27	2,28	0,0040
0.5	243,08	9,00	309,32	1,10	2,19	0,0034
Эталон (Cu марки M00)	96,90	4,57	327,12	4,61	0,44	0,015

В таблице 2.6, согласно уравнению (2.10) представлены значения коэффициентов температурной зависимости удельной теплоёмкости эталона и образцов из сплавов системы Pb – Te.

Таблица 2.6– Значения коэффициентов a, b, c, d в уравнении (2.10) для сплавов системы Pb – Te и эталона (Cu марки M00)

Содержание теллура свинце мас. %	$a, \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$b, \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}^2}$	$c \cdot 10^{-3}, \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}^3}$	$d \cdot 10^{-6}, \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}^4}$
Pb (1)	336,37	-1,63	4,06	-3,15
(1) +0.01% Te	338,52	-1,69	4,28	-3,34
(1) +0.05% Te	337,85	-1,68	4,38	-3,52
(1) +0.1% Te	326,68	-1,59	4,14	-3,25
(1) +0.5% Te	324,24	-1,57	4,19	-3,31
Эталон (Cu марки M00)	324.454	0.2751	-0.287	0,142

В таблице 2.7 и на рисунке 2.8 приведены температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплавов системы Pb – Te с различным количеством теллура.

Таблица 2.7 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг · К) сплавов системы Pb – Te и эталона (Cu марки M00)

Темпе- ратура, К	Эталон (Cu марки M00)	Содержание теллура свинце, мас. %					Рост $C_p^0, \%$
		0.0	0.01	0.05	0.1	0.5	
300	384,99	127,69	126,83	134,35	134,31	140,56	10,08
350	391,67	128,13	128,51	137,10	137,71	145,53	13,58
400	397,66	132,32	134,07	143,29	144,76	154,04	16,41
450	403,07	137,92	141,01	150,30	153,02	163,60	18,62
500	408,00	142,55	146,82	155,48	160,06	171,74	20,48
550	412,57	143,85	149,00	156,20	163,44	175,97	22,33
Рост $C_p^0, \%$	6,68	12,65	17,48	16,26	21,69	25,20	

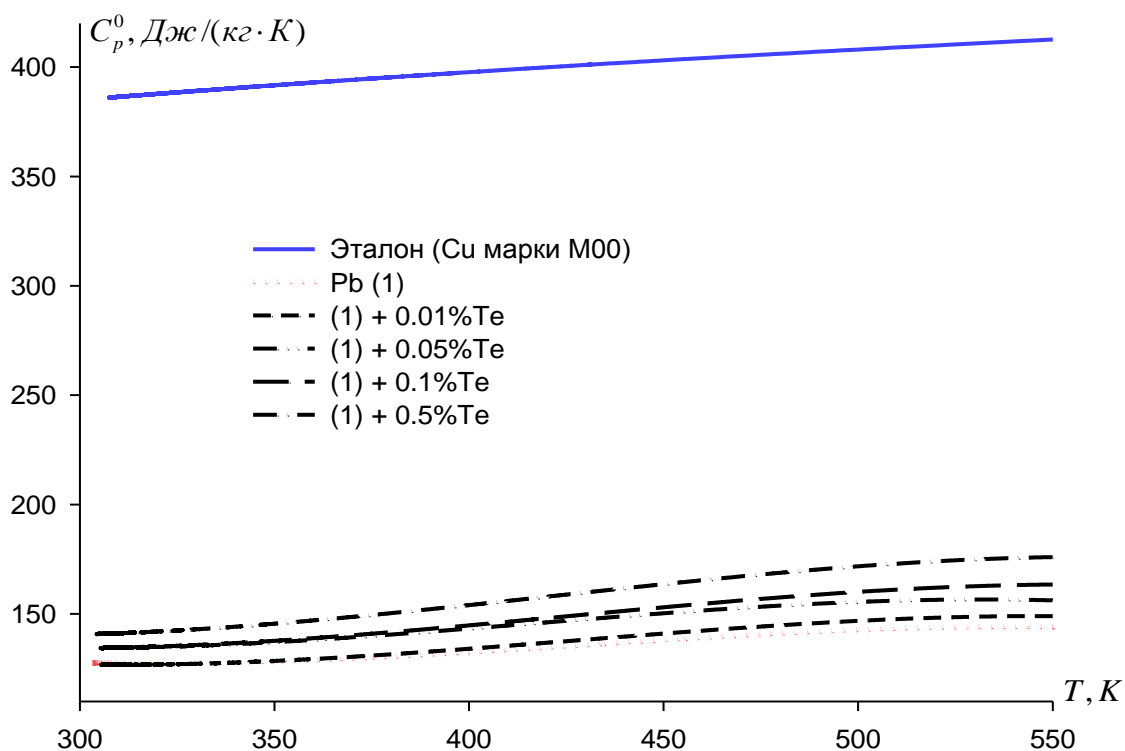


Рисунок 2.8 – Зависимость удельной теплоёмкости от температуры для образцов из сплавов системы Рb – Те и эталона (Cu марки M00).

Данные таблицы 2.7 показывают, что с ростом температуры и содержание теллура в свинце теплоёмкость сплавов растёт.

В таблице 2.8 и на рисунке 2.9 приведены температурная зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплавов системы Рb – Те и эталона (Cu марки M00) рассчитанные по уравнениям (2.11), (2.12) и (2.13).

Таблица 2.8– Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплавов системы Рb – Те и эталона (Cu марки М00)

Т, К	Эталон (Cu марки М00)	Содержание меди в свинце, мас. %					Рост, %
		0.0	0.01	0.05	0.1	0.5	
$[H^0(T) - H^0(T_0)],$ кДж/кг для сплавов							
300	0,712	0,24	0,23	0,24	0,25	0,26	10,01
350	20,132	6,61	6,60	6,76	7,01	7,39	11,81
400	39,867	13,11	13,15	13,44	14,02	14,87	13,42
450	59,888	19,87	20,03	20,41	21,36	22,81	14,83
500	80,167	26,89	27,23	27,67	29,02	31,21	16,07
550	100,682	34,07	34,65	35,10	36,83	39,92	17,19
$[S^0(T) - S^0(T_0)],$ кДж/кг · К для сплавов							
300	0,0024	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0009	10,01
350	0,0622	0,020	0,020	0,022	0,022	0,023	11,76
400	0,1149	0,038	0,038	0,040	0,041	0,043	13,26
450	0,1621	0,054	0,054	0,058	0,058	0,062	14,53
500	0,2048	0,068	0,069	0,074	0,075	0,079	15,62
550	0,2439	0,082	0,083	0,089	0,090	0,096	16,58
$[G^0(T) - G^0(T_0)],$ кДж/кг для сплавов							
300	-0,0022	-0,0007	-0,0007	-0,0087	-0,0007	-0,0008	-9,98
350	-1,652	-0,54	-0,54	-0,83	-0,59	-0,60	-11,17
400	-6,107	-2,01	-2,01	-2,71	-2,20	-2,25	-12,22
450	-13,053	-4,30	-4,31	-5,54	-4,78	-4,86	-13,14
500	-22,243	-7,36	-7,40	-9,23	-8,28	-8,39	-13,96
550	-33,475	-11,13	-11,22	-13,68	-12,69	-12,77	-14,69

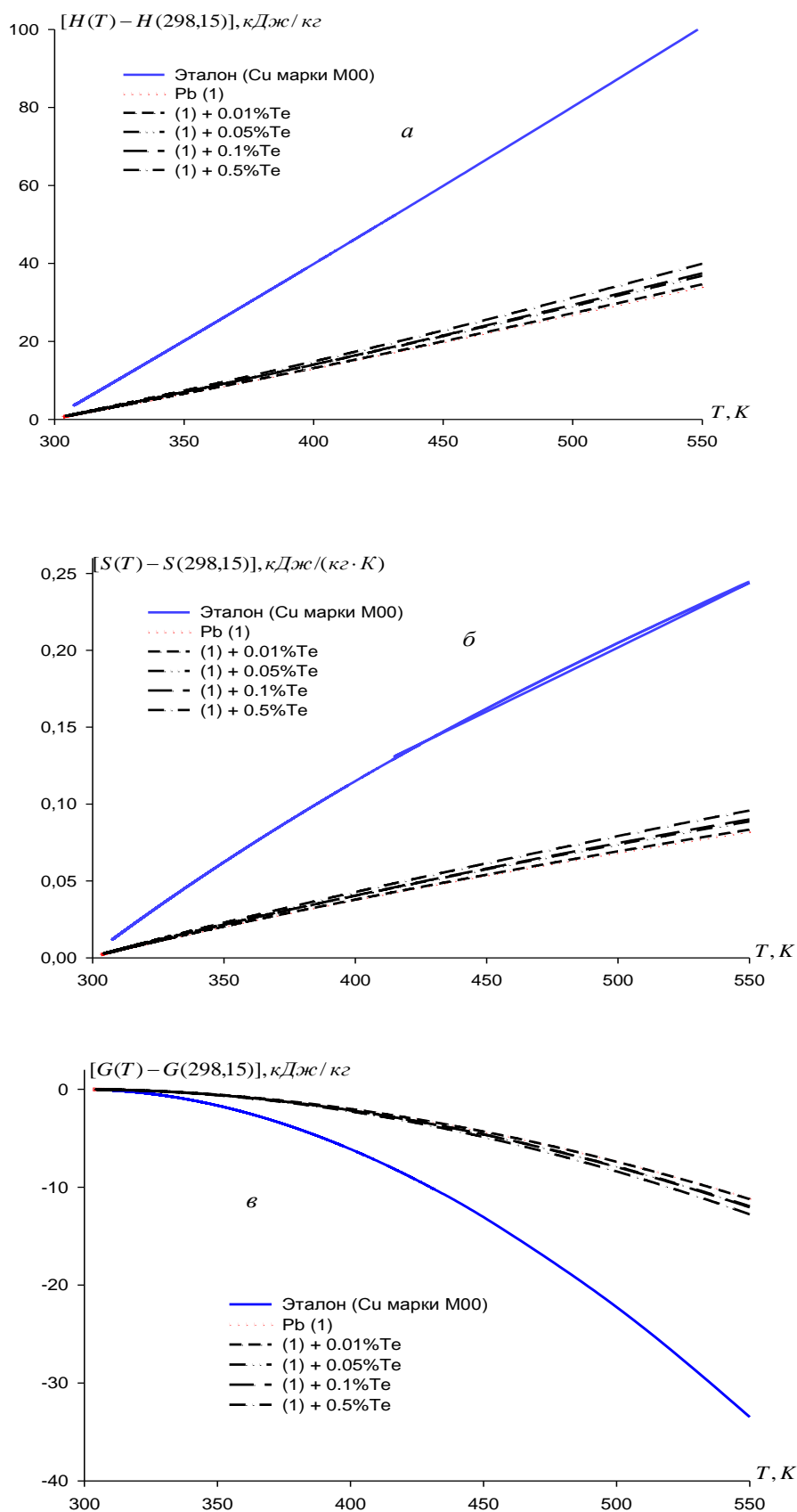


Рисунок 2.9 –График температурной зависимости изменений энтальпии (а), энтропии (б), энергии Гиббса (в) для сплавов системы Pb – Te и эталона (Си марки М00).

Получены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) для эталона (Cu марки M00) и сплавов системы Pb – Te, которые с коэффициентом корреляции $R_{кор.} = 0,989$ описывают их изменения. Показано, что с ростом температуры и содержание теллура удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов системы Pb – Te увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается. Указанные изменения теплоемкости и термодинамических функций сплавов связаны с ростом степени гетерогенности структуры сплавов системы Pb – Te при легировании свинца теллуром.

2.4. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцово – сурьмяного сплава SSu_3 , легированного медью

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из сплава SSu_3 , легированного медью, от времени представлены на рисунке 2.10.

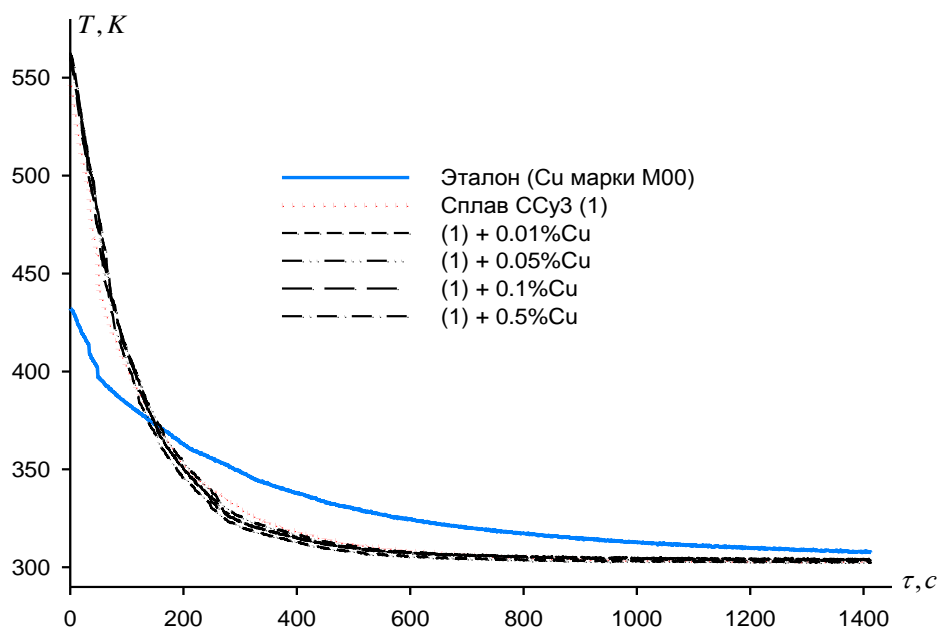


Рисунок 2.10 – График зависимости температуры от времени охлаждения для образцов из свинцово – сурьмяного сплава SSu_3 , легированного медью и эталона (Cu марки M00)

С помощью уравнения (2.9) были рассчитаны скорости охлаждения образцов, кривые зависимости от температуры которых представлены на рисунок 2.11. В таблице 2.9 для исследованных сплавов представлены значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk . Уравнения (2.9).

Таблица 2.9–Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.9) для сплава $SSu3$, легированного медью и эталона (Cu марки M00)

Содержание меди в сплаве $SSu3$, мас.%	a , K	$b \cdot 10^{-3}$, c^{-1}	p , K	$k \cdot 10^{-5}$, c^{-1}	ab , K $\cdot c^{-1}$	pk , K $\cdot c^{-1}$
0.0	224,48	8,99	314,77	3,23	2,02	0,010
0.01	264,56	9,29	309,13	1,35	2,46	0,0042
0.05	251,75	8,84	310,25	1,80	2,23	0,0056
0.1	262,82	9,32	309,10	1,37	2,45	0,0043
0.5	259,99	9,70	307,96	1,44	2,52	0,0044
Эталон (Cu марки M00)	96,90	4,57	327,12	4,61	0,44	0,015

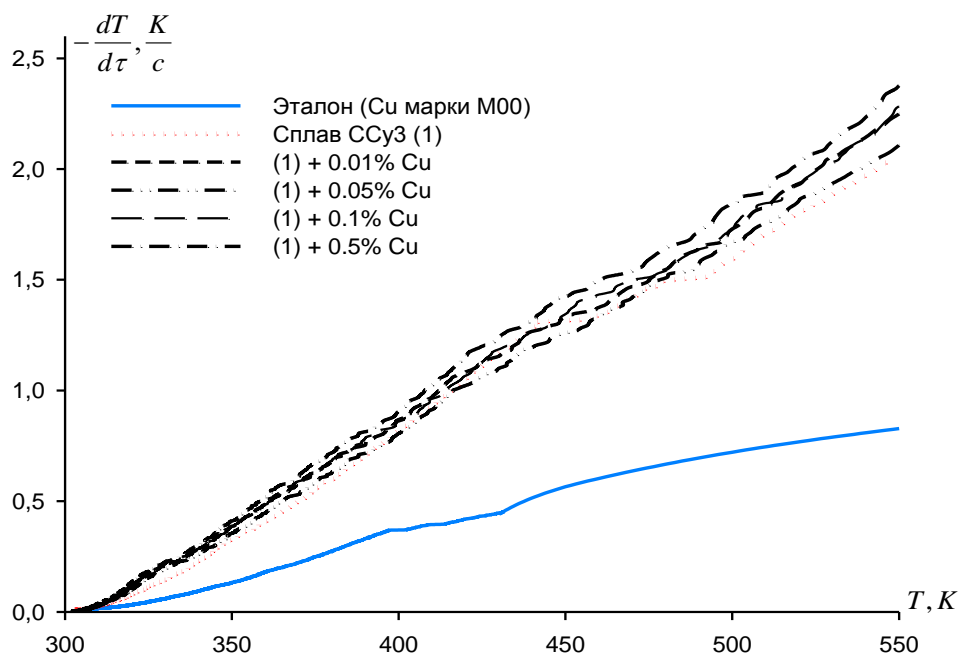


Рисунок 2.11 - Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплава $SSu3$, легированного медью и эталона (Cu марки M00).

Обработывая полученные результаты эксперимента по формуле (2.9) с помощью программы Sigma Plot, установили значения коэффициентов уравнения (10), описывающей температурную зависимость теплоёмкости сплавов (табл.2.10).

Используя скорость охлаждения образцов и теплоёмкость эталонного образца, была определена удельная теплоёмкость сплава ССуЗ, легированного медью, в интервале температур 300-800К (таблица 2.11, рисунок 2.12).

Таблица 2.10– Значения коэффициентов a, b, c, d в уравнении (2.10) для сплава ССуЗ, легированного медью и эталона (Cu марки М00)

Содержание меди в сплаве ССуЗ мас. %	$a, \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$b, \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}^2}$	$c \cdot 10^{-3}, \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}^3}$	$d \cdot 10^{-6}, \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}^4}$
Сплав ССуЗ (1)	344,47	-1,65	4,22	-3,40
(1) +0.01% Cu	346,25	-1,69	4,30	-3,36
(1) +0.05% Cu	352,76	-1,71	4,31	-3,31
(1) +0.1% Cu	362,13	-1,76	4,35	-3,20
(1) +0.5% Cu	365,12	-1,77	4,45	-3,31
Эталон (Cu марки М00)	324.454	0.2751	-0.287	0,142

Таблица 2.11 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг · К) сплава ССуЗ, легированного медью и эталона (Cu марки М00)

Температура, К	Эталон (Cu марки М00)	Содержание меди в сплаве, мас. %					Рост $C_p^0, \%$
		0.0	0.01	0.05	0.1	0.5	
300	384,99	133,27	135,53	138,29	139,23	145,26	5,67
350	391,67	138,14	137,44	140,32	141,80	148,83	7,74
400	397,66	142,07	143,21	146,52	149,33	157,29	10,71
450	403,07	146,69	150,32	154,41	159,40	168,13	14,61
500	408,00	149,47	156,25	161,51	169,63	178,88	19,68
550	412,57	147,84	158,48	165,34	177,60	187,05	26,52
Рост $C_p^0, \%$	6,68	7,55	16,93	19,56	27,56	28,77	

Для определения температурной зависимости изменения термодинамических функций сплава SSu_3 с медью применялись интегралы от удельной теплоёмкости по уравнениям (2.11)-(2.13).

Результаты вычислений изменения термодинамических функций вышеуказанных сплавов представлены в таблице 2.12 и на рисунки 2.13-2.15.

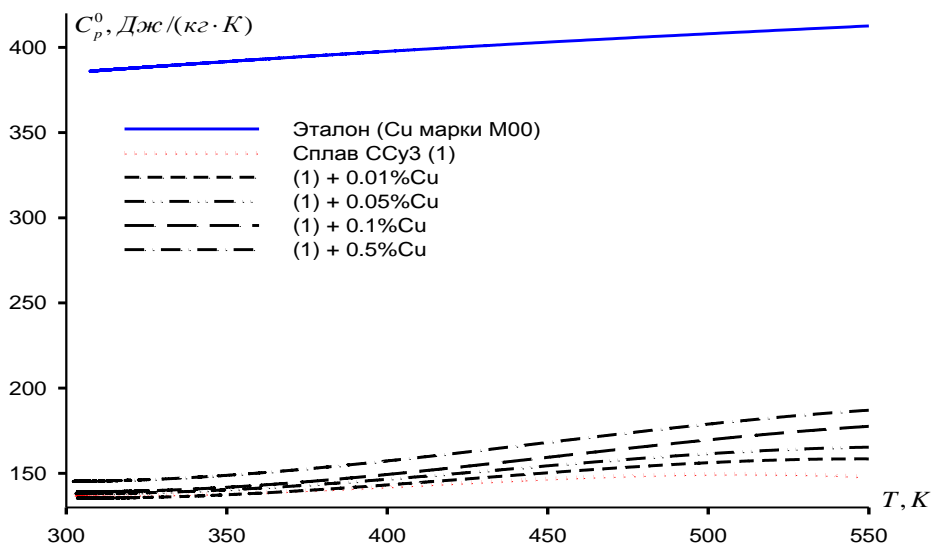


Рисунок 2.12 – Зависимость удельной теплоёмкости от температуры для сплава SSu_3 , легированного медью и эталона (Cu марки M00).

Таблица 2.12 – Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплава SSu_3 , легированного медью и эталона (Cu марки M00)

Т, К	Эталон (Cu марки M00)	Содержание меди в сплаве, мас. %					Рост, %
		0.0	0.01	0.05	0.1	0.5	
$[H^0(T) - H^0(T_0)], \text{кДж/кг}$ для сплавов							
300	0,712	0,25	0,25	0,26	0,26	0,27	5,64
350	20,132	7,13	7,05	7,20	7,26	7,60	6,59
400	39,867	14,12	14,06	14,36	14,52	15,23	7,86
450	59,888	21,34	21,40	21,88	22,23	23,36	9,46
500	80,167	28,76	29,07	29,79	30,46	32,04	11,42
550	100,682	36,22	36,96	37,98	39,16	41,21	13,78
$[S^0(T) - S^0(T_0)], \text{кДж/кг} \cdot \text{К}$ для сплавов							
300	0,0024	0,0009	0,0008	0,0009	0,0009	0,0009	5,64
350	0,0622	0,022	0,022	0,022	0,022	0,023	6,56
400	0,1149	0,041	0,041	0,041	0,042	0,044	7,74
450	0,1621	0,058	0,058	0,059	0,060	0,063	9,16
500	0,2048	0,073	0,074	0,076	0,077	0,081	10,83
550	0,2439	0,088	0,089	0,091	0,094	0,099	12,78
$[G^0(T) - G^0(T_0)], \text{кДж/кг}$ для сплавов							
300	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	-5,63	-0,001
350	-0,59	-0,58	-0,59	-0,60	-0,62	-6,22	-0,59
400	-2,16	-2,14	-2,19	-2,21	-2,31	-6,93	-2,16
450	-4,63	-4,61	-4,70	-4,76	-4,99	-7,75	-4,63
500	-7,91	-7,90	-8,08	-8,19	-8,60	-8,68	-7,91
550	-11,94	-11,98	-12,26	-12,48	-13,10	-9,74	-11,94

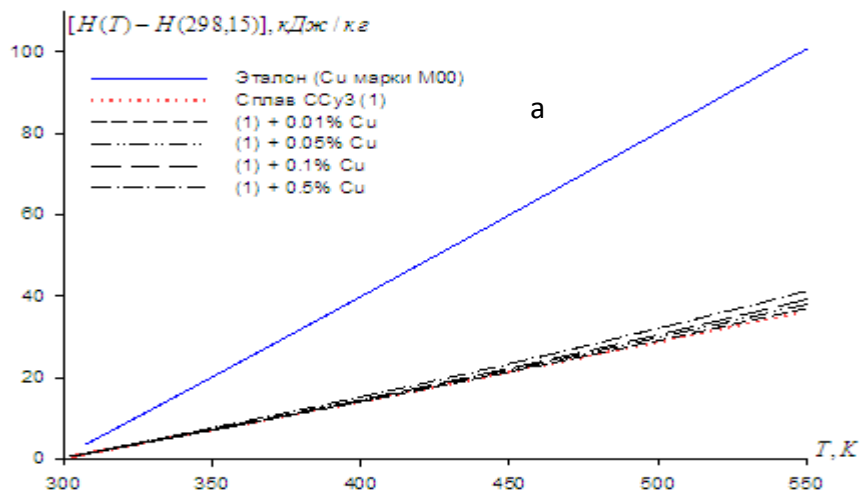


Рисунок 2.13 – Температурная зависимость изменений энтальпии сплава Cu_3Sn , легированного медью и эталона (Cu марки M00).

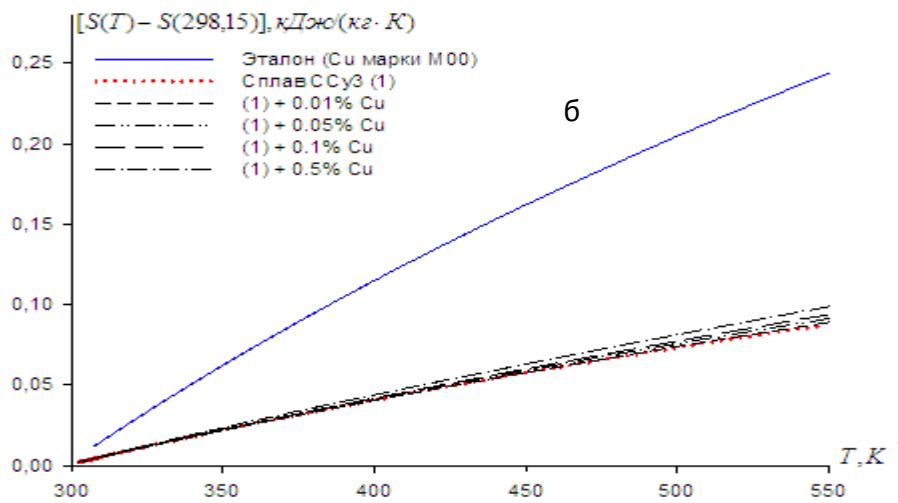


Рисунок 2.14 – Температурная зависимость изменений энтропии для сплава Cu_3Sn , легированного медью и эталона (Cu марки M00)

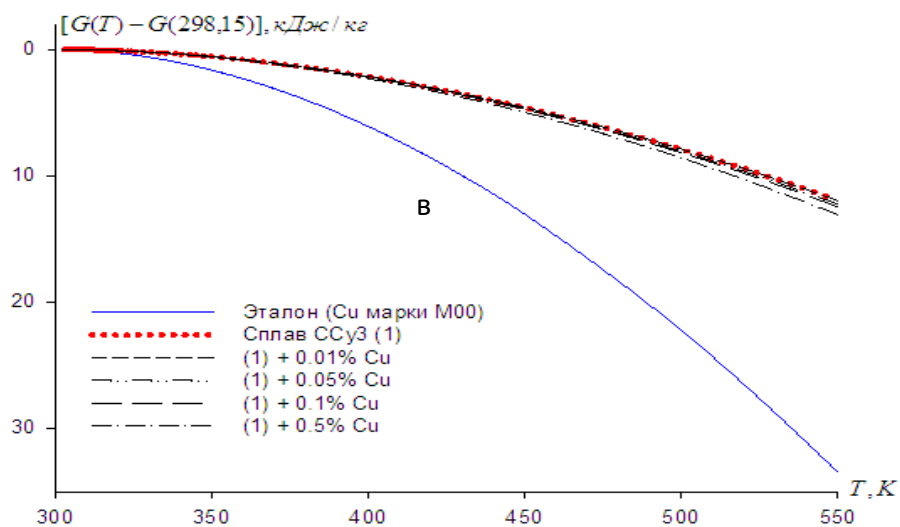


Рисунок 2.15 – Температурная зависимость изменений энергии Гиббса для сплава Cu_3Sn , легированного медью и эталона (Cu марки M00)

Как видно из рисунков 2.13-2.15, с увеличением концентрации меди от 0.01 до 0.5 мас.% удельная теплоёмкость, энтальпия, энтропия сплава SSu_3 увеличивается, а значение энергии Гиббс снижается.

2.5. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинца и свинцово – сурьмянного сплава SSu_3 , легированного теллуром

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из сплава SSu_3 , легированного теллуром представлены на рисунке 2.16. Интервал измерения температуры составлял 0,1 К.

Полученные кривые охлаждения образцов из сплавов (рисунок 2.16) описываются уравнением вида (2.8).

Рисунок 2.16 - График зависимости температуры от времени охлаждения для образцов из сплава SSu_3 , легированного теллуром и эталона (Cu марки M00).

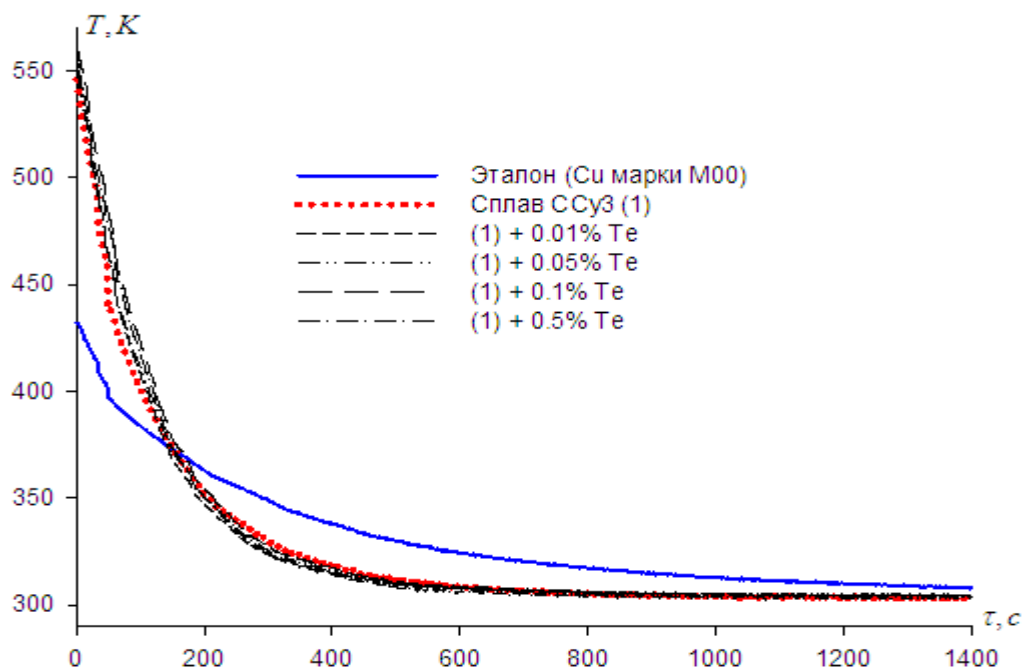


Рисунок 2.17- Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплава SSu_3 , легированного теллуром и эталона (Cu марки M00).

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.9) для исследованных сплавов приведены в таблице 2.13.

Таблица 2.13 – Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.9) для сплава $ССу3$, легированного теллуром и эталона (Cu марки М00)

Содержание теллура в сплаве, мас. %	a , К	$b \cdot 10^{-3}$, $с^{-1}$	p , К	$k \cdot 10^{-5}$, $с^{-1}$	ab , К $\cdot с^{-1}$	pk , К $\cdot с^{-1}$
0.0	224,48	8,99	314,77	3,23	2,02	0,010
0.01	251,28	9,44	309,78	1,42	2,37	0,0044
0.05	243,20	8,74	308,96	1,31	2,13	0,0034
0.1	264,06	8,54	308,50	1,04	2,26	0,0032
0.5	257,84	8,52	305,37	0,53	2,20	0,0016
Эталон (Cu марки М00)	96,90	4,57	327,12	4,61	0,44	0,015

Получены следующие коэффициенты температурной зависимости удельной теплоёмкости эталона и сплава $ССу3$, легированного теллуром, которые представлены в таблице 2.14

Таблица 2.14– Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.10) для сплава $ССу3$, легированного теллуром и эталона (Cu марки М00)

Содержание теллура в сплаве мас. %	a , $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	b , $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}^2}$	$c \cdot 10^{-3}$, $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}^3}$	$d \cdot 10^{-6}$, $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}^4}$
Сплав $ССу3$ (1)	344,47	-1,65	4,22	-3,40
(1) +0.01% Те	355,13	-1,70	4,25	-3,30
(1) +0.05% Те	354,58	-1,72	4,32	-3,27
(1) +0.1% Те	372,45	-1,82	4,45	-3,21
(1) +0.5% Те	381,62	-1,89	4,57	-3,18
Эталон (Cu марки М00)	324,454	0,2751	-0,287	0,142

Результаты расчёта C_p^0 по формулам (2.7) и (2.10) через 50 К представлены в таблице 2.15 и на рисунке 2.18.

Таблица 2.15 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг · К) сплава ССуЗ, легированного теллуром и эталона (Cu марки М00)

Температура, К	Эталон (Cu марки М00)	Содержание теллура в сплаве, мас. %					Рост C_p^0 , %
		0.0	0.01	0.05	0.1	0.5	
300	384,99	137,47	138,53	139,09	140,28	140,06	1,89
350	391,67	138,14	139,26	141,58	142,95	143,60	3,95
400	397,66	142,07	143,93	148,50	151,01	153,30	7,91
450	403,07	146,69	150,04	157,40	162,06	166,77	13,68
500	408,00	149,47	155,13	165,83	173,70	181,62	21,51
550	412,57	147,84	156,71	171,33	183,51	195,47	32,22
Рост C_p^0 , %	6,68	7,55	13,13	23,18	30,82	39,56	

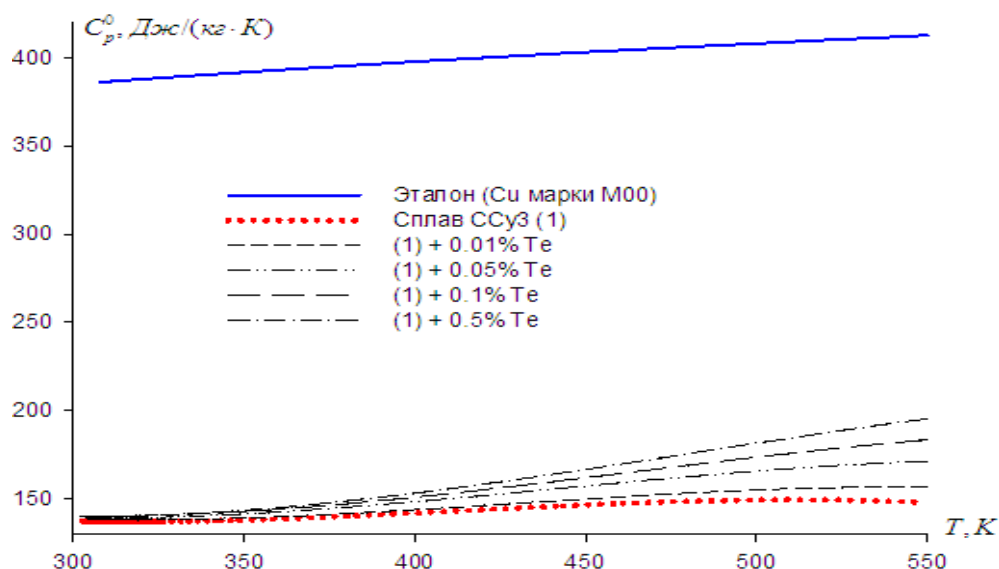


Рисунок 2.18– Зависимость удельной теплоёмкости от температуры для образцов из сплава ССуЗ, легированного теллуром и эталона (Cu марки М00).

Для расчёта изменений термодинамических функций сплавов по формулам (2,11) – (2,13) использовали интегралы от теплоёмкости по уравнению (2.10).

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

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

$$[G^{\circ}(T) - G(T_0)] = [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0)] - T[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0)]. \quad (2.13)$$

где: $T_0 = 298,15 \text{ К}$

Результаты расчёта представлены в таблице 2.16 и на рисунке 2.19.

Таблица 2.16– Температурная зависимость изменений термодинамических функций свинца и свинцово – сурьмяного сплава SSu_3 , легированного теллуром и эталона (Cu марки М00)

Т, К	Эталон (Cu марки М00)	Содержание теллуром в сплаве, мас. %					Рост, %
		0.0	0.01	0.05	0.1	0.5	
$[H^0(T) - H^0(T_0)]$, кДж/кг для сплавов							
300	0,712	0,254	0,256	0,257	0,260	0,259	1,87
350	20,132	7,13	7,18	7,25	7,31	7,32	2,73
400	39,867	14,12	14,25	14,49	14,64	14,72	4,24
450	59,888	21,34	21,60	22,13	22,46	22,71	6,41
500	80,167	28,76	29,23	30,22	30,86	31,42	9,25
550	100,682	36,22	37,05	38,67	39,80	40,86	12,81
$[S^0(T) - S^0(T_0)]$, кДж/кг · К для сплавов							
300	0,0024	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	1,87
350	0,0622	0,022	0,022	0,022	0,023	0,023	2,70
400	0,1149	0,041	0,041	0,042	0,042	0,042	4,09
450	0,1621	0,058	0,058	0,060	0,061	0,061	6,01
500	0,2048	0,073	0,074	0,077	0,078	0,080	8,43
550	0,2439	0,088	0,089	0,093	0,095	0,098	11,36
$[G^0(T) - G^0(T_0)]$, кДж/кг для сплавов							
300	-0,0022	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	-1,86
350	-1,652	-0,59	-0,59	-0,59	-0,60	-0,60	-2,36
400	-6,107	-2,16	-2,18	-2,21	-2,23	-2,23	-3,13
450	-13,053	-4,63	-4,67	-4,75	-4,80	-4,82	-4,16
500	-22,243	-7,91	-8,00	-8,16	-8,27	-8,34	-5,43
550	-33,475	-11,94	-12,10	-12,41	-12,61	-12,77	-6,94

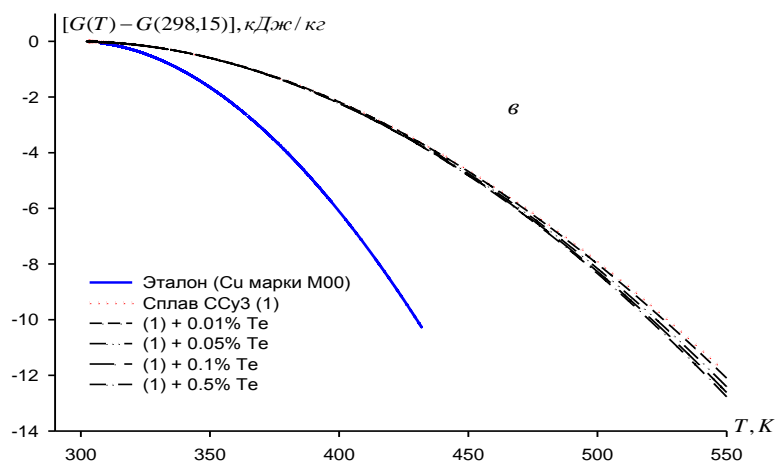
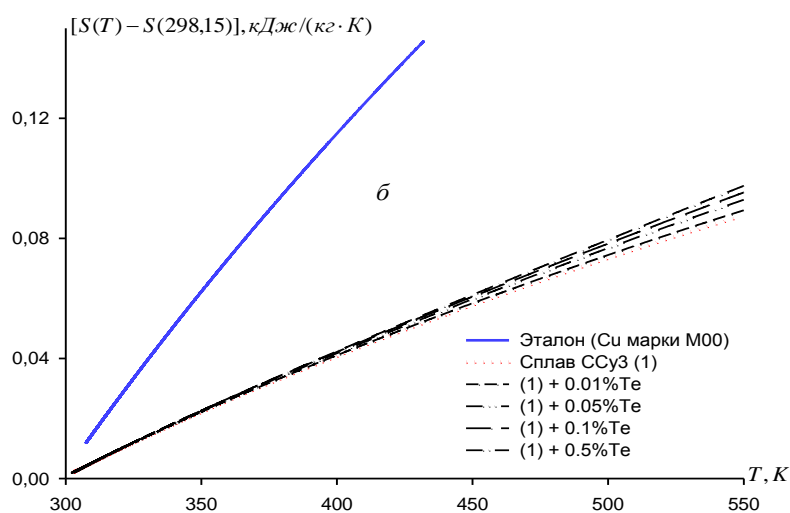
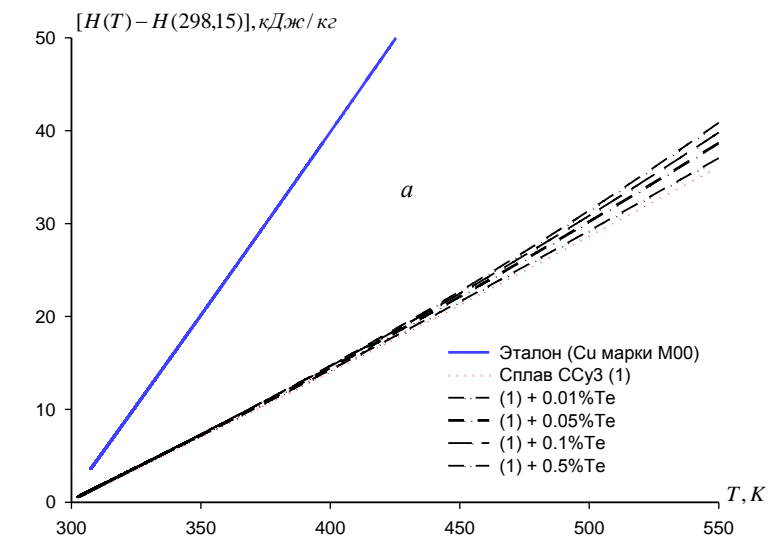


Рисунок 2.19– График температурной зависимости изменений энтальпии (а), энтропии (б), и энергии Гиббса (в) для сплава Cu_3Sn , легированного теллуром и эталона (Си марки M00)

Результаты исследования теплофизических свойств сплава ССуЗ с теллуrom показывают, что легирующий компонент в изученном концентрационном интервале (0,01 – 0,5 мас.%) увеличивает теплоемкость, энтальпию и энтропию исходного сплава ССуЗ . При этом значение энергии Гиббса сплавов уменьшается. Изменение теплоемкости сплава эвтектического состава ССуЗ при его легировании теллуrom, объясняется модифицирующим эффектом последнего, т.е. добавка изменяет форму и характер кристаллизаций твердого раствора сурьмы в свинце. Как известно структурные изменения приводят к значительным изменениям физических и механических свойств материалов.

2.6. Заключение к главе 2

В таблицах 2.17 – 2.20 обобщены результаты исследования теплофизических свойств и изменений термодинамических функций сплавов систем Pb-Cu , Pb-Te и сплава ССуЗ , легированного медью и теллуrom, на примере сплавов, содержащих 0.1 и 0.5 мас.%, легирующего компонента.

Таблица 2.17 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплавов систем Pb-Cu , Pb-Te и сплава ССуЗ , легированного медью, теллуrom и эталона (Cu марки M00)

Содержание меди и теллура в сплаве, мас. %	Т, К						Рост C_p^0 , %
	300	350	400	450	500	550	
Pb (1)	127,69	128,13	132,32	137,92	142,55	143,85	12,65
(1) +0.1% Cu	166,49	174,73	185,50	196,02	203,52	205,20	18,86
(1) +0.5% Cu	184,19	196,28	210,70	224,52	234,82	238,64	22,82
(1) +0.1% Te	134,31	137,71	144,76	153,02	160,06	163,44	21,69
(1) +0.5% Te	140,56	145,53	154,04	163,60	171,74	175,97	25,20
Рост C_p^0 , %	18,81	21,53	23,44	24,82	26,00	27,27	
Сплав ССуЗ (2)	137,47	138,14	142,07	146,69	149,47	147,84	7,55
(2) +0.1% Cu	139,23	141,80	149,33	159,40	169,63	177,60	27,56
(2) +0.5% Cu	145,26	148,83	157,29	168,13	178,88	187,05	28,77
(2) +0.1% Te	140,28	142,95	151,01	162,06	173,70	183,51	30,82
(2) +0.5% Te	140,06	143,60	153,30	166,77	181,62	195,47	39,56
Рост C_p^0 , %	12,35	16,54	20,92	25,43	30,16	35,30	
Эталон (Cu марки M00)	384,99	397,66	408,00	416,87	425,10	433,56	11,20

Таблица 2.18– Температурная зависимость изменений энтальпии (кДж/кг) для сплавов систем Pb-Cu, Pb-Te и сплава CCu_3 , легированного медью, теллуром и эталона (Cu марки M00)

Содержание меди и теллура в сплаве, мас. %	T, K					
	300	350	400	450	500	550
Pb (1)	0,248	7,007	14,002	21,365	29,109	37,128
(1) +0.1% Cu	0,308	8,822	17,823	27,368	37,375	47,623
(1) +0.5% Cu	0,340	9,836	20,007	30,848	31,347	31,587
(1) +0.1% Te	0,25	7,01	14,02	21,36	29,02	36,83
(1) +0.5% Te	0,26	7,39	14,87	22,81	31,21	39,92
Рост $H^0(T)$, %	20,67	20,19	21,38	22,36	23,22	23,96
Сплав CCu_3 (2)	0,25	7,13	14,12	21,34	28,76	36,22
(2) +0.1% Cu	0,26	7,26	14,52	22,23	30,46	39,16
(2) +0.5% Cu	0,27	7,60	15,23	23,36	32,04	41,21
(2) +0.1% Te	0,260	7,31	14,64	22,46	30,86	39,80
(2) +0.5% Te	0,259	7,32	14,72	22,71	31,42	40,86
Рост $H^0(T)$, %	11,11	14,37	16,61	19,02	21,56	24,26
Эталон (Cu марки M00)	0.71	39.87	80.17	121.42	163.52	206.45

Таблица 2.19– Температурная зависимость изменений энтропии (кДж/кг·К) для сплавов систем Pb-Cu, Pb-Te и сплава CCu_3 , легированного медью, теллуром и эталона (Cu марки M00)

Содержание меди и теллура в сплаве, мас. %	T, K					
	300	350	400	450	500	550
Pb (1)	0,0008	0,022	0,040	0,058	0,074	0,089
(1) +0.1% Cu	0,0010	0,027	0,051	0,074	0,095	0,114
(1) +0.5% Cu	0,0011	0,030	0,058	0,083	0,107	0,130
(1) +0.1% Te	0,0008	0,022	0,041	0,058	0,075	0,090
(1) +0.5% Te	0,0009	0,023	0,043	0,062	0,079	0,096
Рост $S^0(T)$, %	20,00	18,82	21,87	21,73	22,92	23,80
Сплав CCu_3 (2)	0,0009	0,022	0,041	0,058	0,073	0,088
(2) +0.1% Cu	0,0009	0,022	0,042	0,060	0,077	0,094
(2) +0.5% Cu	0,0009	0,023	0,044	0,063	0,081	0,099
(2) +0.1% Te	0,001	0,023	0,042	0,061	0,078	0,095
(2) +0.5% Te	0,001	0,023	0,042	0,061	0,080	0,098
Рост $S^0(T)$, %	16,67	15,63	16,13	17,58	20,66	22,00
Эталон (Cu марки M00)	0.0024	0.11	0.20	0.28	0.34	0.40

Таблица 2.20– Температурная зависимость изменений энергия Гиббса (кДж/кг) для сплавов систем Pb-Cu, Pb-Te и сплава SSu_3 , легированного медью, теллуром и эталона (Cu марки M00)

Содержание меди и теллура в сплаве, мас. %	Т, К					
	300	350	400	450	500	550
Pb (1)	-0,0008	-0,575	-2,131	-4,586	-7,881	-11,967
(1) +0.1% Cu	-0,0010	-0,720	-2,691	-5,823	-10,043	-15,821
(1) +0.5% Cu	-0,0011	-0,800	-3,005	-6,529	-11,299	-17,242
(1) +0.1% Te	-0,0007	-0,59	-2,20	-4,78	-8,28	-12,69
(1) +0.5% Te	-0,0008	-0,60	-2,25	-4,86	-8,39	-12,77
Рост $G^0(T)$, %	-11,11	-20,14	-20,48	-21,20	-21,75	-22,29
Сплав SSu_3 (2)	-0,001	0,58	-2,14	-4,61	-7,90	-11,98
(2) +0.1% Cu	-0,001	-0,62	-2,31	-4,99	-8,60	-13,10
(2) +0.5% Cu	-5,63	-6,22	-6,93	-7,75	-8,68	-9,74
(2) +0.1% Te	-0,001	-0,60	-2,23	-4,80	-8,27	-12,61
(2) +0.5% Te	-0,001	-0,60	-2,23	-4,82	-8,34	-12,77
Рост $G^0(T)$, %	-16,67	-12,94	-14,90	-16,41	-17,58	-19,25
Эталон (Cu марки M00)	-0.0022	-6.11	-22.24	-46.58	-77.90	-115.31

Таким образом, в режиме «охлаждения» исследована температурная зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций сплавов систем Pb-Cu, Pb-Te и сплава SSu_3 , легированного медью и теллуром. Результаты исследования показывает, что с повышением температуры и содержание меди и теллура в свинце и сплаве SSu_3 , легированного медью и теллуром величины теплоёмкости, энтальпии и энтропии увеличиваются, а значение энергии Гиббса сплавов уменьшается.

ГЛАВА III. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МЕДИ И ТЕЛЛУРА НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ СВИНЦА И СВИНЦОВО СУРЬМЯННОГО СПЛАВА ССУЗ, В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ

3.1. Методика исследования кинетики окисления сплавов свинца

[101,102,103]

Для определения скорости окисления чаще всего пользуются термогравиметрическим методом, который получил широкое применение при изучении кинетики окисления твёрдых и жидких металлов [104-105]. К достоинствам данного метода следует отнести относительную простоту аппаратного оформления и возможности его использования для высоких температур ($>1773\text{K}$). Этот метод обладает малой инертности и невысокой чувствительностью к неравномерности температурных полей в зоне реакции и относится к изотермическим в том отношении, что окисление определяют при нескольких постоянных значениях температуры, но различных давлениях газа. С учетом первостепенной важности температуры в предопределении хода окисления вообще станет ясно, что именно этим путём, бесспорно, можно получить наиболее достоверные и самые подробные сведения [101,102,103].

Для исследования кинетики окисления сплавов нами была собрана установка, принцип работы которой описан в работе [105]. Установка состоит из печи Таммана (1) с чехлом из оксида алюминия (2) для создания контролируемой атмосферы. Верхний конец чехла закрывается водоохлаждающими крышками (7), имеющими отверстие для газопроводящей трубки (3), термопары (5) и тигля (4) с исследуемым образцом, подвешиваемого на платиновой нити (6) к пружине из молибденовой проволоки (12). Предварительно откалиброванную пружину помещали в баллон из молибденового стекла (11) с притёртой крышкой (14).

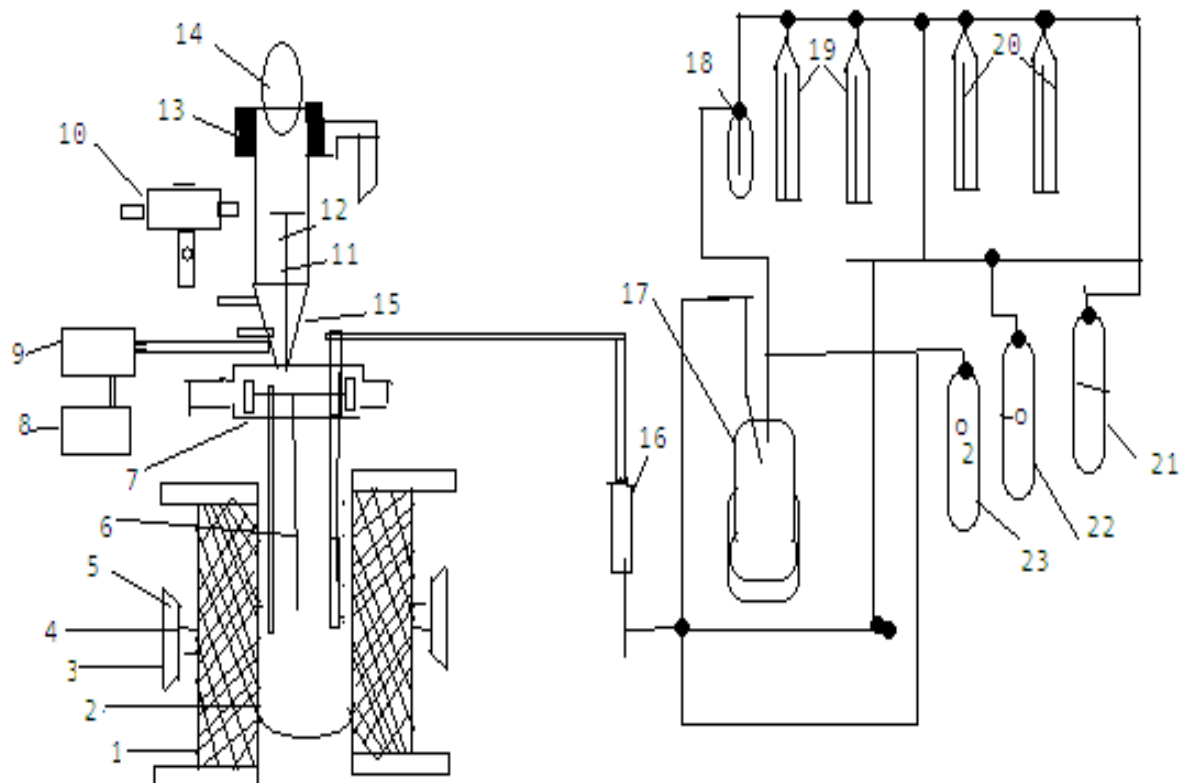


Рисунок.3.1.Схема установки для изучения кинетики окисления металлов [105]:

Для избежание вибрации и сотрясений чехол с пружиной укрепляется на независимой от печи подставке (13). Для защиты весов от теплового излучения печи использовали трон и холодильник (15), который помещался на нижнем конце стеклянного баллона (рис.3.1). Изменение веса фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ -8. В опытах использовались тигли из окиси алюминия диаметром 18-20 мм, высотой 25-26 мм. Тигли перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1273 – 1473 К в окислительной среде в течение 1,5 часа до постоянного веса[101,102,103].

Тигель (4) с исследуемым металлом помещался в изотермической зоне печи. Подъём температуры производили со скоростью 2-3⁰С в минуту. Перед разогревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точку отсчёта и в течение нагрева контролировали изменение веса. При достижении заданного режима записывали новую точку отсчёта. Исследование проводили в атмосфере воздухе[101,102,103].

Температуру измеряли платина- платинородиевой термопарой (5), горячий спай которой находился на уровне поверхности расплава. Термопару поместили в чехол из окиси алюминия. Для стабильности показаний температуры холодный спай термостатировали при 0°С с помощью нуля – термостата марки «Ноль- В» [101,102,103].

Нагрузку печи регулировали тиристорами, что позволяло поддерживать заданную температуру с точностью $\pm 2^{\circ}$ С. В качестве регистрирующего прибора температуры использовали потенциометр ПП- 63.

После окончания опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Затем образовавшуюся оксидную плёнку снимали с поверхности образца и изучали её структуру методами ИК- спектроскопии и рентгенофазовым анализом[101,102,103]

Погрешность эксперимента может быть рассчитана из исходной формулы константы скорости окисления (К):

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

в которой: g- вес металла; s- поверхность реагирования; t- время.

Относительная ошибка в оценке «К» будет складываться из суммы относительных ошибок:

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

Вычисление поверхности реагирования производилось с помощью катетометра КМ -8, имеющего пределы измерения 0,0 – 0,5 м. При точности измерений $\pm 0,000030$ м и с учётом шероховатости поверхности погрешность составляет 1,5%.

Следующий член $\Delta t/t$ мал по величине:

$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{\gamma}{3600} \cdot 100 = 0.027\% \quad (3.3)$$

и может при расчёте не учитываться.

Точность измерения температуры принимали равной ± 2 . Ошибка в измерении составила при этом:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{2 \cdot 100}{900} = 0,22\% \quad (3.4)$$

Вычисленная относительная ошибка эксперимента по уравнению (3.2) составляет:

$$\frac{\Delta K}{K} = (2,71)^2 + (1,5)^2 + 0,027 = 9,62\% \quad (3.5)$$

Исследования структуры оксидной плёнки. Изучение структуры оксидной фазы, образующейся при окислении сплавов, проводили методами инфракрасной спектроскопии и рентгенофазовым анализом. Метод ИК – спектроскопии, получивший в последнее время широкое распространение, позволяет с высокой точностью проводить исследование структуры оксидной фазы. ИК – спектроскопический метод основан на способности поглощения энергии излучений в инфракрасной области спектра, характерного для каждого вещества. ИК – спектры снимались на инфрактометре UR-20 в области частот $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ [101,102,103].

Оксидную плёнку тщательно истирали в вибраторе. Навеску $0,002 \cdot 10^{-3}$ кг перемешивали с бромистым калием марки «ОСЧ». Таблетку диаметром $2 \cdot 10^{-2}$ м прессовали в специальной вакуумной пресс-форме при непрерывном откачивании под давлением $1500 \cdot 10^{-4}$ кг/м². Готовую таблетку вместе с обечайкой помещали в спектрофотометр. Полученные спектры сопоставляли со спектрами стандартных образцов и, таким образом, определяли фазовый состав оксидной плёнки [101,102,103].

Полученные в результате окисления плёнки измельчённые в порошок подвергались также рентгенофазовому анализу. Исследования проводили на установке ДРОН- 2,5 с использованием медного K_{α} – излучения. Образцы в виде порошка готовили в агатовой ступке и в виде коллоидной смеси наносили на кюветку из оргстекла для снятия дифрактограмм. По сопоставлении экспериментальных значений межплоскостного расстояния, интенсивности и брегговского угла с теоретическими рассчитанными, определен фазовый состав продуктов окисления [101,102,103].

В качестве объекта исследования использовали свинца марки С2 (ГОСТ 3778-56), сурьмы металлической Су О (ГОСТ 1089-82), меди металлической

марки МОО (ГОСТ 1639-2009) и теллура металлической марки Т1(ГОСТ 9514-60). Из указанных металлов получали сплавы для исследования. Сплавы для исследования были получены в печи сопротивления прямым сплавлением компонентов. Взвешивание шихты производили на аналитических весах АРВ-200 с точностью $0.1 \cdot 10^{-6}$ кг.

Для исследования влияния меди на кинетику окисления свинца, в твердом состоянии, были синтезированы серия сплавов с содержанием меди от 0.01 до 0.5 мас. %.

3.2. Кинетика окисления сплавов свинца с медью, в твердом состоянии [84].

Для определения скорости окисления чаще всего пользуются термогравиметрическим методом, который получил широкое применение при изучении кинетики окисления твёрдых и жидких металлов [65].

Кинетику окисления сплавов системы Pb-Cu изучали в твердом состоянии термогравиметрическим методом.

Исследование проводили в атмосфере воздуха при температурах 473К, 523К и 573К. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов системы Pb-Cu, представлены в таблицах 3.1, 3.2 и на рис.3.2-3.4 [84].

Кинетические кривые окисления сплавов системы Pb–Cu показывают, что максимальная скорость процесса отмечена в начальный период. Со временем она замедляется и становится близкой к нулю. Константы скорости окисления (истинная скорость окисления), вычисленные по касательным, проведенным через большинства экспериментальных точек, уменьшается от $2.58 \cdot 10^{-4}$ до $2.24 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ при повышении концентрации меди в сплаве от 0.01 до 0.5 мас. %. Приведённые на рис.3.2 и 3.3 кривые подчиняются уравнению $y=K\tau^n$, в котором n меняется от 2 до 4 в зависимости от состава окисляемого сплава [84].

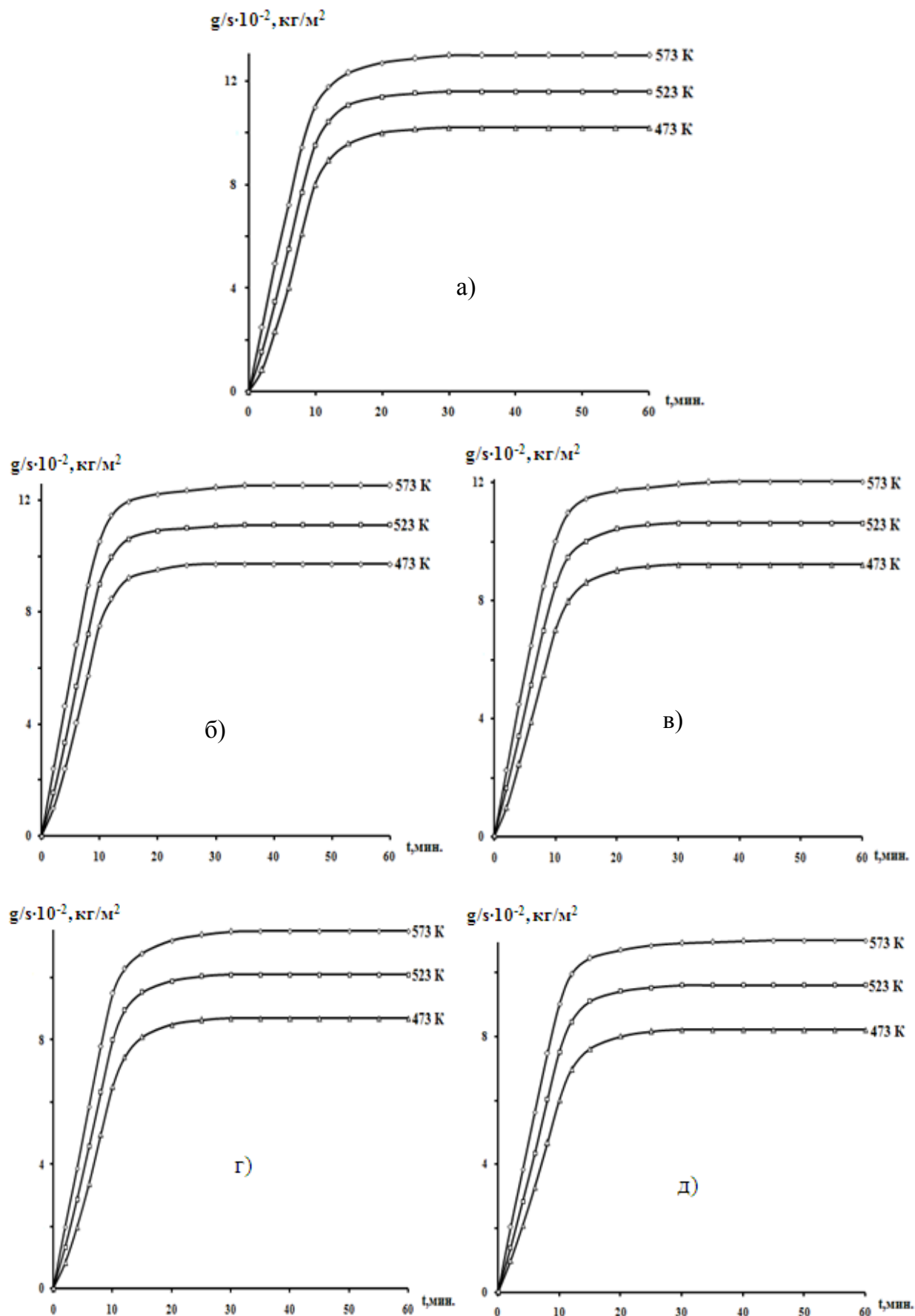


Рисунок. 3.2. Кинетические кривые окисления сплавов системы Pb-Cu, содержащих меди, мас. %: 0.0(а); 0.01 (б); 0.05(в); 0.1 (г). 0.5(д).

Кажущаяся энергия активации окисления, вычисленная по тангенса угла наклона прямых $\lg K-1/T$, изменяется от 35.02 кДж/моль для чистого свинца до 50.0 кДж/моль для сплава, содержащего 0,5 мас.% меди и отмечается тенденция к ее увеличению с повышением концентрации меди в сплаве. Так, сплав, содержащий 0,1 мас.% меди характеризуется энергией активации 47.98 кДж/моль, что приближается к энергии активации чистого свинца (табл.3.1). Естественно немаловажная роль при этом отводится структуре формирующихся на поверхности образцов оксидных плёнок [84].

Таблица 3.1

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов свинца с медью, в твердом состоянии [84]

Содержание меди в свинце, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	473	2.58	35.02
	523	2.85	
	573	3.32	
0.01	473	2.45	42.01
	523	2.70	
	573	3.16	
0.05	473	2.36	43.26
	523	2.65	
	573	3.11	
0.1	473	2.29	47.98
	523	2.53	
	573	3.04	
0.5	473	2.24	50.00
	523	2.59	
	573	2.99	

Таблица 3.2

Полиномы кривых окисления сплавов свинца с медью,
в твердом состоянии [84]

Содержание Меди в свинце, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции R, %
0.0	473	$y = -05 \cdot 10^{-5} x^4 - 0,002x^3 + 0,029x^2 + 0,622x$	0,998
	523	$y = -05 \cdot 10^{-5} x^4 - 0,002x^3 + 0,025x^2 + 0,737x$	0,998
	573	$y = -05 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 + 0,012x^2 + 0,934x$	0,999
0.01	473	$y = -05 \cdot 10^{-8} x^4 + 0,001x^3 - 0,042x^2 + 0,904x$	0,988
	523	$y = -05 \cdot 10^{-6} x^4 + 0,001x^3 - 0,047x^2 + 1,078x$	0,994
	573	$y = -05 \cdot 10^{-4} x^4 + 0,001x^3 - 0,053x^2 + 1,310x$	0,995
0.05	473	$y = -05 \cdot 10^{-3} x^4 + 0,001x^3 - 0,036x^2 + 0,935x$	0,988
	523	$y = -05 \cdot 10^{-9} x^4 + 5E-05x^3 - 0,031x^2 + 1,055x$	0,992
	573	$y = -05 \cdot 10^{-2} x^4 - 0,001x^3 - 0,027x^2 + 1,209x$	0,995
0.1	473	$y = -05 \cdot 10^{-2} x^4 - 0,001x^3 - 0,014x^2 + 0,802x$	0,992
	523	$y = -05 \cdot 10^{-2} x^4 - 0,001x^3 - 0,010x^2 + 0,912x$	0,996
	573	$y = -05 \cdot 10^{-3} x^4 - 0,001x^3 - 0,008x^2 + 1,055x$	0,998
0.5	473	$y = -05 \cdot 10^{-3} x^4 - 0,001x^3 - 0,001x^2 + 0,753x$	0,993
	523	$y = -05 \cdot 10^{-3} x^4 - 0,001x^3 + 0,003x^2 + 0,85x$	0,997
	573	$y = -05 \cdot 10^{-3} x^4 - 0,001x^3 + 0,003x^2 + 0,986x$	0,998

Зависимость скорости окисления сплавов от состава в виде изохрон окисления при 573К представлена на рис.3.4, которая при 0,5 мас.% меди достигает минимума. При этом значения энергии активации увеличивается [84].

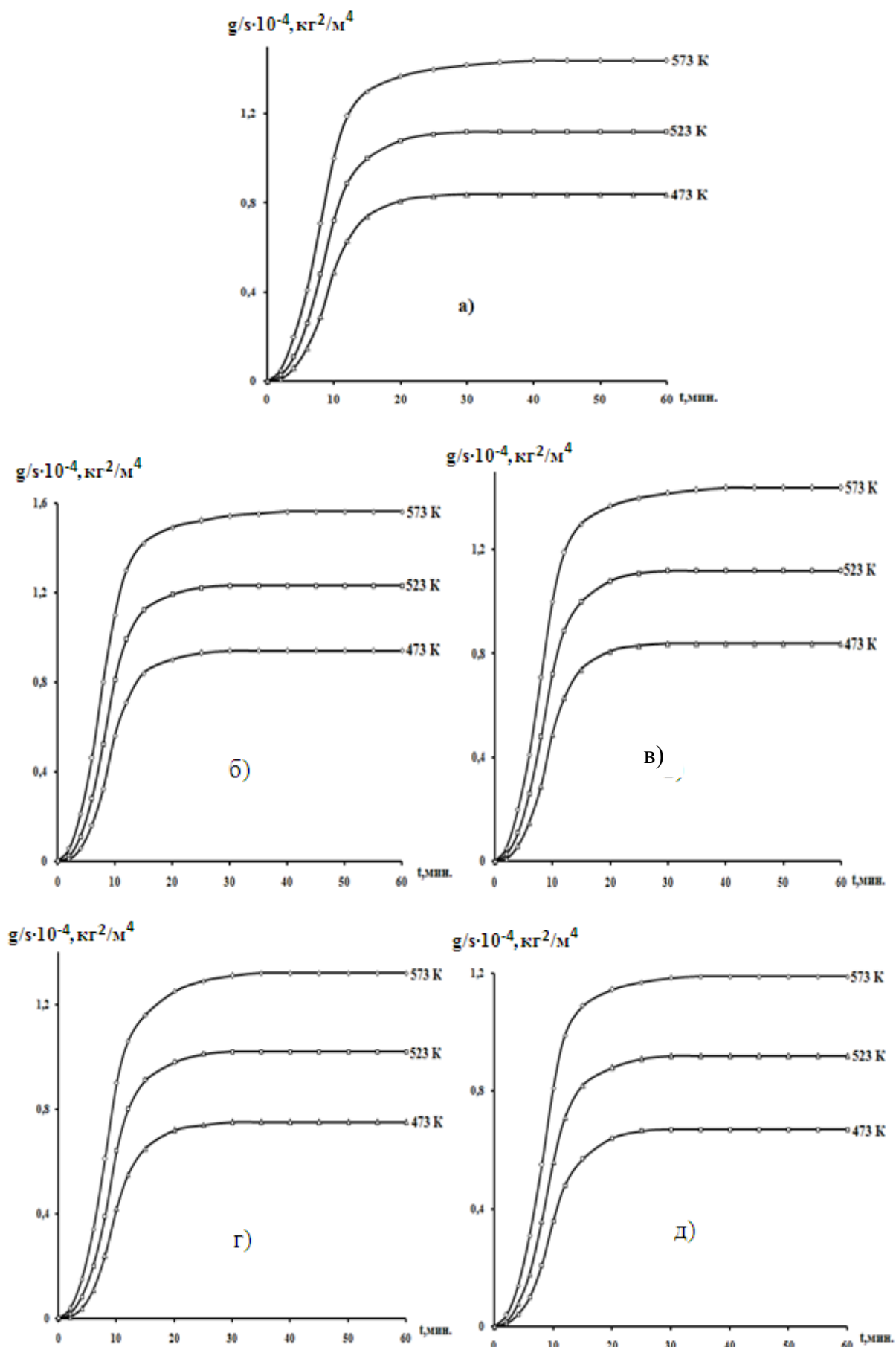


Рисунок. 3.3. Квадратические кривые окисления сплавов свинца с медью, мас.% Cu: 0.0(а); 0.01 (б); 0.05(в); 0.1 (г). 0.5(д). [84].

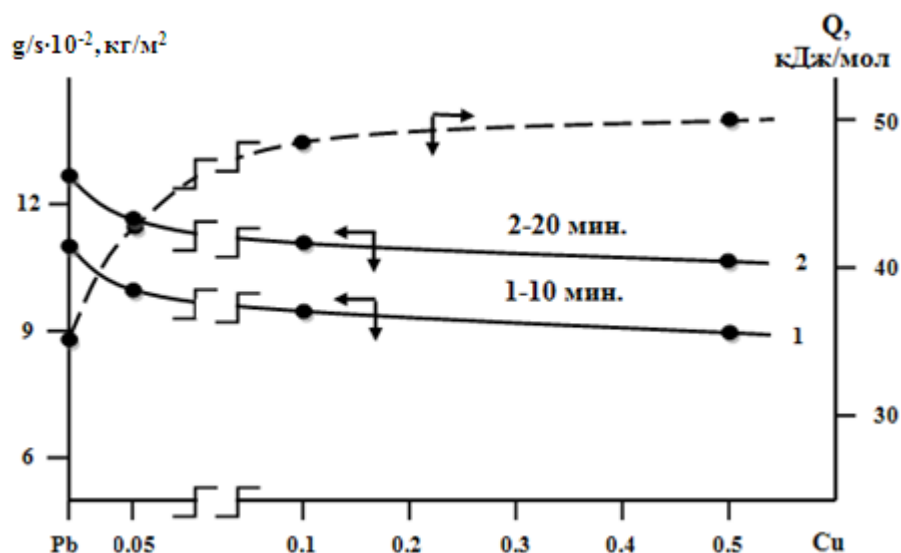


Рисунок. 3.4. Изохронны окисления сплавов свинца с медью при 573К.

Значения истинной скорости окисления и кажущейся энергии активации окисления сплавов системы Pb-Cu, в твердом состоянии приведены в табл.3.1.

Таким образом, методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплавов системы Pb-Cu в атмосфере кислорода воздуха. Установлено, что скорость окисления сплавов изменяется от $2.58 \cdot 10^{-4}$ до $2.24 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при 473К в зависимости от содержания меди. Добавки меди в пределах 0,01-0,5 мас.% уменьшают скорость окисления свинца и повышают величину кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов от 35.02 до 50.0 кДж/моль, в твёрдом состоянии.

3.3. Кинетика окисления сплавов свинца с теллуром, в твердом состоянии [86]

Для исследования влияния теллура на кинетику окисления свинца, в твердом состоянии, были синтезированы серия сплавов с содержанием теллура от 0.01 до 0.5 мас.% (табл.3.3). Кинетику окисления сплавов системы Pb-Te изучали в твердом состоянии в атмосфере воздуха. Истинная скорость окисления (K) рассчитывалась по касательным, проведённым от начала координат к кривым окисления по формуле $K = g/s \cdot \Delta t$. Кажущаяся энергия активации окисления сплавов вычислялась по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K - 1/T$ [86].

Таблица 3.3

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления
сплавов свинца с теллуром, в твердом состоянии [86]

Содержание теллура в свинце, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	473	2.58	35.02
	523	2.85	
	573	3.32	
0.01	473	2.63	31.03
	523	2.91	
	573	3.42	
0.05	473	2.69	27.68
	523	2.97	
	573	3.49	
0.1	473	2.76	22.01
	523	3.04	
	573	3.55	
0.5	473	2.81	16,97
	523	3.11	
	573	3.62	

Общий вид кинетических кривых окисления сплавов напоминает ветвь параболы (рис.3.5, 3.6). Однако их математическая обработка с получением уравнений характеризующих изменение прибыли массы (g/s) от времени (t) свидетельствует о непараболическом характере процесса окисления (рис. 3.6 и табл. 3.4). Как показывают кривые окисления сплавов с ростом содержания теллура в свинце высота уровня окисления (g/s) увеличивается (рис. 3.5 и 3.6).

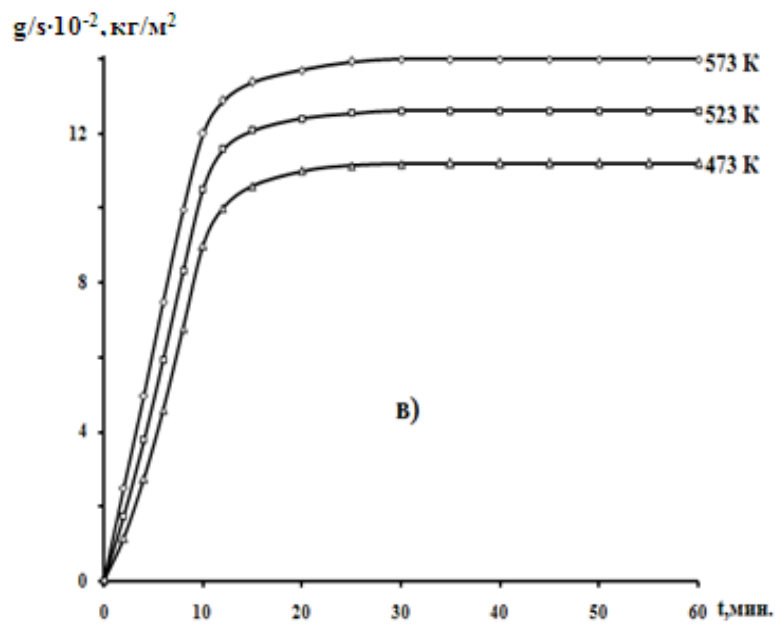
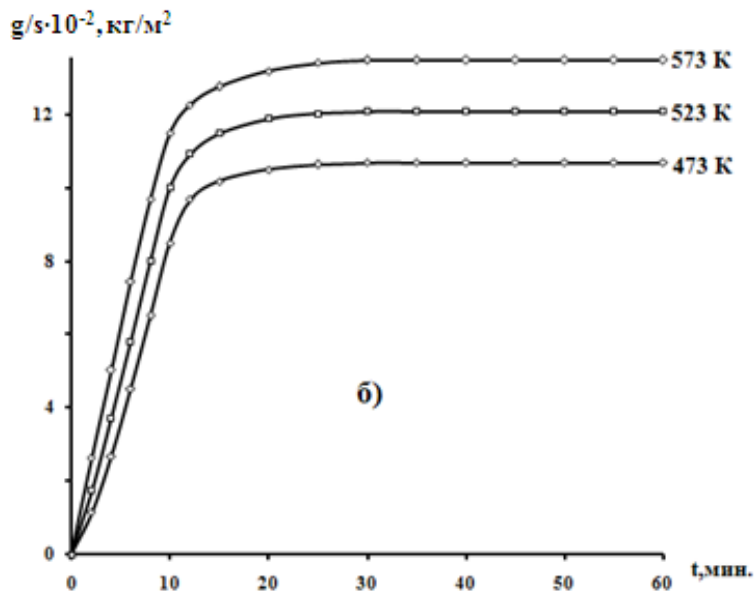
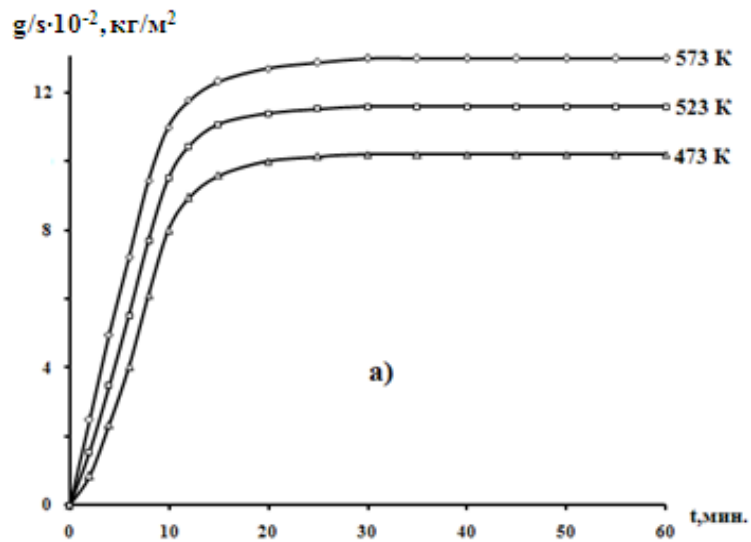


Рисунок.3.5. Кинетические кривые окисления сплавов системы Рв-Те, мас.%
 Те: 0.0(а); 0.01(б); 0.05(в) [86].

Для определения механизма окисления сплавов кинетические кривые окисления сплавов строились в координатах $(g/s)^2 - t$ (рис. 3.6). Как видно, непрямолинейный характер кривых предположительно свидетельствует о гиперболическом характере процесса окисления, что подтверждается результатом их математической обработки (табл.3.4).

Таблица 3.4

Полиномы кривых окисления сплавов свинца с теллуром, в твёрдом состоянии

Содержание Те в свинце, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции R, %
0.0	473	$y = -05 \cdot 10^{-5} x^4 - 0,002x^3 + 0,029x^2 + 0,622x$	0,998
	523	$y = -05 \cdot 10^{-5} x^4 - 0,002x^3 + 0,025x^2 + 0,737x$	0,998
	573	$y = -05 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 + 0,012x^2 + 0,934x$	0,999
0.01	473	$y = -05 \cdot 10^{-1} x^4 + 0,001x^3 - 0,034x^2 + 0,877x$	0,987
	523	$y = -05 \cdot 10^{-2} x^4 + 0,001x^3 - 0,036x^2 + 1,024x$	0,992
	573	$y = -05 \cdot 10^{-6} x^4 + 0,002x^3 - 0,050x^2 + 1,214x$	0,997
0.05	473	$y = -05 \cdot 10^{-2} x^4 - 0,001x^3 - 0,019x^2 + 0,870x$	0,986
	523	$y = -05 \cdot 10^{-1} x^4 - 0,001x^3 - 0,028x^2 + 1,061x$	0,992
	573	$y = -05 \cdot 10^{-7} x^4 + 0,002x^3 - 0,041x^2 + 1,276x$	0,992
0.1	473	$y = -05 \cdot 10^{-3} x^4 - 0,001x^3 + 0,000x^2 + 0,763x$	0,989
	523	$y = -05 \cdot 10^{-2} x^4 - 0,001x^3 - 0,010x^2 + 0,953x$	0,994
	573	$y = -05 \cdot 10^{-2} x^4 - 0,002x^3 - 0,024x^2 + 1,183x$	0,994
0.5	473	$y = -05 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 + 0,016x^2 + 0,676x$	0,996
	523	$y = -05 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,001x^3 + 0,006x^2 + 0,873x$	0,997
	573	$y = -05 \cdot 10^{-3} x^4 - 0,001x^3 - 0,007x^2 + 1,085x$	0,998

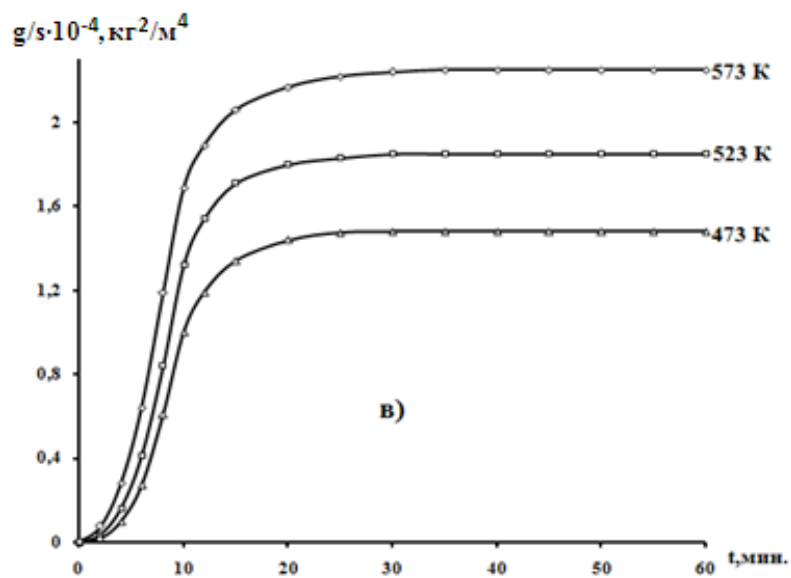
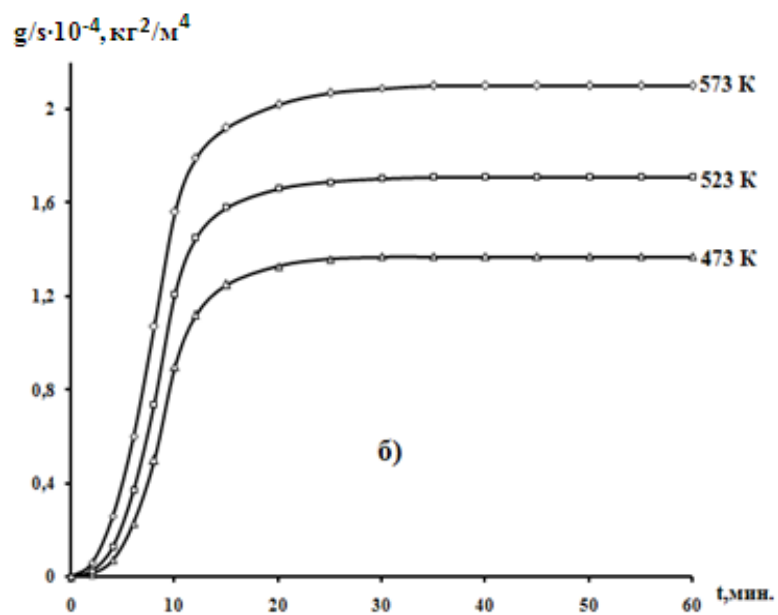
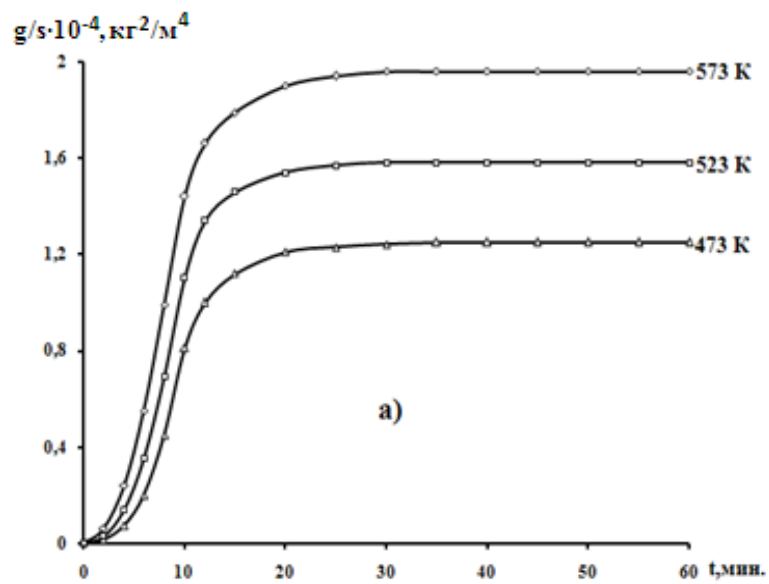


Рисунок.3.6. Квадратичные кинетические кривые окисления сплавов системы Pb-Te, мас.% Te: 0.05(а); 0.1(б); 0.5(в) [86].

С ростом температуры и содержания теллура в сплавах повышается скорость окисления сплавов (табл. 3.3). Об этом свидетельствуют изохронны окисления сплавов системы Pb-Te при 573К приведенные на рис. 3.7.

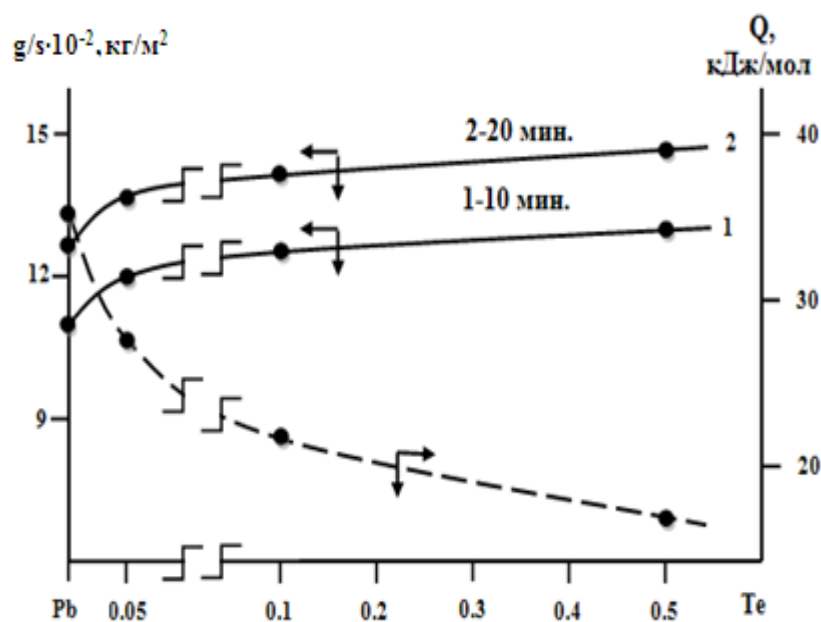


Рисунок.3.7. Изохронны окисления сплавов свинца с теллуrom при 573К [86].

Как видно, увеличение скорости окисления свинца с ростом содержания теллура, в сплавах сопровождается снижением кажущейся энергии активации. Однако дальнейшее окисление рассматриваемых сплавов протекает, по видимому, по различным механизмам. Наблюдается явная тенденция к понижению скорости окисления от времени и после 20 минут она становится близкой к нулю. В этом случае имеет место наглядный пример проявления защитных свойств пленки, как это имеет место при окислении свинца, когда энергетические затруднения лимитирующего этапа настолько велики, что приводят к прекращению процесса окисления.

Результирующие кривые окисления сплавов системы Pb-Te, характеризующие привесъ массы во времени, имеют логарифмический вид (рис.3.5, 3.6). Изменение массы образца, отнесенное к единице поверхности (s), за одинаковое время окисления для сплавов системы Pb-Te составляет $8 \cdot 10^{-4}$ – $11.5 \cdot 10^{-4}$ кг/м². Вместе с тем имеется определенное различие в характере окисления в зависимости от состава образцов сплавов.

На рис. 3.8 приведены зависимости $\lg K-1/T$ для сплавов свинца с теллуром. Видно, что кривые в координатах $\lg K-1/T$ имеют прямолинейный характер и кривые относящиеся к сплавам располагаются выше кривой для чистого свинца. Все сплавы характеризуются повышенным значением истинной скорости окисления по сравнению с чистым свинцом. Этого и следует ожидать, так как суммарная скорость окисления складывается из целого ряда этапов, различных по своей природе. Тем не менее, можно проследить некоторые закономерности, характерные для окисления сплавов данной системы в твердом состоянии.

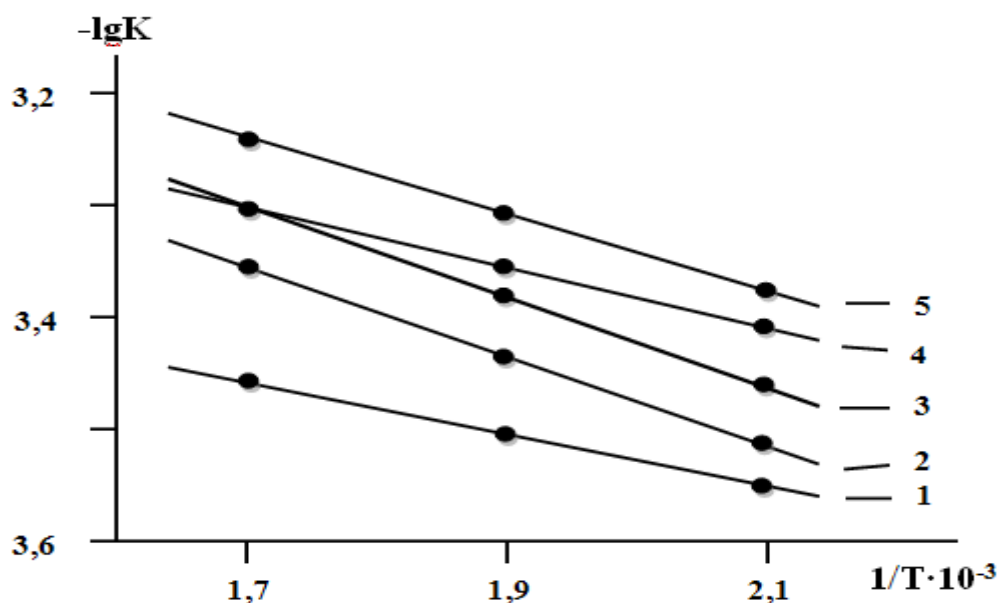


Рисунок 3.8 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава свинца(1), с теллуром, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5)

Таким образом, методом термогравиметрии показано, что окисление сплавов свинца с теллуром подчиняются гиперболическому закону. Истинная скорость окисления сплавов имеет порядок $10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Кажущаяся энергия активации в зависимости от состава сплавов изменяется от 35.02 кДж/моль для чистого свинца до 16.97 кДж/моль для сплава свинца с 0.5% теллуром. Определено, что сплавы при малых добавках теллура характеризуются наименьшим значением истинной скорости окисления.

3.4. Влияния меди на кинетику окисления сплава SSu_3 , в твёрдом состоянии [88]

Кинетика окисления сплавов системы $\text{SSu}_3 - \text{Cu}$ изучалась, в твёрдом состоянии при температурах 473К, 523К и 573К. С ростом температуры

повышается скорость окисления сплавов (табл.3.5). Окисление рассматриваемых сплавов протекает, по-видимому, по различным механизмам. Для сплавов с 0.05; 0.1 и 0.5 мас.% меди наблюдается явная тенденция к повышению скорости окисления и после 20 мин. она становится близкой к нулю (рис.3.9). В этом случае имеет место наглядный пример проявления защитных свойств пленки, как это имеет место при окислении сплавы SSu_3 , когда энергетические затруднения лимитирующего этапа настолько велики, что приводят к прекращению процесса окисления.

Таблица 3.5 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления свинца и свинцово - сурьмянного сплавов SSu_3 с медью, в твёрдом состоянии

Содержание меди в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	473	2.50	38.32
	523	2.77	
	573	3.25	
0.01	473	2.45	41.18
	523	2.71	
	573	3.19	
0.05	473	2.38	43.78
	523	2.65	
	573	3.14	
0.1	473	2.32	47.28
	523	2.57	
	573	3.08	
0.5	473	2.26	53.12
	523	2.50	
	573	3.01	

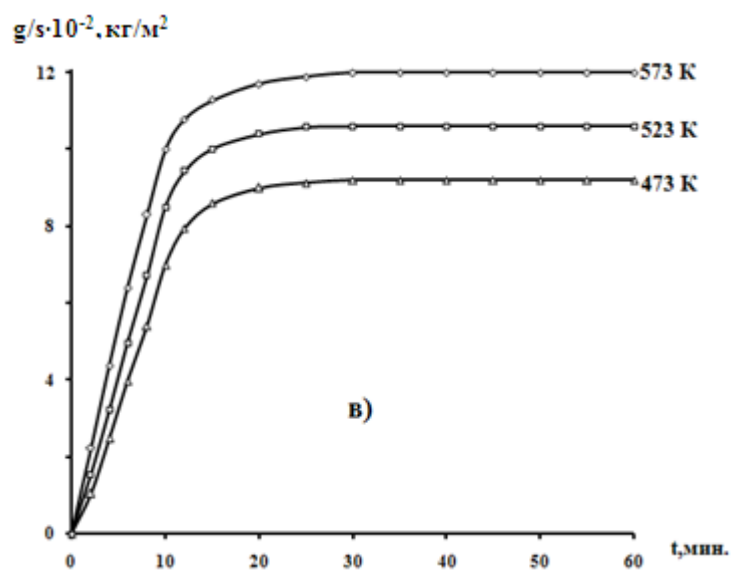
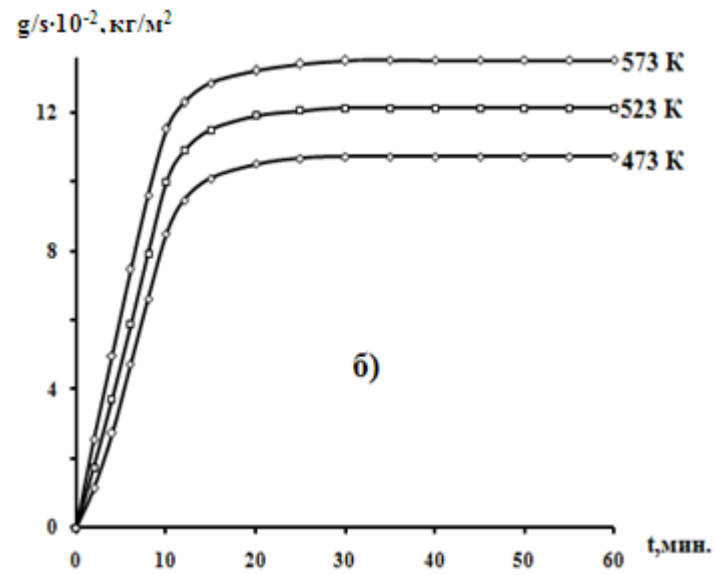
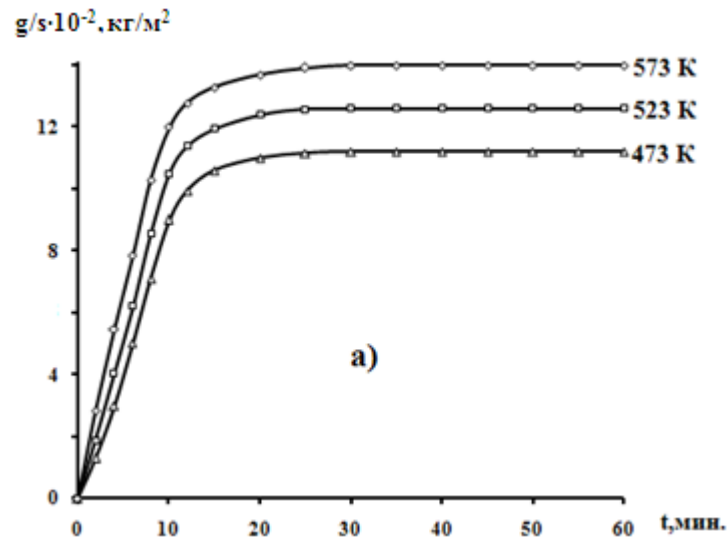


Рисунок.3.9. Кинетические кривые окисления сплава Cu_3Sn , содержащего меди, мас. %: 0.0(а); 0.01(б); 0.5(в) [88].

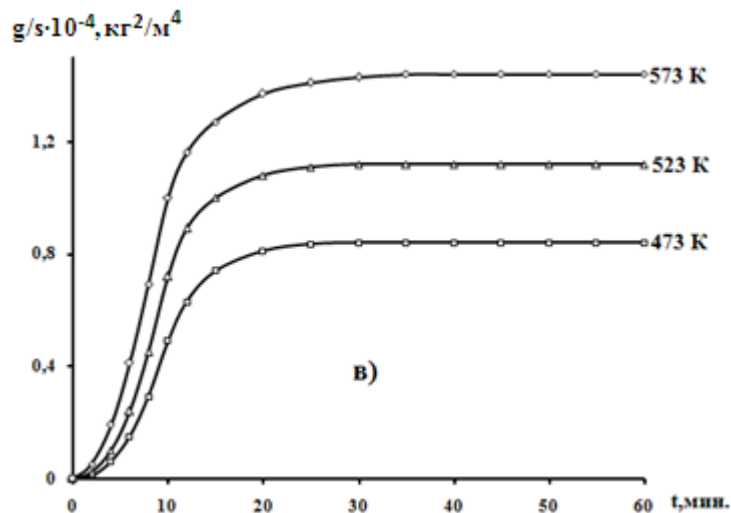
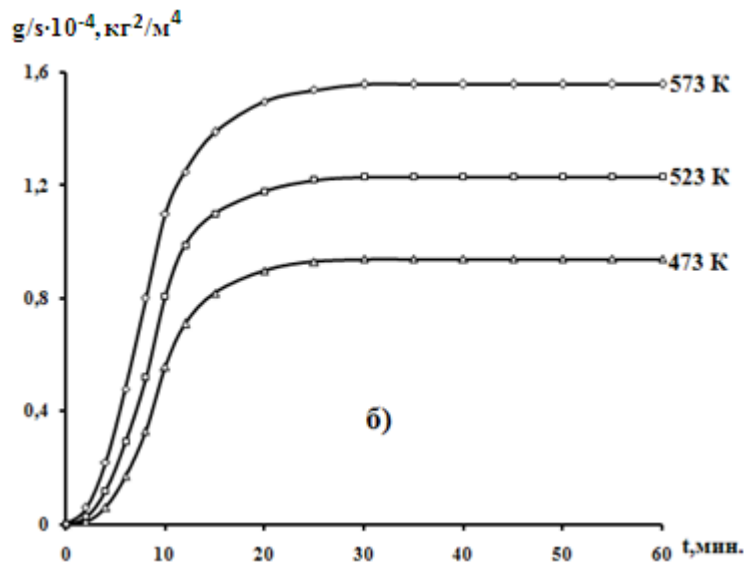
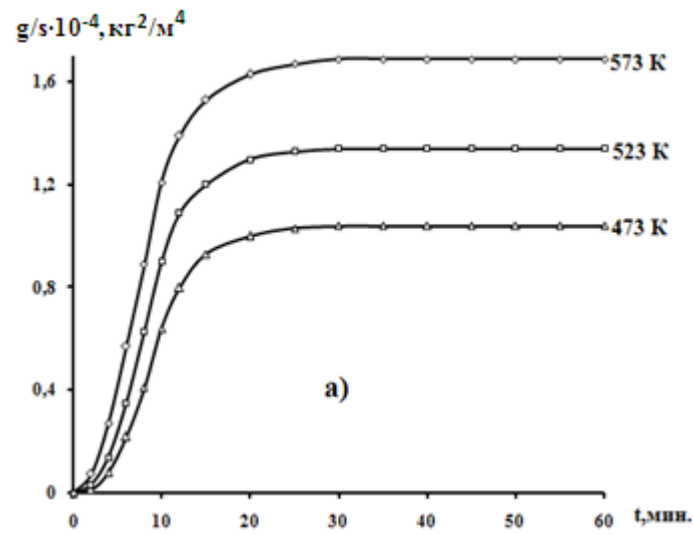


Рисунок.3.10. Квадратичные кинетические кривые окисления сплава SSu_3 , содержащего меди, мас. %: 0.05(а); 0.1(б); 0.5(в) [88].

Окисление сплава SSu_3 с медью проводили в твёрдом состоянии в интервале температур 473-573 К. Приведённые на рис.3.10 кривые подчиняются уравнению $Y=Kt^n$, в котором n меняется от 2 до 7 в зависимости

от состава окисляемого сплава (табл. 3.6). Судя по нелинейной зависимости $(g/s)^2$ - τ (рис.3.10) и данным табл.3.6 следует заключить, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости [88].

Таблица 3.6

Полиномы кривых окисления сплава SSu_3 с медью, в твёрдом состоянии

Содержание меди в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции R, %
0.0	473	$y = -1E-05x^5 + 0,001x^4 - 0,012x^3 + 0,095x^2 + 0,522x$	0,999
	523	$y = -7E-06x^5 + 0,001x^4 - 0,009x^3 + 0,065x^2 + 0,779x$	0,999
	573	$y = -1E-06x^5 + 0,002x^4 - 0,009x^3 + 0,095x^2 + 0,899x$	0,999
0.01	473	$y = -7E-06x^4 + 0,001x^3 - 0,040x^2 + 0,953x$	0,992
	523	$y = -2E-05x^4 - 0,001x^3 - 0,009x^2 + 0,964x$	0,995
	573	$y = -1E-05x^4 + 0,002x^3 - 0,039x^2 + 1,329x$	0,998
0.05	473	$y = -3E-05x^4 - 0,001x^3 - 0,002x^2 + 0,855x$	0,994
	523	$y = -3E-05x^4 - 0,001x^3 - 0,007x^2 + 1,012x$	0,996
	573	$y = -2E-05x^4 - 0,002x^3 - 0,021x^2 + 1,236x$	0,997
0.1	473	$y = -1E-05x^4 - 0,001x^3 - 0,020x^2 + 0,855x$	0,992
	523	$y = -3E-05x^4 - 0,001x^3 - 0,008x^2 + 0,961x$	0,995
	573	$y = -3E-05x^4 - 0,002x^3 - 0,004x^2 + 1,073x$	0,996
0.5	473	$y = -4E-05x^4 - 0,001x^3 + 0,012x^2 + 0,755x$	0,995
	523	$y = -3E-05x^4 - 0,001x^3 + 0,002x^2 + 0,939x$	0,996
	573	$y = -2E-05x^4 - 0,002x^3 - 0,016x^2 + 1,196x$	0,998

Изохронны окисления сплавов, соответствующих температуре 573К приведены на рис. 3.11. Отмечается тенденция к уменьшению скорости окисления по мере увеличения содержания меди до 0.5 мас.%, что сопровождается повышением кажущейся энергии активации процесса окисления[88].

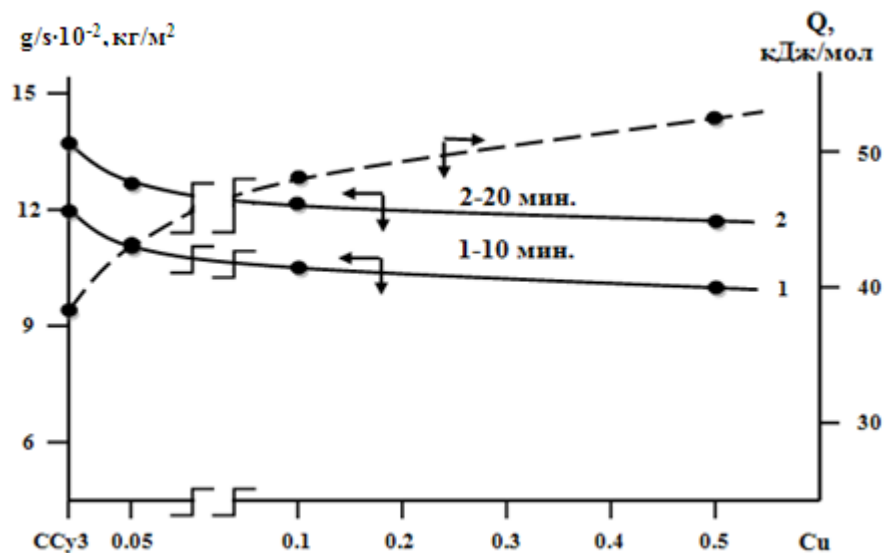


Рисунок 3.11 – Изохронны окисления свинцового сплава SSu_3 с медью при 573 К

Как видно, добавки меди увеличивают почти в 1.5 раза кажущуюся энергию активации процесса окисления сплавов, в твёрдом состоянии. Константы истинной скорости окисления при одинаковых температурах у сплава SSu_3 с 0.05; 0.1 и 0.5 мас.% меди несколько меньше, чем у исходного сплава SSu_3 [88].

3.5. Кинетика окисления сплава SSu_3 , легированного теллуром, в твёрдом состоянии [88]

Кинетика окисления сплава SSu_3 с теллуром изучали в твёрдом состоянии при температурах 473К, 523К и 573К. С ростом температуры повышается скорость окисления сплавов (табл.3.5). Окисление рассматриваемых сплавов протекает, по-видимому, по различным механизмам. Для сплавов с 0.05; 0.1 и 0.5 мас.% теллура наблюдается явная тенденция к понижению скорости окисления и после 20 мин. и она становится близкой к нулю (рис.3.12).

Таблица 3.5

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава ССуЗ с теллуrom, в твердом состоянии

Содержание теллура 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, кДж/моль
0.0	473	2.50	38.32
	523	2.77	
	573	3.25	
0.01	473	2.56	33.78
	523	2.82	
	573	3.32	
0.05	473	2.62	30.90
	523	2.89	
	573	3.40	
0.1	473	2.68	26.48
	523	2.95	
	573	3.47	
0.5	473	2.74	20.01
	523	3.02	
	573	3.53	

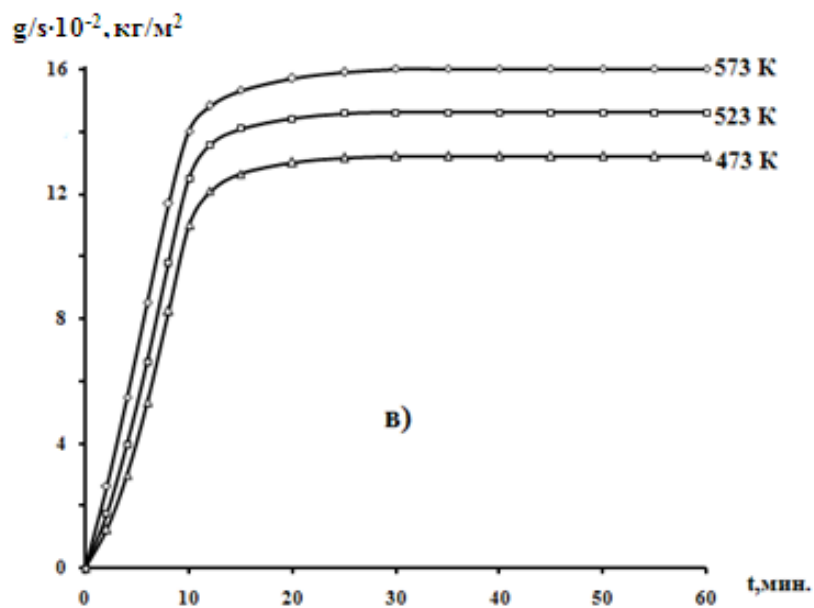
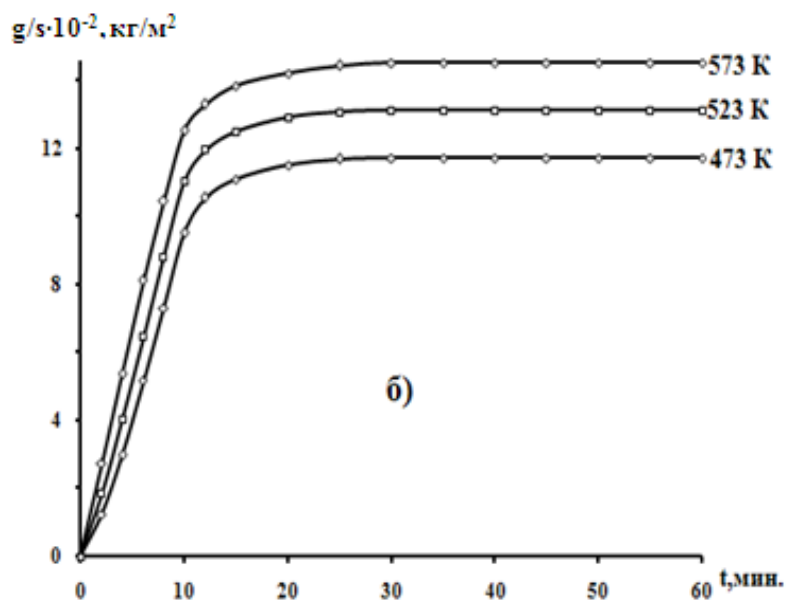
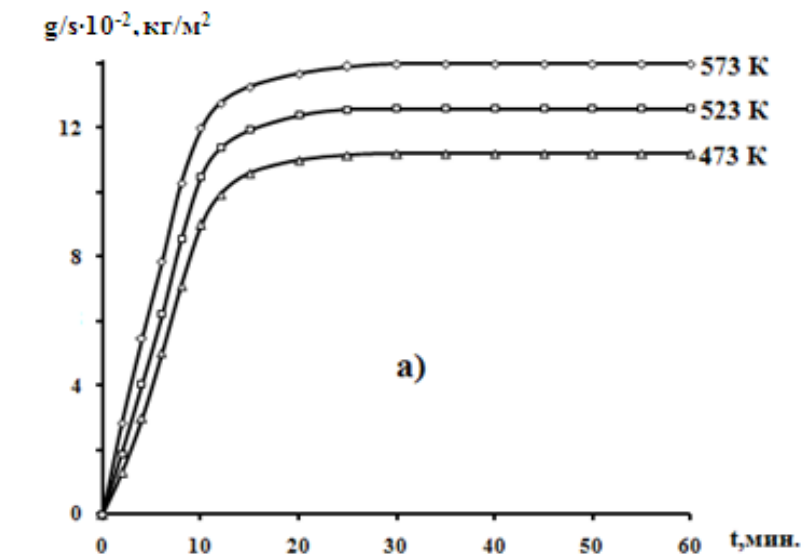


Рисунок 3.12. Кинетические кривые окисления сплава ССу3 (а), содержащего теллура, мас. %: 0.01(б); 0.5(в)

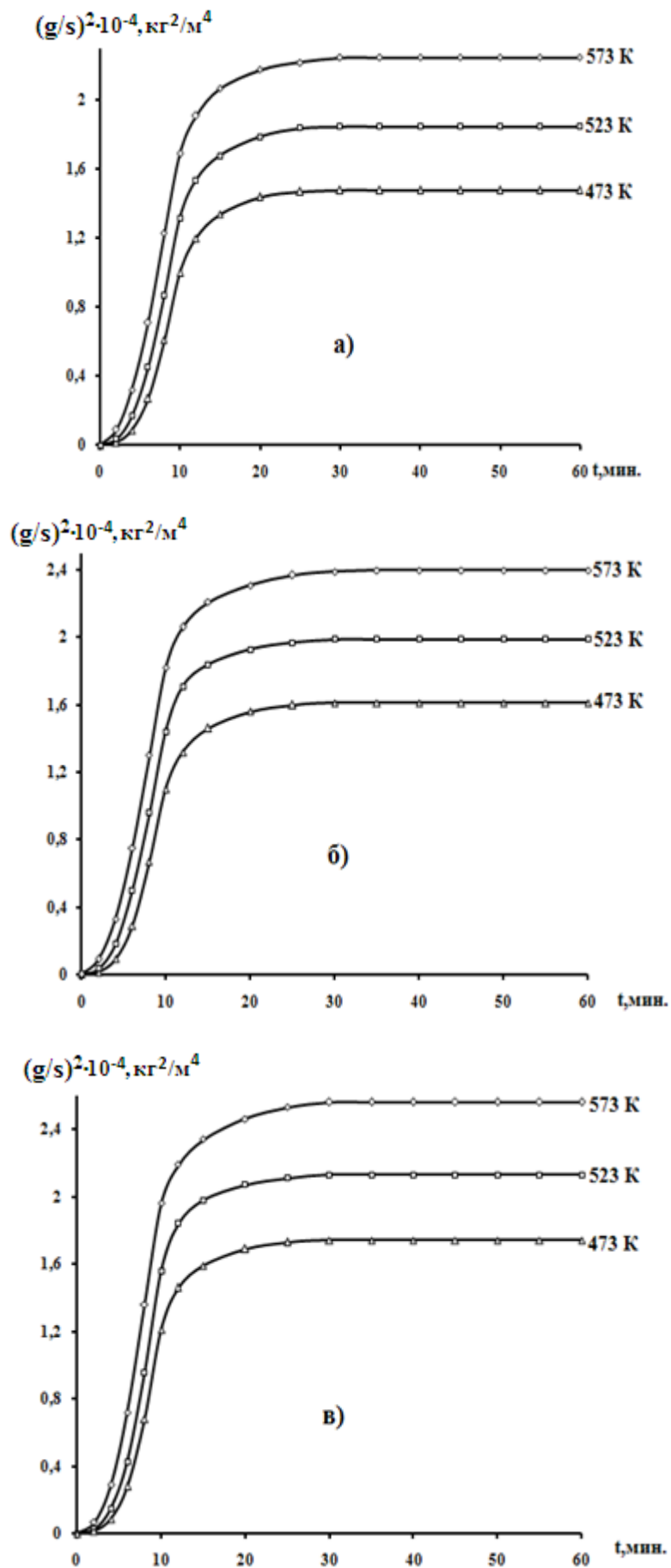


Рисунок.3.13.Квадратичные кинетические кривые окисления сплава SSu3(а), содержащего меди, мас. %: 0.05(а); 0.1(б); 0.5(в) [88]. $(g/s)^2$.

Окисление сплава SSu_3 с теллуром проводили в твёрдом состоянии в интервале температур 473-573 К. Приведённые на рис.3.10 кривые подчиняются уравнению $Y=K\tau^n$, в котором n меняется от 2 до 7 в зависимости от состава окисляемого сплава (табл. 3.6). Судя по нелинейной зависимости $(g/s)^2-\tau$ (рис.3.10) и данным табл.3.6 следует заключить, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости [88].

Таблица 3.6

Полиномы кривых окисления сплава SSu_3 с теллуром, в твёрдом состоянии

Содержание теллура в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R, %
0.0	473	$y = -1E-05x^5 + 0,001x^4 - 0,012x^3 + 0,095x^2 + 0,522x$	0,999
	523	$y = -7E-06x^5 + 0,001x^4 - 0,009x^3 + 0,065x^2 + 0,779x$	0,999
	573	$y = -1E-06x^5 + 0,002x^4 - 0,009x^3 + 0,095x^2 + 0,899x$	0,999
0.01	473	$y = -6E-06x^4 + 0,001x^3 - 0,043x^2 + 0,978x$	0,990
	523	$y = -1E-05x^4 - 2E-05x^3 - 0,028x^2 + 1,036x$	0,996
	573	$y = -3E-06x^4 + 0,001x^3 - 0,046x^2 + 1,311x$	0,995
0.05	473	$y = -2E-05x^4 - 0,001x^3 - 0,011x^2 + 0,868x$	0,990
	523	$y = -3E-05x^4 - 0,001x^3 - 0,006x^2 + 0,980x$	0,993
	573	$y = -4E-05x^4 - 0,001x^3 + 0,009x^2 + 0,984x$	0,998
0.1	473	$y = -9E-06x^4 + 0,001x^3 - 0,043x^2 + 0,896x$	0,989
	523	$y = -2E-05x^4 - 0,001x^3 - 0,01x^2 + 0,896x$	0,996
	573	$y = -3E-05x^4 - 0,002x^3 - 0,014x^2 + 1,130x$	0,995
0.5	473	$y = -2E-05x^4 + 0,001x^3 - 0,060x^2 + 1,046x$	0,982
	523	$y = -1E-05x^4 - 0,001x^3 - 0,028x^2 + 1,082x$	0,991
	573	$y = -1E-05x^4 - 7E-05x^3 - 0,034x^2 + 1,297x$	0,995

Изохронны окисления сплавов, соответствующих температуре 573К приведены на рис. 3.11. Отмечается тенденция к увеличению скорости окисления по мере увеличения содержания теллура до 0.5 мас.%, что сопровождается снижением кажущейся энергии активации процесса окисления[88].

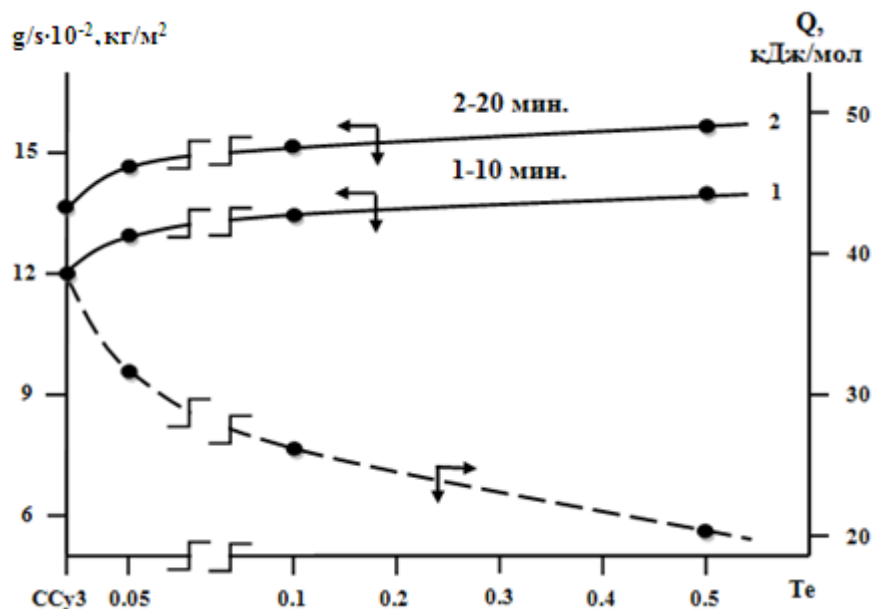


Рисунок. 3.14. Изохронны окисления свинцового сплава ССу3 с теллуrom при 573 К

Как видно, добавки теллура увеличивают в 2 раза снижают величину кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов, в твёрдом состоянии. Константы истинной скорости окисления при одинаковых температурах у сплава ССу3 с 0.05; 0.1 и 0.5 мас.% меди несколько меньше, чем у исходного сплава[88].

3.6. Заключение к главе 3

В твердом состоянии термогравиметрическим методом исследована кинетика окисления сплавов систем Рb – Cu, Рb – Те и сплава ССу3 с медью и теллуrom. Показано, что с ростом температуры и от содержания теллура скорость окисление свинца и исходного сплава ССу3 увеличивается. Легирование свинца и сплава ССу3 медью уменьшает их окисляемость. Кажущаяся энергия активации процесса окисления сплавов систем Рb – Cu, Рb – Те и сплава ССу3 от добавки меди увеличивается, а от концентрации теллура имеет обратную зависимость. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону (табл 3.7).

Таблица 3.7

Сравнительное значение кажущейся энергии(кДж/моль) активации процесса окисления сплавов систем Pb – Cu, Pb – Te и сплава SSu_3 с медью и теллуром [84,86-88].

Содержание Cu, Te в Pb и сплаве SSu_3 , мас.%	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
Система					
Pb-Cu	35.02	42.01	43.26	47.98	50.00
Pb-Te	35.02	31.03	27.68	22.01	16.97
SSu_3	38.32	41.18	43.78	47.28	53.12
SSu_3	38.32	33.78	30.90	26.48	20.01

Среды изученных легирующих элементов медь является наиболее перспективной добавкой в плане снижения скорости высокотемпературной коррозии (окисления) свинца и сплава SSu_3 .

ГЛАВА IV. ПОВЫШЕНИЕ АНОДНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СВИНЦА И СВИНЦОВО – СУРЬМЯННОГО СПЛАВА СС_{у3}, ЛЕГИРОВАНИЕМ МЕДЬЮ И ТЕЛЛУРОМ.

4.1. Материалы и методики исследования анодных свойств сплавов свинца

Сплавы для исследования анодных свойств получали из свинца марки С2, меди марки МОО, теллура марки Т0. Исходными материалами для получения сплавов служили: свинец металлический марки С2 (99,95% Pb) (ТУ 3778-89); сурьмы металлической марки Су00 (ТУ 1089-82), теллура...

Сплавы синтезировали в шахтных лабораторных печах типа СШОЛ. Шихтовку сплавов проводили с учётом угара свинца и легирующих добавок в электрических шахтных печах. Дальнейшим исследованиям подвергали сплавы, вес которых отличался от веса шихты не более чем на 1 мас. %. Из полученных сплавов, в графитовой изложнице отливали цилиндрические образцы диаметром 8 мм и длиной 140мм, торцевая часть которых служил рабочим электродом [89-91].

Электрохимические исследования свинцовых сплавов проводили на потенциостате ПИ-50-1.1 потенциостатическим методом в потенциостатическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2мВ/с с программатором ПР-8 и самозаписью на ЛКД-4. Температуру раствора поддерживали постоянно 20°С с помощью термостата МЛШ-8. Электродом сравнения служил хлорид серебряный, вспомогательным – платиновый [89-91].

Для электрохимических исследований образцы поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении в исследуемый раствор (Е_{св.кор.} – потенциал свободной коррозии, или стационарный), до значения потенциала при котором происходит резкое возрастание плотности тока -2 А/м² (рис. 4.1, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении до значения потенциала -0,590 В, в результате чего происходило подщелачивание при электродного слоя поверхности образца (рис.4.1, кривая II), далее шли в катодный область

(рис.4.1, кривая III) для катодного восстановления оксидного слоя . Наконец, образцы повторно поляризовали в положительном направлении (рис.4.1, кривая IV). При этом при переходе от катодного к анодному ходу фиксируется потенциал начала пассивации ($E_{нп}$). По ходу прохождения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:

$E_{ст.}$ или $E_{св.к.}$ – стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии;

$E_{реп.}$ – потенциал репассивации;

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

$E_{кор.}$ – потенциал коррозии;

$i_{кор.}$ – ток коррозии [93].

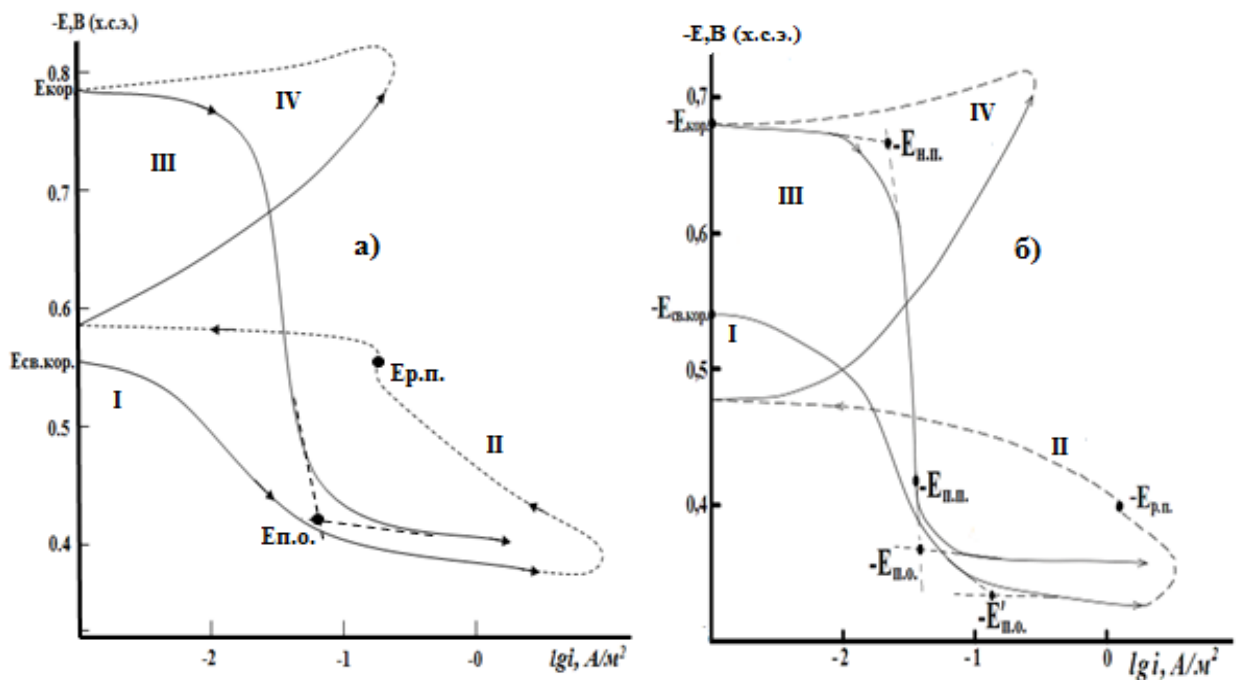


Рисунок. 4.1. Полная поляризационная (2мВ/с) кривая чистого свинца (а) и сплава ССу3 (б), в среде электролита 3% - ного NaCl[93].

Скорость коррозии (K) как основной показатель коррозионной устойчивости рассчитывался по формуле $K = i_{кор} \cdot k$, где $k = 1,93$ г/А· ч для свинца.

Для свинца с учетом тафелевской касательной $b_k = 0,12$ В [94].

4.2. Потенциодинамическое исследование сплавов свинца с медью, в среде электролита NaCl[89]

Известно, что от коррозии ежегодно теряется безвозвратно огромное количество производимых металлов, что равняется годовому объёму продукции крупного металлургического завода. Причиной возникновения коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов. В связи с этим представляет интерес исследования коррозионного поведения свинцового сплава, легированного медью. В литературе не имеется каких-либо данных о коррозионных свойствах сплавов системы Pb-Cu, в среде 3%-ного NaCl. Однако известно, что стойкость свинца зависит от изменения его структуры при легировании, то есть от величины кристаллов сплава..

В таблицах 4.1, 4.2 и на рис. 4.2 приведены зависимость потенциала свободной коррозии во времени для свинцовых сплавов с медью. Из таблицы видно, что как для исходного сплава, так и для легированных сплавов независимо от времени характерно смещение потенциала свободной коррозии в положительную область в начальном этапе. При этом, для чистого свинца и сплавов стабилизация потенциала свободной коррозии наблюдается в течение 10-15 мин. Так, после одного часа выдержки в растворе электролита 3%-ного NaCl величина потенциала свободной коррозии чистого свинца равняется – 0.543В, а у сплава, содержащего 0.5 мас.% Cu, составляет -0.501В. Это свидетельствует об ускорении процесса формирования защитного оксидного слоя у легированных медью сплавов по сравнению с нелегированным металлом [87].

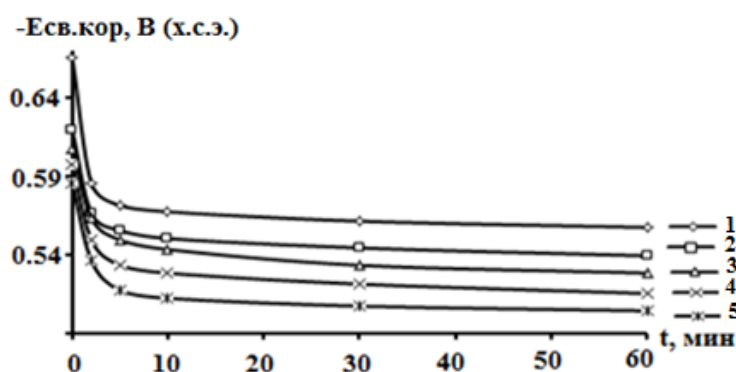


Рисунок.4.2. Временная зависимость потенциала свободной коррозии (-Есв.кор.,В) сплавов свинца, содержащего медь, мас.% : 0,0(1), 0,01(2), 0,05(3), 0,1(4), 0,5(5), в среде электролита 3% - ного NaCl

Таблица 4.1

Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии (-Е_{св.кор.},В) сплавов свинца Pb от содержания меди в среде электролита 0,3%- ного NaCl.

Время выдержки, минут	Содержание меди, мас.%				
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0	0,670	0,604	0,593	0,583	0,574
0,15	0,662	0,595	0,586	0,576	0,565
0,2	0,650	0,589	0,581	0,571	0,558
0,3	0,642	0,582	0,574	0,564	0,553
0,4	0,636	0,576	0,566	0,557	0,546
0,5	0,628	0,570	0,559	0,550	0,538
0,6	0,614	0,565	0,553	0,545	0,532
2	0,605	0,560	0,548	0,540	0,525
3	0,600	0,555	0,544	0,535	0,520
4	0,590	0,551	0,539	0,531	0,516
5	0,583	0,547	0,535	0,527	0,512
10	0,570	0,543	0,531	0,524	0,509
20	0,548	0,540	0,528	0,521	0,506
30	0,546	0,537	0,525	0,518	0,504
40	0,545	0,535	0,523	0,515	0,502
50	0,543	0,533	0,522	0,513	0,501
60	0,543	0,532	0,522	0,512	0,501

Коррозионно – электрохимические характеристики сплавов системы Pb–Cu, в среде 0,03%, 0,3% и 3%-ного электролита NaCl представлены в таблице 4.3. Исследования показывают, что добавки меди в пределах 0.05-0.5 мас.% способствуют смещению потенциалов свободной коррозии и коррозии в положительную область.

Зависимость плотности тока коррозии от концентрации NaCl сплавов системы Pb–Cu показано на рис.4.3. Видно, что с ростом концентрации хлорид – иона в электролите NaCl плотность тока коррозии сплавов растёт.

На рис.4.5 показано зависимость скорости коррозии свинца от концентрации меди. Легирование свинца медью уменьшает его скорость коррозии на 15-20%

Таблица 4.2

Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Е_{св.кор.},В) сплавов свинца от содержания меди в среде электролита 0.03%- ного NaCl.

Время выдержки, минут	Содержание меди, мас. %				
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0	0,660	0,588	0,580	0,569	0,558
0,15	0,650	0,580	0,573	0,560	0,552
0,2	0,640	0,573	0,565	0,554	0,547
0,3	0,637	0,566	0,556	0,546	0,540
0,4	0,635	0,559	0,549	0,537	0,532
0,5	0,629	0,552	0,542	0,530	0,524
0,6	0,626	0,546	0,535	0,524	0,517
2	0,610	0,540	0,529	0,519	0,511
3	0,595	0,535	0,523	0,514	0,505
4	0,550	0,530	0,518	0,509	0,500
5	0,545	0,526	0,514	0,504	0,495
10	0,533	0,522	0,510	0,500	0,491
20	0,528	0,519	0,507	0,497	0,487
30	0,524	0,516	0,504	0,494	0,484
40	0,524	0,514	0,502	0,492	0,482
50	0,524	0,512	0,501	0,490	0,480
60	0,524	0,511	0,500	0,490	0,479

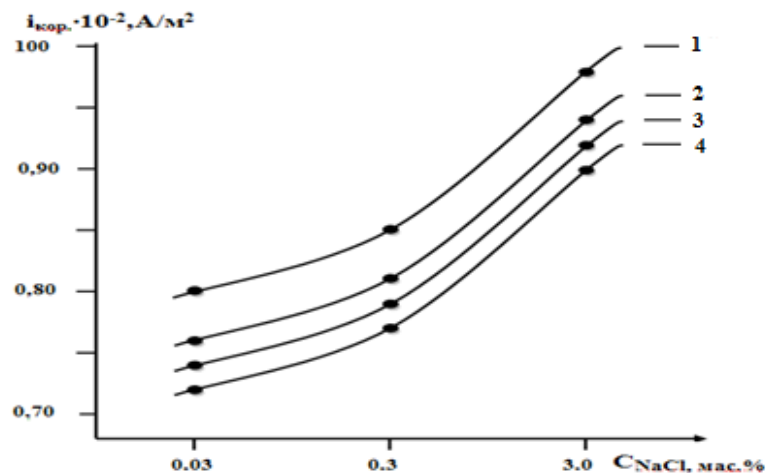


Рисунок 4.3. Зависимость плотности тока коррозии свинца (1) и сплавов с медью, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4) от концентрации NaCl.

Таблица 4.3

Коррозионно – электрохимические характеристики сплавов свинца с медью в среде электролита NaCl [87-90]

Среда NaCl, мас. %	Содержание меди в свинце, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э)				Скорость коррозии	
		$-E_{св.кор.}$	$-E_{кор}$	$-E_{п.о}$	$-E_{рп}$	$i_{кор} \cdot 10^2$ А/м ²	$K \cdot 10^3$ г/м ² ·ч
0,03	-	0,524	0,712	0,380	0,450	0,80	15,44
	0.01	0,511	0,700	0,369	0,440	0,78	15,05
	0.05	0,500	0,690	0,360	0,430	0,76	14,66
	0.1	0,490	0,666	0,352	0,422	0,74	14,28
	0.5	0,479	0,648	0,344	0,416	0,72	13,89
0,3	-	0,543	0,720	0,420	0,510	0,85	16,40
	0.01	0,532	0,710	0,404	0,500	0,83	16,01
	0.05	0,522	0,699	0,382	0,488	0,81	15,63
	0.1	0,512	0,670	0,370	0,464	0,79	15,24
	0.5	0,501	0,660	0,362	0,457	0,77	14,86
3,0	-	0,562	0,780	0,450	0,548	0,98	18,91
	0.01	0,544	0,771	0,431	0,537	0,96	18,52
	0.05	0,533	0,757	0,420	0,518	0,94	18,14
	0.1	0,520	0,732	0,411	0,501	0,92	17,75
	0.5	0,509	0,705	0,402	0,490	0,90	17,37

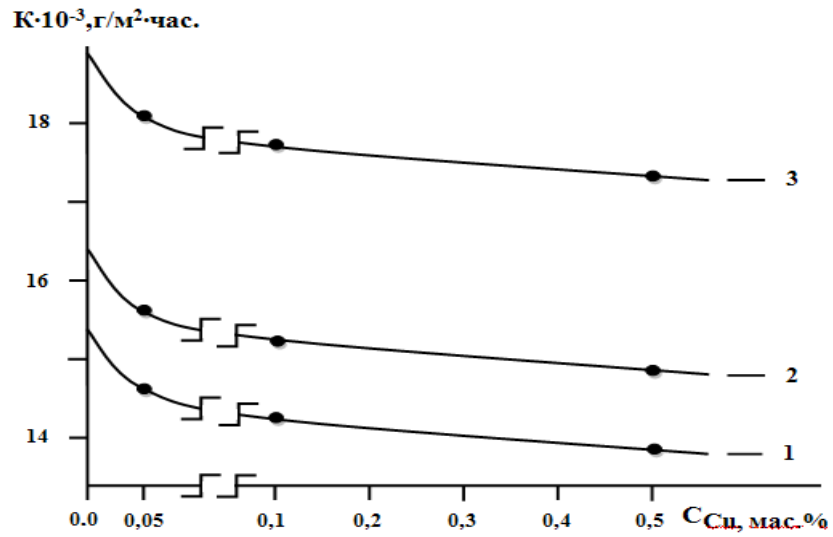


Рисунок 4.4. Зависимость скорости коррозии сплавов свинца с медью, в среде электролита 0,03(1); 0,3(2); 3,0(3)-ного NaCl.

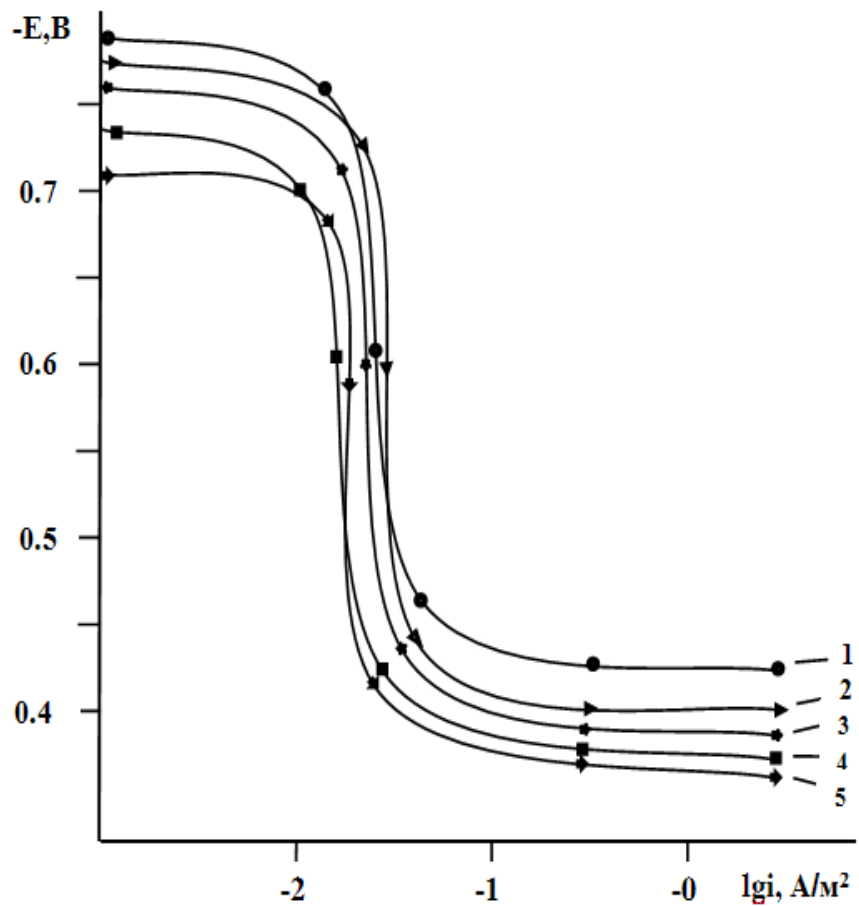


Рисунок. 4.5. Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые свинца (1), и его сплавов содержащих меди, мас.‰: 0,01(2); 0,1(3); 0,5(4), в среде электролита 3% - ного NaCl [89].

Добавки меди к свинцу способствуют снижению скорости анодной коррозии, о чём свидетельствует смещение анодных кривых в более положительную область потенциалов (рис 4.6) [89].

Таким образом, потенциодинамическим методом со скоростью развертки потенциала 2мВ/с в среде электролита NaCl исследовано анодное поведение сплавов системы Pb-Cu и определены основные коррозионно-электрохимические параметры процесса их коррозии.

4.3. Влияния теллура на анодное сплавов свинца, в среде электролита NaCl[90-92]

Результаты коррозионно-электрохимических исследований сплавов свинца с теллуrom, в среде 3.0, 0.3 и 0.03% - ного NaCl приведены в таблицах 4.4, 4.5 и на рис.4.7. Все характеристики, представленные в таблицах, даны относительно хлорид серебряного электрода сравнения и сняты при скорости развертки потенциала 2 мВ/с. Из табл. 4.4, 4.5 видно, что от времени и от концентрации теллура электрохимические потенциалы сплавов смешаются в положительную область. От концентрации теллура с свинце скорость его коррозии уменьшается на 10-15%(рис.4.9 и табл.4.4).

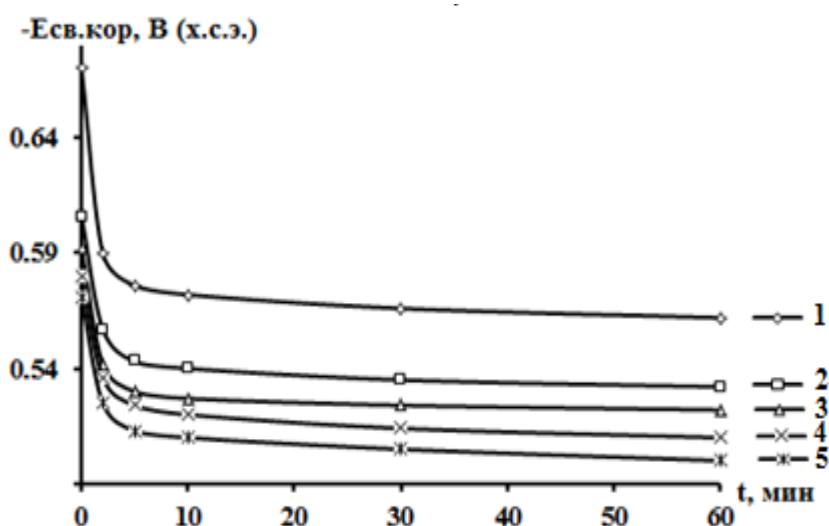


Рисунок. 4.7. Временная зависимость потенциала свободной коррозии (-Есв. Кор.В) сплавов свинца, содержащего теллура, мас.% : 0,0(1); 0,01(1), 0,05(2), 0,1(3), 0,5(4) в среде электролита 3% - ного NaCl[90].

Таблица 4.4

Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв. Кор.В) сплава свинца от содержания теллура, в среде электролита 0,3%- ного NaCl.[90,99].

Время выдержки, минут	Содержание теллур, мас.%				
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0	0,670	0,595	0,582	0,570	0,558
0,15	0,662	0,586	0,571	0,560	0,549
0,2	0,650	0,578	0,564	0,556	0,543
0,3	0,642	0,571	0,557	0,551	0,534
0,4	0,636	0,564	0,550	0,544	0,528
0,5	0,628	0,557	0,544	0,538	0,522
0,6	0,614	0,551	0,538	0,532	0,515
2	0,605	0,545	0,532	0,525	0,509
3	0,600	0,540	0,527	0,520	0,502
4	0,590	0,535	0,522	0,514	0,498
5	0,583	0,530	0,518	0,509	0,494
10	0,570	0,526	0,514	0,505	0,490
20	0,548	0,523	0,511	0,501	0,487
30	0,546	0,520	0,508	0,498	0,484
40	0,545	0,518	0,506	0,494	0,482
50	0,543	0,516	0,504	0,492	0,480
60	0,543	0,515	0,504	0,491	0,480

Таблица 4.5

Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв. Кор.В) сплавов свинца от содержания теллура, в среде электролита 0.03%- ного NaCl [87,99].

Время выдержки, минут	Содержание теллура, мас.%				
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0	0,660	0,573	0,562	0,550	0,539
0,15	0,650	0,566	0,554	0,543	0,530
0,2	0,640	0,558	0,547	0,535	0,523
0,3	0,637	0,552	0,541	0,527	0,516
0,4	0,635	0,546	0,535	0,522	0,511
0,5	0,629	0,540	0,530	0,516	0,505
0,6	0,626	0,534	0,524	0,511	0,499
2	0,610	0,529	0,518	0,505	0,493
3	0,595	0,524	0,513	0,500	0,488
4	0,550	0,520	0,509	0,495	0,483
5	0,545	0,514	0,505	0,491	0,478
10	0,533	0,509	0,501	0,487	0,474
20	0,528	0,506	0,498	0,483	0,470
30	0,524	0,503	0,494	0,479	0,467
40	0,524	0,500	0,490	0,477	0,464
50	0,524	0,498	0,488	0,476	0,462
60	0,524	0,497	0,488	0,475	0,462

Таблица 4.6

Коррозионно – электрохимические характеристики сплавов свинца с теллуrom, в среде электролита NaCl [90]

Среда NaCl, мас. %	Содержание Теллура в свинце, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор}	-E _{кор}	-E _{п.о}	-E _{рп}	i _{кор.}	K · 10 ⁻³
						A/м ²	г/м ² .ч
0,03%	-	0,524	0,712	0,380	0,450	0,80	15,44
	0.01	0,497	0,685	0,358	0,433	0,75	14,47
	0.05	0,488	0,669	0,350	0,425	0,73	14,08
	0.1	0,475	0,649	0,343	0,418	0,71	13,70
	0.5	0,462	0,632	0,337	0,410	0,69	13,31
0,3%	-	0,543	0,720	0,420	0,510	0,85	16,40
	0.01	0,515	0,700	0,390	0,490	0,82	15,82
	0.05	0,504	0,690	0,370	0,474	0,80	15,44
	0.1	0,491	0,660	0,356	0,463	0,78	15,05
	0.5	0,480	0,650	0,350	0,450	0,76	14,66
3%	-	0,562	0,780	0,450	0,548	0,98	18,91
	0.01	0,532	0,760	0,420	0,527	0,95	18,33
	0.05	0,522	0,745	0,410	0,511	0,93	17,94
	0.1	0,510	0,726	0,401	0,492	0,91	17,56
	0.5	0,500	0,695	0,397	0,480	0,89	17,17

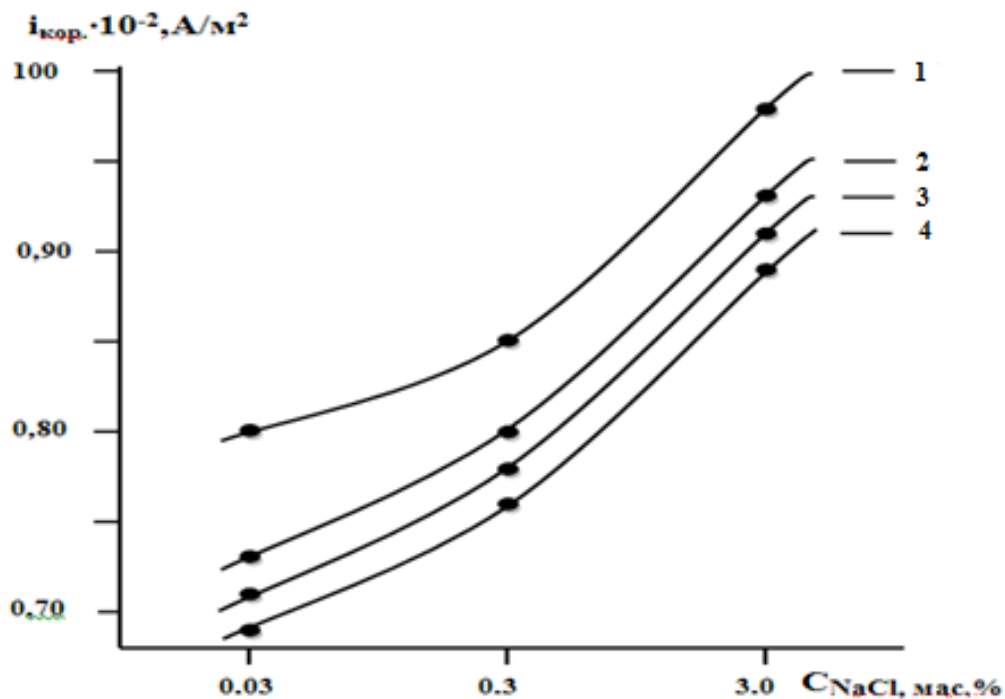


Рисунок 4.8. Зависимость плотности тока коррозии свинца(1) и сплавов с теллуром, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4) от концентрации NaCl.

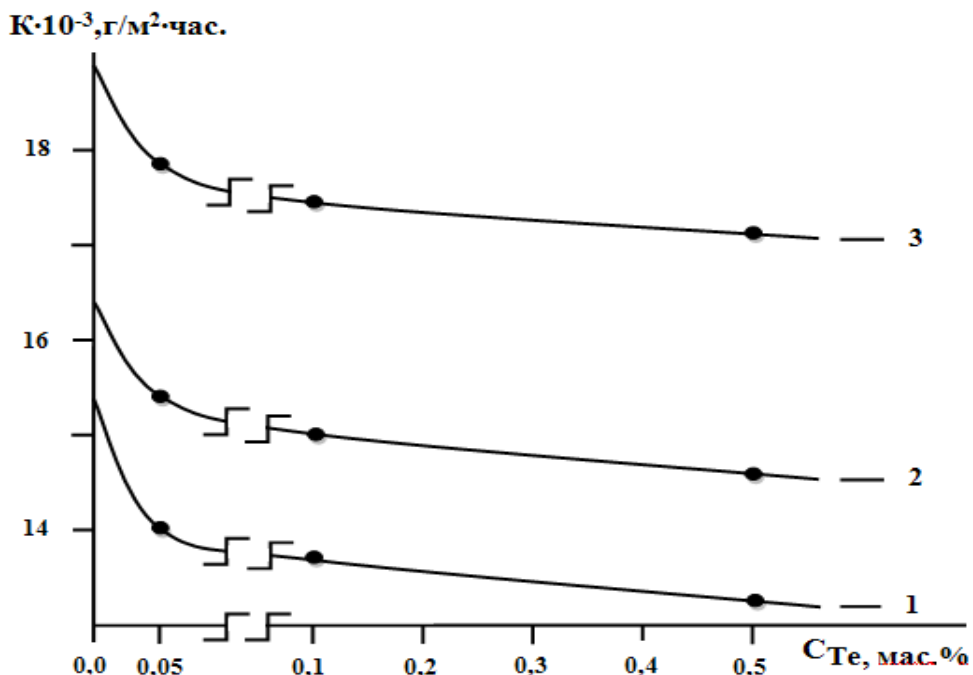


Рисунок 4.9. Зависимость скорости коррозии сплавов свинца с теллуром, в среде электролита 0,03(1); 0,3(2); 3,0(3)-ного NaCl.

В табл.4.4-4.6 и на рис. 4.4. приведена временная зависимость потенциала свободной коррозии свинца и его сплавов, легированных различным количеством теллура, в среде электролита NaCl различной концентрации. Из таблиц видно, что как для исходного свинца, так и для

легированных сплавов независимо от их состава и времени характерно смещение потенциала свободной коррозии в положительную область. Стабилизация потенциала свободной коррозии наблюдается в течение 20-30 мин. Наибольший сдвиг потенциала наблюдается у сплава, содержащего 0.5 мас.% теллура. Так, после одного часа выдержки в электролите 3%-ного NaCl величина потенциала свободной коррозии сплава, содержащего 0.5 мас.% теллура, составляет – 0.500 В [87-90].

Приведенные в табл. 4.6 результаты коррозионно-электрохимических испытаний указывают на то, что с увеличением содержания теллура потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации смещаются в положительную область. Это сопровождается соответствующим изменением скорости коррозии и плотности тока коррозии рассчитанная из катодных ветвей потенциодинамических кривых. Данные табл.4.6 показывает, что добавки теллура до 0.5 мас.% уменьшают скорость коррозии свинца на 10-15% [90].

На рис.4.8 и 4.9 представлены зависимости плотности тока коррозии сплавов от концентрации электролита NaCl и скорости коррозии свинца от содержания теллура. С ростом концентрации NaCl в электролите плотность тока коррозии сплавов увеличивается.

На рис.4.10 представлены анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов свинца с теллуrom, полученные после предварительной катодной обработки. Из рисунка видно, что присутствие теллура изменяет ход анодных кривых в сторону меньших значений плотности тока и в более положительную область значений потенциала. Таким образом, наиболее оптимальным составом в коррозионном отношении является добавка 0.5мас.% теллура к свинцу [87-90].

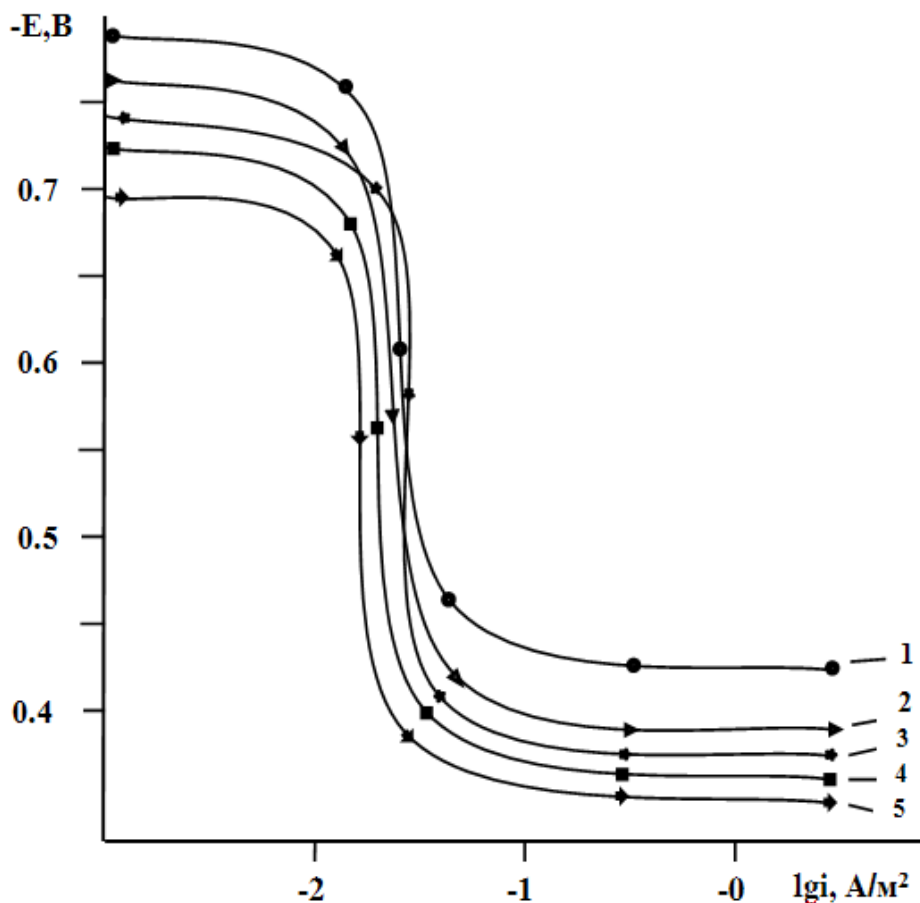


Рисунок.4.10. Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые свинца (1), содержащего теллур, мас. %: 0,01(2); 0,1(3); 0,5(4), в среде электролита 3% - ного NaCl. [87-90].

4.4. Потенциодинамическое исследование свинцово – сурьмянного сплава ССuЗ, легированного медью, в среде электролита NaCl

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 [1].

Коррозия сплавов свинца с сурьмой хорошо изучена, в среде электролита H_2SO_4 и при отсутствии внешней поляризации установлено незначительный рост скорости коррозии (сплавы до 1% Sb) и слабо выраженным минимумом, приходящимся на эвтектический состав. Снижение скорости коррозии

сплавов, близких по составу к эвтектике, объясняется уменьшением размеров кристаллов анодной фазы – свинца [2].

Что касается коррозионному поведению сплавов свинца с сурьмой, в нейтральной среде электролита NaCl, то подобные сведения нами не обнаружены ни на страницах научной литературы, ни в сети интернета. Имеются сведения о влиянии щелочноземельных металлов на коррозионно-электрохимические характеристики чистого свинца, в среде электролита NaCl [----].

В данном разделе приставлены результаты исследования влияния добавок меди на анодное поведение сплава свинца ССуЗ ,в среде электролита NaCl различной концентрации.

Сплавы для исследования получали из свинца марки С2, сурьмы металлической и меди металлического марки М00. Анодное поведение сплава ССуЗ, легированного медью изучали в среде электролита NaCl с концентрацией 0,03, 0,3 и 3%. Сплавы содержали меди от 0,01 до 0,5 мас.%, т.е. были охвачены области растворимости меди в сплаве ССуЗ, а также доэвтектическая область системы свинец – сурьма.

Результаты исследований представлены в табл. 4.7 и 4.8. Видно, что при выдержке в среде электролита 0,03, 0,3 и 3%-ного NaCl потенциал свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$) смещается в положительную область. Добавки меди к сплаву ССуЗ смещают потенциал свободной коррозии в положительную область.

Динамика формирования защита оксидного слоя на поверхности электрода из сплава ССуЗ с медью завершается к 20 – 30 минутам от начала погружения электрода в электролит.

Таблица 4.7

Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.кор.,В) сплава ССу3 от содержания меди, в среде электролита 3%- ного NaCl[92].

Время выдержки, минут	Содержания меди, мас. %				
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0	0,660	0,655	0,649	0,644	0,639
0,15	0,648	0,645	0,641	0,636	0,630
0,2	0,642	0,640	0,636	0,630	0,624
0,3	0,634	0,632	0,626	0,621	0,618
0,4	0,625	0,623	0,619	0,613	0,610
0,5	0,618	0,616	0,611	0,606	0,600
0,6	0,610	0,608	0,603	0,598	0,593
2	0,602	0,600	0,592	0,588	0,582
3	0,594	0,591	0,585	0,580	0,574
4	0,588	0,583	0,576	0,572	0,562
5	0,571	0,567	0,564	0,560	0,553
10	0,560	0,557	0,554	0,548	0,540
20	0,554	0,550	0,545	0,537	0,532
30	0,548	0,543	0,537	0,530	0,523
40	0,542	0,538	0,533	0,526	0,519
50	0,540	0,537	0,531	0,525	0,519
60	0,540	0,536	0,531	0,524	0,519

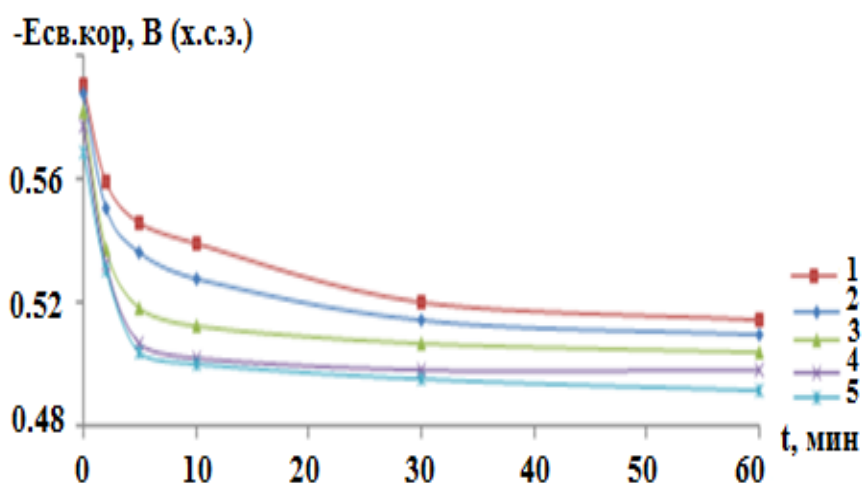


Рисунок.4.11. Временная зависимость потенциала свободной коррозии (-Есв.кор.,В) сплава ССу3(1), содержащего меди, мас.% : 0,01(2), 0,05(3), 0,1(4), 0,5(5) в среде 0,3% - ного NaCl . [92].

Скорость коррозии сплава ССuЗ плавно снижается с ростом концентрации легирующего компонента (меди) на 15-20% и подобная зависимость имеет место в трёх исследованных средах. Снижение скорости коррозии сплавов сопровождается смещением в положительную область анодных ветвей потенциодинамических кривых (рис. 4.15). С ростом концентрации хлорид-иона в электролите NaCl наблюдается увеличение скорости коррозии сплавов не зависимо от их состава.

Таблица 4.8

Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Е_{св.кор.},В) сплава ССuЗ от содержания меди, в среде электролита 0.03%- ного NaCl.
[92,100,104]

Время выдержки, минут	Содержание меди, мас.%				
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0	0,520	0,518	0,512	0,501	0,494
0,15	0,512	0,510	0,500	0,494	0,488
0,2	0,506	0,503	0,498	0,492	0,482
0,3	0,500	0,497	0,491	0,485	0,477
0,4	0,498	0,490	0,484	0,479	0,471
0,5	0,496	0,484	0,479	0,472	0,465
0,6	0,493	0,480	0,472	0,464	0,457
2	0,489	0,472	0,466	0,457	0,450
3	0,485	0,465	0,458	0,449	0,441
4	0,480	0,457	0,450	0,442	0,436
5	0,476	0,451	0,443	0,434	0,427
10	0,470	0,447	0,436	0,428	0,420
20	0,460	0,443	0,433	0,424	0,414
30	0,450	0,439	0,430	0,422	0,410
40	0,442	0,438	0,428	0,419	0,408
50	0,442	0,437	0,428	0,418	0,408
60	0,442	0,436	0,428	0,417	0,408

Таблица 4.9

Коррозионно-электрохимические характеристики сплава Cu_3Zn
легированного медью, в среде электролита NaCl

Среда NaCl , мас. %	Содержание в свинце меди, мас. %	Электрохимические потенциалы В (х.с.э)				Скорость коррозии	
		$-E_{\text{св.кор}}$	$-E_{\text{кор}}$	$-E_{\text{п.о}}$	$-E_{\text{рп}}$	$i_{\text{кор}}$ А/м^2	$K \cdot 10^{-3}$ $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$
0,03	-	0,442	0,660	0,265	0,320	0,80	15,44
	0.01	0,436	0,655	0,255	0,316	0,78	15,05
	0.05	0,428	0,648	0,245	0,312	0,75	14,47
	0.1	0,417	0,639	0,238	0,305	0,72	13,89
	0.5	0,408	0,632	0,232	0,305	0,68	13,12
0,3	-	0,514	0,670	0,330	0,400	0,89	17,17
	0.01	0,510	0,665	0,325	0,388	0,86	16,60
	0.05	0,504	0,658	0,315	0,380	0,83	16,00
	0.1	0,498	0,652	0,305	0,374	0,79	15,24
	0.5	0,492	0,647	0,295	0,371	0,76	14,66
3,0	-	0,540	0,680	0,358	0,470	0,99	19,10
	0.01	0,536	0,675	0,353	0,465	0,94	18,14
	0.05	0,531	0,669	0,347	0,458	0,91	17,56
	0.1	0,524	0,663	0,340	0,452	0,88	16,98
	0.5	0,519	0,655	0,335	0,450	0,84	16,21

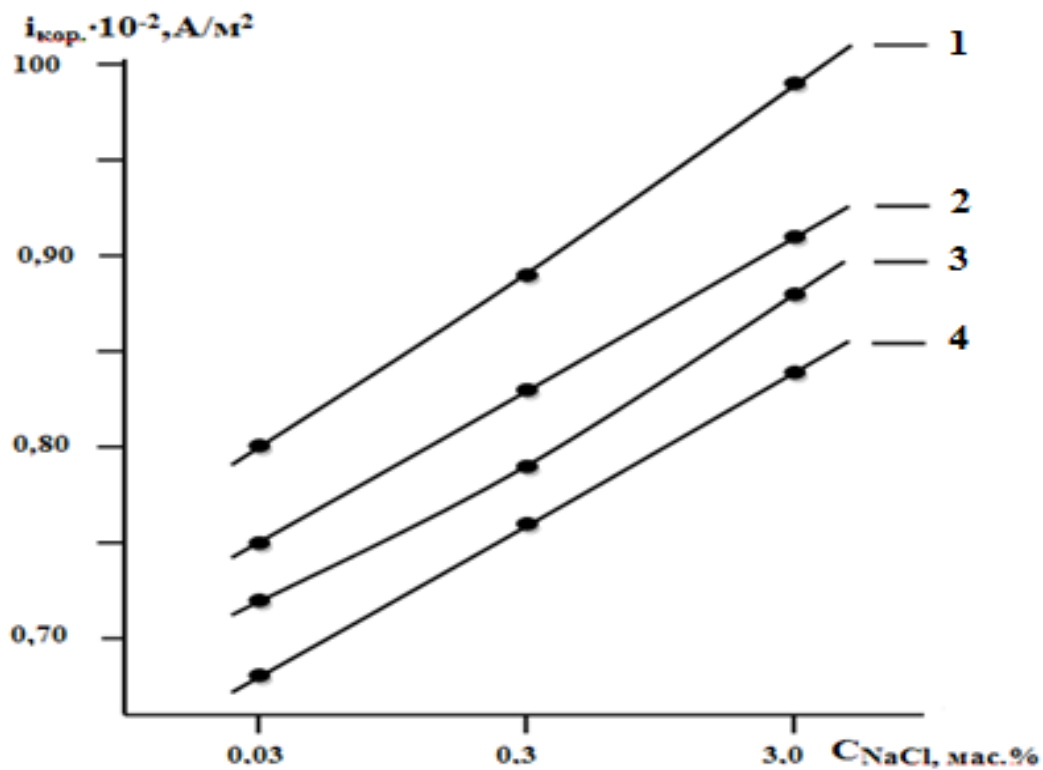


Рисунок 4.12. Зависимость плотности тока коррозии сплава Cu_3Sn (1) с медью, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4) от концентрации NaCl

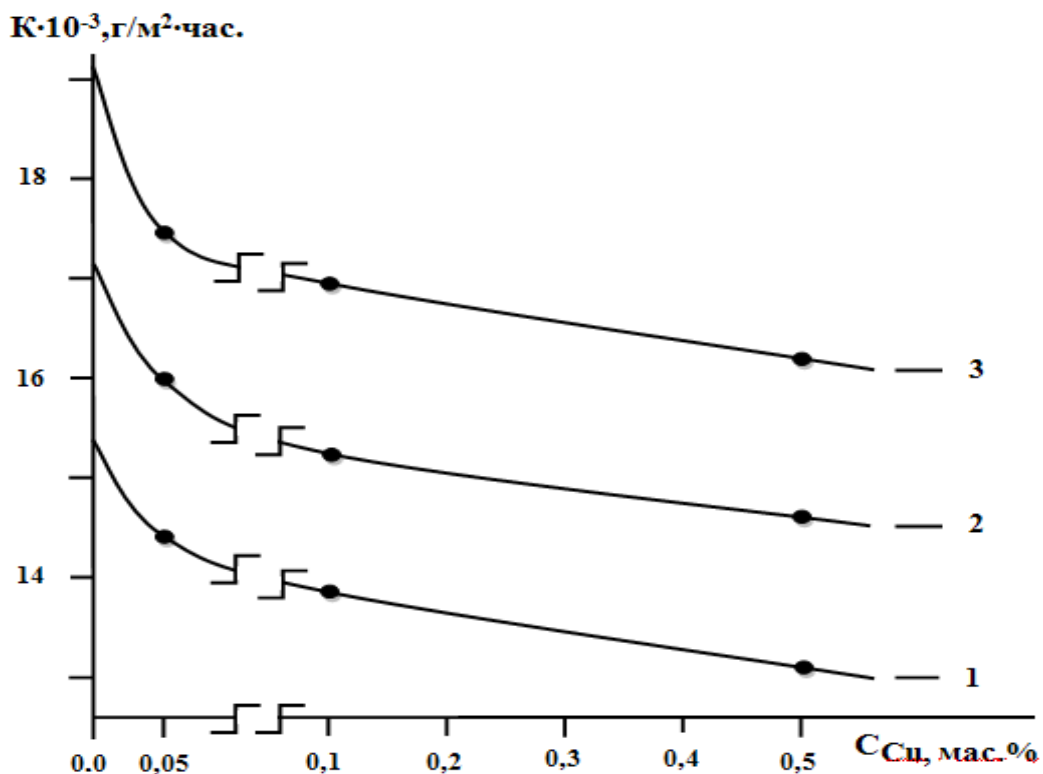


Рисунок 4.13. Зависимость скорости коррозии сплава Cu_3Sn с медью, в среде электролита 0,03(1); 0,3(2); 3,0(3)-ного NaCl .

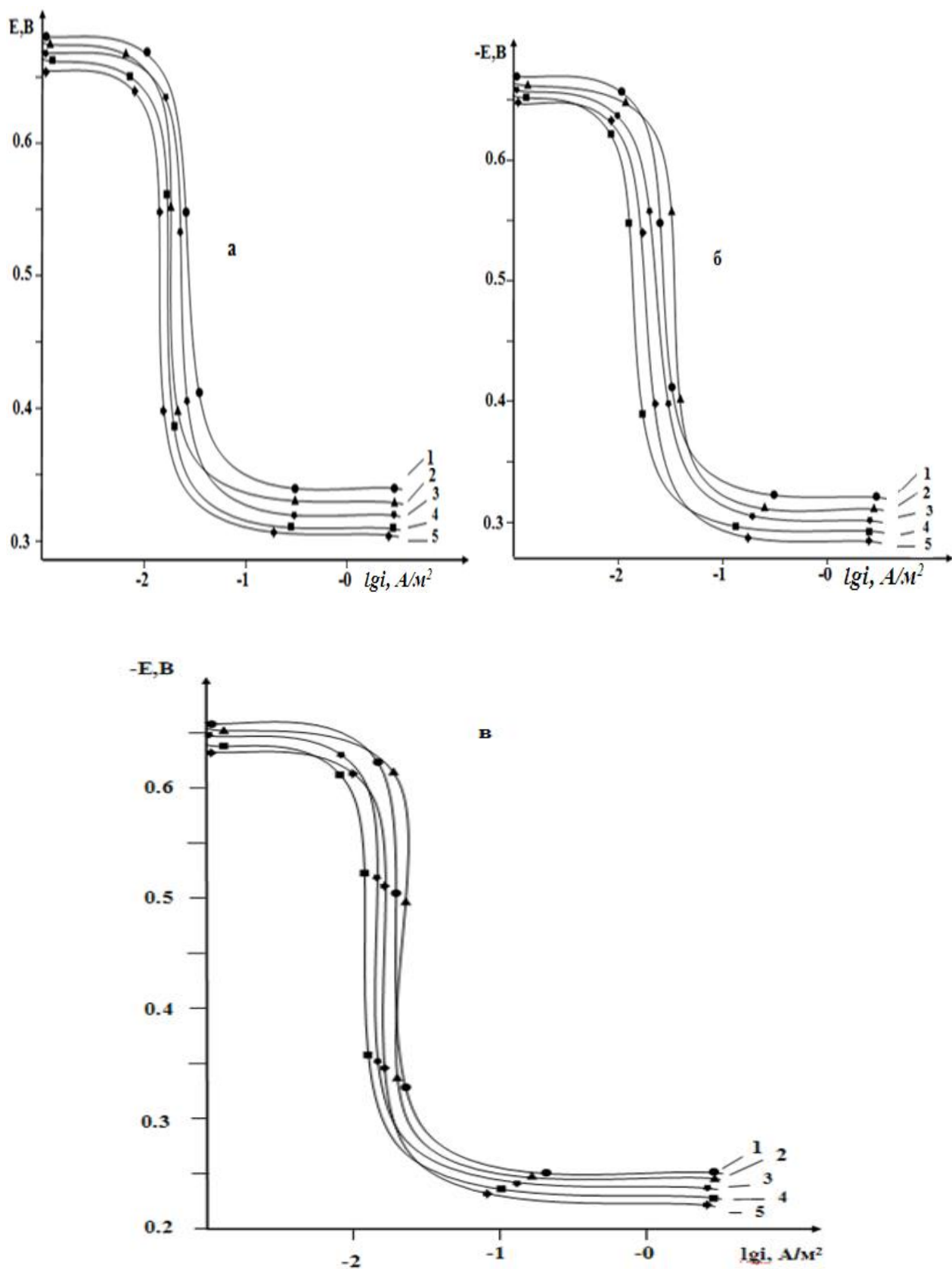


Рисунок.4.14. Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплава Cu_3Sn (1), содержащего меди, мас. %: 0,01(2); 0,1(3); 0,5(4), в среде электролита 3% (а), 0,3% (б) и 0,03% (в) – ного NaCl [91].

Приведённые на рис.4.12 и 4.13 зависимости $i_a=f(C_{\text{NaCl}})$ и $K=f(C_{\text{Cu}})$ свидетельствуют о росте скорости анодной коррозии сплавов системы Pb-Cu от концентрации электролита NaCl

Таким образом, потенциодинамическим методом со скорости развёртки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение сплава ССuЗ с медью и установлено, что легирование повышает коррозионную стойкость исходного сплава на 15-20%, в среде электролита NaCl. При этом от концентрации меди наблюдается смещение в область положительных значений потенциалов питтингообразования и репассивации исходного сплава, а потенциал коррозии остаётся практически неизменным. Рост концентрации хлорид-иона в электролите увеличивает скорость коррозии сплавов не зависимо от их состава. [92].

4.5. Влияние теллура на анодное поведение свинцово – сурьмянного сплава ССuЗ, в нейтральной среде электролита NaCl[93]

Большой практический интерес представляет знание поведения металла, находящегося в определённой среде как под воздействием внешней поляризации, так и в ее отсутствие [93].

Механизм действия элементов на анодные свойства свинца различен, и не всегда без экспериментальных данных удаётся определить, какой из механизмов является преобладающим. Известно, что на свинец и его сплавах фазовый защитный слой порой достигает значительной толщины [87-93], и является потенциал определяющей электродной системой по отношению к компонентам раствора, участвующим в электродных процессах.

В настоящем разделе работы представлены результаты изучения влияния добавок теллура на анодное поведение сплава свинца с 3% (мас.) сурьмы (ССuЗ), в нейтральной среде электролита NaCl, различной концентрации.

Таблица 4.10

Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Е_{св.кор.},В) сплава ССуЗ от содержания теллура, в среде электролита 3%- ного NaCl.
[93,102,105]

Время выдержки, минут	Содержания теллура, мас. %				
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0	0,660	0,642	0,635	0,628	0,619
0,15	0,648	0,634	0,626	0,620	0,610
0,2	0,642	0,628	0,620	0,614	0,604
0,3	0,634	0,620	0,612	0,608	0,598
0,4	0,625	0,612	0,605	0,600	0,591
0,5	0,618	0,604	0,598	0,592	0,584
0,6	0,610	0,596	0,590	0,586	0,578
2	0,602	0,587	0,579	0,575	0,569
3	0,594	0,579	0,570	0,567	0,560
4	0,588	0,570	0,562	0,558	0,551
5	0,571	0,558	0,554	0,549	0,542
10	0,560	0,546	0,540	0,537	0,530
20	0,554	0,535	0,533	0,526	0,519
30	0,548	0,528	0,525	0,514	0,510
40	0,542	0,524	0,518	0,512	0,507
50	0,540	0,523	0,516	0,511	0,506
60	0,540	0,522	0,516	0,511	0,505

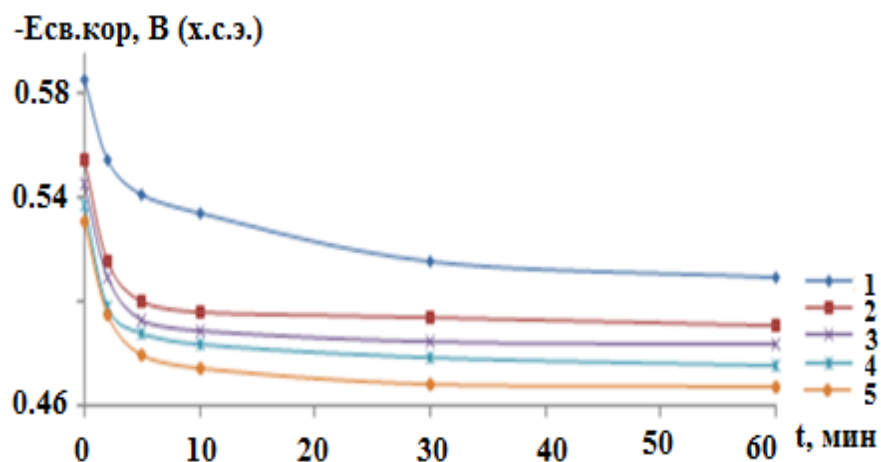


Рисунок.4.15. Временная зависимость потенциала свободной коррозии (-Есв.кор.В) сплава ССуЗ(1), содержащего теллура, мас.% : 0,01(2), 0,05(3), 0,1(4), 0,5(5) в среде 0,3% - ного NaCl .

Таблица 4.11

Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Есв.кор.В) сплава ССуЗ от содержания теллура, в среде электролита 0.03%- ного NaCl.

Время выдержки, минут	Содержание теллура, мас.%				
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0	0,520	0,492	0,484	0,476	0,470
0,15	0,512	0,486	0,478	0,468	0,462
0,2	0,506	0,480	0,472	0,462	0,456
0,3	0,500	0,475	0,467	0,457	0,450
0,4	0,498	0,469	0,461	0,450	0,444
0,5	0,496	0,462	0,454	0,443	0,438
0,6	0,493	0,455	0,447	0,436	0,431
2	0,489	0,448	0,440	0,429	0,423
3	0,485	0,439	0,432	0,421	0,417
4	0,480	0,432	0,426	0,416	0,410
5	0,476	0,425	0,419	0,409	0,403
10	0,470	0,418	0,412	0,401	0,397
20	0,460	0,412	0,405	0,395	0,391
30	0,450	0,408	0,402	0,392	0,389
40	0,442	0,406	0,400	0,390	0,387
50	0,442	0,406	0,399	0,390	0,386
60	0,442	0,406	0,398	0,390	0,385

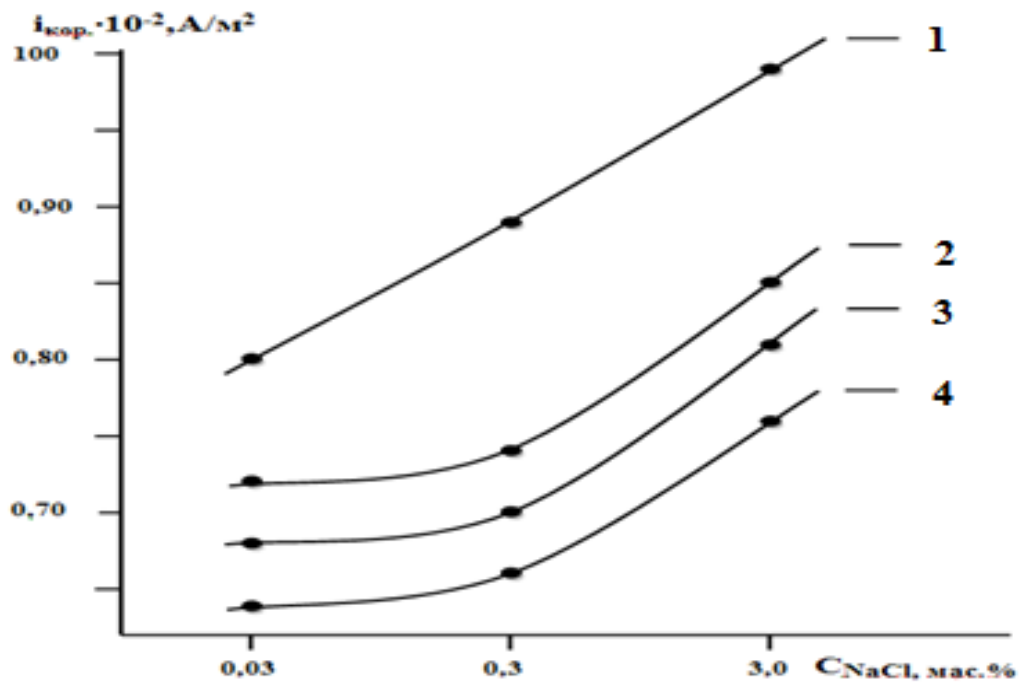


Рисунок 4.17 Зависимость плотности тока коррозии сплава $ССу_3(1)$, с теллуrom мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4) от концентрации $NaCl$.

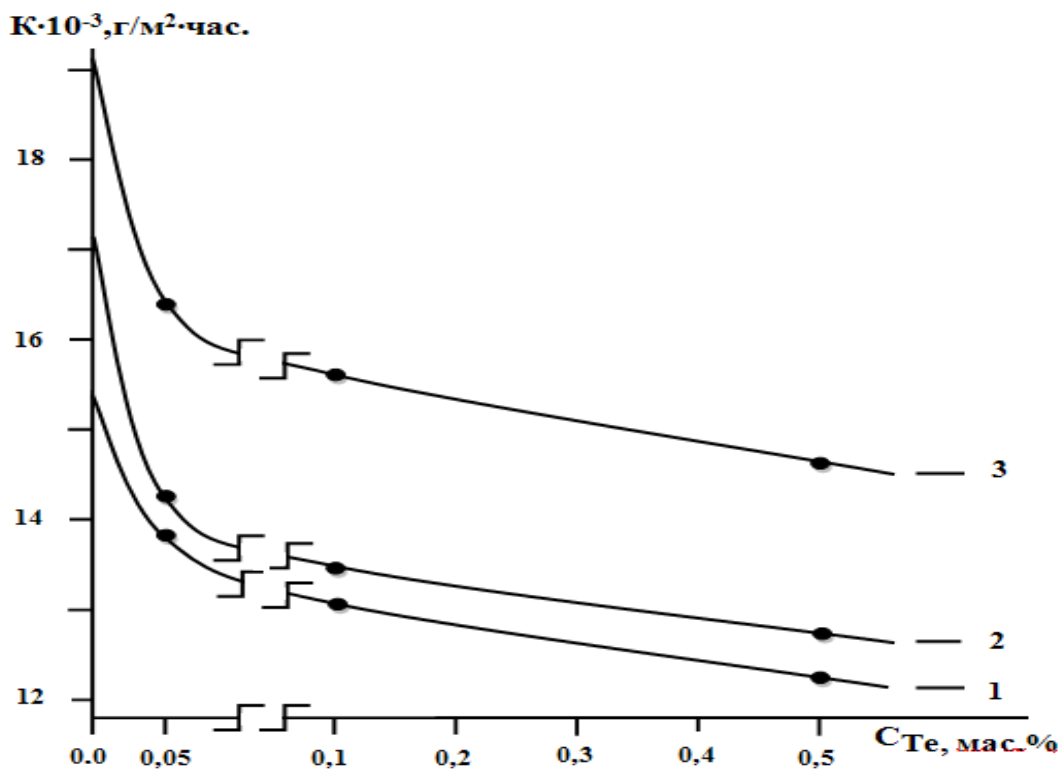


Рисунок 4.16. Зависимость скорости коррозии сплава $ССу_3$ с теллуrom, в среде электролита 0,03(1); 0,3(2); 3,0(3)-ного $NaCl$.

Таблица 4.12

Коррозионно-электрохимические характеристики сплава $SSuZ$, с теллуrom, в среде электролита $NaCl$ [92]

Среда $NaCl$, мас. %	Содержание теллура в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы В (х.с.э)				Скорость коррозии	
		$-E_{св.кор}$	$-E_{кор}$	$-E_{п.о}$	$-E_{рп}$	$i_{кор.}$	$K \cdot 10^{-3}$
						A/m^2	$г/м^2 \cdot ч$
0,03	-	0,442	0,660	0,265	0,320	0,80	15,44
	0.01	0,406	0,625	0,248	0,298	0,76	14,66
	0.05	0,398	0,620	0,242	0,290	0,72	13,89
	0.1	0,390	0,614	0,233	0,286	0,68	13,12
	0.5	0,385	0,610	0,218	0,280	0,64	12,35
0,3	-	0,514	0,670	0,330	0,400	0,89	17,17
	0.01	0,496	0,642	0,318	0,376	0,82	15,82
	0.05	0,488	0,634	0,308	0,372	0,74	14,28
	0.1	0,480	0,628	0,298	0,368	0,70	13,51
	0.5	0,472	0,620	0,286	0,368	0,66	12,73
3,0	-	0,540	0,680	0,358	0,470	0,99	19,10
	0.01	0,522	0,650	0,344	0,455	0,92	17,75
	0.05	0,516	0,646	0,338	0,446	0,85	16,40
	0.1	0,511	0,639	0,334	0,438	0,81	15,63
	0.5	0,505	0,630	0,326	0,436	0,76	14,66

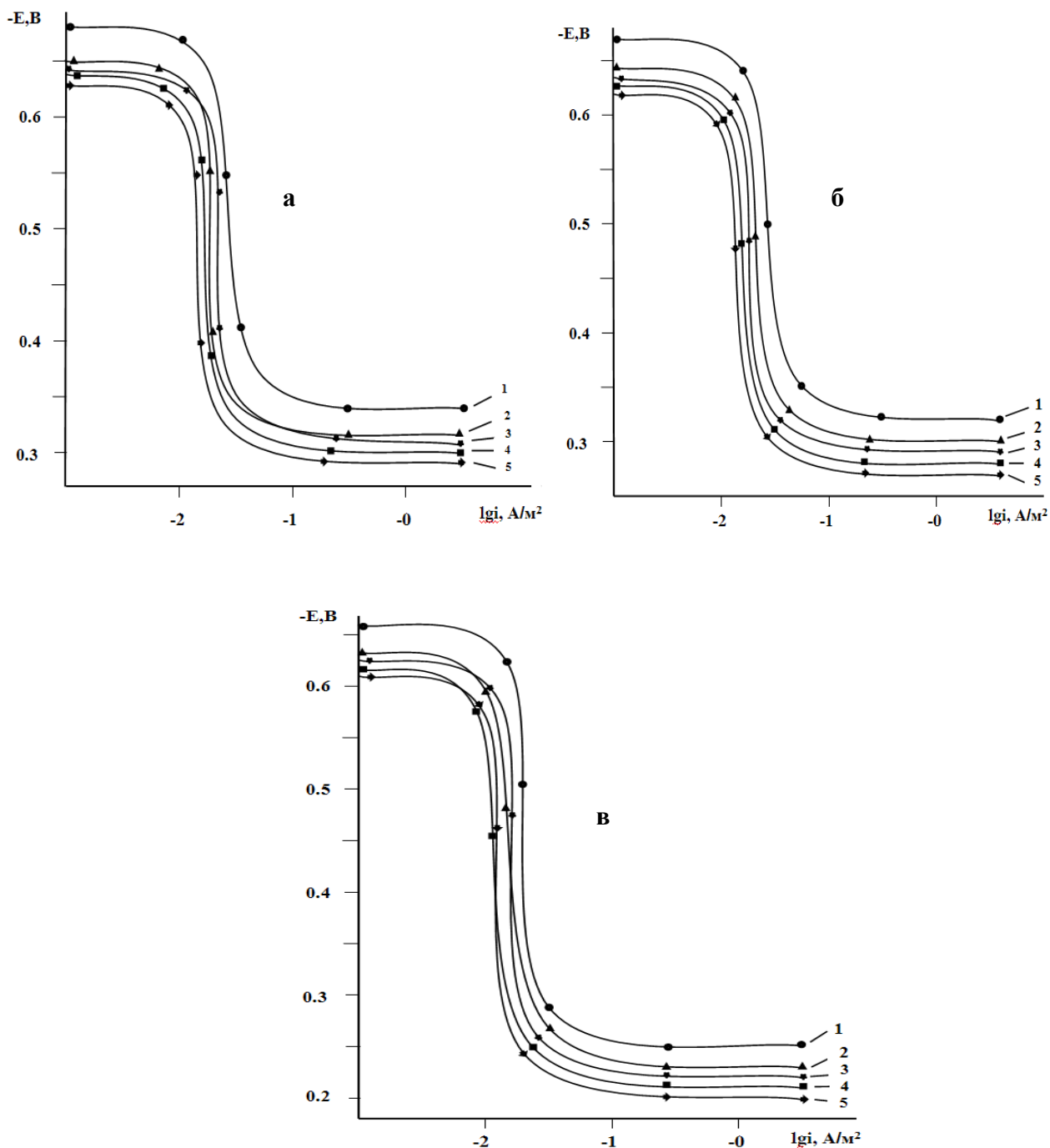


Рисунок 4.17. Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплава ССу3(1), содержащего теллура, мас. %: 0,01(2); 0,1(3); 0,5(4), в среде электролита 3% (а), 0,3% (б) и ,03% (в) – ного NaCl [91].

Таким образом, потенциодинамическим методом со скорости развёртки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение сплава ССу3 с теллуrom и установлено, что легирование повышает коррозионную стойкость исходного сплава на 25%, в среде электролита NaCl. При этом от концентрации теллура наблюдается смещение в область положительных значений потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации исходного сплава. Рост

концентрации хлорид-иона в электролите увеличивает скорость коррозии сплавов не зависимо от их состава [91].

4.6. Заключение к главе IV

Коррозионно–электрохимические свойства сплавов систем Pb – Cu, Pb – Te и SSu_3 с медью и теллуrom изучены в нейтральной среде электролита NaCl.

Обобщённые результаты исследования сплавов указанных систем представлены в табл. 4.10-4.12.

Таблица 4.10

Изменение потенциала (х.с.э) свободной коррозии ($-E_{св. корр.}$, В) сплавов систем Pb – Cu, Pb – Te и SSu_3 , с медью и теллуrom, от концентрации электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание легирующего элемента в свинце и сплава SSu_3 , мас.%	$-E_{св. корр.}$, В			
		Pb – Cu	Pb – Te	SSu_3 Cu	SSu_3 Te
	-	0,524	0,524	0,442	0,442
0,03	0,01	0,511	0,497	0,436	0,406
	0,05	0,500	0,488	0,428	0,398
	0,1	0,490	0,475	0,417	0,390
	0,5	0,479	0,462	0,408	0,385
0,3	-	0,543	0,543	0,514	0,514
	0,01	0,532	0,515	0,510	0,496
	0,05	0,522	0,504	0,504	0,488
	0,1	0,512	0,491	0,498	0,480
	0,5	0,501	0,480	0,492	0,472
3,0	-	0,562	0,562	0,540	0,540
	0,01	0,544	0,532	0,536	0,522
	0,05	0,533	0,522	0,531	0,516
	0,1	0,520	0,510	0,524	0,511
	0,5	0,509	0,500	0,519	0,505

Таблица 4.11

Потенциал (х.с.э) питтингообразования ($-E_{п.о.}$, В) сплавов систем Pb – Cu, Pb – Te и SSu_3 смесью и теллуром, при различной концентрации электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание легирующего элемента в свинце и сплаве SSu_3 , мас.%	$-E_{п.о.}$, В			
		Pb – Cu	Pb – Te	SSu_3 Cu	SSu_3 Te
	-	0,380	0,380	0,265	0,265
0,03	0,01	0,369	0,358	0,255	0,248
	0,05	0,360	0,350	0,245	0,242
	0,1	0,352	0,343	0,238	0,233
	0,5	0,344	0,337	0,232	0,218
0,3	-	0,420	0,420	0,330	0,330
	0,01	0,404	0,390	0,325	0,318
	0,05	0,382	0,370	0,315	0,308
	0,1	0,370	0,356	0,305	0,298
	0,5	0,362	0,350	0,295	0,286
3,0	-	0,450	0,450	0,358	0,358
	0,01	0,431	0,420	0,353	0,344
	0,05	0,420	0,410	0,347	0,338
	0,1	0,411	0,401	0,340	0,334
	0,5	0,402	0,397	0,335	0,326

Для сплавов систем Pb – Cu, Pb – Te и SSu_3 с медью и теллуром при переходе от слабого электролита к более сильному электролиту происходит уменьшение величины потенциала свободной коррозии, независимо от содержания легирующего компонента (табл. 4.10). Величина потенциалов питтингообразования и репассивации чистого свинца и SSu_3 с медью и теллуром, также по мере роста концентрации хлорид – иона в электролите смещаются в более отрицательную область. Увеличение концентрации легирующего компонента способствует росту величины потенциалов питтингообразования и репассивации во всех средах не зависимо от концентрации хлорид – иона (табл. 4.11). Установленные зависимости характерны для сплавов систем Pb – Cu, Pb – Te и SSu_3 с выше указанными

металлами. При переходе от сплавов системы Pb – Cu и ССуЗ с медью к сплавам с теллуrom потенциал свободной коррозии растёт, т.е. смещается в более положительную область, потенциал питтингообразования, от сплавов с медью к сплавам с теллуrom также увеличивается (табл. 4.11).

Таблица 4.12

Скорость коррозии сплавов систем Pb – Cu, Pb – Te ССуЗ с медью и теллуrom, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание легирующего элемента в свинца и ССуЗ, мас. %	Pb – Cu	Pb – Te	ССуЗ -Cu	ССуЗ- Te
		К· 10 ⁻³ , г/м ² .ч	К· 10 ³ , г/м ² .ч	К· 10 ⁻³ , г/м ² .ч	К· 10 ⁻³ , г/м ² .ч
0,03%	-	15,44	15,44	15,44	15,44
	0,01	15,05	14,47	15,05	14,66
	0,05	14,66	14,08	14,47	13,89
	0,1	14,28	13,70	13,89	13,12
	0,5	13,89	13,31	13,12	12,35
0,3%	-	16,40	16,40	17,17	17,17
	0,01	16,01	15,82	16,60	15,82
	0,05	15,63	15,44	16,00	14,28
	0,1	15,24	15,05	15,24	13,51
	0,5	14,86	14,66	14,66	12,73
3%	-	18,91	18,91	19,10	19,10
	0,01	18,52	18,33	18,14	17,75
	0,05	18,14	17,94	17,56	16,40
	0,1	17,75	17,56	16,98	15,63
	0,5	17,37	17,17	16,21	14,66

Скорость коррозии сплавов систем Pb – Cu, Pb – Te и ССуЗ, с медью и теллуrom (табл.4.12) при переходе от сплавов системы Pb – Cu и ССуЗ-Cu к сплавам систем Pb – Te и ССуЗ-Te уменьшается.

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа литературных данных сделан вывод о необходимости исследования свойств свинца и свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 ($\text{Pb}+3\text{мас.}\%\text{Sb}$) с медью и теллуром с целью разработки новых сплавов, использующихся в кабельной технике и других отраслях.

2. В режиме «охлаждения» исследованы температурные зависимости теплофизических свойств и термодинамических функций свинца и сплава SSu_3 с медью и теллуром. Установлено, что с ростом температуры и содержания меди и теллура в свинце и сплаве SSu_3 теплоёмкость увеличиваются. У сплавов свинца и свинцово сурьмяного сплава SSu_3 , с медью и теллуром при переходе от сплавов с медью к теллура наблюдается увеличение теплоёмкости, что в целом коррелируется с данными для меди и теллура. Величины теплоёмкости для сплавов в целом превышают теплоёмкость свинца и сплава SSu_3 .

3. Показано, что с ростом температуры и содержания меди и теллура в свинце и сплаве SSu_3 энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значение Гиббса уменьшается. При переходе от свинца и сплава SSu_3 с медью к сплавам с теллуром энтальпия и энтропия увеличивается. Легирование свинца и сплава SSu_3 медью и теллуром в целом увеличивает его термодинамические функции.

4. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления свинца и сплава SSu_3 с медью и теллуром, в твёрдом состоянии. Установлено, что имеет место общая тенденция к увеличению скорости окисления с ростом температуры и концентрации теллура, но от концентрации меди скорости окисления уменьшается.. Кажущаяся энергия активации процесса окисления сплавов, с увеличением концентрации меди повышается и от содержания теллура уменьшается. Механизм окисления сплавов подчиняется гиперболическому закону.

5. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развертки 2мВ/с исследовано анодное поведение свинца и сплава SSu_3 с медью и теллуром, в среде электролита NaCl . Установлено, что

легирование свинца и сплава SSu_3 указанными металлами до 0,5 мас.% повышает его анодную устойчивость на 5-15%, в среде электролита NaCl. При переходе от сплавов с медью к сплавам с теллуrom потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации увеличивается, т.е. смещается в более положительную область, Скорость коррозии свинца и сплава SSu_3 с медью и теллуrom при переходе от сплавов с медью к сплавам с теллуrom растёт.

ЛИТЕРАТУРА

1. Муллоева Н.М. Физико-химические свойства сплавов свинца щелочноземельными металлами: диссертация кандидата химических наук: 02.00.04 – физическая химия / Ин-т химии им. В. И. Никитина Акад. наук. Республики Таджикистан - Душанбе, 2015. - 170 с.
2. Муллоева, Н.М. Термодинамические свойства свинца и их температурная зависимость / Н.М.Муллоева, И.Н.Ганиев, З.Низомов // Мат. конф. «Важнейшие проблемы материаловедения в машиностроении и методы его преподавания».- Душанбе: ДГПУ им. С. Айни.-2012.-С.18-22.
3. Муллоева, Н.М. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функций свинца / Н.М.Муллоева, И.Н. Ганиев, Н.Ф. Ибрагимов, З. Низомов, Ф.У. Обидов // Журнал физической химии.-2013,- Т.87.-№11.-С. 1-4.
4. 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.
5. Брянцева, В.И.- Электрохимия металлов и химия амальгам / В.И. Брянцева, Л.А. Цхе, В.Г. Бундже, Ю.Д. Дунаев, Г.З. Кирьяков.- В. кн. Алма-ата: «Наука» Каз. ССР. 1969.- С. 23-28.
6. Гулов, Б.Н. Сравнение температурной зависимости теплоемкости и коэффициента теплоотдачи алюминия А7 / Б.Н.Гулов, Р.Х.Саидов, З.Низомов // Вестник Таджикского технического университета, 2011.- Вып. 3.- С. 23-26.
7. Дасочи, М.А./ М.А.Дасочи, М.Л.Ратнер // Вестник электропромышленности. 1957, №8.-С. 48-52.
8. Муллоева, Н.М. Теплофизические и термодинамические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами: монография / Н.М. Муллоева, И.Н.ганиев, Х.А.Махмадуллоев // Германия. Издательский дом LAPLAMBERT Academic Publishing, 2013.-66 с.
9. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплавов системы Pb-Sn /И.Н.Ганиев,

- Н.М.Муллоева, З.Низомов, Ф.У. Обидов, Н.Ф.Ибрагимов // Теплофизика высоких температур.-2014.-№1.- С.147-150.
10. Муллоева, Н.М. Потенциодинамическое исследование сплавов системы Pb-Sr / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, Ф.У. Обидов //Коррозия:материалы и защита.-2013.-№3.-С.19-23.
 11. Муллоева, Н.М. Повышение анодной устойчивости свинца, легированием щелочноземельными металлами: Н.М. Муллоева, И.Н.Ганиев,Ф.У.Обидов. Германия. Издательский дом: LAPLAMBERTA cademic Publishing, 2012.-90 с.
 12. Ивлиев, А.Д. Метод температурных волн в теплофизических исследованиях / Теплофизика высоких температур // А.Д. Ивлиев, 2009.- Т.47.-№5.-С. 771-792.
 13. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / В.Е. Зиновьев.- М.: Металлургия, 1989.- 384 с.
 14. Муллоева, Н.М. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплавов системы Pb-Sr / Н.М.Муллоева, И.Н.Ганиев, З.Низомов, Ф.У. Обидов, Н.Ф. Ибрагимов // Теплофизика высоких температур.-2014.-№1.-С. 147-150.
 15. Умаров М.А. Свойства сплавов свинца с бериллием, алюминием и магнием: диссертация кандидата технических наук: 05.16.09-Материаловедение (в машиностроении) / Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими -Душанбе, 2018. - 140 с.
 16. 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.
 17. Умаров М.А. Влияние бериллия на теплоемкость свинца в режиме охлаждения / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев Н.Ф. Иброхимов // Материалы научной конференции XIV Нумановские чтения «Вклад молодых ученых в развитие химической науки» посвященные «Году молодежи». -Душанбе, 2017.-С.124-128.

18. Ниёзов О.Х. Физико-химические свойства свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 с щелочноземельными металлами: диссертация кандидата технических наук: 02.00.04 – физическая химия / Ин-т химии им. В. И. Никитина Акад. наук. Республики Таджикистан -Душанбе, 2019. - 150 с.
19. Ганиев, И.Н. Влияние стронция на теплоемкость и изменение термодинамических функций свинцового сплава SSu_3 / О.Х. Ниёзов, А.Г. Сафаров, Н.М. Муллоева // Известия Санкт-Петербургского государственного технического институт (технологического университета). -2018. -№ 47 (73). -С. 36-42.
20. Ниёзов, О.Х. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинцового сплава SSu_3 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.
21. 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. 29
22. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О.Кубашевский, Г.М. Гопкинс: Metallurgia, 1985.-С.360-363.
23. Муллоева, Н.М. Кинетика окисления сплавов Pb-Sr (Ba) в жидком состоянии / Н.М. Муллоева, И.Н.Ганиев, Б.Б.Эшов // Журнал физической химии.-2015.-Т.89.-№10.-С.1-5.
24. Муллоева, Н.М. Влияние щелочноземельных металлов на кинетику окисления свинца в жидком состоянии / Н.М. Муллоева, И.Н.Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, Р.А. Исмоилов // Сб. Междунар. Конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения».- Душанбе.-2013.-С.36-37.
25. Муллоева, Н.М. Кинетика окисления жидких сплавов системы свинецкальций / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Ф.У. Обидов // Матер. Респ. науч. конф. «Проблемы современной координационной химии», посв. 60-летию проф. А.А. Аминджанова.- ТНУ.- 2011.- С.

26. Умаров, М.А. Кинетика окисления свинца, легированного бериллием, в твердом состоянии / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев // Матер. Межд. научно-практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». Душанбе, 2016.-С. 109-112.
27. 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.
28. Умаров, М.А. Влияния 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.
29. Trymet M. // Naturwissenschaften, 1965. Bd 52. P. 492 – 493.
30. Trymet M. // Z. anorg. Allg. Chem., 1969. Bd 371. H. 5 – 6. P. 237 – 247.
31. Шуваева Е.Т., Фасенко Е.Г. // Кристаллография. 1970. Т.15. №2. С. 379 – 380.
32. Дунаев, Ю.Д. Нерастворимые аноды на основе свинца / Ю.Д. Дунаев.- Алма-Ата: «Наука» Каз. ССР, 1978.- 316 с.
33. Муллоева, Н.М. Анодные поведение сплавов системы Pb-Sr в нейтральной среде 3% NaCl / Н.М.Муллоева, И.Н.Ганиев, М.Т. Норова, Ф.У. Обидов // Матер. Респ. Научно-практ. Конф. «Методы повышения качество и целосообразности процессов производства» ТТУ им.М.С. Осими.- Душанбе.-2011.-С. 73-76.
34. Муллоева, Н.М. Электрохимическое поведение свинца, легированного стронцием в среде NaCl / Н.М.Муллоева, И.Н.Ганиев, М.Т.Норова, Ф.У.Обидов, Б.Б.Эшов, Х.А.Махмадуллоев // Матер.респ. научно-практ. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии».- ТТУ им.М.Осими.-2011.- С.156-158.
35. Вахобов, А.В. Металлургия кальция и его сплавов / А.В. Вахобов, И.Н.Ганиев, Х.М.Назаров.-Душанбе:Дониш,2000.-178 с.
36. Ганиев, И.Н. Металлургия стронция и его сплавов / И.Н. Ганиев, А.В. Вахобов, Назаров Х.М.. Душанбе: Дониш, 2000.- 190 с.

37. Назаров,Х.М. Барий и его сплавы / Х.М.Назаров, А.В.Вахобов, И.Н.Ганиев, Т.Д.Джураев.-Душанбе:Дониш,2001.-211 с.
38. Муллоева, Н.М. Влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение свинца, легированием барием / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технология.- 2015.- № .- С.112-117
39. Ганиев, И.Н. Модифицирование силуминов стронцием И.Н.Ганиев,Г.А.Пархутик и др.-Минск: Наука и техника, 1986.-146с.
40. Мальцев, М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов / М.В.Мальцев, М.: Металлургия, 1984-280с.
41. Муллоева, Н.М. Влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение свинца, легированием барием / Н.М.Муллоева, И.Н.Ганиев, Б.Б.Эшов // Изв.ВУЗов.Хим. и хим.технология.-2015№ .-С.
42. Муллоева, Н.М. Влияние добавок кальция на потенциал коррозии свинца / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Ф.У. Обидов, Х.А. Махмадулов // Матер. Междунар. науч.-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». Абишевские чтения.- Караганда.- 2011.- С. 176-178.
43. Муллоева, Н.М. Электрохимическая коррозия свинца, легированного щелочноземельными металлами в среде электролита NaCl / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, З.Низомов, Ф.У. Обидов // Матер. Респ. конф. «Достижения инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения».- Душанбе.- 2014.- С.
44. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 536, МПК С22С 11/00. Сплав на основе свинца / Н.М. Муллоева; заявитель и патентообладатель:И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, М.Т.Норова, З.Р. Обидов, А.А.Маркаев, Р.А.Исмоилов / №1200728; заявл.11.05.12; опубл. 11.05.12, Бюл.80, 2012.– 2 с.
45. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 602, МПК С22С 11/00. Способ повышения коррозионной стойкости свинца и его сплавов / Н.М. Муллоева; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, М.А.

- Умаров, Н.М. Муллоева / №1200750; заявл.11.05.12; опубл. 05.11.12, Бюл. 93, 2014.– 2 с.
46. Ганиев, И.Н. Коррозия сплавов свинца с щелочноземельными металлами / И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, Б.Б. Эшов // Матер. Междунар. науч. конф. «Наука, техника и инновационные технологии в эпоху могущества и счастья».- Ашхабад.- 2015.- С. 23-25
47. Семенченко, В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах / В.К. Семенченко.- М.: Изд- во научно-техн. литературы.- 1956.- 135 с.
48. Смирнов М.П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М.: Metallurgia, 1977. 280с.
49. Белоусова Н.В., Денисов В.М., Истомин С.А. и др. Взаимодействие жидких металлов и сплавов с кислородом. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 285с.
50. Антонова Л.Т., Денисов В..М., Талашманова Ю.С. и др. Взаимодействие жидких сплавов на основе свинца с кислородом воздуха // Расплавы.2006. №4. С. 3-12.
51. Денисов В.М., Антонова Л.Т., Талашманова Ю.С. Окисление жидких сплавов олова с серебром// Изв. вузов. Цветная металлургия. 2007. № 6. С. 430-432.
52. Антонова Л.Т., Денисов В.М., Крик С.Д. и др. Окисление расплавов висмут – олова на воздухе и в атмосфере кислорода // Расплавы. 2009.№ 1. С. 3-10
53. Антонова Л.Т., Денисов В..М., Талашманова Ю.С. и др. Окисление жидких сплавов на основе серебра // Расплавы. 2005.№4. С.8-16.
54. Антонова Л.Т., Денисов В..М., Федоров В.А. и др. Получение $PbGeO_3$ окислением жидких сплавов свинец – германий // Изв.вузов. Химия и хим.технология. 2005. Т. 48.№8.С. 163-165.
55. Талашманова Ю.С. Денисов В..М., Антонова Л.Т. и др. Окисление расплавов германий – свинец на воздухе // Расплавы. 2007.№5.С. 9-12.
56. Малышев М.В., Румянцев Д.В. Серебро. М.: Metallurgia, 1976.312 с.

57. Денисов В.М., Истомин С.А., Белоусова Н.В. и др. Серебро и его сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 368с.
58. Iwasaki K., Yamane H., Kubota S. et al. Synthesis and characterization of $Ag_{5-x}Pb_2O_{6-\delta}$ // *Physica C*. 2002. V. 382.P. 263-268.
59. Окисление металлов. Т.1 / Под ред. Ж.Бенара. М.: Metallurgia, 1968. 499с.
60. Дьячков В.И. Роль диффузии и межфазных процессов в контроле скорости окисления титана и его сплавов // *Изв.вузов. Цветная металлургия*.2004. №1. С. 81-87.
61. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Истомин С.А. и др. Окисление жидких сплавов (Pb – Ge)+Ag на воздухе и в атмосфере кислорода // *Расплавы*.2011.№3.С..38-45.
62. Карлов А.В., Белоусова Н.В., Карлов Е.В. и др. Окисление жидких сплавов системы висмут – олово – свинец // *Расплавы*. 2002.№4.С.22-26.
63. Антонова Л.Т., Денисов В.М., Пастухов Э.А. и др. Об окислении жидких бинарных сплавов олова – серебро // *Расплавы*. 2008.№2.С. 2-15.
64. Денисова Л.Т., Биронт В.С., Денисов В.М. и др. О катастрофическом окислении расплавов Ag – Sn // *Журнал СФУ. Техника и технологии*. 2009.№3.С. 283-293.
65. Linke C., Jansen M. Uber Ag_2SnO_3 , das erste Silberstannat // *Z. anorg.All.Chem*.1997.V.623.S. 1441-1446.
66. Feng J., Xiao B., Chem J.C. et al. Theoretical study on the stability and electronic property pf Ag_2SnO_3 // *Solid State Sci*. 2009. #11. P.259-264.
67. Антонова Л.Т., Белоусова Н.В., Кирик С.Д. и др. Взаимодействие жидких сплавов свинец – медь с кислородом воздуха // *Расплавы*. 2004.№1.С. 29-32.
68. Денисова Л.Т., Денисов В.М., Биронт В.С. и др. окисление расплавов олово – медь и формирование окарины на этих сплавах // *Журнал СФУ. Техника и технологии*. 2010.Т.3.№3.С.284-292.
69. Каменев Ю.Б., Киселевич А.В., Остатенко Е.И., Скачков Ю.В. // *Электрохимическая энергетика*. 2001. Т.1. №3. С.17-20.

70. Zhiyun Jiang Juanduo Lu Shuzhen Zhao Weiging Gu Zhonghua Zhang // J.Power Sources. 1990. Vol.31.P.169.
71. Кутнаева Н.Н., Казаринов В.А. // Исследования в области прикладной электрохимии. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1989. С.10-17.
72. Jullian E. Albert L. Caillerie J.L. // J.Power Sources. 2003. Vol.116. P.185-192.
73. 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.
74. Умаров, М.А. Коррозионно - электрохимические характеристики сплава 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.
75. 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.
76. 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.
77. 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.
78. 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.
79. 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.
80. 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.
81. 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.
82. 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.
83. 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 Сибирский государственный индустриальный университет. -2018. -№1 (23). -С. 37-41.
84. Ниёзов, О.Х. Потенциодинамическое исследование анодного поведение сплава ССуЗ, 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.
85. Худойбердизода С.У. Потенциодинамическое исследование сплава ССуЗ, легированного медью, в среде электролита NaCl / С.У. Худойбердизода, И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, Б.Б. Эшов, Джайлоев Дж.Х, У.Ш. Якубов // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук, -2019. -№1, -С. 206-212.
86. Ниёзов, О.Х. Влияние добавок кальция на потенциал коррозии сплава ССуЗ 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.
87. Худойбердизода С.У. Влияние добавок меди на потенциал свободной коррозии свинцового SSu_3 , в среде электролита $NaCl$ / С.У. Худойбердизода, И.Н. Ганиев, Н.М.Муллоева, Б.Б. Эшов // Межд. науч-практ. конф. «студенты, магистранты, соискатели и молодой учёны» Мухандис-2019.- г. Душанбе. -С. 207-211.
88. Худойбердизода С.У. Кинетика окисления свинца медью, в твердом состоянии / С.У. Худойбердизода, И.Н. Ганиев, Н.М.Муллоева, Дж.Х. Джайлоев // Мат. межд. науч-практ. конф. «Современной проблемы естественных и гуманитарных наук и их роль в укреплении научных связей между странами», посвященной 10-летию Филиала МГУ им.М.В.Ломоносова.- г. Душанбе. - С. 134-137.
89. Ганиев, И.Н. Влияние добавок стронция и хлорид – иона на анодное поведение сплава SSu_3 / 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 SSu_3 // Журнал «Ползуновский вестник» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, -2019. -№2, -С. 143-150.
90. 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.
91. Ниёзов, О.Х. Потенциодинамическое исследование сплава SSu_3 , 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.
92. Муллоева, Н.М. Сплавы свинца с щелочноземельными металлами / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев.-Монография. Душанбе: ООО «Андалеб - Р». 2015. -168 с.
93. Теплопроводность твёрдых тел. Справочник под редакцией Охотина А.С. / -М.: Энергоатомиздат, 1984 -321 с.
94. Низомов, З. Исследование температурной зависимости удельной теплоёмкости алюминия марок ОСЧ и А7 / З. Низомов, Б. Гулов, И.Н. Ганиев и[др.] //ДАН Республики Таджикистан. 2011. –Т.54. –№1. –С.53-59.
95. Малый патент Республики Таджикистан ТЖ № 877 от 20.04.2017
96. Малый патент Республики Таджикистан ТЖ № 1001 от 14.06.2019
97. Золоторевский, В.С. Металловедение литейных алюминиевых сплавов / В.С. Золоторевский, Н.А. Белов // –М.: МИСиС. 2005. –376 с
98. Вахобов, А.В. Высокочистый алюминий и его сплавы/А.В. Вахобов, Ф.У.Обидов, Р.У.Вахобова; в 2-х т.-Душанбе.:НПИ Центр,1990. т.2. 232 с.
99. Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение) Справочник//под общей редакцией И.Н. Фридляндера. Киев:Коминтех. 2005. -365с.
100. Ганиев И.Н. Анодное поведение сплава АЖ5К10, модифицированного стронцием, в среде электролита NaCl /И.Н. Ганиев, У.Ш. Якубов, М.М. Сангов, А.Х. Хакимов // Вестник Сибирский государственный индустриальный университет. -2017. -№4 (22). -С. 57-62
101. Белецкий, В.М. Алюминиевые сплавы (состав, свойств, технология, применение). / В.М. Белецкий, Г.А. Кривов // Справочник Под ред. И.Н.Фридляндера. –К.: КОМИТЕХ. 2005. –365 с.
102. Диаграмма состояния систем на основе алюминия и магния.: Справ.изд./ Дриц М. Е., Бочвар Н.Р. и др.-М.: Наука, 1977.-228с.
103. 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.
104. Муллоева, Н.М. Кинетика окисления сплавов Pb-Sr (Ba) в жидком состоянии / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Журнал физической химии.- 2015.-Т.89.- №10.- С. 1-5.
105. Муллоева, Н.М. Влияние щелочноземельных металлов на кинетику окисления жидкого свинца / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, Ф.У. Обидов // Матер. Респ. науч.-прак. конф. «Внедрение наукоемкой техники и технологии в производство». – Душанбе.- ТУТ.- 2013.- С. 17-19.
106. 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.
107. 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Худойбердизода С.У.**

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., Джайлоев Дж.Х., Якубов У.Ш., Обидов Ф.У., Муллоева Н.М., Ниёзов О.Х., 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.
Патент

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





Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(19) **TJ** (11) 1001
(51) МПК C22 C 11/08

(12) Описание изобретения К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1801241

(22) 05.10.2018

(46) Бюл.149, 2019

(71) Государственное научное учреждение Центр исследования инновационных технологий при Академии наук Республики Таджикистан (TJ).

(72) Ганиев И.Н.(TJ); Эшов Б.Б.(TJ); Худойбердизода С.У.(TJ); Джайлоев Дж.Х.(TJ); Якубов У.Ш.(TJ); Обидов Ф.У.(TJ);

Муллоева Н.М.(TJ); Ниёзов О.Х.(TJ);

Аминбекова М.С.(TJ); Исмоилов Р.А.(TJ).

(73) Государственное научное учреждение Центр исследования инновационных технологий при Академии наук Республики Таджикистан (TJ).

(54) СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СВИНЦА И ЕГО СПЛАВОВ С СУРЬМОЙ.

(56) 1. Авторское свидетельство СССР №369164 от 1973г.;

2. Патент США №2678390 от 1955г.;

3. Авторское свидетельство СССР №309966 от 1471г.;

4. Авторское свидетельство СССР №473756 от 1975г.;

5. Патент Великобритании №1347629 от 20.02.1974г.

(57) Изобретение относится к области металлургии, а именно к получению свинцовых сплавов с сурьмой, медью и теллуром, которые могут использоваться для изготовления оболочек электрических кабелей и пластин аккумуляторов.

Сущность изобретения заключается в том, что сплав свинца с сурьмой нагревают до температуры 700-750 °С, затем вводят медь или теллур в виде их лигатур со свинцом из расчёта 0,01 – 0,5 мас.%. Расплав дегазируют, снимают шлак и разливают изделия.

Таким образом, скорость коррозии сплавов по заявляемому способу на 15-25% меньше, чем у сплавов, полученных по известным способам, что обеспечивает продлении срока службы изделий из них на 15-25%.