

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

МУЛЛОЕВА Нукра Мазабшоевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СВИНЦА
С ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

Специальность: 02.00.04-Физическая химия

Диссертация

**на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор,
академик АН Республики Таджикистан,
Ганиев И.Н.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦА И ЕГО СПЛАВОВ С ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ.....	10
1.1. Теплофизические свойства свинца и щелочноземельных металлов.....	10
1.2. Особенности высокотемпературного окисления свинца и его сплавов.....	24
1.3. Взаимодействие свинца с щелочноземельными металлами.....	29
1.4. Влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение свинца.....	31
1.5. Постановка задачи.....	35
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВОВ СВИНЦА С ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ.....	38
2.1. Установка и методика измерения теплоёмкости твердых тел.....	38
2.2. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамические функции свинца.....	50
2.3. Температурная зависимость теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов системы Pb-Ca.....	55
2.4. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплавов системы Pb-Sr.....	64
2.5. Температурная зависимость теплофизических свойств и термодинамических функции сплавов системы Pb-Ba.....	73
2.6. Заключение к главе 2.....	80

ГЛАВА 3. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ СВИНЦА С ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ.....	83
3.1. Методика исследования кинетики окисления сплавов свинца с щелочноземельными металлами.....	83
3.2. Кинетика окисления сплавов системы Pb-Sa в жидком состоянии.....	89
3.3. Кинетика окисления сплавов системы Pb-Sr в жидком состоянии.....	96
3.4. Кинетика окисления сплавов системы Pb-Ba в жидком состоянии.....	100
3.5. Заключение к главе 3.....	106
ГЛАВА 4. ПОВЫШЕНИЕ АНОДНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СВИНЦА, ЛЕГИРОВАНИЕМ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ.....	108
4.1. Материалы и методики исследования анодных свойств сплавов свинца с элементами подгруппы кальция.....	108
4.2. Анодное поведение свинца, легированного кальцием.....	112
4.3. Потенциодинамическое исследование сплавов системы Pb-Sr в нейтральной среде NaCl.....	121
4.4. Повышение анодной устойчивости свинца, легированием барием.....	128
4.5. Гравиметрическое исследование влияния щелочноземельных металлов на коррозионную стойкость свинца и его сплавов.....	137
4.6. Влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение свинца в нейтральной среде(заключение к главе 4).....	143
ВЫВОДЫ.....	149
ЛИТЕРАТУРА.....	151
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	164

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В гидроэлектрометаллургии, гальванотехнике, аккумуляторном производстве и кабельной технике свинец и его сплавы широко используются в качестве материала анода и защитной оболочки. Несмотря на ряд разработанных новых анодных материалов и защитных покрытий, свинец, несомненно, останется основным материалом для крупномасштабных электрохимических производств и кабельной техники. В этой связи особо актуален вопрос правильного выбора легирующих элементов, которые не только способствовали бы повышению анодной стойкости свинца, но и удовлетворяли бы требования технологии в случае, если ионы этих элементов будут поступать с анода в раствор и оказывать воздействие как на катодный, так и на анодный процессы [1-3, 88].

Объяснение положительного действия легирующих добавок вследствие процессов, ведущих к увеличению истинной поверхности анода или к уплотнению защитного фазового слоя оксидов малорастворимыми продуктами окисления, являются односторонними [1, 2].

Согласно другой точки зрения, стойкость свинца зависит от изменения или модифицирования его структуры при легировании, т.е. от величины кристаллов сплава. Модификаторами структуры сплава могут служить металлы, имеющие малую межатомную связь и, следовательно, низкую температуру плавления, малую прочность и твёрдость. Адсорбируясь на зарождающихся кристаллов, они тормозят их рост, уменьшают поверхностную энергию вновь зарождающегося кристалла, в результате чего образуется высокодисперсный сплав [3, 88].

Щелочноземельные металлы (ЩЗМ) являются активными модификаторами структуры свинца. В настоящее время однозначно установлено параллелизм между увеличением стойкости и изменением зернистости сплава, что подтверждает существующие представления о модифицирующей роли лигатур в коррозии сплавов.

Изучение бинарных и многокомпонентных систем и построение диаграмм состав- анодные свойства в сопоставлении с фазовым состоянием сплавов

позволило выявить новые анодные материалы и определить оптимальные пределы легирования свинца.

Согласно классификации элементов по характеру их воздействия на анодное поведение свинца, которое определяется их металлохимическими и электрокаталитическими действиями, щелочноземельные металлы относятся к элементам модифицирующего и структурного-легирующего действия [1].

Таким образом, исследование физико-химических, теплофизических и термодинамических свойств сплавов свинца с щелочноземельными металлами является актуальной задачей, т.к. позволяет научно обосновать выбор состава двойных и многокомпонентных сплавов для различных отраслей техники, в том числе кабельной.

Вопрос экономии материалов, используемых при производстве кабелей, приобретает всё большее значение. Это относится не только к металлам, которые применяются при изготовлении токопроводящих жил и металлических оболочек, но также к изолирующим материалам и защитным покровам. Экономия защитных покровов достигается за счёт применения новых материалов и повышения коррозионной стойкости свинцовых оболочек, за счёт их утонения.

Тема диссертационной работы входит в «Стратегию Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2007-2015г.» и в Программу внедрения важнейших разработок в Республике Таджикистан на 2010-2015г.

Цель работы является установление физико-химических, термодинамических и анодных свойств сплавов систем свинец-кальций (стронций, бария) и разработка новых коррозионностойких сплавов на основе свинца для кабельной техники.

Задачи исследования: Изучение температурных зависимостей теплофизических свойств и термодинамических функций свинца и его сплавов с элементами подгруппы кальция.

Изучение кинетики окисления сплавов систем свинец-кальций (стронций, барий) в жидком состоянии кислородом газовой фазы. Установление механизма окисления сплавов.

Изучение влияния щелочноземельных металлов на анодное поведение, коррозионную стойкость свинца и свинцовых сплавов в средах NaCl и HNO₃.

Оптимизация состава многокомпонентных свинцово – сурьмяных сплавов по комплексу критерию качества для использования их в кабельной технике в качестве защитной оболочки.

Научная новизна исследований: Установлена температурная зависимость теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамические функции (энтальпия, энтропии, энергия Гиббса) свинца и сплавов систем свинец-кальций (стронций, барий). Показано, что с ростом температуры и количества легирующей добавки в свинце теплоёмкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия, энтропия сплавов растёт, а значения энергии Гиббса уменьшается. В пределах подгруппы при переходе от сплавов системы свинец-кальций к сплавам систем свинец-стронций и свинец-барий наблюдается уменьшение величин теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи, энтальпии и энтропии, а энергия Гиббса растёт.

Показано, что окисление сплавов систем свинец-кальций (стронций барий) в жидком состоянии подчиняются гиперболическому закону. С ростом температуры и содержания щелочноземельного металла в свинце скорость окисления увеличивается. Константы скорости окисления сплавов имеет порядок 10⁻³ кг/м²·с. Кажущаяся энергия активации процесса окисления сплавов (до 0,5 мас.% ЩЗМ) при переходе от кальция к барию уменьшается, а в сплавах с содержанием более 0,5 мас. % ЩЗМ от кальция к стронцию уменьшается и к барию растёт.

Потенциостатическим методом со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с установлено, что добавки щелочноземельных металлов до 0,5 мас.% в 3 раза повышают анодную устойчивость свинца и его многокомпонентных сплавов для кабельной техники. При этом наблюдается смещение потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов в область положительных значений. При переходе от сплавов систем свинец-кальций к сплавам систем свинец-стронций и свинец-барий скорость коррозии сплавов в среде NaCl растёт, что в целом согласуется с изменением свойств элементов подгруппы кальция.

Практическая значимость исследования: На основе проведённых исследований установлены оптимальные концентрации щелочноземельных металлов в свинце и его многокомпонентных сплавах для кабельной техники.

Выполненные научные исследования послужили основой для разработки состава новых свинцовых сплавов, которые защищены малым патентом Республики Таджикистан.

Методы исследования и использованная аппаратура

В качестве объекта исследования использовались металлический свинец, кальций, стронций и барий, а также сплавы свинца марок ССуМТ, легированные щелочноземельными металлами. Исследования проводились термогравиметрическим (аппарат TGA), металлографическим (микроскоп НЕОРНОТ-31), ИК-спектроскопическим (UR-20), потенциостатическим (потенциостат ПИ-50.1) методами и измерением теплоемкости в режиме «охлаждения». Математическую обработку экспериментальных результатов проводили с использованием стандартного пакета приложения программы Microsoft Excel.

На защиту выносятся:

-Результаты исследований температурных зависимостей теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функции сплавов систем свинец-кальций (стронций, барий).

-Установленные кинетические параметры процесса окисления сплавов свинца с щелочноземельными металлами, механизм окисления сплавов.

-Концентрационные зависимости анодных характеристик сплавов систем свинец-кальций (стронций, барий) в среде электролита NaCl.

-Составы разработанных свинцовых сплавов, содержащих щелочноземельные металлы, для использования в качестве защитной оболочки силовых и телефонных кабелей.

Вклад автора в работах, выполненных в соавторстве и включенные в диссертацию, состоял в разработке путей и методов решения поставленных задач, получении, обработке и анализе экспериментальных данных, формулировке основных выводов и положений диссертации.

Степень достоверности и апробация работы. Основные положения диссертации представлялись и докладывались на: IV-Респ. научно-практ. конф. «Из недр земли до горных вершин», г.Чкаловск, 2011г.; Республ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии», Душанбе, 2011г.; Межд. научно-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащения и металлургии», Абишевские чтения. Караганда, 2011г.; Республ. конф. «Методы повышения качества и целесообразности процессов производства», Душанбе, 2011г.; Республ. научно-практ. конф. «Перспективы и развития исследований в области химии координационных соединений», Душанбе, 2011г.; Республ. научно-практ. конференции «Вклад науки в инновационном развитии регионов Республики Таджикистан», Душанбе, 2012г.; Научной конф. «Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности Таджикистана», Ходжент, 2012г.; Научной конф. «Важнейшие проблемы материаловедения в машиностроении и методы его преподавания», Душанбе, 2012г.; VI Межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования», Душанбе, 2012г.; Матер. конф. «Комплексообразование в растворе», Душанбе, 2012г.; Республ. конф. «Перспективы развития исследований в области химии и технологии гетеросоединений», Душанбе, 2012г.; Конф. «важнейшие проблемы материаловедения в машиностроении и методы его преподавания». Душанбе, ДГПУ им. С. Айни; 2012г.; VII Межд. конф. «Перспективы развития науки и образования». Душанбе, ТТУ им. М. С. Осими 2012г.; Респ. конф. «Перспективы в развития исследований в области химии и технологии гетеросоединений». Душанбе, ТНУ, 2012г; Респ. научно-практ. конф. «Внедрение наукоемкой техники и технологии в производство». Душанбе, ТУТ, 2013г.; Межд. научно-техн. конф. «Нефть и газ Западной Сибири», Томск. 2013г.; Межд. конф. по физике конденсированного состояния, посвящ. 85 летия акад. Адхамова А. А., Душанбе,

2013г.; Респ. научно-практ. конф. «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов», Душанбе, ТНУ, 2013г.; Межд. конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения», Душанбе, ТНУ, 2013г.; Респ. научно-практ. конф. «Достижения инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения», Душанбе, 2014г.; Респ. научно-практ. конф. «Проблемы горно-металлургической промышленности и энергетики Респ. Тадж.», г. Чкаловск, 2014г.; Респ. конф. «Роль Кулябского Госуниверситета им. А. Рудаки в подготовке специалистов», г. Куляб, 2015г.; Межд. Форум «Молодежь-движущая сила интеллектуального развития страны», Душанбе, 2015г.; Межд. научно-практ. конф. «Наука, техника и инновационные технологии в эпоху могущества и счастья», г. Ашхабад, 2015г.; Всероссийской научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Новые технологии нефтегазовому региону», г. Тюмень, 2015г.; Научн. конф. посвящ. «70 – летию Победы в Великой Отечественной войне», НИТУ «МИСиС», г. Душанбе, 2015г.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 49 печатных работ, в том числе 1 монография, 10 статей в журналах входящих в перечень ведущих рецензируемых журналов, рекомендуемых ВАК РФ, 35 материалов и тезисов докладов на конференциях, а также получены 3 малых патента Республики Таджикистан на составы разработанных свинцовых сплавов и способы улучшения их коррозионной стойкости.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Диссертация изложена на 170 страницах компьютерного набора, включая 86 рисунка, 48 таблицы, 120 наименований источников литературы.

ГЛАВА I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦА И ЕГО СПЛАВОВ С ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

1.1. Теплофизические свойства свинца и щелочноземельных металлов [5-8, 89]

Свинец. Свинец при нормальном давлении вплоть до $T_{пл}=600,652$ К имеет г.ц.к. структуру решетки с периодом при 298 К $a=0,49502$ нм [4]. Температурный коэффициент линейного расширения свинца насыщается выше α_D^0 (рисунок 1.1) и выше $2 \alpha_D^0 = 900$ К уже слабо зависит от температуры, что свойственно нормальным металлам, [5,6]. Плотность свинца, рассчитанная по данным [7] и [8], приведена в таблице 1.1.

Модель свободных электронов дает достаточно хорошее описание поверхности Ферми свинца (рисунок 1.2). Первая зона Бриллюэна заполнена полностью, поверхность Ферми во 2-й зоне состоит из искаженной дырочной сферы с центром в точке Г, а в 3-й зоне она имеет вид много- связанной сетки трубок. Наконец, в 4-й зоне она имеется шесть изолированных карманов в углах зоны Бриллюэна [9].

Коэффициент упругой анизотропии $A=2c_{44}/(c_{11}-c_{12})$ растет с повышением температуры и особенно резко – вблизи точки плавления (рисунок 1.3). Модуль Юнга поликристаллического свинца вблизи точки плавления несколько увеличивается, а затем быстро уменьшается (рисунок 1.4) [89].

Теплоемкость свинца имеет обычную для простых металлов температурную зависимость (рисунок 1.5). Пересекая классическое значение $3R$ в области α_D^0 , она далее лишь слабо и приблизительно линейно возрастает с повышением температуры вследствие влияния ангармонического и электронного вкладов, а вблизи точки плавления достигает значения $1,21 \cdot 3R$. При плавлении теплоемкость возрастает скачком еще на 3%, но при жидком состоянии свинца несколько уменьшается с повышением температуры. Коэффициент электронной теплоемкости свинца $\gamma_e=3,13$ мДж/(моль·К²) [89].

Температурная зависимость удельного электросопротивления свинца

чистотой 99,99% представлена на рисунке 1.6. В диапазоне температур 260-550 К электросопротивление ($\mu\text{Ом}\cdot\text{см}$) высокочистого свинца ($r=980$) описывается уравнением $\rho = -0,9102 + 7,0943 \cdot 10^{-2} \cdot T + 3,326 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 2,354 \cdot 10^{-8} \cdot T^3$.

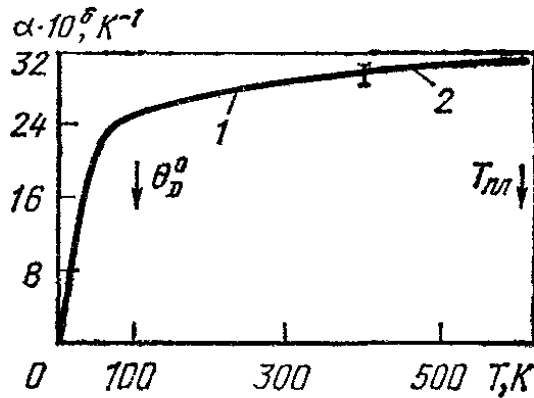


Рисунок 1.1. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения (α) свинца [7].

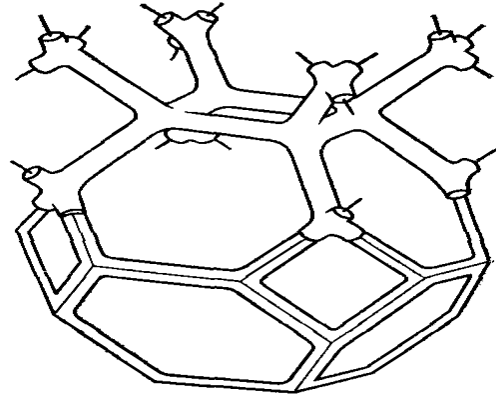


Рисунок 1.2. Схематический рисунок поверхности Ферми свинца в 3-й зоне [9].

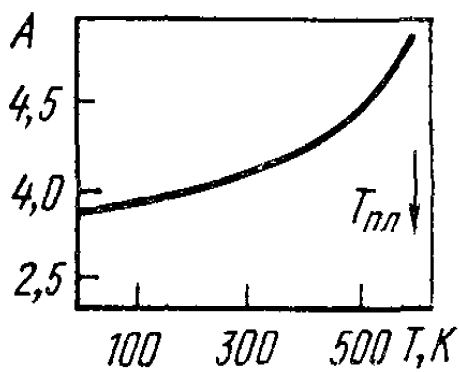


Рисунок 1.3. Температурная зависимость коэффициента упругой анизотропии (A) свинца [8].

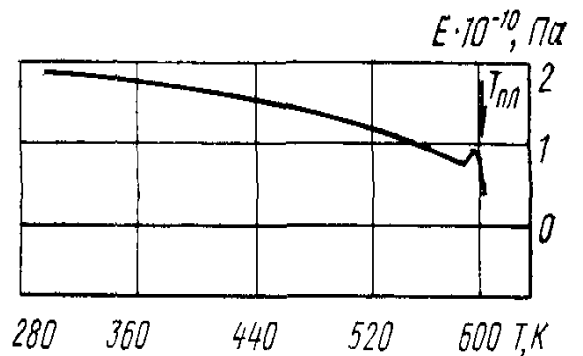


Рисунок 1.4. Температурная зависимость модуля Юнга (E) свинца [8].

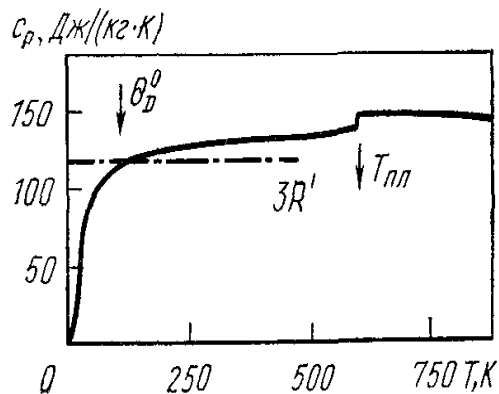


Рисунок 1.5. Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) свинца [8].

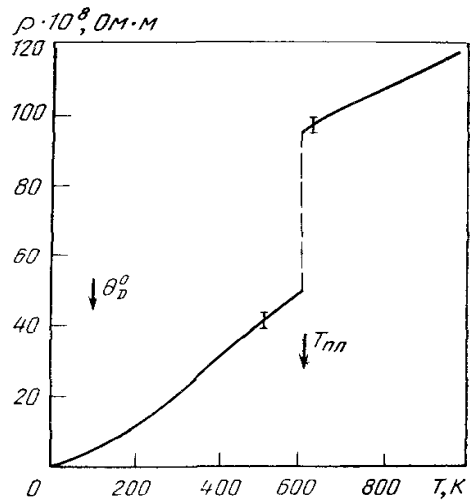


Рисунок 1.6. Температурная зависимость удельного электросопротивления свинца [8].

Значение погрешности измерения 0,4%; в жидком состоянии свинца погрешность 5%.

Температуропроводность свинца имеет отрицательный температурный коэффициент в твёрдой фазе и положительный в жидкой. Погрешность приведенных данных 5% при средних температурах, около 8%- вблизи точки плавления в твёрдом состоянии и около 15%- в жидком. Все данные относятся к высокочистому (99,99%) металлу [89].

Теплопроводность свинца (рисунок 1.7), подобно олову, носит электронный характер как в жидком, так и в твёрдом состоянии металла, с $\lambda_e^L \approx \lambda_y^g$ выше 200 К [89].

Термоэдс свинца, особенно при низких температурах, изучена весьма тщательно, так что во многих исследованиях она принимается эталонной и относительно термоэдс свинца определяется термоэдс других металлов (рисунок 1.8).

Коэффициент Холла свинца вблизи точки плавления в твердом состоянии составляет $0,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$ и при плавлении уменьшается на 10% [8].

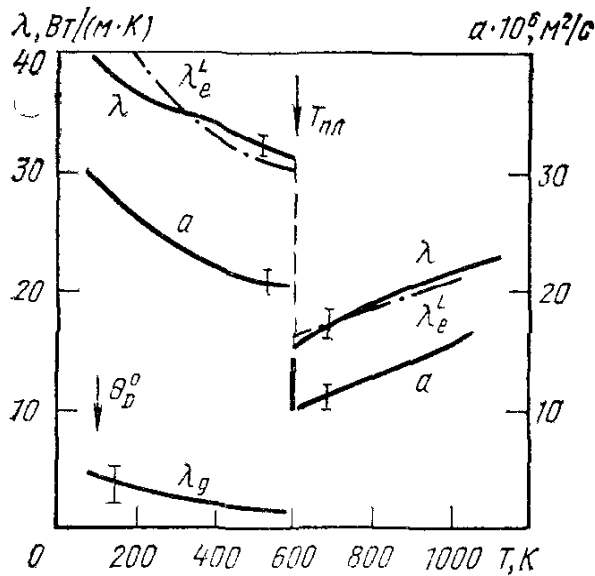


Рисунок 1.7. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности (λ) и температуропроводности (α) свинца [8].

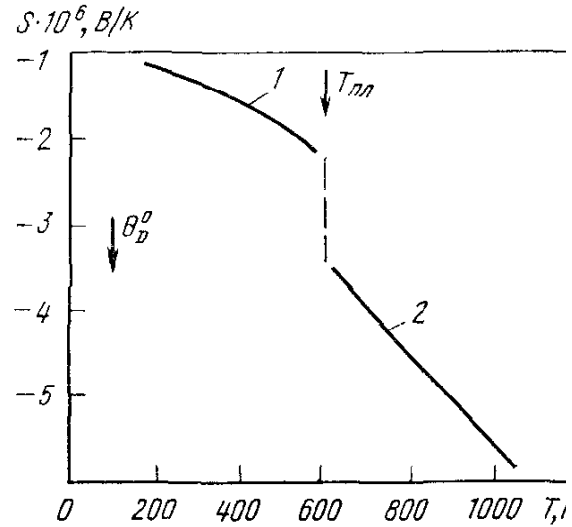


Рисунок 1.8. Температурная зависимость абсолютной термоэдс (S) свинца [8].

Таблица 1.1

Теплофизические свойства свинца [11,12,18,8,5-8,89]

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

Кальций. Кальций при нормальном давлении имеет две кристаллографические модификации – г.ц.к. (α -Ca) с периодом решетки

$\alpha=0,55884$ нм при 299 К и о.ц.к. (β -Ca) с периодом решётки $\alpha=0,448$ нм при 740 К, температура перехода между которыми 716 К по [10] 737 и 740 К по [11].

Температурная зависимость ТКЛР α -кальция приведена на рисунке 1.9. Она является типичной для простых металлов с сильной нелинейной зависимостью до θ_D и линейной и слабой – выше нее. Сведения о плотности кальция в зависимости от температуры приведены в таблице 1.2. Выше 700 К они требуют уточнения. Наличие в кальции малых электронных карманов во второй зоне приводит к тому, что его электросопротивление сильно зависит от давления [12].

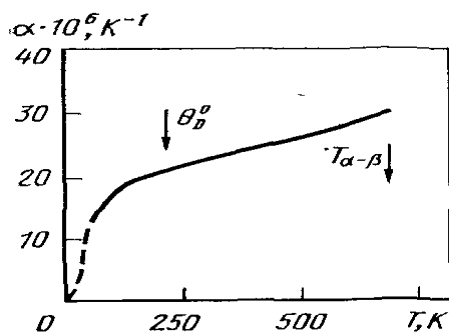


Рисунок 1.9. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения (α) кальция [12].

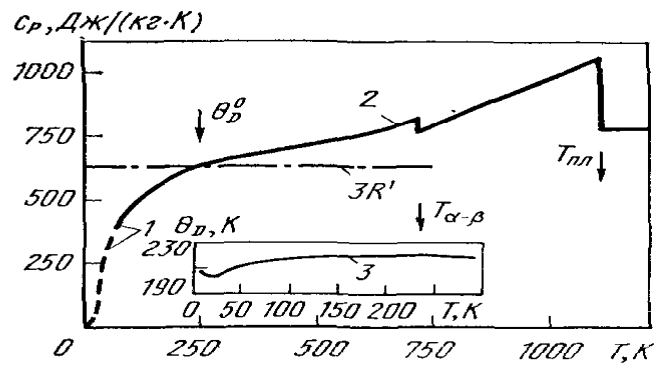


Рисунок 1.10. Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) кальция [10].

Сведения об упругих характеристиках металлов подгруппы магния при $T=300$ К приведены в таблице 1.3. Ниже представлены значения модуля Юнга поликристаллического кальция в интервале температур 93-873 К [8, 88, 89].

T, К	93	293	473	673	873
$E \cdot 10^{-11}$, Па	20,6	19,6	17,7	15,7	12,3

Сведения о теплоемкости кальция приведены на рисунке 1.10 и в таблице 1.2. Отметим сходство зависимостей $C_p(T)$ и $\alpha(T)$ кальция в α -области. В β -области отмечается аномальный рост теплоемкости при приближении к точке плавления, сопровождающийся большим скачком вниз при переходе в жидкое состояние, так что $C_p^{\text{ж}}/3R=1,28$.

Теплофизические свойства кальция [8, 89]

Т, К	D, г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)		α·10 ⁸ , м ² /с	теплопроводность λ, Вт/(м·К)	R·10 ⁸ , Ом·м
50	-	-	-	-	-	0,232
100	-1,552	500,0	-	-	-	0,868
200	1,540	612,8	-	230	-	2,14
300	1,528	647,4	647,4	199	198	3,45
400	1,517	670,4	670,4	178*	182*	4,73
500	1,505	710,8	710,8	166*	176*	6,02
600	1,549	758,0	758,0	152*	173*	7,35*
700	1,547	808,5	808,5	140*	173*	8,70*
716α	1,52	816,8	816,8	142*	179*	8,92*
716β	-	786,0	786,0	138*	165*	-
800	-	843,8	859,5	125*	160*	10,0*
900	-	915,9	928,1	94,2*	131*	11,4*
1000	-	990,7	983,5	81,0*	121*	12,8*
1100	-	1066,9	1072,8	-	-	14,3*
1115 _s	-	1078,4	1137,7	-	-	14,5*
1115 ₁	-	773,5	814,9	-	-	33,0*
1200	-	773,5	808,4	-	-	33,0*
1400	-	773,5	793,2	-	-	-
1600	-	773,5	778,7	-	-	-

* Данные требуют уточнения.

Как следует из таблицы 1.2 прецизионные исследования указывают на некоторое уменьшение теплоемкости кальция в жидком состоянии с повышением температуры [8, 88, 89].

Коэффициент электронной теплоемкости кальция $\gamma_e=2,9$ мДж/(моль·К⁴) [8, 88, 89].

Сведения об электросопротивлении кальция приведены на рисунок 1.11 и в таблице 1.2. Обобщенные данные характеризуются погрешностью в 5% до 300 К и 20% при более высоких температурах и относится к металлу с $r=70$ чистотой 99,96%. Выше 300К они могут рассматриваться лишь как предварительные данные. В целом зависимость ρ (Т) близка к ожидаемой из формулы Блоха-Грюнейзена.

Сведения о температуропроводности кальция, приведенные в таблице 1.2 следует рассматривать лишь как предварительные с погрешностью около 30%. Сведения о теплопроводности, приведенные на рисунке 1.12, также отличаются большой неопределённостью. Теплопроводность кальция носит в основном электронный характер, а различие данных [13] и [14] связано, возможно, с влиянием примесей [8].

Термоэдс кальция положительная и растёт с повышением температуры выше комнатной (рисунок 1.13), хотя для кальция в жидком состоянии $dS/dT<0$ [14,15].

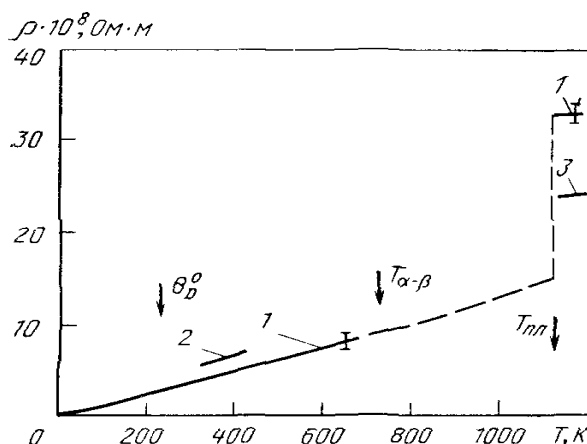


Рисунок 1.11. Температурная зависимость удельного электросопротивления (ρ) кальция [8, 89].

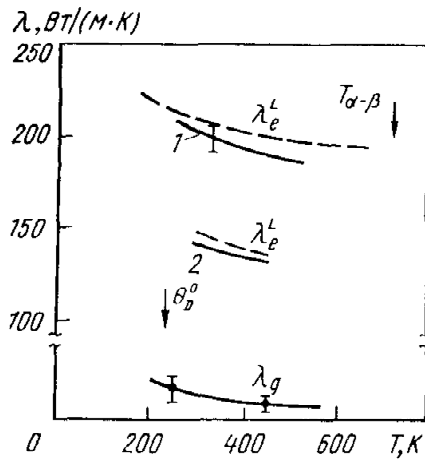


Рисунок 1.12. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности (λ) кальция.

1-[13] для λ_e^L -значение ρ из [20];
2-[14] λ_e^L -оценки по данным [14] о ρ

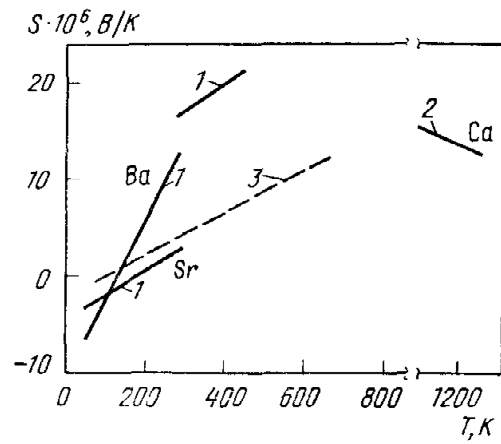


Рисунок 1.13. Температурная зависимость абсолютной термоэдс (S) бария (C_p), кальция и стронция.

1=[14]; 2-[15]; 3-обобщенная зависимость для металлов 2А подгруппы.

Таблица 1.3

Упругие характеристики металлов подгруппы магния при $T=300$ К [8].

Металл	$E \cdot 10^{-10}$, Па	$G \cdot 10^{-10}$, Па	$K \cdot 10^{-10}$, Па	μ
Ca	2.0	0.75	1.76	0.31
Ba	1.6*	0.62*	1.23	0.28*
Sr	1.29	0.5	0.98	0.28

* Расчетные значения.

Стронций. При нормальном давлении ниже 488 К стронций имеет г.ц.к. структуру решетки с периодом $a=0,60849$ нм при 298 К [4].

В ряде справочников [16,17] указывается, что между 488 и 815-820 К он переходит в г.п.у. модификацию, но в работе

[4] указывается, что г.ц.к. структура стабильна до 830 К, где она переходит в о.ц.к. с периодом $a = 0,485$ нм при 887 К. В обзоре [2] приведены иные температуры фазовых переходов: $T_{\alpha-\beta} = 828$ К; $T_{nl} = 1041$ К.

При комнатных температурах температурный коэффициент линейного термического расширения стронция $\alpha = 23 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, для β -области $\alpha = 20 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹. Сведения о плотности стронция, полученные расчетным путем из значения при комнатной температуре, приведены в таблице 1.4 [8].

Электронная структура г.ц.к. решетки стронция подобна таковой для кальция, но дырочные и электронные карманы имеют существенно меньшие размеры [9].

Сведения об упругих свойствах стронция ограничены и, по-видимому, носят лишь предварительный характер.

Теплоёмкость стронция имеет в α -области такую же температурную зависимость, как у кальция и магния (рисунок 1.14). Ее значения для β -фазы заметно выше, чем для α -фазы и для жидкого состояния. Отметим, что данные [19] указывают на отрицательный температурный коэффициент теплоёмкости в жидкой фазе. Коэффициент электронной теплоёмкости стронция $\gamma_e = 36$ мДж/(моль*К²) [8, 10, 22].

Температурная зависимость электросопротивления стронция приведена на рисунке 1.15 и в таблице 1.4. Данные, приведенные в работе [20], не показывают какого-либо изменения электросопротивления вблизи точки предполагаемого перехода г.ц.к. — г.п.у., так что возможность существования г.п.у.-фазы представляется проблематичной. Данные, приведенные в таблице 1.4 относятся к металлу чистотой 99,95 % с $r=16$; их погрешность, согласно [20], составляет 5% в интервале от 50 до 815 К, 10% — до точки плавления и 20% — в жидком состоянии.

Теплофизические свойства стронция [8, 89]

Т, К	d, г/см ²	C _p , Дж/(кг·К)		α 10 ⁶ , м ² /с	Λ Вт/(м·К)		R·10 ⁸ , Ом·м
		[8]	[11]		[8]	[5]	
50	-	-	-	-	-	-	2.01
100	-	268.0	-	-	-	-	4.58
200	-	293.5	-	-	-	-	9.04
300	2.63	305.7	305.8	45.2	36.3	48.6	13.5
400	2.61	313.6	313.4	39.0*	31.9*	-	17.8
500	2.59	327.1	327.0	32.6*	27.6*	-	22.2
600	2.58	342.9	342.9	30.0*	27.4*		26.7
700	2.57	359.8	359.6	29.6*	27.7*		31.2
800	2.55	377.2	277.1	29.4*	28.5*		35.6
828	2.54	382.2	382.2	-	28.6*		36.1*
828	-	413.0	436.3	23.7*			48.8
900	-	424.9	467.5	23.3*			-
1000	-	441.3	510.8	-			62.2*
1041	-	448.1	528.6	-			64.8*
1041	-	410.9	470.1	-			84.8*
1200	-	410.9	453.1	-			
1400	-	410.9	435.3	-			
1600	-	410.9	421.4	-			

Зависимость ρ (Т) близка к ожидаемой из выражения Блоха—Грюнайзена. Сведения о температуропроводности стронция, приведенные в работе [21] и в таблице 1.4, являются лишь предварительными, поскольку отсутствуют результаты прямых экспериментальных исследований, и их погрешность

оценивается в 25%. Сведения о теплопроводности стронция также нуждаются в уточнении (рисунок 1.16). Данные [14] соответствуют металлу с $r = 15,5$.

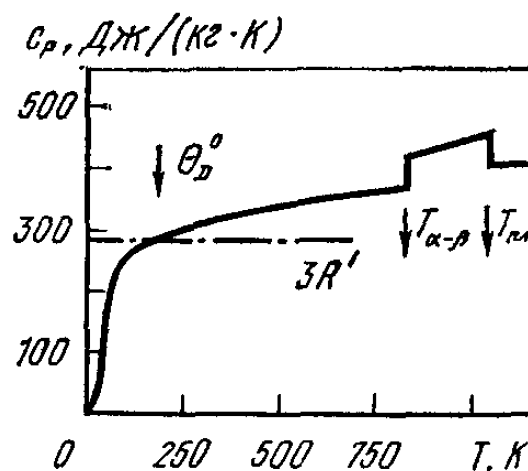


Рисунок 1.14 Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) стронция [10,22, 88].

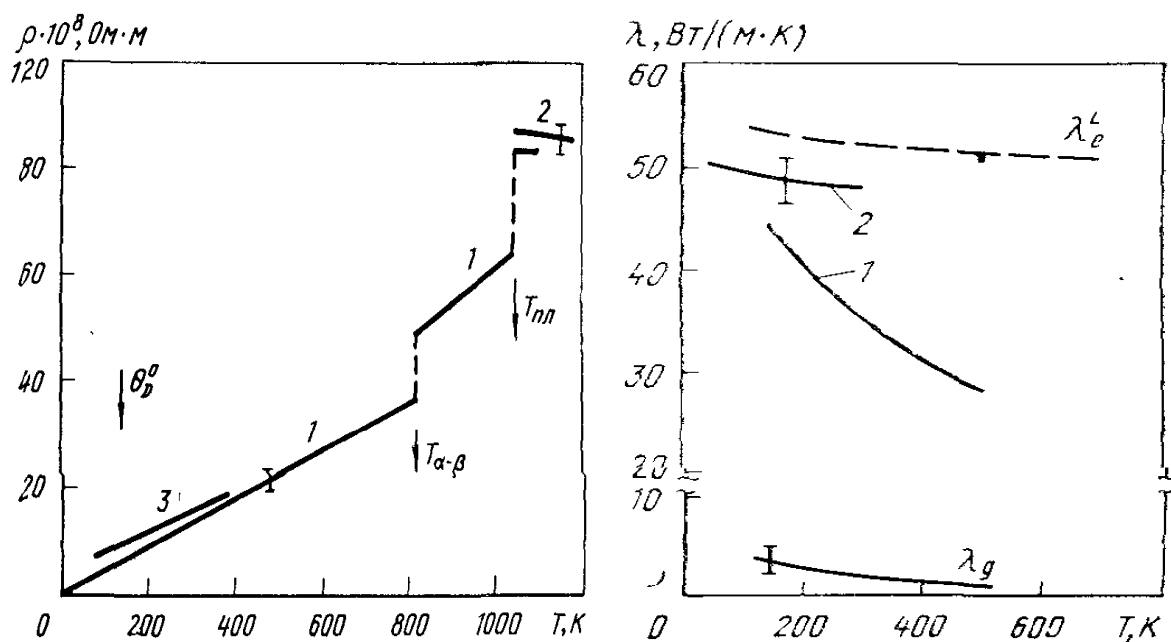


Рисунок 1.15. Температурная зависимость удельного (ρ) стронция: 1-[19] 2-[15] -3[22].

Рисунок 1.16. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности электросопротивления (λ) стронция [8, 89].

Для них $\lambda = \lambda_e^L$ хотя, возможно, имеет место занижение функции Лоренца. Термоэдс стронция имеет положительный температурный коэффициент и точку инверсии вблизи 200 К (см. рисунок 1.4) [8, 89].

Барий. Барий при нормальном давлении имеет О.Ц.К. структуру решетки с периодом $a = 0,5013$ нм при 298 К. В работе [8] отмечается, что примеси могут приводить к аномалиям в физических свойствах бария при средних температурах, отождествляемым со структурными превращениями. Температура плавления бария, по данным разных авторов, лежит в интервале от 950 до 1004 К; по данным [24] 995 ± 3 К, при этом отмечается тенденция к ее повышению по мере роста степени чистоты образца [8, 89].

Сведения о тепловом расширении бария довольно скудны. На рисунке 1.17. приведены имеющиеся в справочниках [12] и [7] данные, показывающие на то, что общий вид температурной зависимости и значения α бария близки к таковым для магния и стронция. Плотность бария при комнатных температурах $d \sim = 3,594$ г/см³, а ее температурная зависимость, также имеющая предварительный характер, получена с использованием данных о среднем температурном коэффициенте линейного расширения расчетным путем и приведена в таблице 1.5 [7, 8 10, 12, 89].

Структура поверхности Ферми бария имеет некоторое сходство с таковыми г.ц.к. кальция и стронция [9].

Известны следующие упругие характеристики бария при $T = 293$ К:

$$v_l = 2235 \text{ м/с}; E = 1,585 \cdot 10^{10} \text{ Па}; G = 0,645 \cdot 10^{10} \text{ Па};$$

$$v_t = 1325 \text{ м/с}; K = 0,976 \cdot 10^{10} \text{ Па}; \mu = 0,229.$$

Сведения о теплоемкости бария приведены в таблице 1.5 и на рисунке 1.18. Видно, что в области средних температур они достаточно противоречивы, что связано с сильным влиянием примесей. В ряде работ [24—26] отмечалось, что в более чистых образцах аномалий при средних температурах не наблюдается и в этой связи, по-видимому, предпочтительными являются данные работы [26]; их погрешность оценивается в 3—4 % [89].

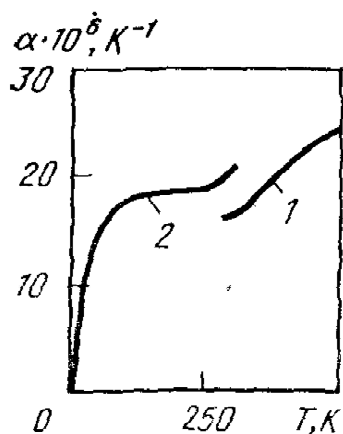


Рисунок 1.17. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения (α) бария. [7, 8].

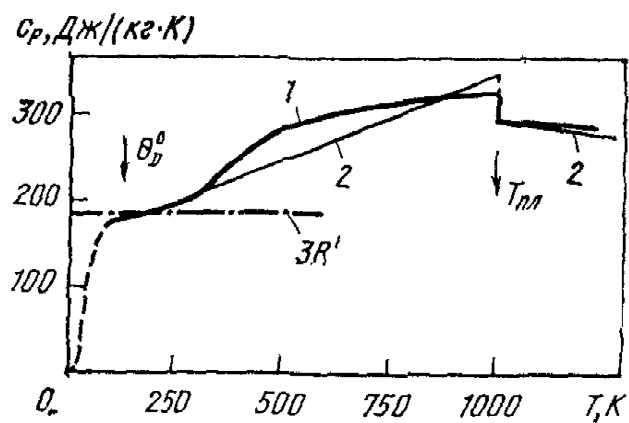


Рисунок 1.18. Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) бария [7, 8].

Таблица 1.5

Теплофизические свойства бария [10,12,8,7,19,20,24, 89]

T, K	d, г/см ²	C _p Дж/(кг·К)		$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ Вт/(м·К)		R·10 ⁸ , Ом·м
		[10]	[24]		[8]	Оценки	
50	-	-	-	-	-	-	3,88
100	-	176,9	-	-	29,0	27,6	8,85
200	3,61	192,0	-	31,4	24,5	24,2	20,2
300	3,59	206,1	205,3	27,4	20,2	21,3	34,3
400	3,57	258,7	238,3	-	-	19,0	51,4
500	3,55 [*]	284,5	261,5	-	-	16,9	72,4
600	3,53 [*]	199,7	280,5	-	-	14,9	98,2
700	3,50 [*]	310,0	298,4	-	-	13,2	130 [*]
800	3,49 [*]	317,6	314,9	-	-	11,6	168 [*]
900	3,47 [*]	323,6	330,9	-	-	10,1	216 [*]
1002	3,44 [*]	328,7	346,3	-	-	8,8	276 [*]
1002	-	297,0	301,9	-	-	7,9	306 [*]
1200	-	290,7	293,4	-	-	-	-
1400	-	284,4	285,6	-	-	-	-

Сведения об электросопротивлении бария приведены в таблице 1.5 и на рисунке 1.19. Данные [20] относятся к металлу чистотой 99,5 % с $\gamma = 40$; погрешность приведенных значений до 700 К 5 %, при более высоких температурах — 10%. Удельное электросопротивление бария достигает рекордных для металла значений — 300 мкОм.см, а его температурная зависимость отличается сильной положительной кривизной (для металла в твердом состоянии [20]) и отрицательным значением $\partial\rho/\partial T$ (для металла в жидком состоянии). Отметим, что данные [27] при $T < T_{пл}$ существенно отличаются от данных [20], что указывает на предварительный характер имеющихся сведений [89].

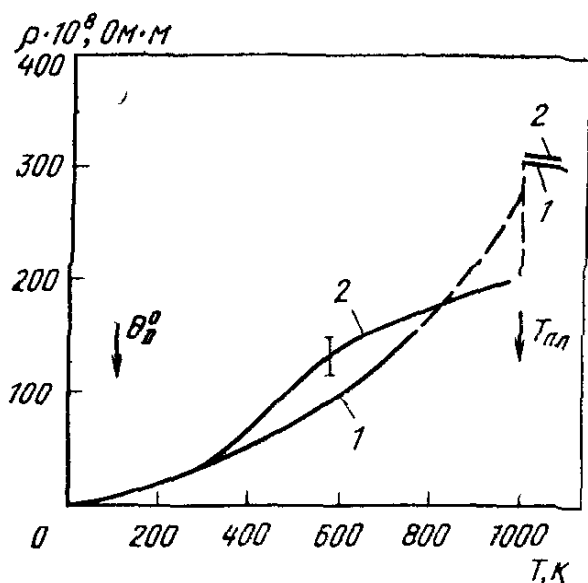


Рисунок 1.19. Температурная зависимость электросопротивления (L_i/L_0) и приведенной температурой (T/θ_D^0) для бария, кальция стронция и алюминия [14].

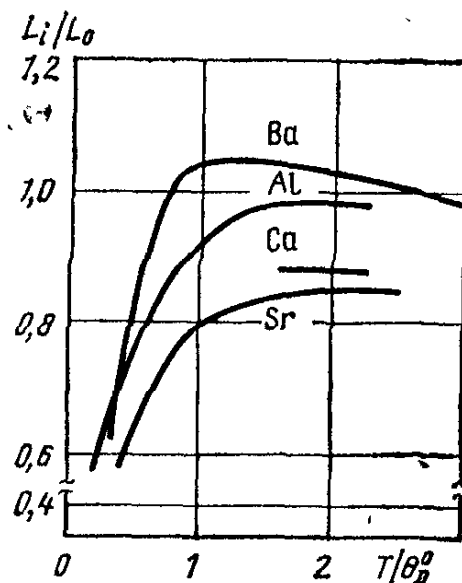


Рисунок 1.20. Зависимости между удельного приведенной функцией Лоренца (ρ) бария [7,8].

Коэффициент электронной теплоемкости бария $\gamma_e = 2,7$ мДж/(моль*К²) [8].

Значения коэффициента температуропроводности бария, приведенные в таблице 1.5, носят даже в указанном температурном

интервале предварительный характер с погрешностью $\sim 25\%$ из-за отсутствия прямых экспериментальных исследований. Сведения о теплопроводности бария также ограничены (таблица 1.5). Отметим, что при комнатной температуре [8] $\lambda_e^L = \lambda$, но при более низких температурах возможно $\lambda_e^L < \lambda$ [8, 88, 89].

На рисунке 1.20 приведены температурные зависимости функции Лоренца кальция, стронция и бария на фоне таковой для алюминия в зависимости от приведенной температуры T/θ_D . Видно, что лишь для бария можно ожидать незначительного превышения λ над λ_e^L (возможно, за счет решеточного вклада), а для остальных металлов $\lambda_e^L = \lambda$, причем вследствие неупругого характера рассеяния электронов ниже 0,50 существенно меньше, чем L_0 , что имело место и для щелочных металлов [8].

Термоэдс бария имеет положительный температурный коэффициент и точку инверсии вблизи 140 К (см. рисунок 2.13) [14, 15].

1.2. Особенности высокотемпературного окисления свинца и его сплавов [28, 88]

Твердый свинец при 250-320°C окисляется по параболическому закону с образованием красновато-коричневого оксида, ровным слоем плотно прилегающего к металлу [29, 88].

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°C в ромбическую желтую; оксид Pb₃O₄ при 540°C диссоциирует на воздухе с образованием PbO, а двуокись PbO₂ разлагается на воздухе в равновесии с Pb₃O₄ при температуре около 400°C. При температурах приблизительно до 550° С 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 [28]

показало, что кривые $\Delta m=f(t)$ могут состоять при температурах 425-600°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 окалина. 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°C, толщину которых интерференционным методом измеряли Арчболд и Грейс. И. Вебер с Болдуином наблюдали признаки наличия сурика при температурах выше температуры его разложения (540°C) [29, 88].

Судя по дифракционной картине, окалина, образующаяся на втором параболическом участке, должна состоять из Pb_3O_4 и одной из двух модификаций окиси свинца: желтой, если температура была ниже температуры ее превращения 486°C, или красной, когда температура превышает температуру превращения. Здесь существует расхождение с наблюдениями Груля, по утверждению которого Pb_3O_4 образуется после PbO и замедляет рост окалина, тогда как по данным Вебера и Болдуина за медленным ростом окалина следует быстрый [28, 88].

На электронограммах и рентгенограммах, снимавшихся на третьей стадии, имелись только линии той или иной модификации окиси свинца- желтой или красной- в зависимости от температуры. Данные об изменении веса приблизительно согласуются с экспериментальными результатами Крупковского и Балицкого, которые были нанесены на график таким образом, что начальные параболические стадии окисления на нем не обнаруживались [28, 88].

По наблюдениям Груля, при температурах выше 550°C, а также Вебера и Болдуина при 800°C окалина в этих условиях начинает пузыриться с последующим переходом окисления из параболической стадии в линейную [8, 88].

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 99.999% . 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%, [28, 88].

Некоторые металлы оказывают довольно большое воздействие на окисление благодаря значительной электроположительности основного металла. В результате этого окисные слои обогащаются легирующими элементами. Для олова, цинка и особенно алюминия это подтвердили Эрдманн-Еснитцер с сотрудниками. Даже на сплавах, содержащих по 1% меди или висмута, окалина была обогащена легирующими элементами, вероятно, благодаря значительной растворимости ионов в оксидах свинца. При легировании висмутом образующиеся оксидные слои имели такой же вид, как и на чистом свинце [28, 88].

Щелочные и щелочноземельные металлы значительно ускоряют окисление свинца. На поверхности образцов после окисления наблюдаются цветные протуберанцы с малым содержанием оксидов свинца [28, 29].

Добавка олова в количестве 1% замедляет окисление свинца. Как дополнительно установили Гофманн и Малих, присадка 0.05% олова к твердому свинцу (сплаву 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 600° С [28, 29, 88].

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 [28].

Как установили Буркхардт, Гофманн и Малих, добавки кадмия в количестве 0.1-1.0% оказывают слегка полезное влияние. Однако этого не подтверждает Груль, который сообщает о весьма вредном влиянии на окисление свинца добавок кадмия в количестве 0,0005-0,05%. На сплавах свинца с 0.01% Cd образовывались пленки из продолговатых кристаллов, располагавшихся перпендикулярно поверхности расплава [28, 88].

По-видимому, добавки цинка полезны, но авторы расходятся в отношении наиболее эффективной концентрации. Буркхарт приводит величину 1.0%, Грухл утверждает, что добавки цинка бесполезны [28, 29, 88].

Влияние добавок сурьмы существенным образом зависит от температуры и концентрации. Так, свинец с этими добавками окисляется при 500°C гораздо быстрее, чем при 400°C. Как установили Гофманн и Малих, на изотермической кривой окисления при 500°C 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 [28, 29, 88].

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 350-750°C. 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 Sb^{3+} или Sb^{5+} , что должно приводить к повышению концентрации катионных дефектов, т.е. к росту скорости диффузии. Благотворное же воздействие больших добавок сурьмы к свинцу должно, объясняться появлением в окалине либо Sb_2O_3 , либо антимонида свинца, либо же того и другого одновременно. Такая окалина в конце концов должна расплавиться (эвтектическая температура равна 600°C), вызывая

ускоренное окисление свинца при более высоких температурах. Влияние пара Sb_4O_6 сводится к мгновенному повышению скорости окисления при 400°C в полном соответствии с действием упоминавшегося механизма образования дефектов в окалине из PbO [28, 88].

Авторы [29] 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, происходящие в ней.

Практически все сплавы $Pb-Ag$ при 1273 К окисляются по линейно-параболическому закону. При 1123 К на концентрационной зависимости скорости окисления имеются различного экстремумы, которые при 1273 К не наблюдаются. Скорость окисления во втором случае гораздо выше, чем при 1123 К [29, 88].

Кинетика окисления расплавов $Pb-Ge$ исследовано при 1273 К при содержании от 0 до 100% второго компонента. Эти сплавы окисляются по линейному закону до $\tau \leq 1200$ с. При $\tau \geq 1200$ с скорость окисления падает и закон окисления меняется на параболический. При содержании в этих сплавах 60 и 70 ат. % Pb образующийся оксидный слой состоит из $PbGeO_3$ [29, 88].

Сплавы $Pb-Sn$, содержащие 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 образующийся окалине. Рентгенофазовым анализом установлено, что в окалине креме индивидуальных оксидов свинца и олова имеется соединение Pb_2SnO_4 . При температуре 1073К максимальное значение $-\Delta G$ имеет SnO_2 по сравнению с PbO , поэтому преимущественно из расплава $Pb-Sn$ должно окисляться олово. Но при такой оценке нужно учитывать зависимость $-\Delta G$ от соотношения компонентов в сплаве. Вследствие этого нельзя получить окалину, содержащую только одну примесь, а при большой концентрации в сплаве свинца в нее переходит также много PbO . Естественно, что все это также может сказываться на кинетике окисления расплавов свинец-олово [29, 88].

Расплавы $Pb-Bi$ окисляются по параболическому закону. Только при 1173К концентрационная зависимость скорости окисления имеет плавной кривой, а при более низких температурах наблюдаются более сложные зависимости [29, 88].

Сплавы $Pb-Zn$ окисляются при 973К по параболическому закону [29].

1.3. Взаимодействие свинца с щелочноземельными металлами

В система $Pb-Ca$ существует четыре интерметаллических соединения, из которых $PbCa_3$ и Pb_2Ca конгруэнтно плавятся при 666 и 1205°C, соответственно. Соединения $PbCa$ и Pb_3Ca образуются по перитектическим реакциям при температуре 960 и 1127° С [30, 88].

В литературе содержится ряд противоречивых сведений о фазовом строении сплавов системы $Pb-Ca$ включая сведения о числе возможных соединений и областях их гомогенности. Так, согласно работе [30] в системе наблюдается только три интерметаллических соединений, причём $PbCa_2$ и Pb_3Ca располагают заметной областью гомогенности.

Растворимость свинца в кальции в твердом состоянии не обнаружено. Растворимость кальция в свинце при эвтектической температуре 326,1°C достигает 0,36 ат.% и заметно уменьшается с понижении температуры до $\approx 0,06$ ат.% (при 0°C). Закалка из жидкого состояния сплавов на основе свинца

повышает максимальную растворимость. Кальций при температуре 326,1° растворяет до 0,95 ат.% свинца [30, 88].

Кристаллическая структура соединений системы Pb-Ca приведена в таблице 1.6.

Таблица 1.6

Кристаллическая структура соединений системы Pb – Ca [30].

Соединение	Прототип	Пр.гр	Периоды Решетки, Нм		
			a	b	c
PbCa	AuCu	P ₄ /mmm	0,5118	-----	0,449
PbCa ₂	PbCl ₂	Pbma	0,8075	0,5100	0,9047
Pb ₃ Ca ₅	Mn ₅ Si ₃	Pb ₃ mc	1,623	-----	0,904
Pb ₃ Ca	AuCl ₃	Ba ₃ m	0,4901	-----	-----

Система Pb-Sr построена авторами [31]. Установлено образование соединений Pb₃Sr и PbSr₂, плавящихся конкурентно при 665°С и 970°С. Соединение PbSr образуется по перитектической реакции при 900°С. В свинце при 315°С растворяется 0,3% ат. стронция, а в стронций -4,12% ат. свинца.

Эвтектики Ж ↔ Pb + Sr, Ж ↔ PbSr₃ + PbSr и Ж ↔ PbSr₂ + Sr содержат 6,0% ат., 14,5 % ат. и 72 % ат. стронция и плавятся, соответственно при 315°С, 635°С и 630°С [31, 88].

В более поздних работах показано, что соединение Pb₄ Sr₅ образуется по перитектической реакции при 1054°С и имеет кристаллическую структуру типа Gd₅Si₄ с периодами: a = 0,848 нм, b = 1,727 нм и c = 0,901нм. Соединение Pb₃Sr₂ образуется по перитектической реакции при 717°С и имеет тетрагональную решетку с периодами: a= 0,838нм и c = 0,490 нм. Соединение Pb₅Sr₃, также, образуется по перитектической реакции при 645 ° С и имеет тетрагональную решетку с периодами: a = 1,618 нм и c = 0,490 нм. По перитектической реакции при температурах 795° С и 943° С образуются соединения Pb₃Sr и Pb₄Sr₃. Два других соединения Pb₃Sr и PbSr₂ плавятся конгруэнтно при 675° С и 1156° С.

Эвтектики $\text{Ж} \leftrightarrow \text{Pb}_3\text{Sr} + \text{Pb}_5\text{Sr}_3$ и $\text{Ж} \leftrightarrow \text{PbSr}_2 + \text{Sr}$ содержат 30,5% ат. и 87,5% ат. стронция при 627°C и 726°C [31, 88].

В системе Pb-Ba установлено существование соединений PbBa_2 , Pb_3Ba_5 , PbBa , Pb_2Ba , Pb_3Ba , Pb_5Ba_3 . Соединения Pb_3Ba и Pb_5Ba_3 плавятся конгруэнтно при 610°C и 970°C . Соединения Pb_5Ba_3 (α – и β – модификации), PbBa и PbBa_2 образуются по перитектической реакции при 726°C , 855°C и 916°C [33].

Температура аллотропического перехода Pb_5Ba_3 составляет 705°C . Эвтектики $\text{Ж} \leftrightarrow \text{Pb} + \text{Pb}_3\text{Ba}$, $\text{Ж} \leftrightarrow \text{Pb}_3\text{Ba} + \alpha\text{-Pb}_5\text{Ba}_3$ и $\text{Ж} \leftrightarrow \text{PbBa}_2 + \text{Ba}$ содержат 7,0% ат., 29,0% ат. и 86,5% ат. Ba, соответственно, и плавятся при 290°C , 590°C и 654°C [32, 88].

Соединение PbBa_2 имеет структуру антиизоморфную PbBa_2 с периодами $a = 0,864\text{нм}$, $b = 0,571\text{нм}$ и $c = 1,061\text{нм}$. Соединение Pb_3Ba_5 с периодами $a = 0,904\text{нм}$ и $c = 1,6816\text{нм}$, PbBa – структуру типа PbBa с $a = 0,5289\text{нм}$, $b = 1,2610\text{нм}$ и $c = 0,4882\text{нм}$, PbBa_3 имеет структуру собственного типа с $a = 0,7298\text{нм}$ и $c = 2,5765\text{нм}$ [32, 88].

Растворимость бария в свинце в твердом состоянии при 293°C составляет 0,8 ат. %. Растворимость свинца в барии не обнаружен [32].

1.4. Влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение свинца [3, 57]

На возможность использования электроотрицательных металлов в качестве легирующих добавок к свинцу указывали еще в 1935г. Чаринг и Томас. Однако в последующих публикациях дается различная оценка влияния некоторых электроотрицательных металлов на коррозионное поведение свинца что, по-видимому, можно объяснить нелинейной во времени скоростью коррозии этих сплавов. Так, скорость анодной коррозии сплавов свинца со щелочноземельными металлами уже через 500 ч электролиза превышает скорость коррозии свинца. Недостаточная стойкость сплавов с некоторыми электроотрицательными металлами при анодной поляризации обусловлена интеркристаллической коррозией. Этим, в частности, объясняется резкое снижение анодной стойкости свинца при введение 0,011% магния [3, 57].

С точки зрения М.А. Дасояна [34, 35], процессы коррозии замедляются на тех сплавах, второй компонент которых изменяет условия кристаллизации свинца, т.е. приводит к образованию мелкой структуры сплава с тонкими межкристаллическими прослойками.

Важной особенностью щелочноземельных металлов является образование малорастворимых сульфатов магния, кальция, стронция, бария, что приводит к уплотнению защитного слоя на аноде. Изоморфные с $PbSO_4$ кристаллы $BaSO_4$ и $CaSO_4$ способствуют образованию плотного слоя из сульфата свинца. Но при анодной поляризации сплавов, содержащих заметное количество указанных металлов на поверхности образуется рыхлая легко разрушающаяся двуокись свинца. Вредное действие примеси $BaSO_4$ проявляется особенно сильно в условиях циклической работы аккумуляторов, а также в том случае когда оно находится на внешнюю поверхность электрода. При анодной поляризации друзы из $PbSO_4$ превращаются в кристаллы PbO_2 не имеющие с PbO прочной связи с поверхностью и легко отпадающие, вследствие чего происходит необратимый вынос материала из активной массы [35]. Все это послужило основанием для исключения добавок $BaSO_4$ в активную массу аккумуляторных пластин. Обращает на себя внимание тот факт, что неизоморфное с $PbSO_4$ вещества – $CaSO_4$ – в условиях аккумулятора не проявляет отрицательного влияния [3, 57].

Свинец-бериллий. Каких – либо данных о коррозионных свойствах сплавов этой системы не имеется, так же как и о диаграмме состояния [30].

Система свинец-магний. Введение в свинец уже 0,011% магния резко снижает коррозионную стойкость анода [36], что обусловлено интеркристаллитной коррозией. Кроме того, следует иметь в виду очень ограниченную растворимость магния в свинце (примерно 0,1 % мас.% при 100° и предположительно около 0,01 мас. % при комнатной температуре [37]) и высокую активность фазы Mg_2Pb .

При относительно больших количествах магния в сплаве (от 0,1 до 1%) резко усиливается разрушение анода с глубоким проникновением коррозионных процессов в основу. Более того, присадки магния в значительной степени

ухудшают стойкость, особенно в начальный период поляризации, многокомпонентных свинцовых сплавов, содержащих серебро и таллий. Поэтому, несмотря на резкое увеличение присадками магния механической прочности сплава, применять его для легирования нецелесообразно [30, 57].

Система свинец-кальций. В рассматриваемом диапазоне концентраций сплавов в системе имеются [37] области незначительной растворимости кальция в свинце (0,1 мас.% вблизи температуры перитектики) и эвтектической структуры химического соединения CaPb_3 (6 мас.% Ca) с твердым раствором кальция в свинце. Скорость коррозии, определяющаяся уменьшением веса образцов сплавов, количеством образуемого ими шлама и переносом свинца на катод, характеризуется минимумом, лежащим в области концентраций 1-1,3 ат.% (0,25 мас.%). При дальнейшем увеличении содержания кальция скорость коррозии резко возрастает, причем начальная скорость гораздо меньше, чем установившаяся в конце испытания. Рост потенциала обусловлен увеличением доли $\beta - \text{PbO}_2$ в слое [39].

Вместе с тем увеличение коррозии свинцово-кальциевых сплавов в области концентраций выше 1,3 %, очевидно, связано не только со структурной сплава, но и с критическим соотношением CaPb_3 и фазы Pb, при котором она определяет коррозию [39, 57].

Коррозионное поведение сплавов свинца с кальцием в отсутствие внешней поляризации наиболее детально изучено в работе [39]. Если оба компонента образуют малорастворимые соли, то коррозия промежуточных сплавов будет плавно изменяться от их концентрационных соотношений, что было показано и на других сплавах [40]. Скорость коррозии сплавов свинца с кальцием изменяется в очень узких пределах – от 0,155 для чистого свинца до 0,165 г/м²·сутки для соединения CaPb_3 (смена раствора через 10 суток). При более частом обновлении раствора скорость коррозии возрастает до 0,57 г/м² ·сутки. Формирование защитного слоя на сплаве фиксируется смещением стационарного потенциала в электроположительную сторону.

Система свинец-стронций. Относительно коррозионного поведения сплавов свинца со стронцием в литературе [41] имелись указания на то, что этот металл в количестве 1- 1,5 % в составе бинарных и тройных систем придает анодам повышенную начальную стойкость, но в процессе электролиза это качество постепенно снижается. Систематические исследования [42] показали, что коррозионное и анодное поведение этого сплава аналогично сплаву свинца с кальцием, что определяется аналоговыми физико-химическими свойствами компонентов и близостью структурного строения бинарных сплавов [37, 57].

Стабилизация скорости анодной коррозии в ходе поляризации достигается для низкопроцентных (до 0,5 мас. % Sr) сплавов. На сплавах с большим содержанием стронция в начальный период поляризации формируются значительные по толщине отложения из продуктов окисления компонентов, о чем можно судить по характеру изменения веса образцов от малых отрицательных до высоких положительных величин (в зависимости от количества стронция в сплаве). При дальнейшей поляризации скорость разрушения сплавов с относительно большим содержанием стронция нарастает и превосходит скорость коррозии чистого свинца. Поскольку стронций образует со свинцом очень ограниченные твердые растворы, коррозионноопределяющей фазой является соединение SrPb_3 . В связи с этим, а также учитывая стабильность скорости коррозии низкопроцентных сплавов в ходе длительной поляризации (после периода проработки и формирования фазового слоя), можно полагать, что граница растворимости стронция в свинце близка к 0,067 мас. % [3, 57].

Система свинец-барий. На положительную роль бария в повышении защитных свойств фазового слоя на сплаве и снижении перехода свинца в раствор давно было обращено внимание [43], однако не была определена его оптимальная концентрация. Присутствие большого количества бария в свинце (≥ 1 мас. %) приводит к увеличению во времени скорости анодной коррозии. Поскольку в рассматриваемом интервале концентраций в двухфазном сплаве $\text{Pb} + \text{BaPb}_3$ фаза соединения является нестойкой, можно сделать вывод о межкристаллитном характере коррозии, т.е. о преимущественном растворении этой фазы, что

приводит к развитию поверхности, глубокому проникновению коррозионных процессов и усиленному осыпанию окисленных продуктов [3, 57].

Для сплавов соответствующих по составу области растворимости бария в свинце ($\geq 1\%$ Ba), можно отметить заметное повышение стойкости, стабильной в ходе длительной поляризации. Таким образом, как и в случае присадок стронция и кальция, коррозионные свойства сплава свинца с барием зависят от его структуры и свойств составляющих сплава [57].

1.5. Постановка задачи [57]

Сопоставление коррозионных, потенциометрических и других данных с диаграммами состояния сплавов свинца с *S*-элементами указывает на определённую взаимосвязь изменений свойств со строением сплавов. Наиболее характерные изменения в свойствах (скорость коррозии при наложении анодной поляризации и в ее отсутствие, окислительно-восстановительные процессы, количество и соотношение форм продуктов окисления, их блокирующие свойства) соответствуют преимущественно однофазным сплавам по составу, примыкающим к границе перехода от области растворимости металла в свинце к эвтектике из твердого раствора и интерметаллического соединения [3, 57].

Положительное влияние присадок *s*-элементов на коррозионное поведение свинца в условиях отсутствия внешней поляризации почти не проявляется. Обычно уже незначительное добавление такого металла (свыше 1-2 ат.%) приводит не к замедлению, а к росту скорости коррозии сплава. Можно лишь отметить некоторое исключение для калия, присутствие которого в свинце в сравнительно широком диапазоне концентраций (до 7 ат.%) несколько повышает стойкость сплава в сернокислых растворах. Вместе с тем можно также широко варьировать содержание кальция (до 25 ат.%) без заметного ухудшения коррозионного поведения сплава. В последнем случае немаловажное значение приобретает растворимость продуктов коррозии второго компонента. Этот фактор играет определенную роль в условиях анодной поляризации. Вероятнее всего, добавки щелочноземельных элементов более эффективны именно потому, что их сернокислые соли (за исключением соли магния) менее растворимы, чем

соли щелочных металлов. Сопоставление структуры сплавов и их анодные свойства приведены в таблице 1.7 [3, 57].

Таблица 1.7

Структура сплавов свинца с щелочноземельными металлами и их анодные свойства в сернокислом растворе [3, 57].

Элемент и сплав	Тип решетки элемента и соединения	Структура элементов и соединений			Коррозионная характеристика		
		Фазовый состав сплавов, ат. % Me			Растворимость Me_2SO_4 , г/100г H_2O	Эффективная концентрация лигатуры, ат. %	Степень защиты анода от коррозии, %
		Твердый раствор (Pb), граница при комнатной температуре	Эвтектика (Pb)+ Me_xPb_y	Соединение Me_xPb_y			
Be Be+Pb	ГК А3	- -	- -	- -	40,0		Отрицательное действие добавки Be (прогноз)
Mg Mg+Pb	ГК А3 Куб. С1	0,1 (по корр данным) 1 ат.% при 100° , согласно [448]	15,7	66,66	35,1	0,07	0
Ca Ca+Pb	ГЦК А1 Куб. Li_2	0,5 При 327° 0,05	0,35	25 (Pb_3Ca)	$2,06 \cdot 10^{-2}$ 25 (CaSO_4)	0,5-0,8	30,5
Sr Sr+Pb	ГЦК А1 Искажен. Тетрагон.1	0,1	0	25 (Pb_3Sr)	$1,14 \cdot 10^{-2}$ 25 SrSO_4	0,3-0,6	40,5
Ba Ba+ Pb	ОЦК А2 - **	0,8	7	25 (Pb_3Ba)	$0,218 \cdot 10^{-4}$ BaSO_4	0,6-0,8	36,2

Для подгруппы щелочноземельных элементов (Ca, Sr, Ba) характерным является их относительно высокий защитный эффект (30-40%) при малом содержании в составе свинца (вблизи границы растворимости). Вместе с тем магний усиливает коррозионное разрушение сплава уже при содержании более 0,07%. Обращает на себя внимание, что кристаллическая структура магния относится к гексагональной, в то время как кальций, стронций и барий имеют кубическую решетку, т.е. аналогичную свинцу. Кроме того, параметр решетки соединения магния со свинцом $PbMg_2$ значительно превышает параметры решетки исходных металлов, что, по-видимому, может отрицательно влиять на условия кристаллизации фазового слоя из двуокиси свинца, ослабляя его механическую прочность [3, 57].

Таким образом, добавки щелочноземельных элементов (Ca, Sr, Ba) более эффективны, поскольку они способствуют не только улучшению механических свойств, но и заметному повышению анодной стойкости свинца, в сернокислой среде.

Анализ литературных данных показывают, что имеющиеся в литературе сведения в основном относятся к коррозии свинца в сернокислотной среде. Данные о поведении свинцовых сплавов с элементами подгруппы кальция в среде электролита NaCl в литературе нами не обнаружены. Отсюда, представляет интерес исследование поведения двойных и более сложных сплавов свинца с щелочноземельными металлами в присутствии хлорид-ионов в связи с разработкой состава сплавов для защитной оболочки силовых и телефонных кабелей, которые прокладываются в нейтральной почвенной среде содержащих хлорид-ионов [57].

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВОВ СВИНЦА С ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛОВ

2.1. Установка и методика измерения теплоёмкости твердых тел

За последние годы интерес исследователей к свинцовым сплавам возрос, в связи с широким применением в различных отраслях промышленности. В общедоступной технической литературе и в сети интернете нам не удалось найти сведений о температурной зависимости теплоёмкости сплавов свинца с щелочноземельными металлами. С другой стороны, все то незначительное количество имеющихся работ для чистых металлов основано на данных, полученных в режиме «нагрева». По чисто физическим соображениям соблюдение достаточно монотонного изменения температуры объекта в режиме «нагрева» крайне сложно из-за наличия целой цепочки внешних факторов (напряжение в сети питания печи, теплопроводность окружающей среды и пр.), то есть из-за многофакторности эксперимента. Наиболее удобным и простым с этой точки зрения методом является режим «охлаждения» образца [45-50, 89].

Обычно измерения теплоемкости производятся на установке ИТС-400, предназначенной для исследования температурной зависимости удельной теплоемкости [44].

В данной работе измерение теплоемкости металлов производилось на установке, схема которой представлена на рисунке 2.1. В основу работы измерителя положен метод динамического С-калориметра с термомером и адиабатической оболочкой [46-50].

Электропечь 4 смонтирована на скамье, по которой она может перемещаться вправо и влево. Образец 5 (тоже может перемещаться) представляет собой цилиндр высотой 30 мм и диаметром 16 мм с высверленным каналом с одного конца, в которой вставлена термопара 6. Концы термопары подведены к измерителю Digital Multimeter UT71B7, который

позволял произвести прямой фиксации результатов измерений на компьютере 8 в виде таблицы. Точность измерения температуры $0,1^{\circ}\text{C}$.

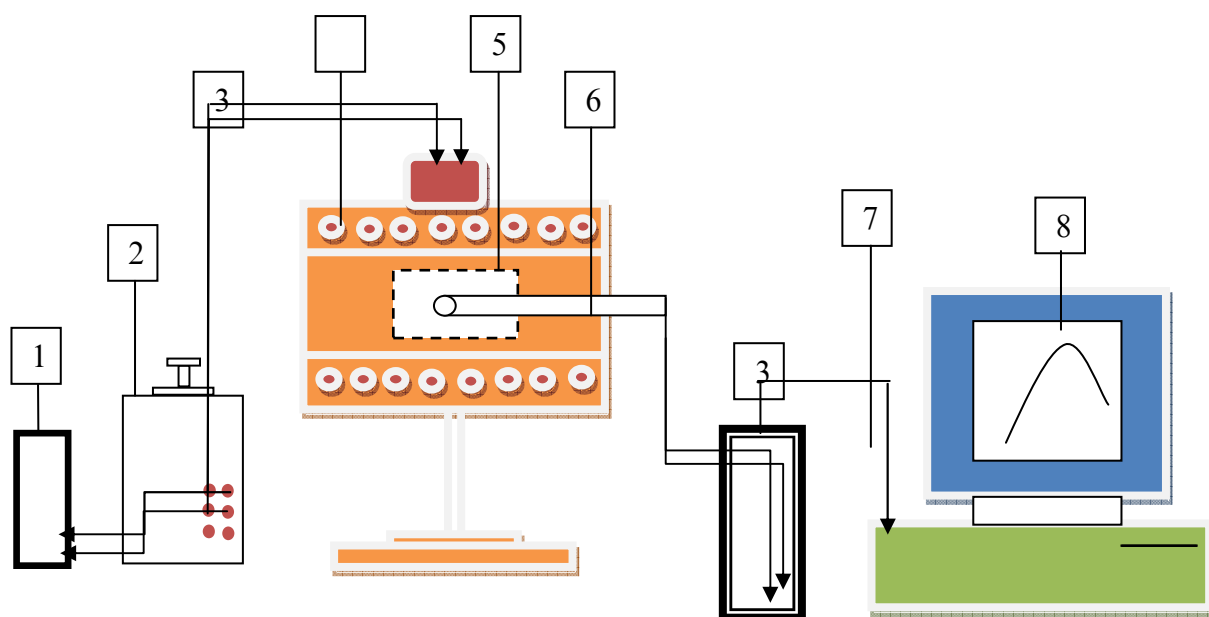


Рисунок 2.1. Схема установки для измерения теплоёмкости металлов и сплавов [46-50].

Включаем печь через автотрансформатор (ЛАТР) 2, установив напряжение 30 В (Digital Multimeter Di 9208 L1). По показаниям термометра, отмечаем значение начальной температуры. Вдвигаем образец в печь, и нагреваем до определённой температуры, контролируя температуру по показаниям Digital Multimeter UT71B 7. Затем образец быстро выдвигаем из печи. С этого момента фиксируем с помощью компьютере 8 значения температуры и одновременно начинаем отсчет времени через каждый 10 с, до охлаждения образца (до температуры ниже 35°C). Вся обработка результатов измерений производится с помощью программы на MSExcel. Переведя температуру в шкалу Кельвина строим график зависимости температуры охлаждения (T) образца от времени $T=f(\tau)$, откладывая по оси абсцисс время τ , а по оси ординат температуру T . Графики строились с помощью программы SigmaPlot. Как правило, удалось подобрать такую зависимость, что коэффициент регрессии составляло не ниже 0,998 [46-50, 89].

Экспериментальное измерение теплоемкости для разных интервалов температур является основным методом определения термодинамических свойств веществ. Для расчета изменения энтальпии и энтропии вещества в интервалах от 0 до T используют интегралы от теплоёмкости:

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p(T) dT; \quad S(T) = \int_0^T C_p(T) d \ln T; \quad (2.1)$$

Энергия Гиббса равна:

$$G(T) = H(T) - TS(T). \quad (2.2)$$

Принцип измерения теплоемкости заключается в том, что тепловой поток, проходящий через среднее сечение тепломера, идет на разогрев испытуемого образца и ампулы. Величина теплового потока, проходящего через тепломер, оценивается по перепаду температуры на тепломере и тепловой проводимости тепломера, определенной из независимых градуировочных экспериментов с медным образцом. Температурный диапазон - до 400°C. Погрешность методики не превышает 6% [46-50, 89].

В настоящей диссертационной работе для измерения удельной теплоемкости металлов использован закон охлаждения Ньютона. Всякое тело, имеющее температуру выше окружающей среды, будет охлаждаться, причем скорость охлаждения зависит от величины теплоемкости тела и коэффициента теплоотдачи.

Если взять два металлических стержня определенной формы, то, сравнивая кривые охлаждения (температуры как функции времени) этих образцов, один из которых служит эталоном (его теплоемкость и скорость охлаждения должны быть известны), можно определить теплоемкость другого, определив скорость его охлаждения [46-50, 89].

Количество теплоты dQ , теряемое предварительно нагретым телом массы m при его охлаждении на dT градусов, будет

$$dQ = cm dT, \quad (2.3)$$

где c - удельная теплоемкость вещества, из которого состоит тело.

Потеря энергии происходит через поверхность тела. Следовательно, можно считать, что количество теплоты dQ_S , теряемое через поверхность тела за время $d\tau$, будет пропорционально времени, площади поверхности S и разности температур тела T и окружающей среды T_0 :

$$dQ_S = -\alpha(T - T_0)Sd\tau \quad (2.4)$$

Коэффициент теплоотдачи α при перепаде температур на 1К, измеряется в Вт/(м²·К). В реальности он не всегда постоянен и может даже зависеть от разности температур, делая закон приближительным. Если рассматривать тепловой поток как вектор, то он направлен перпендикулярно площади поверхности, через которую протекает α -количество теплоты, отдаваемое с 1м² поверхности за единицу времени при единичном температурном напоре. Он зависит от вида теплоносителя и его температуры; температуры напора, вида конвекции и режима течения; состояния поверхности и направления обтекания; геометрии тела. Поэтому α - функция процесса теплоотдачи величина расчётная, а не табличная и определяется экспериментально [46-50, 89].

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

$$dQ = dQ_S \text{ и } C_p m dT = -\alpha(T - T_0)Sd\tau \quad (2.5)$$

Выражение (2.5) можно представить в виде

$$C_p \frac{dT}{d\tau} = -\alpha(T - T_0)S \quad (2.6)$$

Полагая, что C , ρ , α , T и T_0 не зависят от координат точек поверхности образца, в малом интервале температур, нагретых до одинаковой температуре и одинаковой температуры окружающей среды напишем соотношение (2.6) для двух образцов

$$C_1 m_1 S_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_2 m_2 S_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2 \quad (2.7)$$

При использовании этой формулы для двух образцов (эталон и любого другого), имеющих одинаковые размеры $S_1 = S_2$ и состояния поверхностей (тогда их коэффициенты теплоотдачи) предполагают, что $\alpha_1 = \alpha_2$:

$$C_1 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_2 m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2. \quad (2.8)$$

Следовательно, зная массы образцов m_1 и m_2 , скорости охлаждения $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1$ образцов и удельную теплоемкость C_1 , можно вычислить теплоёмкость другого вещества C_2 и скорость его охлаждения $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$:

$$C_2 = C_1 \frac{m_1 S_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{m_2 S_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (2.9)$$

где m_1 и m_2 , соответственно массы эталона и образца, α_1 и α_2 —их коэффициенты теплоотдачи и S_1 и S_2 — их площади поверхности. Обычно при использовании формулы (2.9) допускается, что $\alpha_1 = \alpha_2$ [46-50, 89].

Для оправданности такого допущения авторами [45, 46] были получены зависимости температуры образцов от времени охлаждения для алюминия и меди [47, 48]. Теплоемкость меди измерена многими авторами [44-48] и их данные между собой хорошо согласуются. Поэтому в качестве эталона были приняты медные образцы. В результате проведенных опытов получены зависимости температуры образцов от времени охлаждения.

$$T = a e^{-b\tau} + p e^{-k\tau} \quad (2.10)$$

На рисунке 2.2 приведена зависимость температуры образца меди от времени охлаждения, которая подчиняется следующему уравнению (2.10) [49, 89].

Значения коэффициента приведены ниже:

R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error	of Estimate
0,9993	0,9986		0,99865,3791	

	Coefficient	Std. Error	t	PVIF
a	506,6335	3,7051	136,7411	<0,0001
b	0,0052	8,0659E-005	64,5893	<0,0001
p	373,653	3,8017	98,2868	<0,0001
k	0,0001	9,1994E-006	15,4208	<0,0001

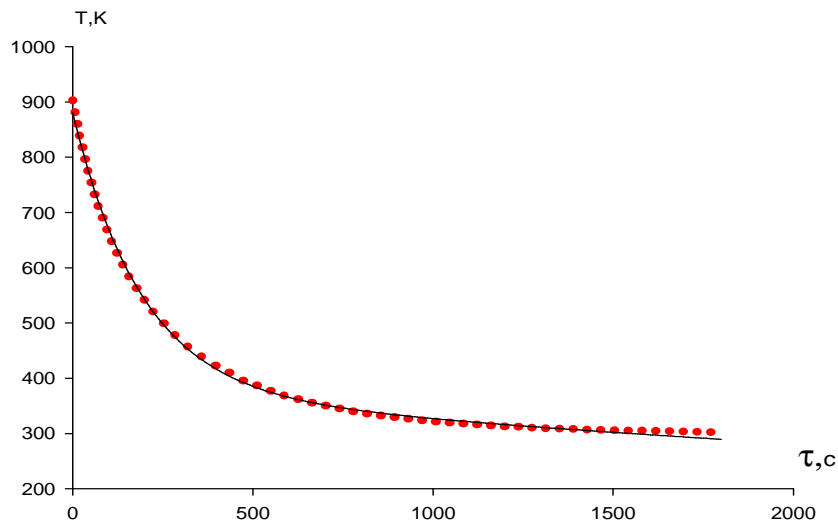


Рисунок 2.2. График зависимости температуры медного образца от времени охлаждения: точки- эксперимент, сплошная линия- расчет по уравнению (2.10) [49, 89].

Дифференцируя (2.10) получим

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau} \quad (2.11)$$

По формуле (2.11) авторами [49] были вычислены скорость охлаждения для медного образца. На рисунки 2.3 и 2.5 приведена температурная зависимость скорости охлаждения медного и алюминиевого образцов.

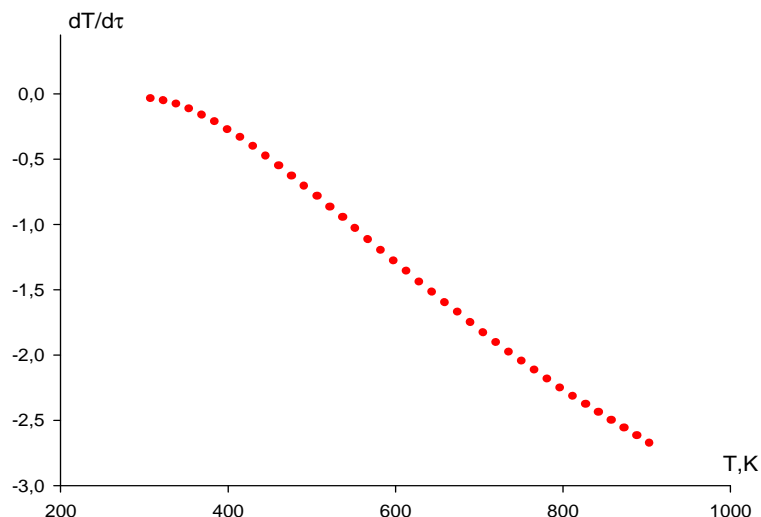


Рисунок 2.3. Температурная зависимость скорости охлаждения для меди [49, 89].

Зависимость теплоемкости меди от температуры выражается следующим уравнением $C_p = C_{p0} + eT + fT^2 + gT^3$, значения коэффициентов представлены ниже:

R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate			
1,0000	0,9999		0,99990,1265			
	Coefficient	Std. Error	t	P	VIF	
C_{p0}	311,5891	0,5296	588,3972	<0,0001	1856,2388	<
e	0,3537	0,0031	112,8362	<0,0001	13507,4879	<
f	-0,0004	5,8371E-006	-73,1015	<0,0001	15159,7293	<
g	2,1496E-00	73,4311E-009	62,6502	<0,0001	2453,3122	<

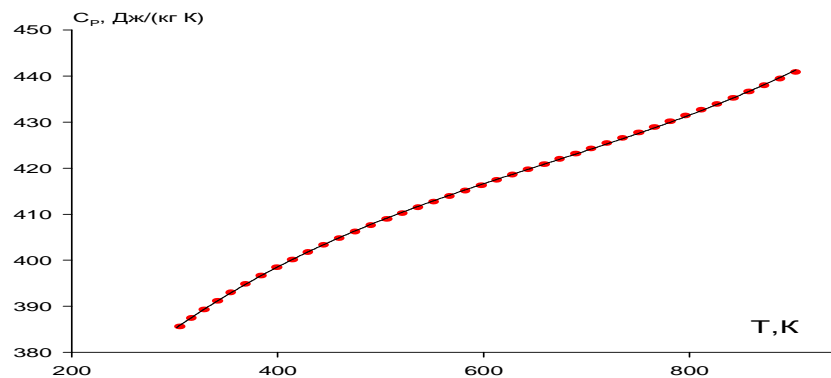


Рисунок 2.4. Температурная зависимость удельной теплоемкости меди [49].

Авторами [46, 47, 49] методом охлаждения исследованы удельные теплоемкости алюминия марки А5N чистотой 99.999%, полученного методом зонной перекристаллизации в широком интервале температур. Измерения проводились на установке, достаточно подробно описанной в [45]. Исследуемые объекты имели цилиндрическую форму диаметром 16 мм и высотой 30 мм.

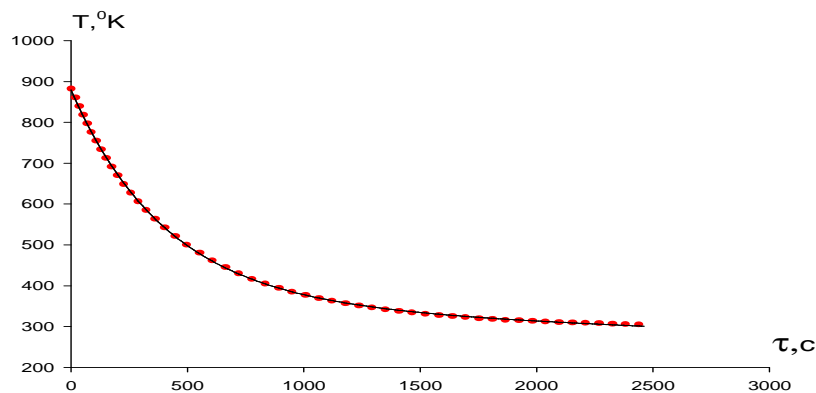


Рисунок 2.5. Зависимость температуры охлаждения алюминия марки А5N от времени [50].

Конкретно уравнение для указанного объекта выглядит следующим

образом, для алюминия марки А5N

$$T = 520.6409 \exp(-0.0025\tau) + 358.4859 \exp(-0.0000731\tau).$$

Ниже приведены результаты обработки зависимости удельной теплоемкости алюминия марки А5N в интервале температуры 298-873 К по [50]:

$$C_p = 645.8791 + 0.3574T + 0.0015T^2 - 1.24 \cdot 10^{-6}T^3. \quad (2.12)$$

Сравнение с литературным данными (при 373 К для алюминия марки А5N $C_p=932.8$ Дж/(кгК) и 923.53 Дж/(кгК) и вычисленного авторами [50] значения по формуле (3) для этой же температуры показало, что расхождение между ними сравнительно невелико. Относительная ошибка составила 0.9%.

На рисунке 2.6 приведена зависимость удельной теплоемкости для алюминия марки А5N от температуры по данным [49].

Согласно теории Дебая молярная теплоёмкость определяется

$$C_v = 9 N_A k \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_m} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2}, \quad (2.13)$$

где $x_m = h\nu_{\max}/kT = \theta_D/T$, ν_{\max} – верхняя граница возможных частот колебаний. Дебаевская температура θ_D указывает для каждого твёрдого тела область температур ($T < \theta_D$), где становится существенным квантование энергии колебаний. Для меди $\theta_D = 318$ К [4, 5]. Получены следующее уравнение для температурной зависимости удельной теплоемкости меди в интервале температур 293 К- 873 К [49]: $C_p = 310,53 + 0,36T - 4 \cdot 10^{-4}T^2 + 0,22 \cdot 10^{-6}T^3$ [50].

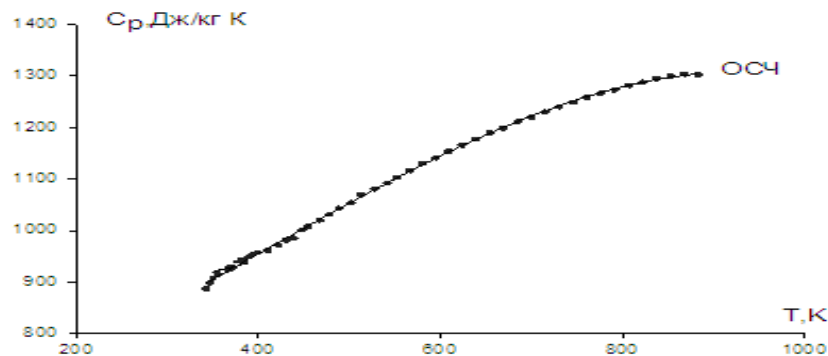


Рисунок 2.6. Зависимость удельной теплоемкости алюминия марки А5N от температуры [49].

Для приблизительной оценки можно принять, что $C_p = C_v(1+10^{-4}T)$. Определяемая из эксперимента величина C_p включает в себя не только энергию колебаний решетки C_v (по Дебаю), но также энергию термического возбуждения коллективизированных электронов C_e , энергию термического расширения ΔC , энергию образования вакансий C_v при высокой температуре и дополнительную энергию из-за ангармоничности колебаний решетки $C_{анг}$. Таким образом, $C_p = C_v + C_e + C_v + C_{анг}$ [46-50, 89].

Если тип связи и кристаллическое строение соединения или промежуточной фазы переменного состава несильно отличаются от таковых для компонентов, то их теплоемкость может быть найдена по правилу Неймана - Коппа, согласно которому молярная теплоемкость соединения (промежуточной фазы, твердого раствора) равна сумме теплоемкостей компонентов: $C_p = x_1C_1 + x_2C_2$, где x_1 и x_2 - массовые доли компонентов.

Правило Неймана-Коппа выполняется для большинства интерметаллических соединений с точностью примерно 6% в области температур выше температуры Дебая [46-50, 89]. Правило Неймана - Коппа хорошо применимо к промежуточным фазам и тем более к твердым растворам, причем тем лучше, чем ниже энергия их образования (связи) [46-50, 89].

Поэтому при исследовании теплоемкости сплавов, легированных металлами, сначала по правилу аддитивности нужно вычислить величину теплоемкости сплава, затем по этим данным и экспериментально найденным зависимостям скорости охлаждения от температуры можно определить коэффициент теплоотдачи сплава. Поэтому для определения теплоемкости для каждой группы сплавов нужно определить коэффициент теплоотдачи. Для этого, используя правило Неймана - Коппа, согласно которому молярная теплоемкость соединения равна сумме теплоемкостей компонентов: $C_p = x_1C_1 + x_2C_2$, где x_1 и x_2 - массовые доли компонентов, вычисляется теплоемкость сплавов [46-50, 89].

На рисунке 2.7. приведена температурная зависимость коэффициента теплоотдачи для меди и алюминия марки А5N.

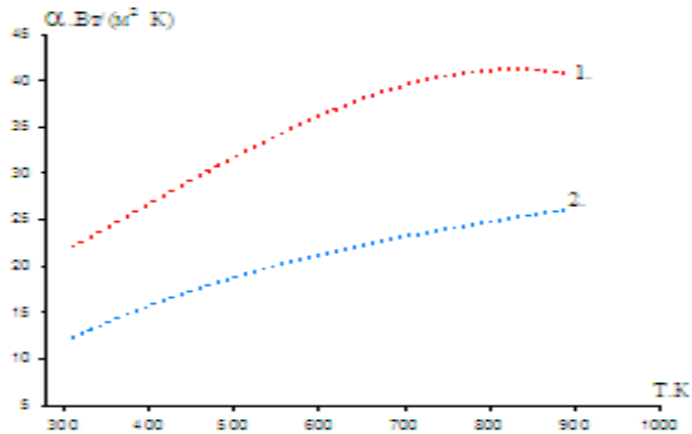


Рисунок 2.7. Зависимость коэффициента теплоотдачи меди (1) и алюминия марки А5N (2) от температуры [49].

$$\alpha(\text{Cu}) = -10,8603 + 0,0135T + 1,0000 \cdot 10^{-4}T^2 - 8,6998 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$\alpha(\text{A5N}) = -11,3039 + 0,0936T - 1,0000 \cdot 10^{-4}T^2 + 4,5508 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (2.14)$$

Экспериментальное измерение удельной теплоемкости для разных интервалов температур является основным методом определения термодинамических свойств веществ. Для расчета изменения энтальпии и энтропии объектов исследования в интервале температур от T_1 до T_2 авторы [50] использовали интегралы от молярной теплоемкости:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT, \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) d \ln T, \quad (2.15)$$

где C_p - молярная теплоёмкость [46-50, 89].

Авторами [49] получены следующие уравнения для температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль) и энтропии (Дж/(моль·К)) для алюминия марки А5N:

$$H = 17,44T + 4,82 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,35 \cdot 10^{-5}T^3 - 8,37 \cdot 10^{-9}T^4; \quad (2.16)$$

$$S(T) = 17,43 \ln T + 9,64 \cdot 10^{-3}T + 2 \cdot 10^{-5}T^2 - 11,15 \cdot 10^{-9}T^3; \quad (2.17)$$

Температурная зависимость энергии Гиббса (Дж/моль) для алюминия марки А5N выражается следующим уравнением [50]:

$$G(T) = -17,44 \ln T + 17,43T - 4,833 \cdot 10^{-3}T^2 + 3,24 \cdot 10^{-5}T^3 + 2,781 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (2.18)$$

На рисунках 2.8-2.11 приведены зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для алюминия марки А5N по данным [50].

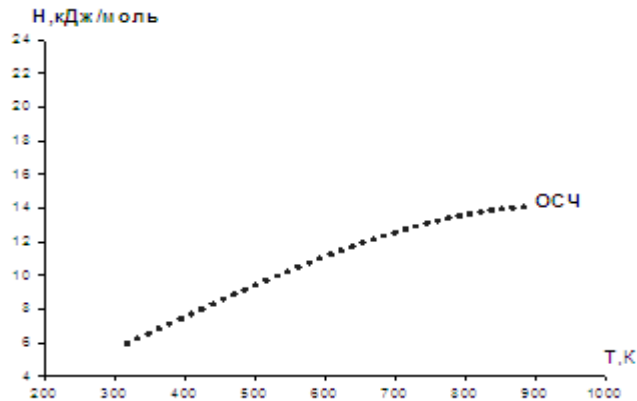


Рисунок 2.8. Температурная зависимость энтальпии для алюминия марки А5N[50].

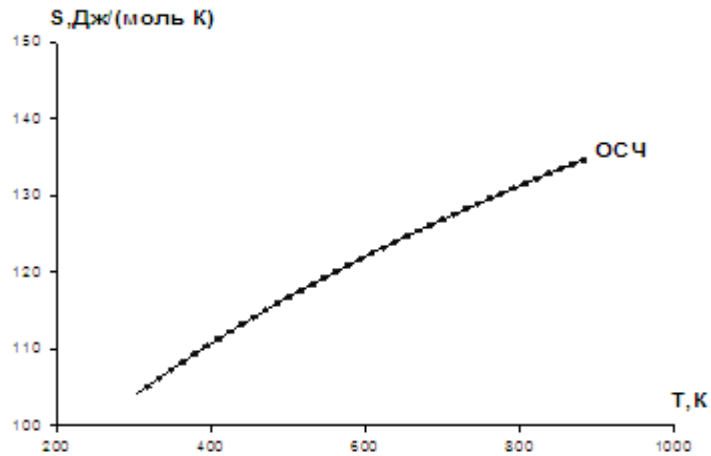


Рисунок 2.9. Температурная зависимость энтропии для алюминия марки А5N[50].

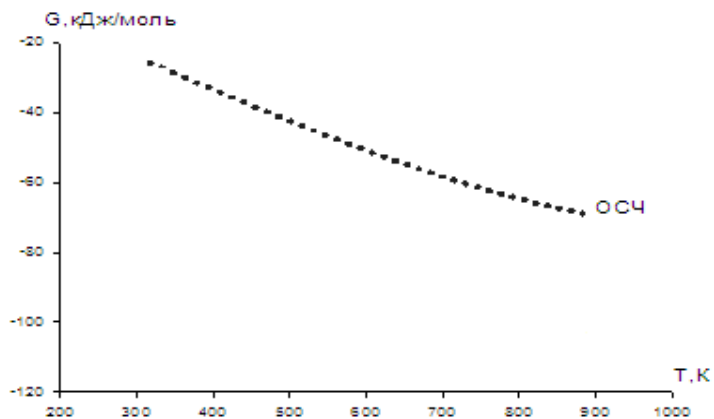


Рисунок 2.10. Температурная зависимость энергии Гиббса для алюминия марки А5N [50].

Для алюминия марки А5N $\Delta H = 21.414 \text{ кДж / моль}$ и $\Delta S = 31.2 \text{ Дж / мольК}$.

В таблицы 2.1 и 2.2 помещены наиболее достоверные термодинамические функции алюминия в интервале 300-800 К [51]; истинной удельной теплоемкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса. Там же в таблице для сравнения приведены данные работы [52] по теплоемкости и полученные авторами [50] экспериментальные данные.

Среднее значение удельной теплоемкости алюминия марки А5N, измеренное авторами [52] калориметрическим методом (от 303К до 371К), составляет 826,14 Дж/кг·К, а вычисленное по формуле (2.12)-892,4 Дж/(кг·К).

Таблица 2.1

Сравнительные значения удельной теплоемкости C_p , (Дж/(кг·К))
алюминия марки А5N [50-52]

Т, К	Данные для алюминия марки А5N [50]	Данные для марки А5N по [52]
300	854.62	985
400	949.48	1020
500	1044.58	1085
600	1132.48	1140
700	1205.74	
800	1256.92	

Выявлено, что удельная теплоемкость алюминия повышается с увеличением степени его чистоты. Так, для особо чистого алюминия $C_p = 1256.92 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$, в то время как с уменьшением содержания примесей энтальпия, энтропия уменьшается и энергия Гиббса растёт.

Как видно из таблицы 2.1, расхождение между данными авторов [50-52] для теплоемкости и справочными данными составляет для алюминия менее 1%.

Сравнительные значения термодинамических функций для алюминия марки А5N [50] и алюминия неизвестной марки [52]

Т,К	H(T), Дж/моль·К		S(T), Дж/моль·К		G(T), Дж/моль·К	
	по работе [52]	Al марки А5N [50]	по работе [52]	Al марки А5N [50]	по работе [52]	Al марки А5N [50]
300	4.61	6.09	28.50	103.81	-13.13	-23.20
400	7.11	8.39	35.70	110.77	-17.91	-31.21
500	9.73	11.08	41.54	116.74	-22.07	-38.07
600	12.47	14.03	46.53	122.07	-25.74	-43.28
700	15.34	17.19	50.94	126.91	-29.03	-46.32
800	18.36	20.52	54.98	131.31	-32.02	-46.71

Сплавы систем Pb- Ca (Sr, Ba) для исследования получали из свинца марки С2 и кальция металлического КаМ1, стронция марки СтМ1 и бария ВаМ1 в печи сопротивления марки СШОЛ из лигатур. Содержание кальция в сплавах контролировалось с помощью микроанализатора к электронному растровому микроскопу Южно-Корейского производства серии AIS-2100. Исследуемые объекты для исследования имели цилиндрическую форму диаметром 16 мм и высотой 30 мм [89].

2.2. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамические функции свинца [53, 54]

Исследования температурной зависимости теплоёмкости и термодинамических функций чистого свинца марки С2 провели по вышеописанной в разделе 2.1 методике [45-47].

Свинец широко применяют в производстве свинцовых аккумуляторов, для изготовления заводской аппаратуры, стойкой в агрессивных средах. 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 [40-43, 89].

Кроме аккумуляторной техники большое количество свинца идёт на изготовление оболочек электрических кабелей, защищающих их от коррозии и механических повреждений. Свинец сильно поглощает α -лучи и рентгеновские лучи, благодаря чему его применяют как материал для защиты от их действия [3, 55]. В связи с широким использованием свинца, его сплавов и соединений нами были выполнены серия исследований посвященных изучению термических, теплофизических термодинамических свойств в широком диапазоне температуры [89].

В ИНТЕРНЕТЕ и специальной литературе нами обнаружены данные, относящиеся к плотности, коэффициента объёмного термического расширения, теплопроводности, вязкости и удельной изобарной теплоёмкости свинца от температуры [93].

Данные о термодинамических свойствах свинца от температуры не представлены. Теплоёмкость свинца измеряли методом охлаждения [45, 47]. Исследуемые объекты имели цилиндрическую форму диаметром 16 мм и высотой 30 мм. Для измерения температуры использовано измеритель Digital Multimeter UT71B, который позволял прямой фиксации результатов измерений на компьютере в виде таблицы. Точность измерения температуры составила 0.1°C . Вся обработка результатов измерений производилась с помощью программы, на MS Excel. Графики строились с помощью программы Sigma Plot. Значения коэффициента корреляции составляли величину более $R_{\text{корр}} > 0,999$, подтверждая правильность выбора аппроксимирующей функции. Экспериментально полученные зависимости температуры образца от времени охлаждения описываются уравнением вида:

$$T = 220,8061 \exp(-0,005833\tau) + 309,0552 \exp(-9,851610^{-5}\tau). \quad (2.19) \quad [89]$$

Дифференцируя уравнение (2.19) по τ , получаем уравнение для скорости

охлаждения образцов свинца:

$$\frac{dT}{d\tau} = -1.288 \exp(-0,005833\tau) - 0.0304 \exp(-9,851610^{-5}\tau) \quad (2.20)$$

По этой формуле нами были вычислены скорости охлаждения [89].

Данные по теплоемкости свинца были заимствованы из [8, 44]. График температурной зависимости удельной теплоемкости свинца приведена на рисунок 2.11. В результате обработки этих данных получено следующее уравнение для температурной зависимости удельной теплоемкости Дж/(кг·К) свинца в интервале температур 293 - 600 К:

$$C_p = 313,1808 - 1,6085T + 0,0042224T^2 - 3,3896 \cdot 10^{-6}T^3 \quad (2.21) \text{ [89].}$$

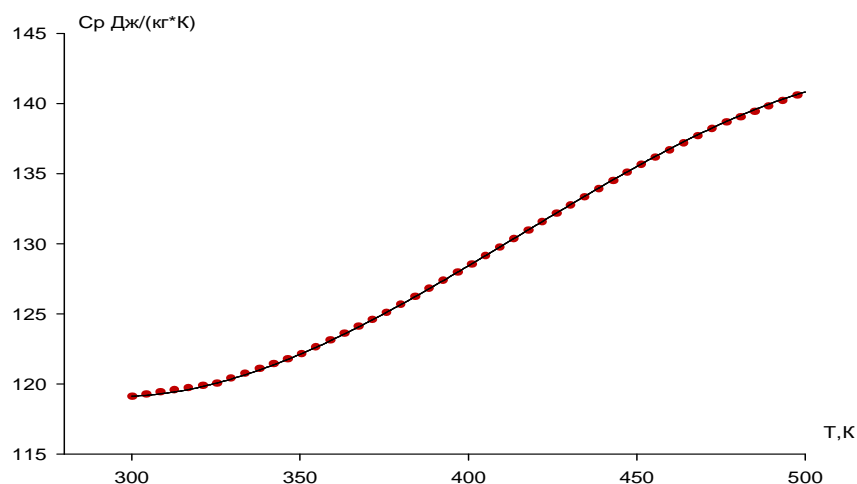


Рисунок 2.11. Зависимость $C_p(T)$ свинца от температуры T (точка-эксперимент, сплошная линия - вычисленная по формуле (2.21)).

Используя вычисленные данные по теплоемкости свинца и экспериментально полученные величины скорости охлаждения, нами была рассчитана коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ (Вт/Км²) для свинца по следующей формулы:

$$\alpha = \frac{Cm \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}, \quad (2.22)$$

где m , и S - масса и площадь поверхности образца, T и T_0 – температура образца и окружающей среды, соответственно. Для свинца температурная зависимость коэффициента теплоотдачи имеет вид (рисунок 2.12):

$$|\alpha(T)| = 10,9327 - 0,1504T + 0,0005T^2 - 4,7710 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (2.23) \quad [89].$$

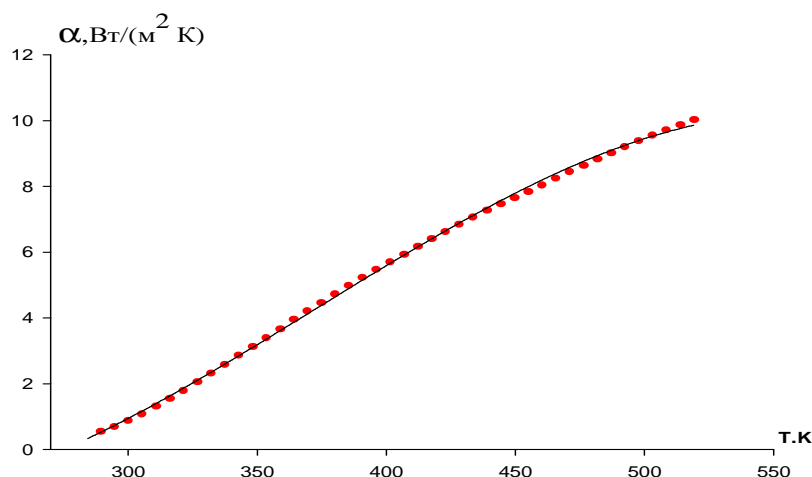


Рисунок 2.12. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи свинца: точки - эксперимент, сплошная линия - расчет по формуле (2.23).

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

$$C_p = 64,828 - 0,3487T + 0,00087403T^2 - 4,0164 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (2.24)$$

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p(T) dT, \quad S(T) = \int_0^T C_p(T) d \ln T, \quad G(T) = H(T) - TS(T). \quad (2.25) \quad [89].$$

Для свинца получены следующие уравнения для температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль), энтропии (Дж/(моль·К)) и энергии Гиббса (Дж/моль) (рисунки 2.13-2.15).

$$H(T) = H(0) + 64,828T - 0,1743T^2 + 2,9134 \cdot 10^{-4}T^3 - 1,7541 \cdot 10^{-7}T^4, \quad (2.26)$$

$$S(T) = 64,828 \ln T + 0,3487T + 4,3701 \cdot 10^{-4}T^2 - 2,3388 \cdot 10^{-7}T^3. \quad (2.27)$$

$$G(T) = -64,828T(\ln T - 1) + 0,1743T^2 - 1,4567 \cdot 10^{-4}T^3 + 5,847 \cdot 10^{-8}T^4. \quad (2.28) \quad [89].$$

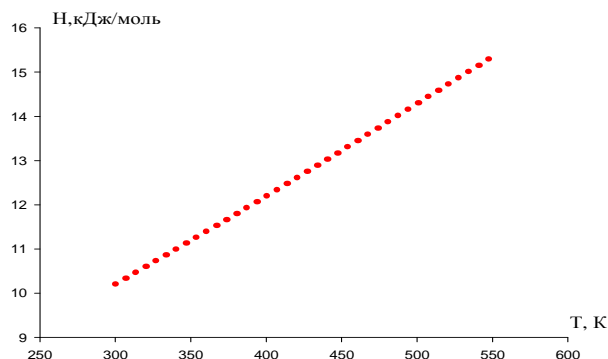


Рисунок 2.13. Температурная зависимость энтальпии для свинца : точки эксперимент, сплошная линия- расчет по формуле (2.26)

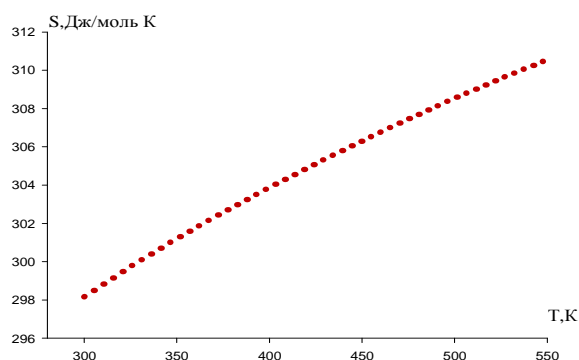


Рисунок 2.14. Температурная зависимость энтропии для свинца: точки- эксперимент, сплошная линия- расчет по формуле (2.27) [89].

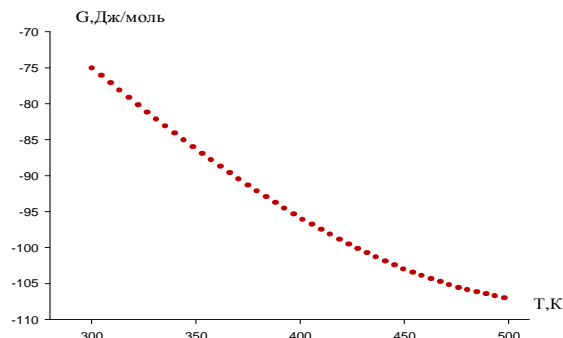


Рисунок 2.15. Температурная зависимость энергии Гиббса для свинца: точки - эксперимент, сплошная линия- расчет по формуле (2.28).

С ростом температуры удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия свинца увеличивается, а энергия Гиббс уменьшается. Таким образом, получены уравнения температурной зависимости термодинамических функций свинца $H(T)$, $S(T)$ и $G(T)$, которые с точностью $R_{\text{корр}} = 0,999$ описывают эти свойства.

2.3. Температурная зависимость теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов системы Pb-Ca [55, 56, 94]

Свинец и его сплавы являются важнейшими материалами аккумуляторной и кабельной промышленности. Авторами [57, 58] показана положительная роль кальция в улучшении коррозионной устойчивости свинца в кислой и нейтральной средах.

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 $1.21 3R$. Коэффициент электронной теплоемкости свинца $\gamma_e = 3,13$ мДж/моль·К² [48]. Данные о коэффициентах теплоотдачи и термодинамических функциях свинца и его сплавов с кальцием нами в литературе не обнаружены [94].

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» [94].

В настоящей работе для измерения удельной теплоемкости металлов в широкой области температур использовался закон охлаждения Ньютона. Количество теплоты, теряемое предварительно нагретым телом при его охлаждении на dT градусов, будет $dQ = C_p m dT$. Количество теплоты, теряемое через поверхность тела за время $d\tau$: $dQ_s = -\alpha(T - T_0) S d\tau$. Если тело выделяет тепло так, что температура всех его точек изменяется одинаково, то будет справедливое равенство (2.5):

$$C_p m dT = -\alpha(T - T_0) s d\tau,$$

где C_p - удельная теплоемкость, α - коэффициент теплоотдачи, m - масса и s - площадь поверхности образца, T и T_0 - температуры образца и окружающей среды, соответственно. Экспериментально полученные зависимости температуры образцов сплавов от времени охлаждения описываются уравнением вида (2.10):

$$T = a \exp(-b\tau) + p \exp(-k\tau),$$

где a , b , p , k - постоянные для данного образца, τ - время охлаждения. [94].

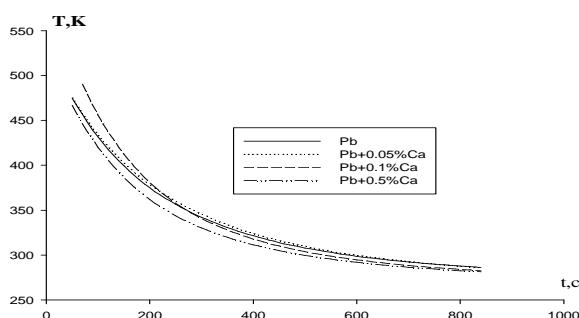


Рисунок 2.16. График зависимости температуры образца (T) от времени охлаждения для сплавов системы Pb-Ca.

Ошибка в измерение температуры $0,1$ °C. Дифференцируя уравнение (2.10) получим выражение для скорости охлаждения (2.11):

$$\frac{dT}{d\tau} = -ab \exp(-b\tau) - pkk \exp(-k\tau).$$

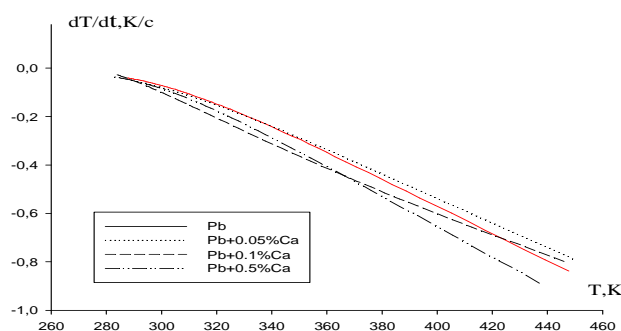


Рис.2.17. Температурная зависимость скорости охлаждения сплавов системы Pb-Ca.

По этому уравнению нами были вычислены скорости охлаждения образцов сплавов. Значения a , b , p , k , ab , pk в уравнение для исследованных сплавов

приведено в таблице 2.3. Вся обработка результатов производилась на MS Excel и графики строились с помощью программы Sigma Plot. Коэффициент регрессии не менее 0,998 [94].

Таблица 2.3

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение (2.11)
для сплавов системы Pb-Ca

Pb, мас. %	a , К	b , 10^{-3} c^{-1}	P , К	k , 10^{-5} c^{-1}	ab , Kc^{-1}	pk , Kc^{-1}
0,0	220,81	5,83	309,06	9,85	1,29	0,030
0,05	216,20	5,34	311,30	11,03	1,15	0,034
0,1	284,65	6,49	327,22	11,68	1,84	0,038
0,5	220,50	6,60	310,01	10,00	1,45	0,031

Для вычисления удельной теплоемкости сплавов свинца с кальцием были использованы α (Т) для чистого свинца марки С2 по уравнению (2.23):

$$|\alpha(T)| = 10,9327 - 0,1504T + 0,0005T^2 - 4,7710 \cdot 10^{-7}T^3.$$

С помощью программы Sigma Plot обрабатывая имеющиеся литературные и экспериментальные данные по теплоемкости свинца и кальция [5] получили следующие уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости для свинца (2.21) и кальция (в скобках указаны соответствующие коэффициенты регрессии):

$$C_p = 313,1808 - 1,6085T + 0,0042224T^2 - 3,3896 \cdot 10^{-6}T^3; \quad (R=0.9997)$$

$$C_p^{Ca} = 555,1810 + 0,3228T - 0,0002T^2 + 3,9537 \cdot 10^{-7}T^3. \quad (R=0.9997). \quad (2.29) \quad [94].$$

Если тип связи и кристаллическое строение соединения или промежуточной фазы переменного состава несильно отличаются от таковых для компонентов, то их теплоемкость может быть найдена по правилу аддитивности Неймана—Коппа, согласно которому молярная теплоемкость соединения (промежуточной фазы, твердого раствора) равна сумме теплоемкостей компонентов: $C_p = x_1C_p + x_2C_p$, где x_1 и x_2 - массовые доли компонентов. Правило Неймана—Коппа выполняется для

большинства интерметаллических соединений с точностью примерно 6% в области температур выше температуры Дебая. Поэтому максимальная ошибка в определении теплоемкости сплава и коэффициента теплоотдачи также составляют $\approx 6\%$. Правило Неймана—Коппа хорошо применимо к промежуточным фазам и тем более к твердым растворам, причем тем лучше, чем ниже энергия их образования (связи) [94].

Используя правила аддитивности Неймана - Коппа: была рассчитана величина удельной теплоемкости сплавов свинца с кальцием. Из уравнение (1) для коэффициента теплоотдачи получим следующее уравнение (2.22).

$$|\alpha(T)| = \frac{C_P(T)m(dT/d\tau)}{(T-T_0)s}$$

Далее по вычисленным данным теплоемкости и экспериментально полученным величинам скорости охлаждения вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи α (Вт/К·м²). Результаты расчёта представлены в таблице 2.4 и на рисунке 2.18 [94].

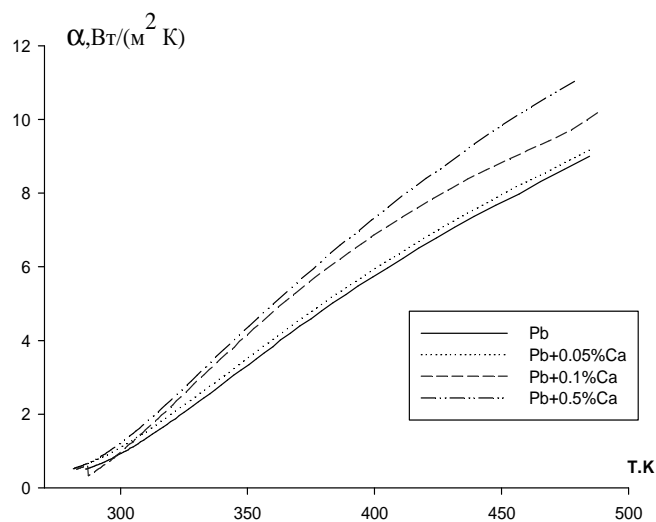


Рисунок 2.18. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов системы Pb-Ca.

Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи α ($Bm / K \cdot m^2$) для сплавов системы Pb-Ca [94]

Т, К	Содержание кальция в сплаве, мас. %:			
	0,0	0,05	0,1	0,5
400	5,56	5,89	6,66	7,28
425	6,71	7,04	7,54	8,69
450	7,77	8,08	8,27	9,97
475	8,69	8,88	8,94	11,06
500	9,38	9,42	9,63	11,91
525	9,93	10,06	9,79	12,47
550	10,11	10,16	10,19	12,67

Используя значений скорости охлаждения и α (Т) была вычислена удельная теплоемкость сплавов по уравнению (2.5) для свинца (2.21):

$$C_p = 313,1808 - 1,6085T + 0,00422241T^2 - 3,3896 \cdot 10^{-6}T^3,$$

и его сплавов с кальцием, мас %:

$$\text{Pb}+0.05 \text{ Ca } C_p = 430,5034 - 2,6471T + 7,2496 \cdot 10^{-3}T^2 - 6,1469 \cdot 10^{-6}T^3$$

$$\text{Pb}+0.1 \text{ Ca } C_p = 433,0536 - 2,6471T + 7,34 \cdot 10^{-3}T^2 - 6,1469 \cdot 10^{-6}T^3; \quad (2.30)$$

$$\text{Pb}+0.5 \text{ Ca } C_p = 470,06391 - 2,5671T - 7,37 \cdot 10^{-3}T^2 - 5,9469 \cdot 10^{-6}T^3.$$

Зависимость теплоемкости сплавов системы Pb-Ca от температуры представлены на рисунке 2.19 и в таблице 2.5 [94].

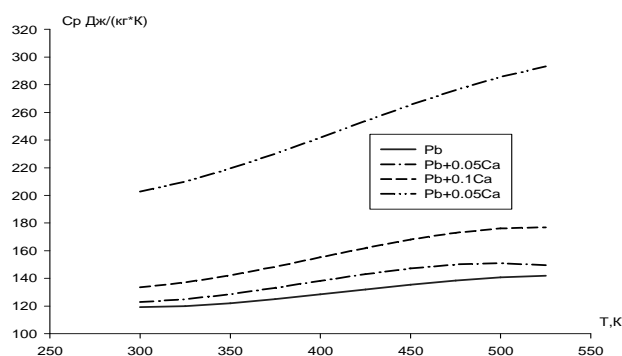


Рисунок 2.19. Температурная зависимость удельной теплоёмкости $C_p(T)$ для сплавов системы Pb-Ca.

Температурная зависимость удельной теплоёмкости C_p (Дж/кг*К)
сплавов системы Pb-Ca [94]

Т, К.	Содержание кальция в сплаве, мас. %:			
	0,0	0,05	0,1	0,5
300	119,12	122,87	133,55	202,66
325	120,05	124,92	137,02	210,06
350	122,12	128,54	142,17	219,43
375	125,01	133,16	148,42	230,20
400	128,43	138,19	155,21	241,82
425	132,03	143,07	161,95	253,73
450	135,51	147,21	168,07	265,38
475	138,55	150,04	172,99	276,20
500	140,83	150,99	176,14	285,65

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от молярной теплоёмкости:

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

Значение $H(T)$ может быть определено с точностью до значения при температуре 0 К $H(0)$, т.е. может быть определена разность энтальпий вещества в данном состоянии и при 0 К.

Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль) для сплавов системы Pb-Ca [94].

Для свинца (2.26):

$$H(T) = H(0) + 64,828T - 0,1743T^2 + 2,9134 \cdot 10^{-4}T^3 - 1,7541 \cdot 10^{-7}T^4$$

и его сплавов с кальцием, мас. %:

$$\text{Pb} + 0,05 \text{ Ca} \quad H(T) = H(0) + 89,1142T + 0,2739T^2 - 5 \cdot 10^{-4}T^3 - 3,181 \cdot 10^{-7}T^4;$$

$$\text{Pb} + 0,1 \text{ Ca} \quad H(T) = H(0) + 89,642T - 0,2736T^2 + 5,063 \cdot 10^{-4}T^3 - 3,181 \cdot 10^{-7}T^4; \quad (2.31)$$

$$\text{Pb} + 0.5 \text{Ca} \quad H(T) = H(0) + 97,3032T - 0,2656T^2 + 5,083 \cdot 10^{-4}T^3 - 3,0775 \cdot 10^{-7}T^4$$

Рассчитанные значения энтальпии сплавов системы Pb-Ca представлены в таблице 2.6 и на рисунок 2.20.

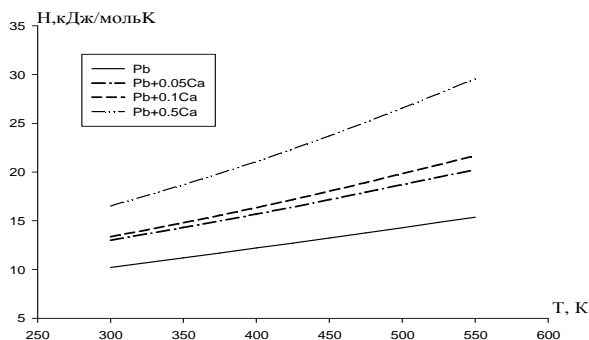


Рисунок 2.20. Температурная зависимость энтальпии сплавов системы Pb-Ca.

Получены следующие уравнения для температурных зависимостей энтропии для сплавов системы Pb-Ca.

Таблица 2.6

Температурная зависимость энтальпии (H, кДж/моль·К)
сплавов системы Pb-Ca [94]

Т, К	Содержание кальция в сплаве, мас.%			
	0,0	0,05	0,1	0,5
300	10,20	13,00	13,36	16,51
325	10,70	13,64	14,06	17,58
350	11,19	14,30	14,79	18,69
375	11,69	14,97	15,54	19,85
400	12,19	15,67	16,34	21,07
425	12,71	16,40	17,16	22,35
450	13,23	17,15	18,02	23,70
475	13,76	17,92	18,91	25,10
500	14,29	18,70	19,82	26,55

Для свинца (2.27).

$$S(T) = 64,828 \ln T + 0,3487T + 4,3701 \cdot 10^{-4} T^2 - 2,3388 \cdot 10^{-7} T^3.$$

и его сплавов с кальцием, мас, % :

$$\text{Pb} + 0,05 \text{ Ca} \quad S(T) = 89,1142 \ln T - 0,5479T + 7,5 \cdot 10^{-4} T^2 - 4,2413 \cdot 10^{-7} T^3;$$

$$\text{Pb} + 0,1 \text{ Ca} \quad S(T) = 89,642 \ln T - 0,5479T + 7,595 \cdot 10^{-6} T^2 - 4,2413 \cdot 10^{-7} T^3; \quad (2.32)$$

$$\text{Pb} + 0,5 \text{ Ca} \quad S(T) = 97,3032 \ln T - 0,5313T + 7,625 \cdot 10^{-4} T^2 + 4,1033 \cdot 10^{-7} T^3.$$

Зависимость энтропии от температуры сплавов системы Pb-Ca приведены на рисунок 2.21 и в таблице 2.7.

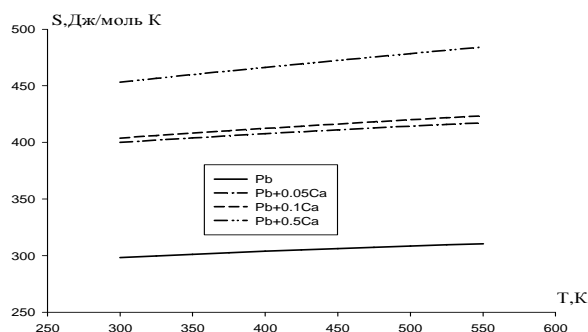


Рисунок 2.21. Температурная зависимость энтропии сплавов системы Pb-Ca.

Таблица 2.27

Расчитанные значения энтропии (Дж/моль·К)
для сплавов системы Pb-Ca [94]

Т, К	Содержание кальция в сплаве, мас. %			
	0,0	0,05	0,1	0,5
300	298,17	399,96	403,83	453,15
325	299,75	402,01	406,06	456,57
350	301,21	403,95	408,20	459,86
375	302,58	405,81	410,27	463,06
400	303,88	407,62	412,30	466,21
425	305,12	409,37	414,29	469,32
450	306,31	411,09	416,24	472,38
475	307,45	412,75	418,14	475,41
500	308,54	414,34	419,99	478,39

Получены следующие уравнения температурных зависимостей энергии Гиббса для сплавов системы Pb-Ca.

Для свинца (2.28):

$$G(T) = -64,828T(\ln T - 1) + 0,1743T^2 - 1,4567 \cdot 10^{-4}T^3 + 5,847 \cdot 10^{-8}T^4 .$$

и его сплавов с кальцием, мас %:

$$\text{Pb}+0.05\text{Ca} \quad G(T) = -89,1142T(\ln T - 1) + 0,2739T^2 + 2,5 \cdot 10^{-4}T^3 + 1,0603 \cdot 10^{-7}T^4 ;$$

$$\text{Pb}+0.1\text{Ca} \quad G(T) = -89,642T(\ln T - 1) + 0,2736T^2 + 2,532 \cdot 10^{-4}T^3 + 1,0603 \cdot 10^{-7}T^4 ; \quad (2.33)$$

$$\text{Pb} + 0.5\text{Ca} \quad G(T) = -97,3032T(\ln T - 1) + 0,2656T^2 + 2,542 \cdot 10^{-4}T^3 + 1,0258 \cdot 10^{-7}T^4 .$$

Рассчитанные значения энергии Гиббса для сплавов системы Pb-Ca от температуры представлены на рисунке 2.22 и в таблице 2.8.

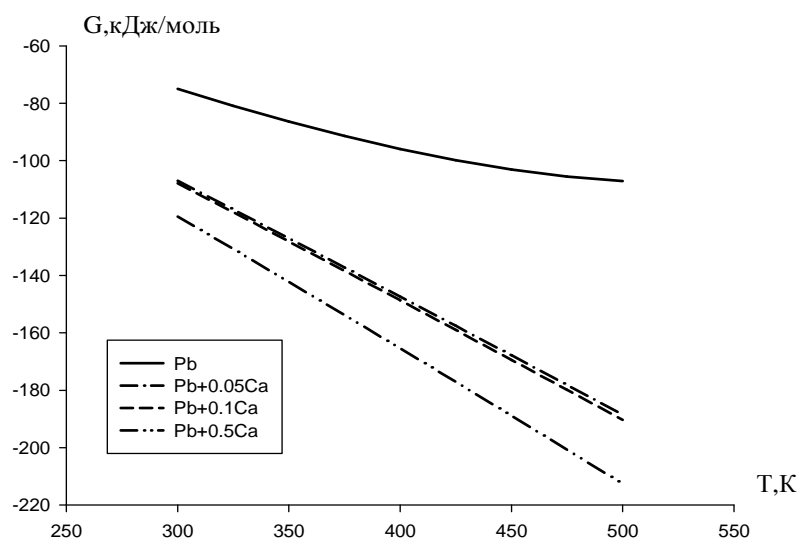


Рисунок 2.22. Температурная зависимость энергии Гиббса для сплавов системы Pb-Ca.

Как видно из рисунков 2.21 и 2.22, с увеличением доли кальция энтропия системы Pb-Ca увеличивается, а энергия Гиббса уменьшается [94].

Рассчитанные значения энергии Гиббса сплавов системы Pb-Sa [94]

Т, К	Содержание кальция в сплаве, мас.%			
	0,0	0,05	0,1	0,5
300	-74,99	-106,99	-107,85	-119,43
325	-80,85	-117,01	-117,98	-130,80
350	-86,34	-127,09	-128,16	-142,26
375	-91,38	-137,21	-138,40	-153,80
400	-95,90	-147,38	-148,69	-165,42
425	-99,81	-157,59	-159,03	-177,11
450	-103,05	-167,85	-169,42	-188,88
475	-105,51	-178,15	-179,86	-200,73
500	-107,11	-188,49	-190,34	-212,66

Таким образом, исследована температурная зависимость удельной теплоемкости и коэффициента теплоотдачи сплавов системы Pb-Sa. Показано, что с ростом содержания кальция в свинце и температуры удельная теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия и энтропия увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается [94].

2.4. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплавов системы Pb-Sr [59, 60, 95]

По выше описанной в разделе 2.1 методике были сняты кривые зависимости скорость охладений образцов сплавов Pb-Sr от времени (рисунок 2.23), которые описываются уравнением вида (2.5):

$$T = a \exp(-b\tau) + p \exp(-k\tau),$$

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

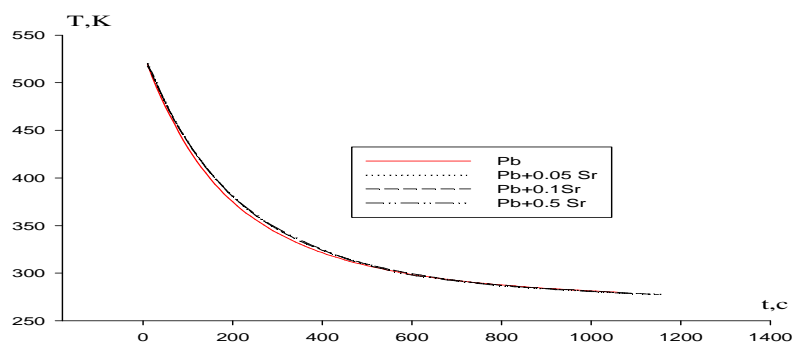


Рисунок 2.23. График зависимости температуры образца (Т) от времени (t) для сплавов системы Pb-Sr.

Для скорости охлаждения путём дифференцирования получены уравнения (2.11):

$$\frac{dT}{d\tau} = -ab \exp(-b\tau) - pkk \exp(-k\tau).$$

Температурная зависимость скорости охлаждения сплавов представлена на рисунке 2.24.

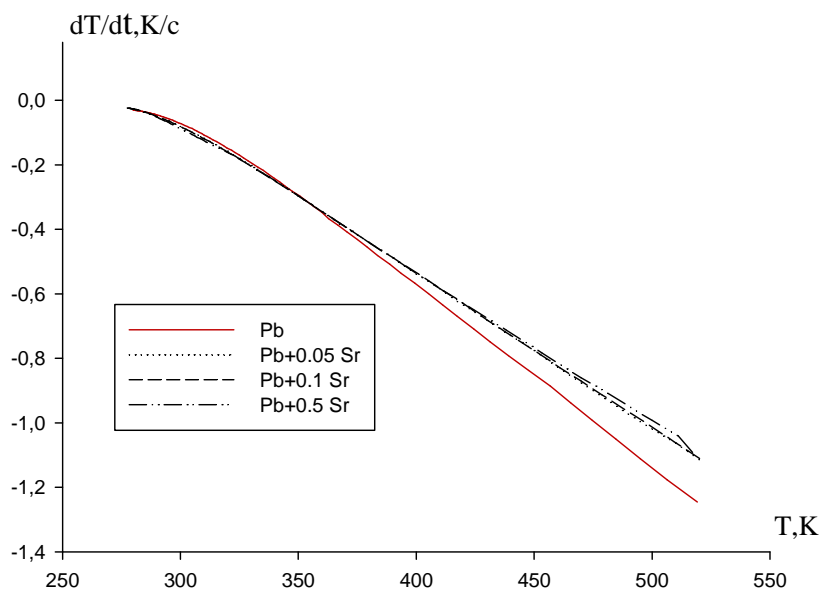


Рисунок 2.24. Температурная зависимость скорости охлаждения сплавов системы Pb-Sr.

По этому уравнению нами были вычислены скорости охлаждения образцов. Значения a , b , p , k , ab , pk для исследованных сплавов приведено в

таблице 2.9 [95].

Таблица 2.9

Значения a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.11) для сплавов системы Pb-Sr [95]

Sr, мас. %:	a , К	b , 10^{-3} c^{-1}	p , К	k , 10^{-5} c^{-1}	ab , Kc^{-1}	pk , Kc^{-1}
0	220,81	5,83	309,06	9,85	1,29	0,030
0,05	228,54	5,01	301,72	7,63	1,14	0,023
0,1	229,72	4,97	300,86	7,37	1,14	0,022
0,5	231,91	4,84	298,02	6,76	1,12	0,020

Для вычисления удельной теплоемкости сплавов свинца со стронцием были использованы значения α (Т) для чистого свинца марки С2 по уравнению (2.23):

$$|\alpha(T)| = 10,9327 - 0,1504T + 0,0005T^2 - 4,7710 \cdot 10^{-7} T^3.$$

Используя правила аддитивности Неймана - Коппа была рассчитана величина удельной теплоемкости сплавов свинца со стронцием.

Преобразуя уравнение (2.23) для коэффициента теплоотдачи получим следующее уравнение

$$|\alpha(T)| = \frac{C_p(T)m(dT/d\tau)}{(T-T_0)_s}$$

Далее по рассчитанным данным теплоемкости и экспериментально полученным величинам скорости охлаждения сплавов вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи ($\text{Вт/К}\cdot\text{м}^2$). Результаты расчёта для сплавов системы Pb-Sr представлены в таблице 2.10 и на рисунке 2.25 [95].

Используя значений скорости охлаждения и α (Т) была вычислена удельная теплоемкость сплавов системы Pb-Sr по уравнению (2.5).

Получены следующие уравнения для свинца:

$$C_p = 313,1808 - 1,6085T + 0,00422241T^2 - 3,3896 \cdot 10^{-6} T^3 \quad (2.21)$$

и его сплавов со стронцием, мас. % :

$$\text{Pb} + 0.05 \text{ Sr} \quad C_p = 315,8113 - 1,6105T + 4,23 \cdot 10^{-3} T^2 - 3,39 \cdot 10^{-6} T^3 ;$$

$$\text{Pb} + 0.1 \text{ Sr} \quad C_p = 320,0309 - 1,6107T + 4,23 \cdot 10^{-3}T^2 - 3,39 \cdot 10^{-6}T^3 ; \quad (2.34)$$

$$\text{Pb} + 0.5 \text{ Sr} \quad C_p = 325,5308 - 1,6085T + 4,22 \cdot 10^{-3}T^2 - 3,39 \cdot 10^{-6}T^3 .$$

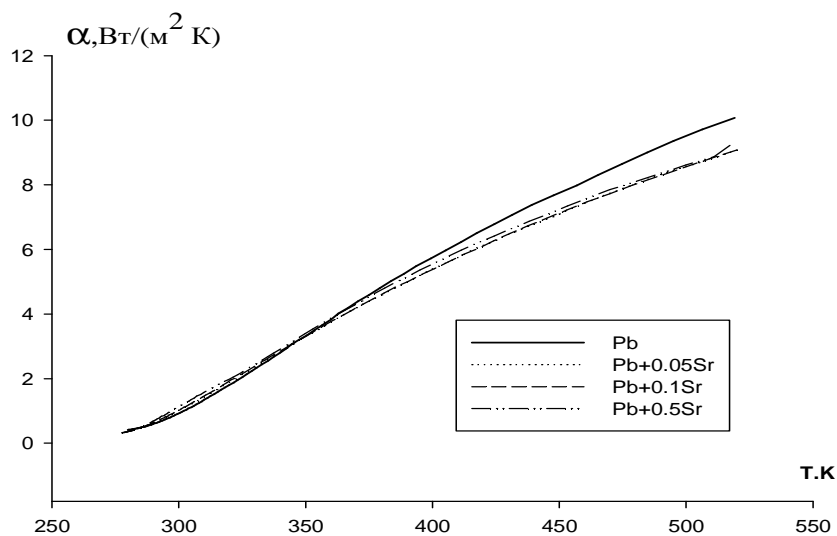


Рисунок 2.25. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов системы Pb-Sr [95].

Таблица 2.10

Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи α ($\text{Вт} / \text{К} \cdot \text{м}^2$) сплавов системы Pb-Sr [95]

Т, К	Содержание стронция в сплаве, мас. %:			
	0,0	0,05	0,1	0,5
400	5,56	5,48	5,36	5,35
425	6,71	6,44	6,34	6,34
450	7,77	7,31	7,22	7,22
475	8,69	8,05	7,97	7,98
500	9,42	8,64	8,57	8,57
525	9,93	9,06	8,98	8,96
550	10,16	9,26	9,18	9,12

Зависимость удельной теплоемкости сплавов системы Pb-Sr от температуры представлена на рисунке 2.26 и в таблице 2.11.

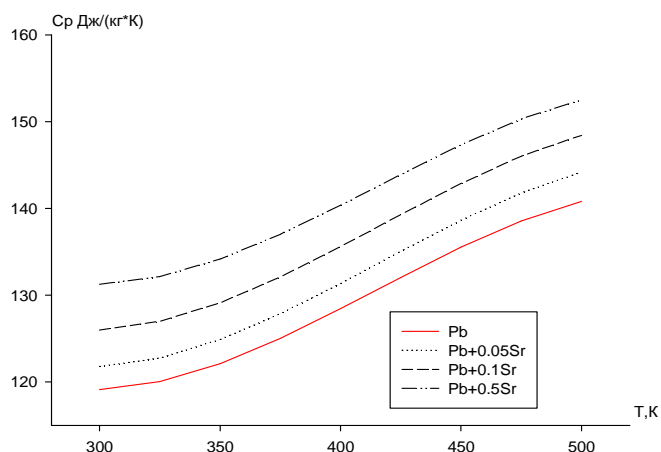


Рисунок 2.26. Температурная зависимость удельной теплоёмкости $C_p(T)$ для сплавов системы Pb-Sr [95].

Таблица 2.11

Температурная зависимость удельной теплоёмкости C_p (Дж/кг*К) сплавов системы Pb-Sr [89, 95].

Т, К	Содержание стронция в сплаве, мас. %			
	0,0	0,05	0,1	0,5
350	122,12	121,77	125,99	131,25
375	125,01	122,76	126,97	132,13
400	128,43	124,90	129,11	134,16
425	132,03	127,87	132,09	137,01
450	135,51	131,37	135,59	140,37
475	138,55	135,07	139,29	143,92
500	140,83	138,66	142,88	147,34

Уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости для свинца (2.21) и стронция (в скобках указаны соответствующие коэффициенты регрессии) имеют следующий вид:

$$C_p^{\text{Pb}} = 313,1808 - 1,6085T + 0,0042224T^2 - 3,3896 \cdot 10^{-6}T^3 \quad (R=0.9997);$$

$$C_p^{\text{Sr}} = 279,08 + 0,0222T - 0,0002T^2 + 7,346 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (R=0.9997). \quad (2.35)$$

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от молярной теплоёмкости:

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

Значение $H(T)$ может быть определена с точностью до значения при температуре 0 К $H(0)$, т.е. может быть определена разность энтальпий вещества в данном состоянии и при 0 К [89, 95].

Получены следующие уравнения для температурной зависимости энтальпии (Дж/моль) сплавов системы Pb-Sr:

Для свинца (2.26):

$$H(T) = H(0) + 64,828T - 0,1743T^2 + 2,9134 \cdot 10^{-4}T^3 - 1,7541 \cdot 10^{-7}T^4,$$

и его сплавов со стронцием, мас %:

$$\text{Pb} + 0.05 \text{ Sr} \quad H(T) = H(0) + 65,3729T - 0,1666T^2 + 8,7561 \cdot 10^{-4}T^3 - 7,0173 \cdot 10^{-7}T^4;$$

$$\text{Pb} + 0.1 \text{ Sr} \quad H(T) = H(0) + 66,2463T - 0,1664T^2 + 8,7561 \cdot 10^{-4}T^3 - 7,0173 \cdot 10^{-7}T^4; \quad (2.36)$$

$$\text{Pb} + 0.5 \text{ Sr} \quad H(T) = H(0) + 67,3848T - 0,1664T^2 + 8,7354 \cdot 10^{-4}T^3 - 7,0173 \cdot 10^{-7}T^4.$$

Рассчитанные значения энтальпии сплавов системы Pb-Sr представлены на рисунке 2.27 и таблице 2.12.

Таблица 2.12

Температурная зависимость энтальпии (кДж/моль·К)
сплавов системы Pb-Sr [89, 95]

Т, К	Содержание стронция в сплаве, мас. %			
	0,0	0,05	0,1	0,5
300	10,20	11,07	11,33	11,70
325	10,70	11,70	11,98	12,39
350	11,19	12,34	12,65	13,08
375	11,69	13,00	13,32	13,79
400	12,19	13,67	14,02	14,52
425	12,71	14,36	14,73	15,27
450	13,23	15,06	15,46	16,03
475	13,76	15,79	16,21	16,81
500	14,29	16,53	16,97	17,61

Получены следующие уравнения для температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль) сплавов системы Pb-Sr.

Для свинца (2.27)

$$S(T) = 64,828 \ln T + 0,3487T + 4,3701 \cdot 10^{-4} T^2 - 1,7541 \cdot 10^{-7} T^3. \quad (2.27)$$

и его сплавов со стронцием, мас. %:

$$\text{Pb} + 0.05 \text{ Sr} \quad S(T) = 65,3729 \ln T - 0,3333T + 4,378 \cdot 10^{-4} T^2 - 2,3391 \cdot 10^{-7} T^3;$$

$$\text{Pb} + 0.1 \text{ Sr} \quad S(T) = 65,24636 \ln T - 0,3333T + 4,378 \cdot 10^{-4} T^2 - 2,3391 \cdot 10^{-7} T^3; \quad (2.37)$$

$$\text{Pb} + 0.5 \text{ Sr} \quad S(T) = 67,3848 \ln T - 0,3329T + 4,367 \cdot 10^{-4} T^2 - 2,3391 \cdot 10^{-7} T^3.$$

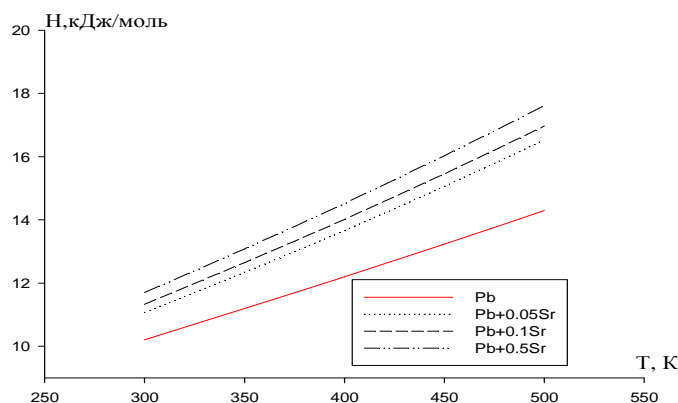


Рисунок 2.27. Температурная зависимость энтальпии сплавов системы Pb-Sr.

Зависимость энтропии от температуры для сплавов системы Pb-Sr приведена на рисунке 2.28 и в таблице 2.13.

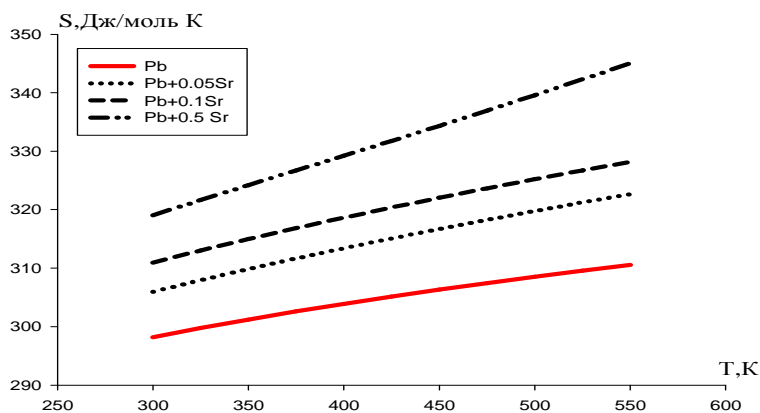


Рисунок 2.28. Температурная зависимость энтропии сплавов системы Pb-Sr.

Рассчитанные значения энтропии (S, Дж/моль·К) сплавов системы Pb-Sr [95]

Т, К	Содержание стронция в сплаве, мас.%			
	0,0	0,05	0,1	0,5
300	298,17	305,94	310,92	319,05
325	299,75	307,96	313,01	321,66
350	301,21	309,86	314,98	324,20
375	302,58	311,67	316,84	326,72
400	303,88	313,40	318,63	329,23
425	305,12	315,07	320,35	331,76
450	306,31	316,69	322,02	334,33
475	307,45	318,26	323,64	336,93
500	308,54	319,78	325,21	339,58

Получены следующие уравнения для температурных зависимостей энергии Гиббса сплавов системы Pb-Sr.

Для свинца (2.28):

$$G(T) = -64,828T(\ln T - 1) + 0,1743T^2 - 1,4567 \cdot 10^{-4}T^3 + 5,847 \cdot 10^{-8}T^4 .$$

и его сплавов со стронцием, мас %:

и его сплавов с барием, мас.%

$$\text{Pb} + 0,05 \text{ Sr} \quad G(T) = -65,3729T(\ln T - 1) + 0,1666T^2 - 1,4593 \cdot 10^{-4}T^3 + 5,848 \cdot 10^{-8}T^4 ;$$

$$\text{Pb} + 0,1 \text{ Sr} \quad G(T) = -66,2463T(\ln T - 1) + 0,1664T^2 - 1,4593 \cdot 10^{-4}T^3 + 5,848 \cdot 10^{-8}T^4 ; \quad (2.38)$$

$$\text{Pb} + 0,5 \text{ Sr} \quad G(T) = -67,3848T(\ln T - 1) + 0,1664T^2 - 1,4484 \cdot 10^{-4}T^3 + 5,848 \cdot 10^{-8}T^4 .$$

Результаты расчетов $G(T)$ для сплавов системы Pb-Sr приведены в таблице 2.14 и на рисунке 2.29.

Рассчитанные значения энергии Гиббса для сплавов системы Pb-Sr [89, 95]

Т, К	Содержание стронция в сплаве, мас. %			
	0,0	0,05	0,1	0,5
300	-74,99	- 80,74	- 81,97	- 84,50
325	-80,85	- 88,42	- 89,78	- 92,82
350	-86,34	- 96,15	- 97,63	- 101,28
375	-91,38	- 103,92	- 105,54	- 109,90
400	-95,90	- 111,74	- 113,48	- 118,69
425	-99,81	- 119,60	- 121,48	- 127,66
450	-103,05	- 127,51	- 129,51	- 136,83
475	-105,51	- 135,45	- 137,59	- 146,23
500	-107,11	- 143,43	- 145,71	- 155,86

Как видно из рисунков 2.28 и 2.29 с увеличением доли стронция энтропия сплавов системы Pb-Sr увеличивается, а энергия Гиббса уменьшается.

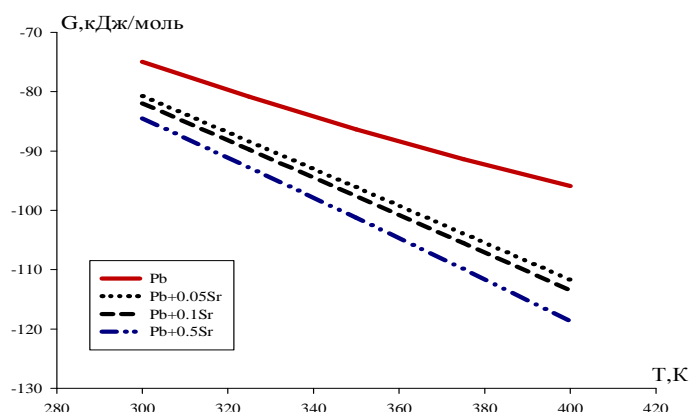


Рисунок 2.29. Температурная зависимость энергии Гиббса для сплавов системы Pb-Sr.

Таким образом, исследована температурная зависимость удельной теплоемкости и коэффициента теплоотдачи сплавов системы Pb-Sr. Показано, что с ростом содержания стронция в свинце и температуры удельная теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия и энтропия увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается.

2.5. Температурная зависимость теплофизических свойств и термодинамических функции сплавов системы Pb-Ba [89, 105]

Экспериментально полученные зависимости температуры образцов сплавов системы Pb-Ba от времени охлаждения представлены на рисунке 2.30.

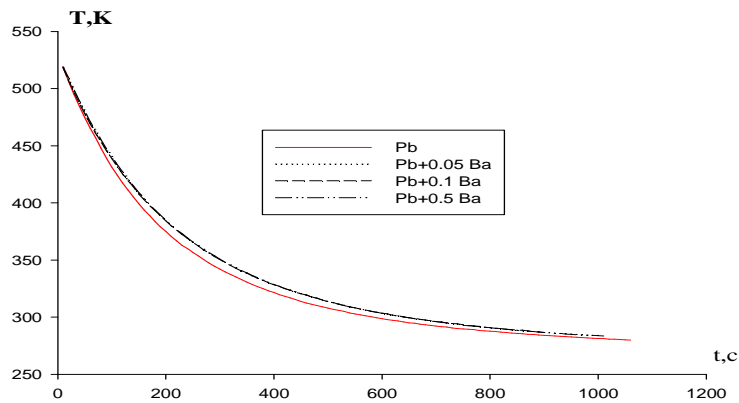


Рисунок 2.30. График зависимости температуры образца (T) от времени охлаждения для сплавов системы Pb-Ba.

Кривые $dT/dt-T$ для сплавов системы Pb-Ba представлены на рисунке 2.31.

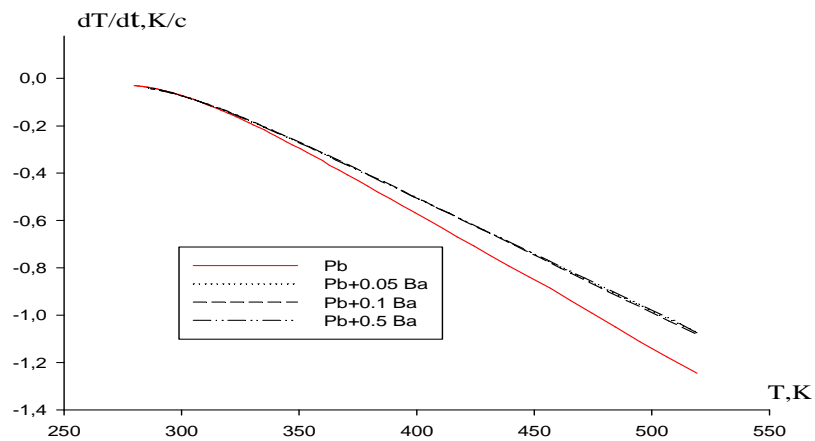


Рисунок 2.31. Температурная зависимость скорости охлаждения сплавов системы Pb-Ba.

По уравнению (2.11) нами были вычислены скорости охлаждения образцов сплавов. Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение (2,11) для исследованных сплавов приведены в таблице 2.15 [89, 105].

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение (2.11)

для сплавов системы Pb-Ba [89, 105]

мас.%, Ba	a , К	b , 10^{-3} c^{-1}	p , К	k , 10^{-5} c^{-1}	ab , Кс^{-1}	pk , Кс^{-1}
0,0	220,81	5,83	309,06	9,85	1,29	0,030
0,05	216,69	5,02	311,37	10,06	1,08	0,031
0,1	215,53	5,06	312,65	10,58	1,09	0,033
0,5	220,27	4,98	309,89	9,64	1,10	0,029

Для вычисления удельной теплоемкости сплавов свинца с барием были использованы значения коэффициента теплоотдачи α (Т) для чистого свинца марки С2 по уравнению (2.23):

$$|\alpha(T)| = 10,9327 - 0,1504T + 0,0005T^2 - 4,7710 \cdot 10^{-7} T^3.$$

Далее по рассчитанным значениям теплоемкости от температуры и экспериментально полученным величинам скорости охлаждения вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи α ($\text{Вт/К} \cdot \text{м}^2$) [89, 105].

Результаты расчёта представлены в таблице 2.16 и на рисунке 2.32.

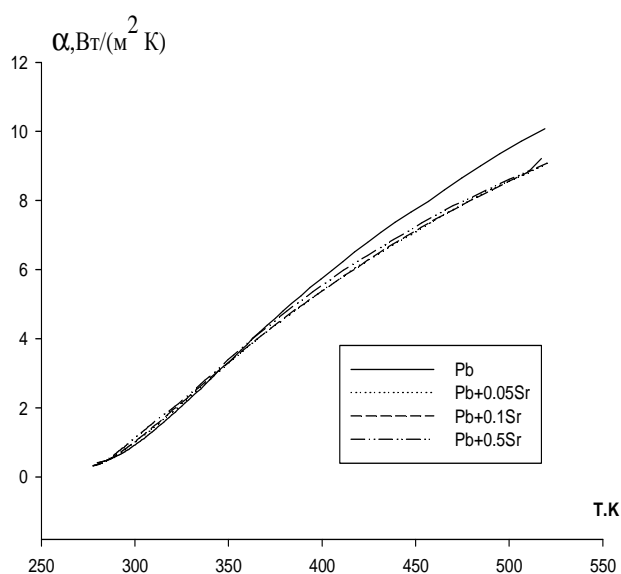


Рисунок 2.32. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов системы Pb-Ba.

Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи $\alpha(T)$ ($Вт / К \cdot м^2$)
для сплавов системы Рb-Ва [89, 105]

Т,К	Содержание бария в сплаве, мас. %:			
	0,0	0,05	0,1	0,5
400	5,56	5,48	5,47	5,30
425	6,71	6,54	6,53	6,32
450	7,77	7,50	7,51	7,25
475	8,69	8,34	8,37	8,05
500	9,42	9,02	9,08	8,70
525	9,93	9,50	9,60	9,16
550	10,16	9,74	9,91	9,40

С помощью программы Sigma Plot обрабатывая имеющиеся литературные и экспериментальные данные по теплоемкости свинца и бария [5] после обработки литературных и экспериментальных данных мы получили следующие уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости для свинца (2.21) и бария (в скобках указаны соответствующие коэффициенты регрессии):

$$C_p^{Pb} = 313,1808 - 1,6085T + 0,0042224T^2 - 3,3896 \cdot 10^{-6}T^3; \quad (R=0.9997)$$

$$C_p^{Ba} = 32,6 + 0,8243T - 0,00096T^2 + 4,75 \cdot 10^{-7}T^3. \quad (R=0.9997). \quad (2.39)$$

Используя значений скорости охлаждения и $\alpha(T)$ была вычислена удельная теплоемкость сплавов по уравнению (2.39) [89, 105].

Для свинца:

$$C_p^{Pb} = 313,1808 - 1,6085T + 0,0042224T^2 - 3,3896 \cdot 10^{-6}T^3$$

и его сплавов с барием, мас. %:

$$Pb+0.05 \text{ Ba } C_p = 314,8213 - 1,6105T + 0,00423T^2 - 3,39 \cdot 10^{-6}T^3;$$

$$Pb+0.1 \text{ Ba } C_p = 318,7809 - 1,6107T + 0,000423T^2 - 3,39 \cdot 10^{-6}T^3; \quad (2.40)$$

$$Pb+0.5 \text{ Ba } C_p = 323,1808 - 1,6085T + 0,00422T^2 - 3,39 \cdot 10^{-6}T^3. \quad [89, 105].$$

Зависимость теплоемкости сплавов системы Pb-Ba от температуры представлены на рисунке 2.33 и в таблице 2.17.

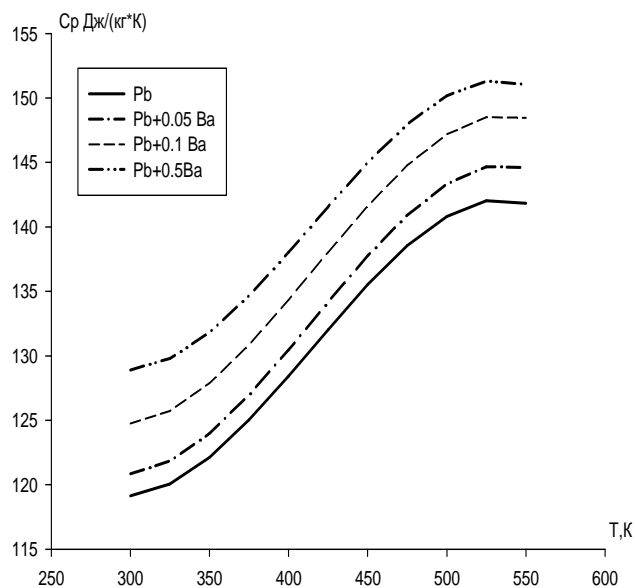


Рисунок 2.33. Температурная зависимость удельной теплоёмкости $C_p(T)$ для сплавов системы Pb-Ba.

Таблица 2.17

Температурная зависимость удельной теплоёмкости C_p (Дж/кг*К) сплавов системы Pb-Ba [89, 105]

Т, К.	Содержание бария в сплаве, мас. %:			
	0,0	0,05	0,1	0,5
300	119,12	120,84	124,74	128,90
325	120,05	121,83	125,72	129,78
350	122,12	123,97	127,86	131,80
375	125,01	126,95	130,84	134,66
400	128,43	130,46	134,34	138,02
425	132,03	134,16	138,04	141,57
450	135,51	137,75	141,62	144,99
475	138,55	140,91	144,77	147,96
500	140,83	143,32	147,18	150,18

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от молярной теплоёмкости:

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

Значение $H(T)$ может быть определено с точностью до значения при температуре 0 К $H(0)$, т.е. может быть определена разность энтальпий вещества в данном состоянии и при 0 К.

Получены следующие уравнения для температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль), сплавов системы Pb-Ba.

Для свинца (2.26):

$$H(T) = H(0) + 114,4211T - 0,3572T^2 + 6,1643 \cdot 10^{-4}T^3 - 3,1671 \cdot 10^{-7}T^4,$$

и его сплавов с барием, мас. %:

$$\text{Pb} + 0,05 \text{ Ba} \quad H(T) = H(0) + 65,1684T - 0,1666T^2 + 8,7561 \cdot 10^{-4}T^3 - 7,0173 \cdot 10^{-7}T^4;$$

$$\text{Pb} + 0,1 \text{ Ba} \quad H(T) = H(0) + 65,9876T - 0,1664T^2 + 8,7561 \cdot 10^{-4}T^3 - 7,0173 \cdot 10^{-7}T^4; \quad (2.41)$$

$$\text{Pb} + 0,5 \text{ Ba} \quad H(T) = H(0) + 66,8984T - 0,1664T^2 + 8,7354 \cdot 10^{-4}T^3 - 7,0173 \cdot 10^{-7}T^4.$$

Рассчитанные значения энтальпии для сплавов системы Pb-Ba представлены в таблице 2.18 и на рисунке 2.34.

Таблица 2.18

Температурная зависимость энтальпии (кДж/моль·К)
сплавов системы Pb-Ba [89, 105]

Т, К	Содержание бария в сплаве, мас. %			
	0,0	0,05	0,1	0,5
300	10,20	11,01	11,25	11,55
325	10,70	11,64	11,90	12,22
350	11,19	12,28	12,55	12,91
375	11,69	12,93	13,22	13,60
400	12,19	13,59	13,91	14,32
425	12,71	14,28	14,61	15,05
450	13,23	14,99	15,34	15,81
475	13,76	15,71	16,08	16,58
500	14,29	16,45	16,83	17,36

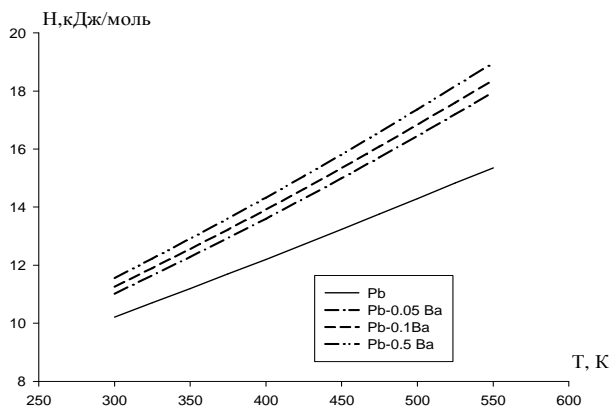


Рисунок 2.34. Температурная зависимость энтальпии сплавов системы Pb-Ba.

Зависимость энтропии от температуры для сплавов системы Pb-Ba приведена на рисунке 2.35 и в таблице 2.19.

Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтропии (Дж/моль), для сплавов системы Pb-Ba.

Для свинца:

$$S(T) = 64,828 \ln T - 0,3487T + 4,3701 \cdot 10^{-4} T^2 - 2,3388 \cdot 10^{-7} T^3.$$

и его сплавов с барием, мас. %:

$$\begin{aligned} \text{Pb} + 0.05 \text{ Ba} \quad S(T) &= 65,168 \ln T - 0,3333T + 4,378 \cdot 10^{-4} T^2 - 2,3391 \cdot 10^{-7} T^3; \\ \text{Pb} + 0.1 \text{ Ba} \quad S(T) &= 65,9876 \ln T - 0,3333T + 4,378 \cdot 10^{-4} T^2 - 2,3391 \cdot 10^{-7} T^3; \\ \text{Pb} + 0.5 \text{ Ba} \quad S(T) &= 66,8984 \ln T - 0,3329T + 4,367 \cdot 10^{-4} T^2 - 2,3391 \cdot 10^{-7} T^3 \end{aligned} \quad (2.42) \quad [89, 105]$$

Таблица 2.19

Рассчитанные значения энтропии (Дж/моль·К)

для сплавов системы Pb-Ba [88, 89]

Т, К.	Содержание бария в сплаве, мас. %			
	0,0	0,05	0,1	0,5
300	298,17	304,80	309,44	316,27
325	299,75	306,81	311,51	318,84
350	301,21	308,69	313,46	321,35
375	302,58	310,48	315,30	323,83
400	303,88	312,20	317,08	326,31
425	305,12	313,87	318,78	328,81
450	306,31	315,48	320,44	331,35
475	307,45	317,04	322,04	333,93
500	308,54	318,55	323,59	336,56

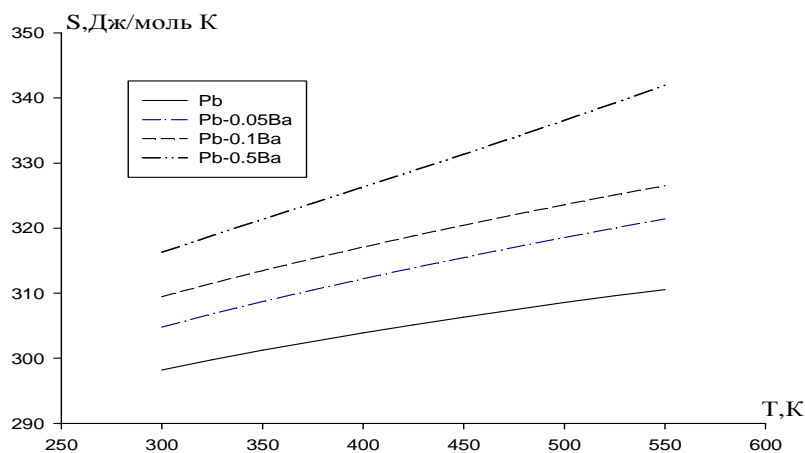


Рисунок 2.35. Температурная зависимость энтропии сплавов системы Pb-Ba.

Получены следующие уравнения температурных зависимостей энергии Гиббса для сплавов системы Pb-Ba

Для свинца (2.18) :

$$G(T) = -64,828T(\ln T - 1) + 0,1743T^2 - 1,4567 \cdot 10^{-4}T^3 + 5,847 \cdot 10^{-7}T^4 .$$

и его сплавов с барием, мас. %:

$$\text{Pb} + 0.05 \text{ Ba} \quad G(T) = -65,168T(\ln T - 1) + 0,1666T^2 - 1,4593 \cdot 10^{-4}T^3 + 5,848 \cdot 10^{-8}T^4 ;$$

$$\text{Pb} + 0.1 \text{ Ba} \quad G(T) = -65,9846T(\ln T - 1) + 0,1664T^2 - 1,4593 \cdot 10^{-4}T^3 + 5,848 \cdot 10^{-8}T^4 ; \quad (2.39) \text{ Pb}$$

$$+ 0.5 \text{ Ba} \quad G(T) = -66,8984T(\ln T - 1) + 0,1664T^2 - 1,4484 \cdot 10^{-4}T^3 + 5,848 \cdot 10^{-8}T^4 .$$

Результаты расчётов $G(T)$ представлены в таблице 2.19 и на рисунке 2.36.

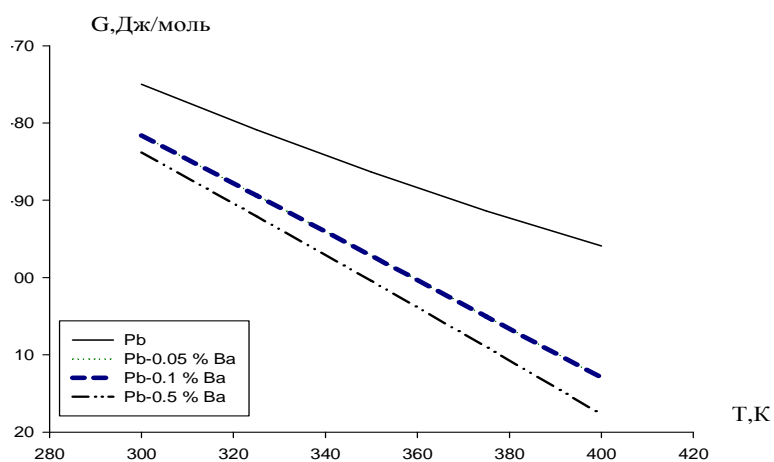


Рисунок 2.36. Температурная зависимость энергии Гиббса для сплавов системы Pb-Ba.

Рассчитанные значения энергии Гиббса для сплавов системы Pb-Ba [88, 89]

Т,К	Содержание бария в сплаве, мас. %			
	0,0	0,05	0,1	0,5
300	-74,99	-81,58	-81,60	-83,812
325	-80,85	-89,35	-89,37	-92,060
350	-86,34	-97,16	-97,19	-100,45
375	-91,38	-105,02	-105,05	-108,99
400	-95,90	-112,93	-112,96	-117,71
425	-99,81	-120,88	-120,92	-126,61
450	-103,05	-128,87	-128,92	-135,71
475	-105,51	-136,91	-136,95	-145,03
500	-107,11	-144,98	-145,03	-154,59

Как видно из рисунков 2.35 и 2.36 с увеличением доли бария в сплавах энтропия системы увеличивается, а энергия Гиббса уменьшается.

Таким образом, исследована температурная зависимость удельной теплоемкости и коэффициента теплоотдачи сплавов системы Pb-Ba. Показано, что с ростом содержания бария в свинце и температуры удельная теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия и энтропия увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается.

2.6. Заключение к главе 2

Как следует из таблицы 2.21 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 2.21 в качестве примера приведены данные для свинца и его сплавов с 0,5 мас. % ЩЗМ, где 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 ЩЗМ. Величина теплоемкости для сплавов в целом превышает теплоемкость чистого свинца [88, 95].

Таблица 2.21

Температурная зависимость удельной теплоёмкости C_p (Дж/кг·К)
и коэффициента теплоотдачи $\alpha(T)$ ($Bm / K \cdot m^2$)
сплавов систем Pb-Ca (Ba, Sr) [88, 95]

	Pb	Pb +0,5 Ca	Pb +0,5 Sr	Pb +0,5 Ba	ЩЗМ [48]		
	Теплоемкость				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
Коэффициент теплоотдачи							
300	0.92	1.48	1.15	1.08			
400	5.56	7.28	5.48	5.47			
500	9.38	9.38	8.64	9.08			

Данные о коэффициенте теплоотдачи чистых ЩЗМ в специальной литературе нами не обнаружены. Выполненные нами исследования показали увеличение коэффициента теплоотдачи у свинца и его сплавов с ЩЗМ с ростом температуры. С ростом содержания ЩЗМ в свинце также увеличивается коэффициент теплоотдачи сплавов систем Pb-Ca(Sr, Ba). Однако, при переходе от кальция к стронцию и барию коэффициент теплоотдачи уменьшается, что коррелируется с данными по теплоемкости данных сплавов. Величина коэффициента теплоотдачи для сплавов свинца с 0,5 мас.% близка к таковым для чистого свинца [88, 95].

В таблице 2.22 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 2.22

Температурная зависимость энтальпии (H, кДж/моль·К), энтропия (S, Дж/моль·К) и энергия Гиббса (G, Дж/моль·К) для сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) [88, 95]

Тем-ра К	Pb	Pb +0,5 Ca	Pb +0,5 Sr	Pb +0,5 Ba
Энтальпия				
300	10,20	16,51	11,70	11,5533
400	12,19	21,07	14,52	14,32
500	14,29	26,55	17,61	17,36
Энтропия				
300	298,17	453,15	319,05	316,27
400	303,88	466,21	329,23	326,31
500	308,54	478,39	339,58	336,56
Энергия Гиббса				
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 кальция к стронцию и барию величины энтальпии и энтропии уменьшаются. Однако, величины указанных функции только для сплавов с 0,5 мас.% барием близки к таковым для чистого свинца [88, 95].

ГЛАВА 3. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ СВИНЦА С ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

3.1. Методика исследования кинетики окисления сплавов свинца с щелочноземельными металлами [88, 96, 103, 104]

Для определения скорости окисления чаще всего пользуются термогравиметрическим методом, который получил широкое применение при изучении кинетики окисления твёрдых и жидких металлов [61-63]. 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 [88, 96, 103, 104].

Для исследования кинетики окисления жидких металлов нами была собрана установка, принцип работы которой описан в работе [63]. 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 расплавом, 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). Для избежания 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 (рисунок 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 [88, 96, 103, 104].

Тигель (4) с исследуемым металлом помещался в изотермической зоне печи. Разогрев и расплавление металла выполняли в атмосфере чистого аргона. Подъём температуры производили со скоростью 2-3⁰ С 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.

Для очистки инертных газов от паров воды применялась установка, состоящая из сосуда Дрекселя с концентрированной серной кислотой (19) и склянки Тищенко с гранулированным КОН (18). Кроме того, на выходе ставили низкотемпературную ловушку (17). Для очистки аргона от кислорода использовали раствор серноокислого вещества с цинковой амальгамой (20). Расход газа регулировали по показаниям реометра (16). 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 0⁰С с помощью нуля – термостата марки «Ноль- В».

Нагрузку печи регулировали тиристорами, что позволяло поддерживать заданную температуру с точностью $\pm 2^0$ С. В качестве регистрирующего прибора температуры использовали потенциометр ПП- 63 [88, 96, 103, 104].

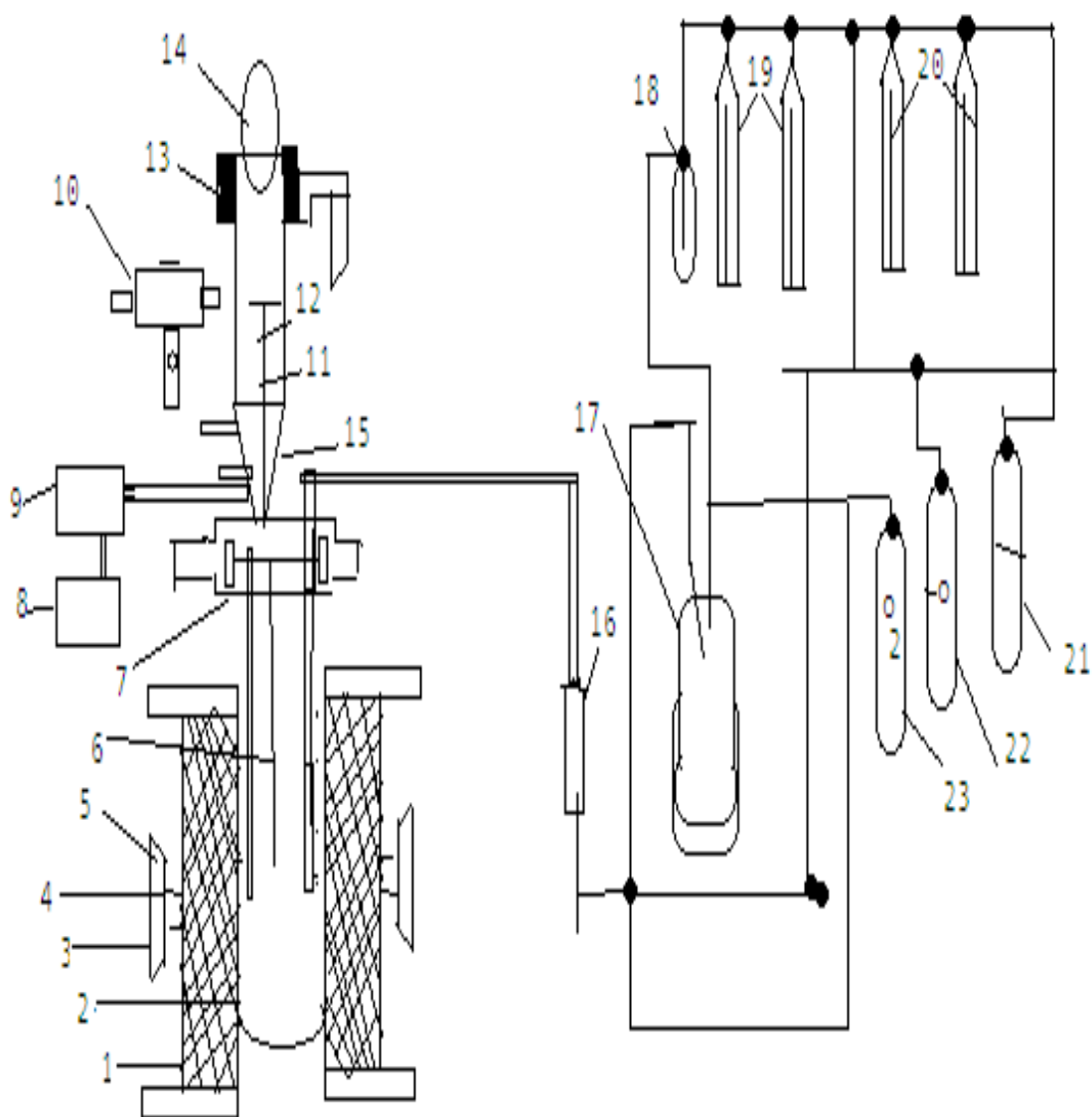


Рис.2.1.Схема установки для изучения кинетики окисления металлов [63]:

1- печь Таммана, 2- чехол из алюминия, 3- газопроводящая трубка, 4- тигель, 5-термопара, 6–платиновая нить, 7–водоохлаждаемые крышки, 8- потенциометр, 9- вода, 10- катетометр, 11- чехол из молибденового стекла, 12- пружина из молибденовой проволоки, 13- подставка, 14- крышка, 15- холодильник, 16- реометр, 17- низкотемпературная ловушка, 18- склянки Тищенко, 19-20- сосуды Дрекслея, 21-23- газовые баллоны.

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.

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

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

в которой: g- вес металла,

s- поверхность реагирования,

t- время.

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

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

Рассмотрим каждое слагаемое в отдельности.

Точность взвешивания определяли по формуле :

$$\frac{\Delta g}{g} = \frac{\Delta G}{9,0} \cdot 100 + \frac{0,0001\text{гв}}{9,0} \cdot 100 + \frac{0,0001\text{мв}}{100} + \Delta J \quad (3.3)$$

Величина 0,0001гв.–числитель второго и третьего слагаемого, представляет ошибку при взвешивании образца до – и после опыта на аналитических весах, ΔG– точность взвешивания пружинных весов в процессе эксперимента или их чувствительность, определяемая путём калибровки весов вместе с подвеской, платиновой нитью и тиглем с навеской. Одновременно весы проверяли на постоянство модуля упругости пружины. Используемые в работе весы имели следующие параметры:

Д – $3,8 \cdot 10^{-2}$ м, W = 20 витков, ω = $0,05 \cdot 10^{-2}$ м. Схема калибровки :

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

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

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

где: m – вес всей системы;

K – постоянная добавка ($0,020 \cdot 10^{-3}$ г),

Δh – увеличение длины пружины, которая фиксируется с помощью катетометра КМ – 8 с ценой деления $0,010 \cdot 10^{-3}$ м [88, 96, 103, 104].

Отсчёт производили по перемещению указателя, укрепленного на нижнем конце пружины. Чувствительность (ΔG) отградуированных весов по приведённой схеме для нагрузке до $15 \cdot 10^{-3}$ кг составила $0,001 \cdot 10^{-3}$ кг. ΔJ – ошибка, учитывающая испарение металла в процессе эксперимента. Для каждого металла она имеет свою величину и оценивалась следующим образом: металл нагревался до нужной температуры и выдерживался в атмосфере очищенного от кислорода и влаги инертного газа, а затем по разности веса металла до и после нагрева определяли ошибку. Величина ΔJ для стронция составила 2,6%. Таким образом, величина погрешности $\Delta g/g$, рассчитанная по уравнению (3.3) составила 2,71% [88, 96, 103, 104].

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:

$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{\gamma}{3600} \cdot 100 = 0.027\% \quad (3.7)$$

и может при расчёте не учитываться.

Температура замерялась платина – платинородиевой термопарой, горячий сплав которой находился на уровне поверхности расплава. Точность измерения температуры принимали равной ± 2 %. Ошибка в измерении составила при этом:

$$\frac{\Delta\Gamma}{\Gamma} = \frac{2 \cdot 100}{900} = 0,22\% \quad (3.8)$$

Вычисленная относительная ошибка эксперимента по уравнению (3.2) составляет:

$$\frac{\Delta K}{K} = (2,71)^2 + (1,5)^2 + 0,027 = 9,62\% \quad (3.9)$$

Исследования структуры оксидной плёнки

Изучение структуры оксидной фазы, образующейся при окислении сплавов, проводили методом 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 лучей инфракрасной области спектра, характерного для каждого вещества. ИК – спектры снимались на инфрактометре UR-20 в области частот 400 – 4000 см⁻¹. [88, 96, 103, 104].

Оксидную плёнку тщательно истирали в вибраторе. Навеску 0,002·10⁻³ кг перемешивали с бромистым калием марки «ОСЧ». Таблетку диаметром 2·10⁻² м прессовали в специальной вакуумной пресс-форме при непрерывном откачивании под давлением 1500·10⁻⁴ 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 [88, 96, 103, 104].

Полученные в результате окисления плёнки измельчённые в порошок подвергались также рентгенофазовому анализу. Исследования проводили на установке ДРОН- 2,0 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 [88, 96, 103, 104].

Исходными материалами для изучения физико-химических свойств служили реактивы следующей квалификации:

Pb – С2 (ГОСТ3778-89),

Sr- СтМ2 ТУ 48-4-173-72,

Ba- БМ1 ТУ 48-4-465-85.

Двойные сплавы-лигатуры на основе свинца с 5 мас.% ЦЗМ готовились в вакуумной печи СНВ -0,5 в атмосфере инертного газа. Непосредственно перед экспериментом Ca, Sr, Ba хранили под слоем масла ввиду их высокой химической активности при комнатной температуре. Перед исследованием навески очищались от масла в бензине, затем в спирте. Взвешивание производилось на аналитических весах АРВ – 200 с точностью $0,1 \cdot 10^{-6}$ [88, 96, 103, 104].

3.2. Кинетика окисления сплавов системы Pb-Ca в жидком состоянии [86, 87, 88, 120]

Защита жидких металлов и сплавов от окисления в современных условиях производства приобретает важное значение, поскольку ею определяется угар, степень загрязнения оксидными включениями, качество поверхности и т.д. Изучение процессов окисления жидких сплавов необходимо, также и для рационального использования раскислителей и комплексных лигатур [61,67].

В литературе достаточно подробно исследованы процессы высокотемпературного окисления твердого свинца и его сплавов. Хорошо изучены сплавы свинца с оловом, сурьмой, цинком, кадмием, медью [67]. Имеются отрывочные данные о том, что щелочные и щелочноземельные металлы повышают окисляемость свинца. Однако количественные данные по константам скорости окисления, энергии активации процесса, определению законов окисления и их лимитирующих этапов в литературе отсутствует. Нет данные о структурах образующихся при окислении жидких сплавов оксидных плёнок [61,67]. Учитывая это нами была поставлена задача исследовать кинетику окисления жидких сплавов системы Pb-Ca, в интервале концентрации кальция до 1,0 мас. %. Выбор количества легирующего компонента-кальция обосновывается его положительным влиянием на коррозионную устойчивость свинца в среде серной кислоты [3,4,29] и электролита NaCl [62,68].

Согласно диаграмме состояния в системе Pb – Ca существуют четыре интерметаллических соединения, из которых Pb_3Ca и $PbCa_2$ плавятся конгруэнтно при 666 и 1205° С, соответственно. Соединения $PbCa$ и Pb_3Ca_5 образуются по перитектическим реакциям при температуре 968° и 1127° С. Растворимость кальция в свинце при эвтектической температуре 326,1° С достигает 0,18 мас. % и заметно уменьшается с понижением температуры до $\approx 0,02$ мас.% при 0° С [30].

Сплавы для исследования были получены с учётом растворимости кальция в свинце, так, чтобы охватить области однофазных сплавов, т.е область растворимости (α -Pb) и двухфазные сплавы, состоящие из α - Pb и эвтектики (α -Pb + Pb_3Ca).

Сплавы получали из свинца марки С2 и его лигатуры с содержанием кальция 5 мас. % в шахтных лабораторных печах типа СШОЛ. Полученные сплавы подвергались исследованию термогравиметрическим методом на установке, принцип действия которой описан в работе [61].

Результаты экспериментальных исследований окисления сплавов системы Pb–Ca в жидком состоянии представлены на рисунках 3.2-3.5 и в таблице 3.1. Окисление чистого свинца и его сплавов в интервале температур 623 – 723К не зависимо от содержания кальция подчиняется гиперболическому закону окисления, что подтверждается не линейной зависимостью $(g/s)^2$ -t. Во всех случаях наблюдаются повышение скорости окисления с температурой (рисунки 3.2-3.3).

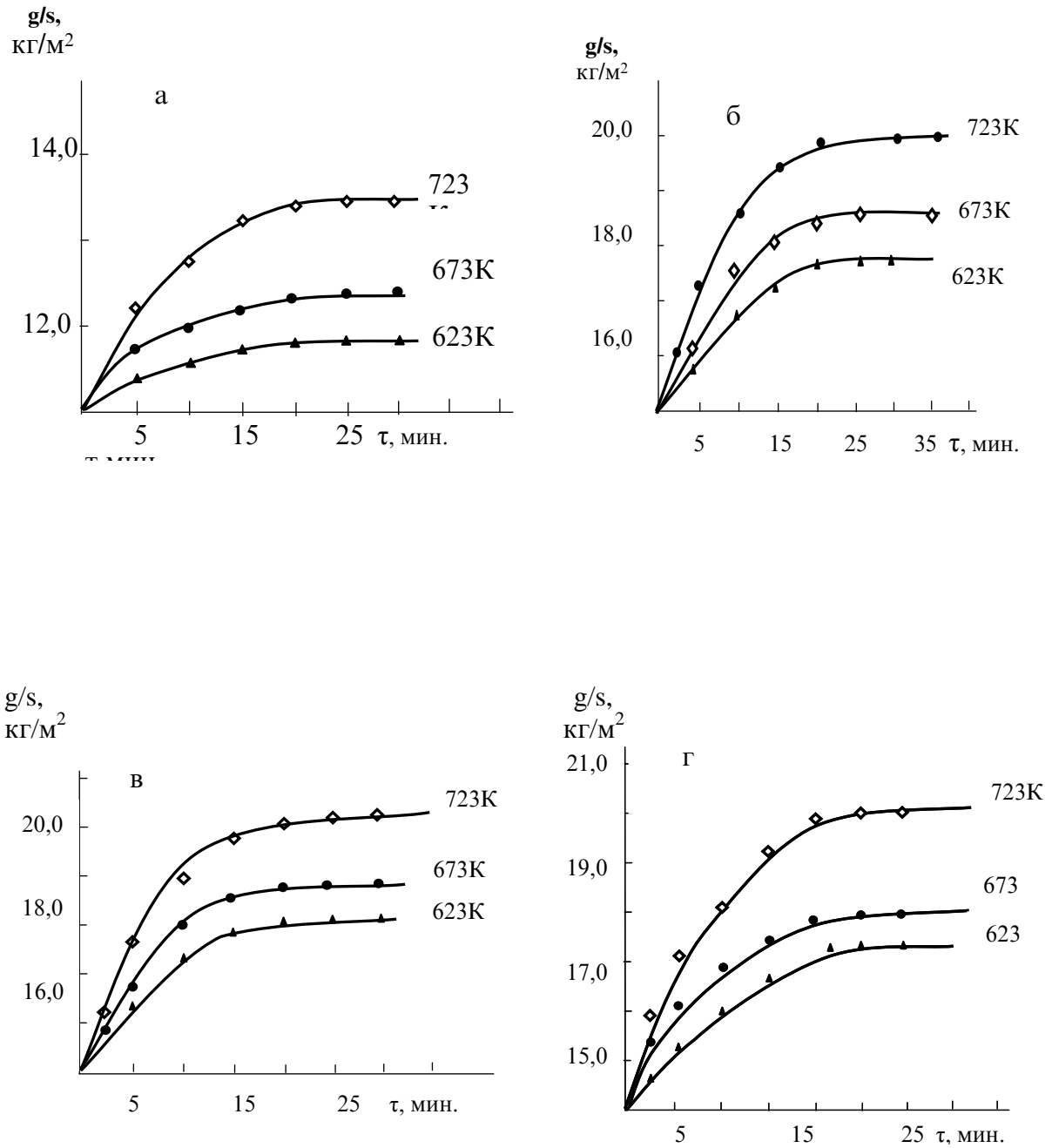


Рисунок 3.2. Кинетические кривые окисления сплавов системы Рb-Са

в жидком состоянии, содержащие кальция, мас. %:

0.0 (а); 0.01 (б); 0.3(в); 1.0(г). [88, 120].

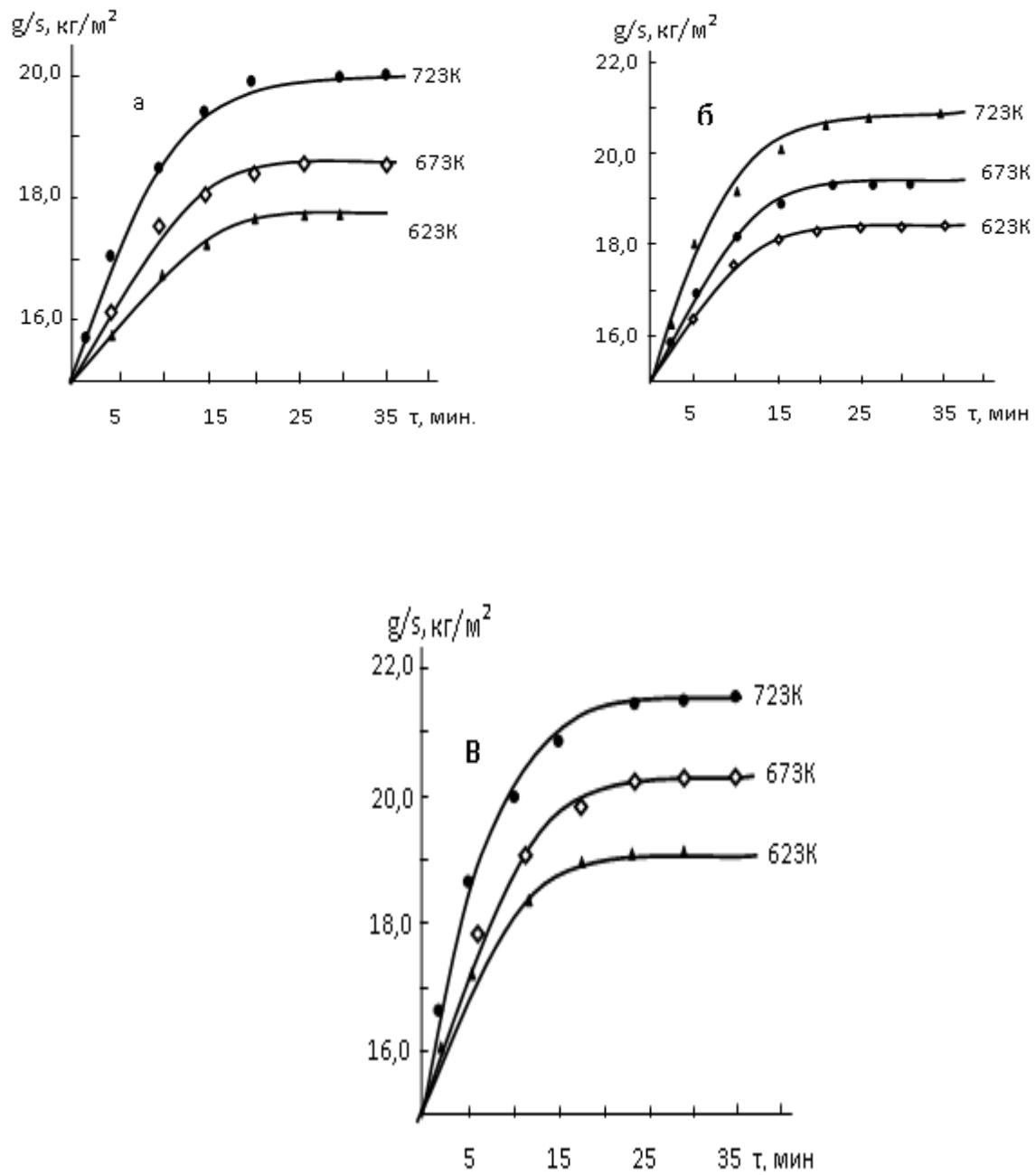


Рисунок 3.3. Кинетические кривые окисления сплавов системы Рb-Са в жидком состоянии, содержащие кальция, мас. %: 0.05 (а); 0.5 (б); 0.8(в) [88, 120].

Кинетические параметры процесса окисления сплавов системы Pb-Sn
в жидком состоянии [88, 120]

Содержание Sn в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-3}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,0	623	0,62	251,7
	673	1,04	
	723	1,45	
0,01	623	1,12	210,5
	673	1,52	
	723	2,05	
0,05	623	1,33	173,9
	673	1,74	
	723	2,29	
0,3	623	1,42	165,2
	673	1,78	
	723	2,57	
0,5	623	1,70	153,0
	673	2,08	
	723	2,71	
0,8	623	2,03	145,3
	673	2,78	
	723	3,51	
1,0	623	1,09	221,2
	673	1,31	
	723	2,13	

Кинетические кривые окисления сплавов системы Pb-Sn 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, увеличиваются с $0,62 \cdot 10^{-3}$ до $2,71 \cdot 10^{-3}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при повышении концентрации кальция в сплаве от 0,01 до 0,8 мас.%. Приведённые на рисунки 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 расплава [88, 120].

Кажущаяся энергия активации окисления, вычисленная по углу наклона прямых $\lg K - 1/T$, изменяется от 251,7 кДж/моль для чистого свинца до 145,3 кДж/моль для сплава, содержащего 0,8 мас.% кальция и отмечается тенденция к ее увеличению с повышением концентрации кальция в сплаве. Так, сплав, содержащий 1,0 мас.% кальция характеризуется энергией активации 221,2 кДж/моль, что приближается к энергии активации чистого свинца (таблица 3.1). Кривые окисления чистого свинца характеризуются меньшим уровнем прироста массы образцов (11,0-13,0 кг/м²), чем сплавы (17,0-21,0 кг/м²) в интервале температур 623-723К. Рост энергии активации и соответственно, снижение окисляемости жидких сплавов при увеличении содержания кальция объясняется, на наш взгляд, ростом соотношения интерметаллида Pb_3Ca в структуре сплавов, которое способствует росту температуры ликвидуса сплавов и повышению их устойчивости к окислению. Естественно немаловажная роль при этом отводится структуре формирующихся на поверхности расплава оксидных плёнок [88,120].

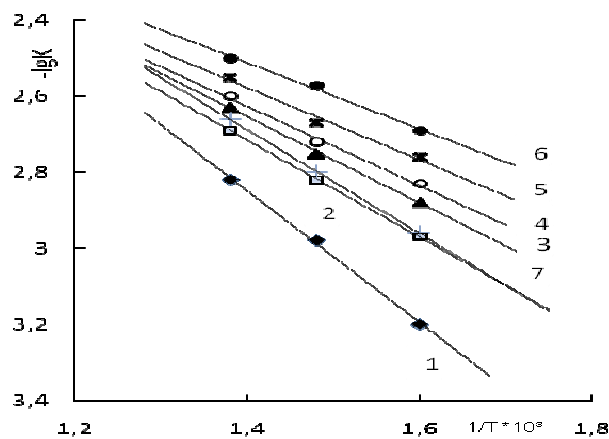


Рисунок 3.4. Зависимость $\lg K - 1/T$ для сплавов системы Pb-Ca в жидком состоянии, содержащие кальций, мас.%.: 0,0(1);0,01(2);0,05(3); 0,3(4);0,5(5); 0,8(6);1,0(7).

На рисунке 3.4 приведена зависимость $\lg K - 1/T$ для сплавов системы Pb-Ca в жидком состоянии, который указывает на рост скорости окисления от температуры. Зависимость скорости окисления сплавов от состава в виде изохрон окисления при 673 К представлена на рисунке 3.5 которая при 0,8 мас.% кальция

достигает максимума, далее с ростом содержания кальция скорость окисления уменьшается, и энергия активации растёт. Значения истинной скорости окисления и кажущейся энергии активации окисления сплавов системы Pb-Ca в жидком состоянии приведены в таблице 3.1 [88, 120].

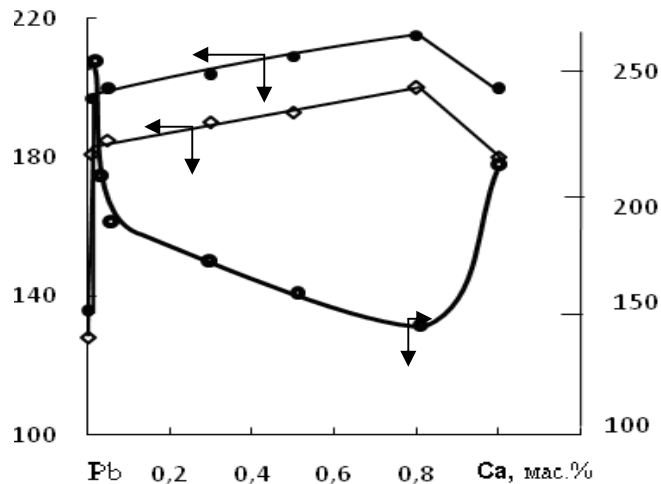


Рисунок 3.5. Изохроны окисления сплавов системы Pb-Ca в жидком состоянии: 1-10мин, 2-25мин.

Окисление свинца при температурах выше температуры плавления, протекает своеобразно из-за разной устойчивости оксидов свинца; красная модификация оксида свинца PbO с тетрагональной решеткой превращается при 486°С в ромбическую желтую; оксид Pb₃O₄ диссоциирует на воздухе при 540°С с образованием PbO, а диоксид PbO₂ разлагается на воздухе в равновесии с Pb₃O₄ при температуре около 400°С. При температурах 450- 640°С в начальном этапе окисления тонкий поверхностный слой главным образом состоит из Pb₃O₄ [28].

В работе [3] отмечается, что Pb₃O₄ образуется после PbO и замедляет рост окарины. Встречаются противоречивые данные о том, что за медленным ростом окарины следует его быстрый рост. Таким образом, при окислении сплавов системы Pb-Ca в жидком состоянии в интервале температуры 350-450°С плёнка может состоять из Pb₃O₄, CaO и продуктов их взаимодействий [120].

Таким образом, методом термогравиметрии исследована кинетика окисления жидких сплавов системы Pb-Ca в атмосфере кислорода воздуха. Установлено, что скорость окисления сплавов изменяется от $0,62 \cdot 10^{-3}$ до $3,51 \cdot 10^{-3}$

кг.м⁻² сек⁻¹ в зависимости от содержания кальция. Добавки кальция в пределах 0,01-0,8мас% к свинцу снижают величину кажущуюся энергии активации процесса окисления сплавов в жидком состоянии от 251,7 до 145,3 кДж/моль [120].

3.3. Кинетика окисления сплавов системы Pb-Sr в жидком состоянии [65, 68, 88, 96, 103]

Сплавы системы Pb-Sr по свойствам близки к сплавам системы Pb-Ba. Как выше отмечалось (раздел 1.3), в системе имеет место образование интерметаллидов Pb₃Sr и PbSr₂, которые плавятся конгруэнтно, соединение PbSr плавится с разложением.

По данным [31] в свинце при 315⁰С растворяется 0,3 ат.% Sr, а в стронции 4,12 ат.% Pb. С учетом этого сплавы для исследования содержали стронция до 1,0 мас.% (таблица 3.2).

Таблица 3.2

Кинетические параметры процесса окисления сплавов системы Pb-Sr
в жидком состоянии [96, 103]

Содержание Sr, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, кг/м ² .с	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,0	623	0,62·10 ⁻³	251,7
	673	1,04·10 ⁻³	
	723	1,45·10 ⁻³	
0,3	623	0,73·10 ⁻³	133,8
	673	1,0·10 ⁻³	
	723	1,18·10 ⁻³	
0,5	623	0,9·10 ⁻³	117
	673	1,11·10 ⁻³	
	723	1,26·10 ⁻³	
0,8	623	0,87·10 ⁻³	76,4
	673	1,16·10 ⁻³	
	723	1,38·10 ⁻³	
1,0	623	1,19·10 ⁻³	60,2
	673	1,31·10 ⁻³	
	723	1,52·10 ⁻³	

На рисунки 3.6 и 3.7 помещены кинетические кривые окисления сплавов системы Pb-Sr в жидком состоянии. Характерной особенностью окисления данных сплавов является большой растянутый этап окисления. В целом, с ростом содержания стронция в свинце и температуры скорость окисления увеличивается (таблица 3.2). Константы скорости окисления, характеризующие данное изменение, находятся в пределах $0,62 \cdot 10^{-3}$ - $1,52 \cdot 10^{-3}$ кг/м²·с [96, 103].

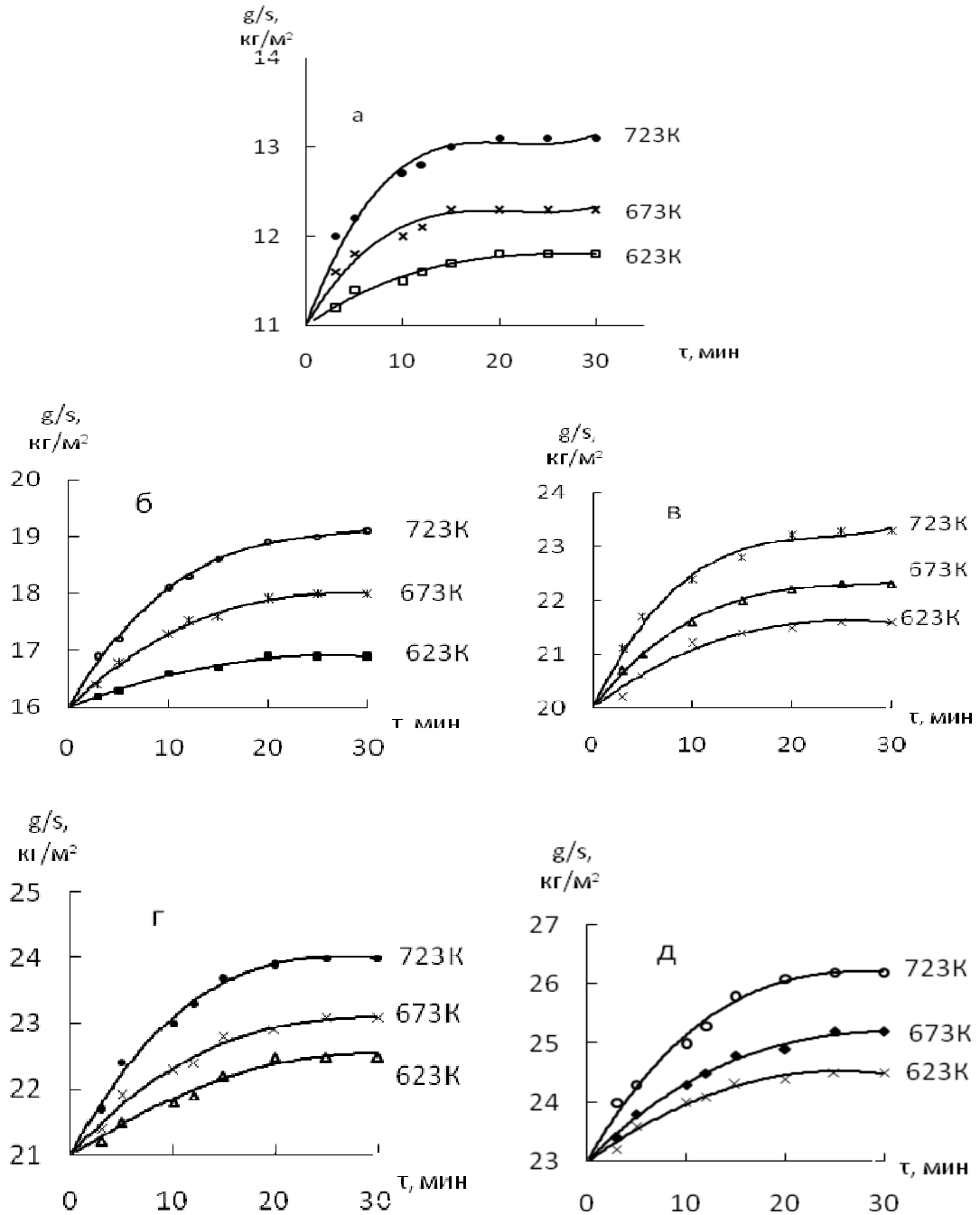


Рисунок 3.6. Кривые окисления сплавов системы Pb-Sr, содержащих стронция, мас. %: а -0.0, б-0.3, в-0.5, г-0.8, д-1.0 [88, 96, 103].

Окисление жидких сплавов подчиняется гиперболическому закону, что видно из кривых зависимости $(g/s)^2$ - τ , которые не укладываются на прямые линии, рисунок 3.7, а также из аналитических зависимостей $Y=K\tau^n$ (таблица 3.3).

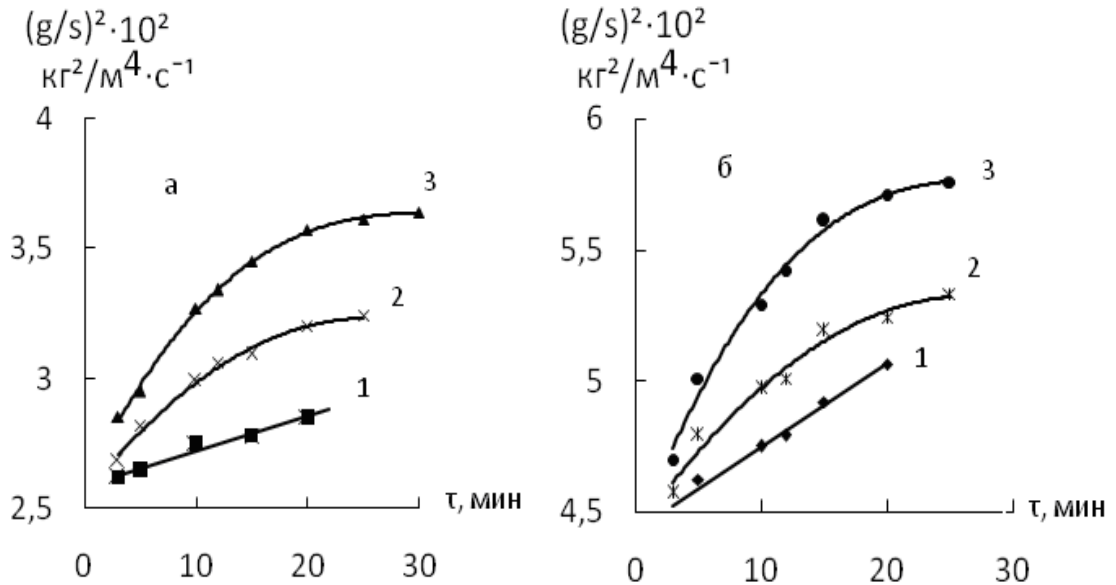


Рисунок 3.7. Кривые окисления жидких сплавов системы Pb-Sr, содержащих стронций, мас. %: а -0.3; б-0.8, соответственно при 1-623, 2-673, 3-723 К.

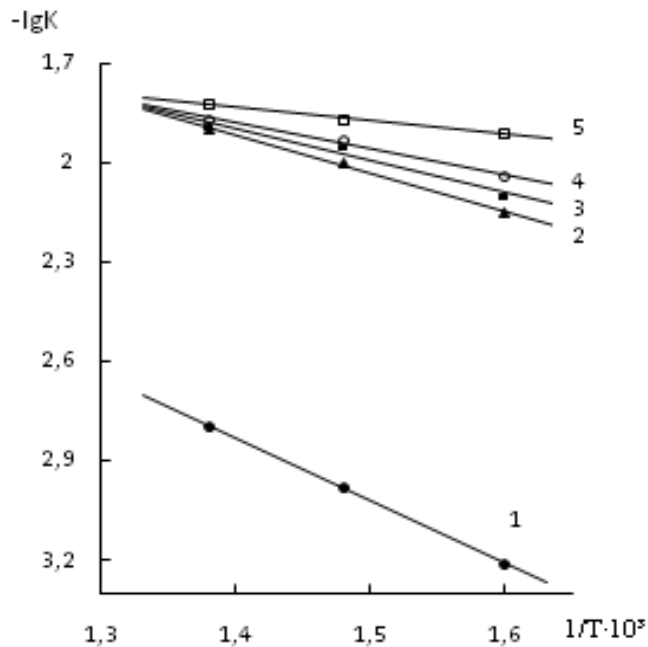


Рисунок 3.8. Зависимость $LgK-1/T$ для сплавов системы Pb-Sr, содержащих стронций, мас. %: 1-0,0, 2-0,3, 3-0,5, 4-0,8, 5-1,0.

Результаты обработки квадратичных кривых окисления сплавов системы Pb-Sr в жидком состоянии [88, 96, 103]

Содержание Sr в сплаве, мас.%	Температура окисления	Уравнения	Коэффициент регрессии
0.3	623	$y = 2E-05x^3 - 0,002x^2 + 0,089x + 2,585$	$R^2 = 0,998$
	673	$y = -0,001x^2 + 0,053x + 2,553$	$R^2 = 0,989$
	723	$y = 0,013x + 2,589$	$R^2 = 0,972$
0.8	623	$y = 4E-05x^3 - 0,004x^2 + 0,130x + 4,381$	$R^2 = 0,989$
	673	$y = -0,001x^2 + 0,067x + 4,421$	$R^2 = 0,977$
	723	$y = 0,032x + 4,423$	$R^2 = 0,986$

В координатах $LgK-1/T$, кривые окисления представляются прямыми линиями (рисунок 3.8), по углу наклона которых рассчитаны кажущиеся энергии активации процесса окисления сплавов (таблица 3.2). Максимальной скоростью окисления обладает сплав свинца с 1,0 мас.% стронция (рисунок 3.8), что соответствует энергии активации 60,2 кДж/моль, в то время как значение последнего для чистого свинца равно 251,7 кДж/моль. На рисунке 3.9 помещены изменения константы скорости окисления сплавов от состава для температуры 723К при 10 и 20 минутах и величины энергии активации процесса окисления. Как видно константа скорости окисления свинца значительно ниже, чем у его сплавов со стронцием. Так, если для свинца при 723К $K=1,45 \cdot 10^{-3}$ кг/м²·с, то для сплава свинца с 1 мас.% стронцием эта величина составляет $K=1,52 \cdot 10^{-3}$ кг/м²·с [88, 96, 103].

Повышение скорости окисления сплавов по сравнению с чистым свинцом может быть объяснено образованием рыхлой оксидной плёнки, состоящей из PbO, Pb₃O₄ и PbO₂ со смесью с оксидом стронция – SrO. С ростом содержания стронция в сплавах в структуре оксидной плёнки увеличивается доля фазы SrO,

которое значительно снижает сплошность защитной оксидной плёнки и делает его проницаемым для кислорода воздуха [88, 96, 103].

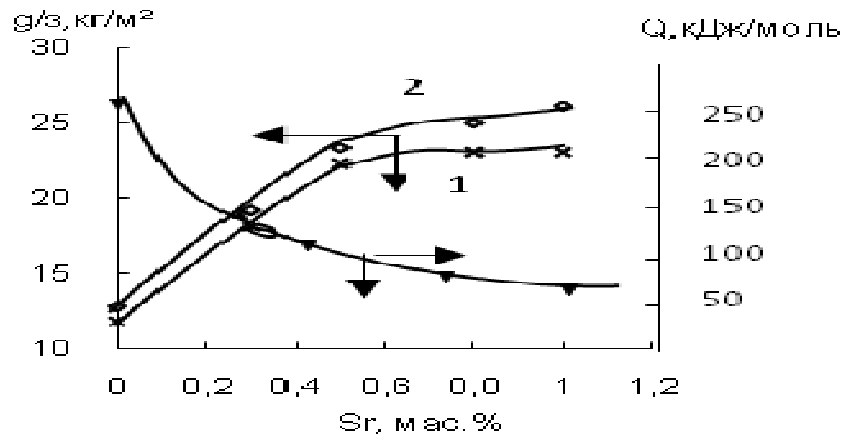


Рисунок 3.9. Изохроны окисления сплавов системы Pb-Sr при 723K: 1-10мин, 2-20мин.

Известно, что по условию сплошности образования защитных плёнок по Пиллингу и Бедворсу [70], которое гласит: молекулярный объём оксида $V_{ок}$ должен быть больше объёма металла V_{Me} , пошедшего на образование молекулы оксида, чтобы закрыть сплошным слоем весь металл, должно выполняться следующее требование: $V_{ок} / V_{Me} \geq 1$, а если $V_{ок} / V_{Me} < 1$, то плёнка получается рыхлой, пористой [96, 103, 88].

3.4. Кинетика окисления сплавов системы Pb-Ba в жидком состоянии [88, 96, 108]

Система Pb-Ba характеризуется наличием ряда интерметаллических соединений, из которых только соединения Ba_5Pb_3 и $BaPb_3$ плавятся конгруэнтно. Ba_5Pb_3 имеет структуру типа Pu_3Pd_5 с периодами $a=0,7298$ нм и $c=2,5765$ нм. $BaPb_3$ имеет структуру собственного типа. Растворимость бария в свинце в твёрдом состоянии при $293^\circ C$ составляет 0,8 ат.% [32].

В работе [28] сообщается о повышении скорости окисления свинца при легировании его щелочноземельными металлами. Однако, количественные данные характеризующие процесс окисления не представлены.

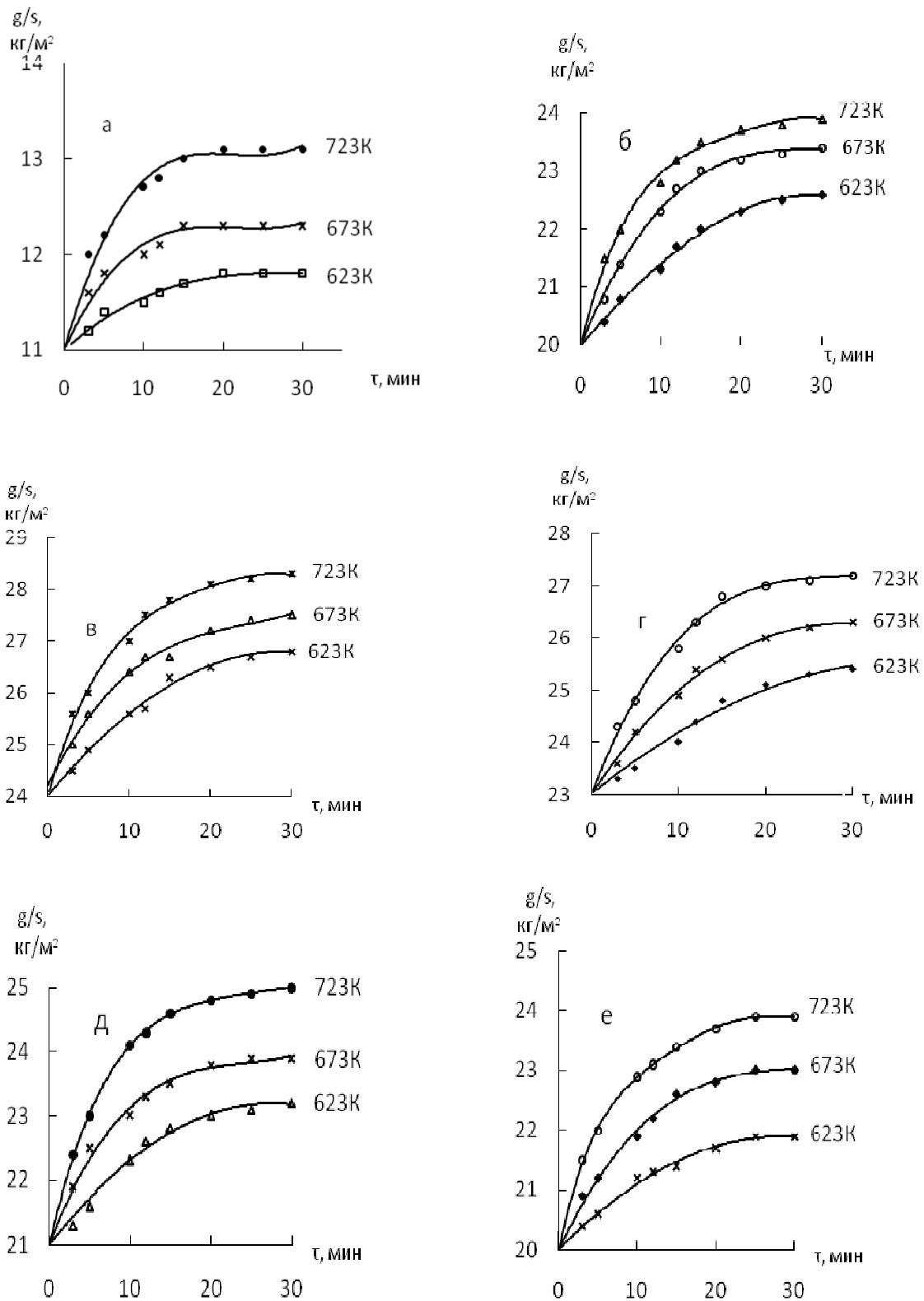


Рисунок 3.10. Кривые окисления сплавов системы Pb-Ba, содержащих бария, мас. %: а -0.0; б-0.1; в-0.3; г-0.5, д-0.8; е-1.0 [88, 96, 108].

Для исследования кинетики окисления сплавов термогравиметрическим методом были получены сплавы, с содержанием бария до 1 мас.%, т.е. было охвачено в основном доэвтектическая область на диаграмме состояния системы Pb-Ba. Окисление сплавов проводили в жидком состоянии в интервале температур 623-723 К. Приведённые на рисунке 3.10 и 3.11 кривые подчиняются уравнению $Y=K\tau^n$, в котором n меняется от 2 до 4 в зависимости от состава окисляемого расплава (таблица 3.5). Как видно из кривых окисления в начале процесса имеет место линейная скорость окисления и лишь после 20-30 мин. наблюдается отклонение в сторону уменьшения скорости окисления. Это происходит вследствие заметного уменьшения содержания бария в свинце. Резкое повышение прибыли массы в течение 5-10 мин. сменяется практически полным прекращением процесса, по-видимому, вследствие образования плотной защитной плёнки [88, 96, 108].

Изохроны окисления исследованных сплавов при 723К помещены на рисунок 3.11. Как видно имеет место тенденция к повышению скорости окисления сплава с увеличением в нём содержания бария до 0,3 мас%, далее с ростом концентрации легирующего компонента до 1,0 мас.% прибыль массы сплавов уменьшается. Вычисленная из тангенса угла наклона прямых, построенных в координатах $LgK-1/T$, показывают, что сплав свинца с 1,0мас.% барием характеризуется энергией активацией равным 142,9 кДж/моль, что значительно уступает чистому свинцу с энергией активацией 251,7 кДж/моль (рисунок 3.12.). Минимальное значение энергии активации -83,6 кДж/моль соответствует сплаву свинца с 0,3 мас.% барием (таблица 3.4). Судя по нелинейной зависимости $(g/s)^2-\tau$ (рисунок 3.11) и данные таблица 3.5 следует заключит, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости [88, 96, 106].

Кинетические параметры процесса окисления
сплавов системы Рb-Ва [88, 96, 108]

Содержание Ва, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, кг/м ² ·с	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,0	623	$0,62 \cdot 10^{-3}$	251,7
	673	$1,04 \cdot 10^{-3}$	
	723	$1,45 \cdot 10^{-3}$	
0,1	623	$1,1 \cdot 10^{-3}$	114,5
	673	$1,4 \cdot 10^{-3}$	
	723	$1,7 \cdot 10^{-3}$	
0,3	623	$1,3 \cdot 10^{-3}$	83,6
	673	$1,8 \cdot 10^{-3}$	
	723	$2,1 \cdot 10^{-3}$	
0,5	623	$1,2 \cdot 10^{-3}$	102,4
	673	$1,6 \cdot 10^{-3}$	
	723	$1,9 \cdot 10^{-3}$	
0,8	623	$1,14 \cdot 10^{-3}$	127,4
	673	$1,4 \cdot 10^{-3}$	
	723	$1,6 \cdot 10^{-3}$	
1,0	623	$1,0 \cdot 10^{-3}$	142,9
	673	$1,29 \cdot 10^{-3}$	
	723	$1,5 \cdot 10^{-3}$	

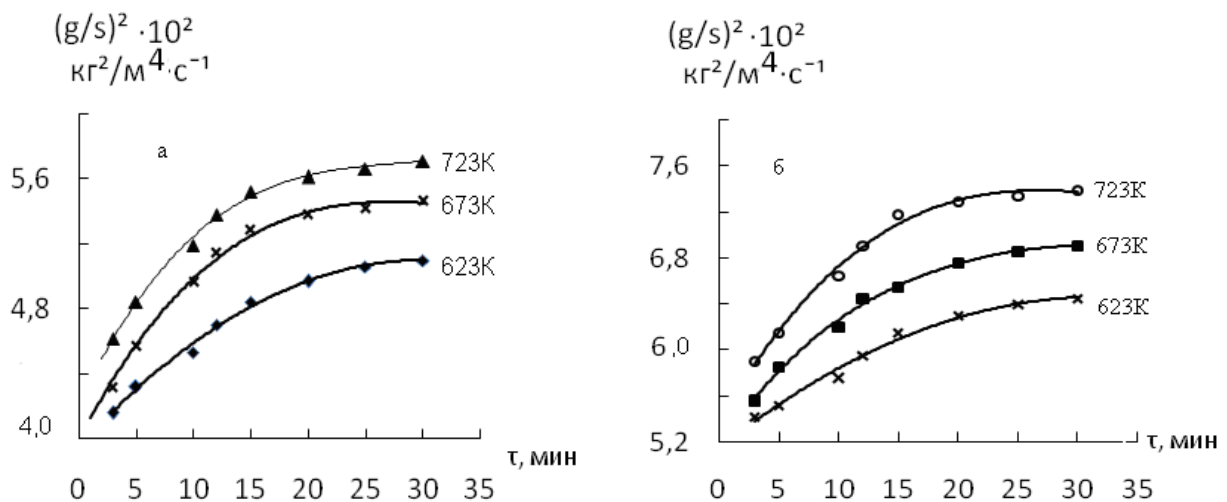


Рисунок 3.11. Кривые окисления сплавов системы Рb-Ва, содержащих бария,
мас. %: а -0.1, б-0.5 [88, 99, 108].

Результаты обработки кривых окисления сплавов системы Pb-Ba
в жидком состоянии [88, 96, 108]

Содержание свинца в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Уравнения	Коэффициент регрессии
0.0	623	$y=0,001x^3-0,014x^2+0,296x+11$	$R^2 = 0,937$
	673	$y=0,000x^3-0,008x^2+0,183x+11$	$R^2 = 0,912$
	723	$y=2E-06x^3-0,002x^2+0,076x + 11$	$R^2 = 0,972$
0.1	623	$y=0,001x^3-0,036x^2+0,554x+20$	$R^2 = 0,989$
	673	$y = - 0,010x^2 + 0,332x + 20$	$R^2 = 0,995$
	723	$y = - 0,001x^2 + 0,160x + 20$	$R^2 = 0,993$
0.3	623	$y=0,001x^3-0,032x^2+0,555x+24$	$R^2 = 0,987$
	673	$y=0,000x^3-0,011x^2+0,316x+24,2$	$R^2 = 0,989$
	723	$y = - 0,003x^2 + 0,19x + 24$	$R^2 = 0,990$
0.5	623	$y =0,000x^3-0,016x^2+0,436x+ 23$	$R^2 = 0,991$
	673	$y = - 0,006x^2 + 0,256x + 23$	$R^2 = 0,993$
	723	$y = 0,002x^2 + 0,136x + 23$	$R^2 = 0,978$
0.8	623	$y =0,000x^3-0,029x^2+0,535x+ 21$	$R^2 = 0,999$
	673	$y = - 0,012x^2 + 0,322x + 21$	$R^2 = 0,982$
	723	$y = 0,158x + 21$	$R^2 = 0,982$
1.0	623	$y=- 9E-05x^4 + 0,003x^3 - 0,058x^2$	$R^2 = 0,998$
	673	$+ 0,632x + 20$	
	723	$y =0,008x^2 + 0,278x + 20$	$R^2 = 0,991$
		$y = 0,134x + 20$	$R^2 = 0,991$

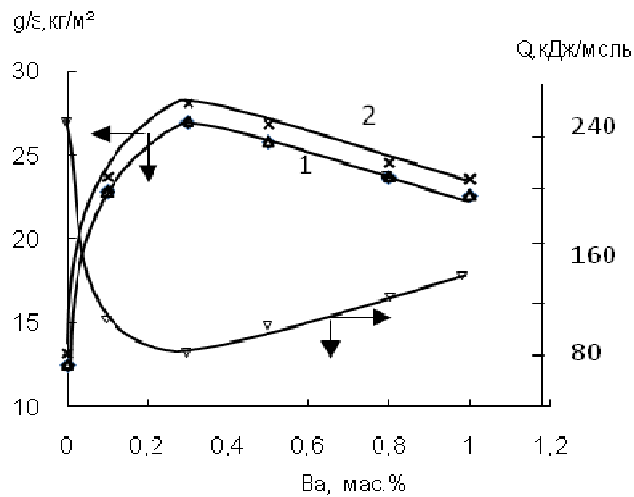


Рисунок 3.12. Изохроны окисления сплавов системы Pb-Ba при 723K: 1-10мин, 2-20мин.

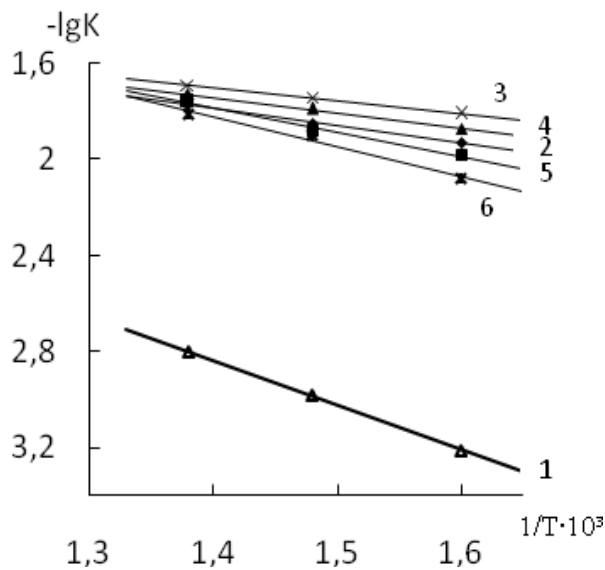


Рисунок 3.13. Зависимость $LgK-1/T$ для сплавов системы свинец- барий, содержащих барий, мас. %: -0.0(1), - 0.1, -0.3, -0.5, -0.8, -1.0.

С ростом температуры отмечается увеличение скорости окисления, а процесс лимитируется диффузионными затруднениями в оксидной плёнке. Из анализа кинетических кривых следует, что сплавы в целом, имеют относительно высокие скорости окисления, чем чистый свинец. Сравнительно малые энергии

активации свидетельствуют о том, что оксидные плёнки, формирующиеся на жидких сплавах системы Pb-Ba, не обладают достаточно защитными свойствами [88, 96, 108].

3.5. Заключение к главе 3

Как известно для элементов 2-группы Периодической системы с увеличением порядкового номера растут атомный и ионный радиус; 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 3.6).

Таблица 3.6

Физико-химические свойства щелочноземельных металлов [71]

Элемент	r ат., нм	r ме ²⁺ , нм	Энергия ионизации ккаль/моль	Тпл., °С	ΔH исп., ккаль/моль	Тип решетки	ΔНобр. MeO ккаль/г.экв.	Электроотрицательность 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 3.7).

Зависимость кажущейся энергии активации окисления
сплавов систем Pb-Ca (Sr Ba) [88, 96, 108]

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

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/м кажущаяся энергия активации процесса окисления сплавов с содержанием ЩЗМ до 0,5 мас.% при переходе от кальция к барию уменьшается. У сплавов, легированных 0,8-1,0 мас.% ЩЗМ энергия активации от кальция к стронцию уменьшается, к барию- растёт (табл.3.7). Механизм окисления жидких сплавов систем Pb-Ca(Sr, Ba) подчиняется гиперболическому закону [88, 96, 108].

ГЛАВА 4. ПОВЫШЕНИЕ АНОДНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СВИНЦА, ЛЕГИРОВАНИЕМ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

4.1. Материалы и методики исследования анодных свойств

сплавов свинца с элементами подгруппы кальция [75, 88]

Сплавы для исследования получали из свинца марки С2 и кальция металлического марки КМ1, стронция металлического марки СтМ1, бария металлического марки БаМ1. Предварительно синтезировали лигатуры свинца с 5 мас. % щелочноземельных металлов в шахтных лабораторных печах типа СШОЛ. Шихтовку сплавов проводили с учётом угара свинца и щелочноземельных металлов 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 [75, 88].

Электрохимические исследования свинцовых сплавов проводили на потенциостате ПИ-50-1.1 в потенциостатическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2мВ/с с программаторов ПР-8 и самозаписью на ЛКД-4. Температуру раствора поддерживали постоянно 20°C с помощью термостата МЛШ-8 [75, 88].

Для электрохимических исследований образцы поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении в исследуемый раствор ($E_{св.кор.}$ – потенциал свободной коррозии, или стационарный), до значения потенциала при котором происходит резкое возрастание плотности тока -2 А/м^2 (рисунок 4.1, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении до значения потенциала $-0,590 \text{ В}$, в результате чего происходило подщелачивание приэлектродного слоя поверхности образца (рисунок 4.1, кривая III). Наконец, образцы повторно поляризовали в положительном направлении (рисунок 4.1, кривая IV), при этом при переходе от катодного к анодному ходу фиксируется потенциал начала пассивации ($E_{пп}$).

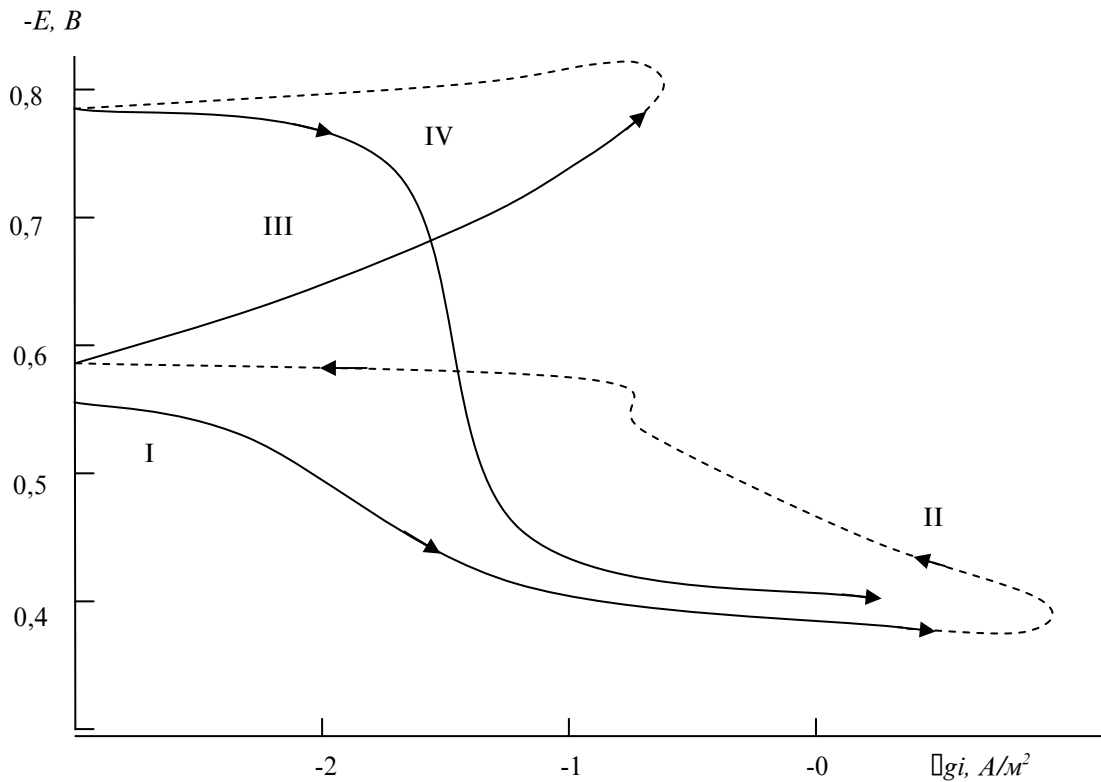


Рисунок 4.1. Полная поляризационная кривая чистого свинца в среде 3% NaCl при скорости развёртки потенциала 2мВ/с.

По ходу прохождения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:

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

$E_{рп}$ – потенциал репассивации;

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

$E_{по}^1$ – потенциал питтингообразования после катодной поляризации;

$E_{кор}$ – потенциал коррозии;

$E_{нп}$ – потенциал начала пассивации;

$E_{пп}$ – потенциал полной пассивации;

$i_{кор}$ – ток коррозии; [75, 88]

На основании данных параметров рассчитывали следующие величины:

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

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

$\Delta E_{\text{по}}$ - характеристика питингостойкости, рассчитанная по формуле:

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

K - скорость коррозии, основной показатель коррозионной устойчивости рассчитывался по формуле:

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

Для свинца с учетом тафелевской касательной $b_k = 0,12 \text{ В}$ [75, 88].

В качестве примера на рисунки 4.1 и 4.2 представлены полные потенциодинамические кривые для чистого свинца и его сплава с 0,005 мас.% кальцием.

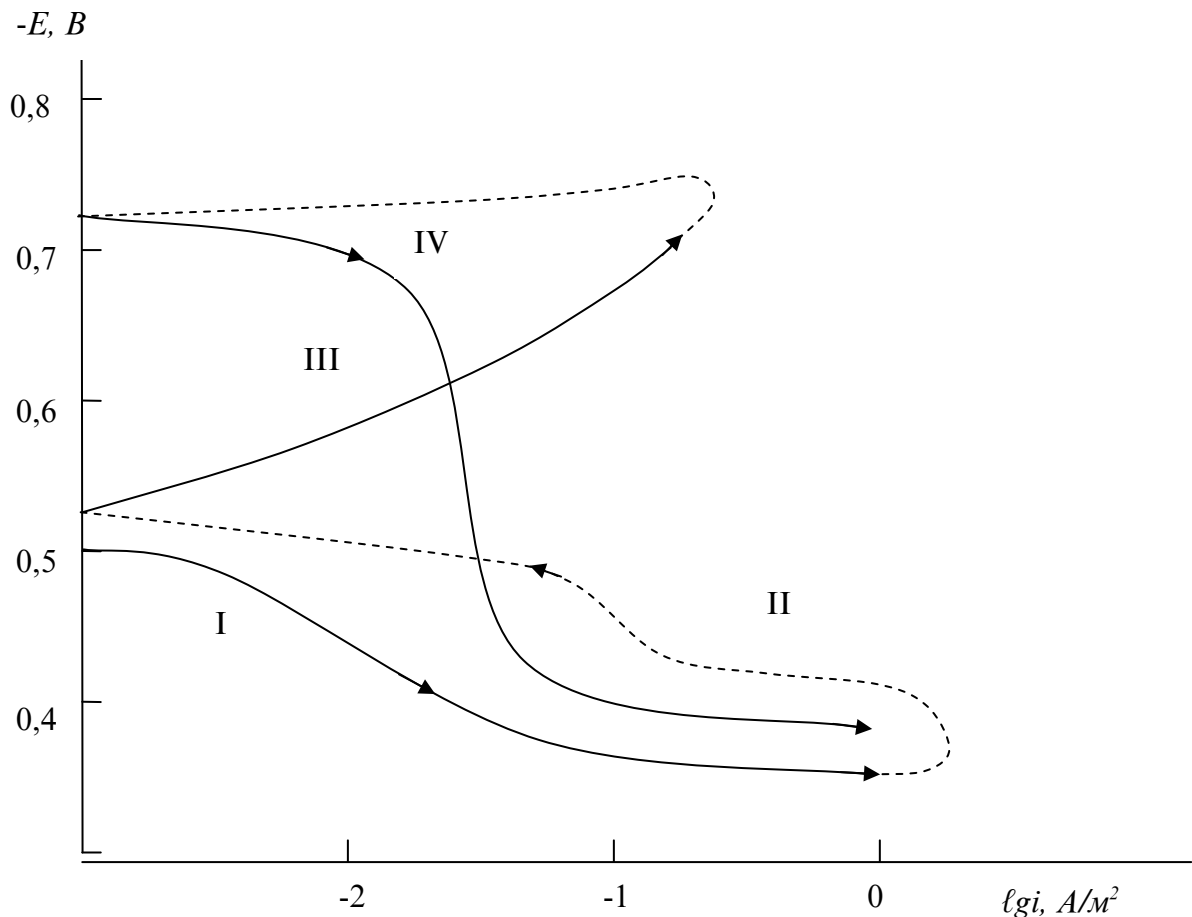


Рисунок 4.2. Полная поляризационная кривая сплава свинца с 0,005 мас.% кальцием в среде 3% NaCl при скорости развёртки потенциала 2мВ/с.

Гравиметрический метод. Ускоренные испытания на общую коррозию для получения сравнительных данных по коррозионной стойкости сплавов проводили в соответствии с ГОСТ 9.017-74. Испытания проводили на образцах одинаковых размеров и формы, одного способа подготовки поверхности, одного направления вырезки образца по отношению к направлению литья. Поверхность образцов обезжиривали ацетоном, травили 10%-ным раствором едкого натра при температуре 55⁰С в течение 1-2 мин. Далее образцы промывали проточной водой, осветляли в 30%-ном растворе азотной кислоты в течение 2-3 минут и вновь промывали в проточной воде, а затем в дистиллированной воде при температуре 70-90⁰С и высушивали [75, 88].

Оценку коррозионной стойкости сплавов производили путём взвешивания на аналитических весах с погрешностью не более 0.0001г до и после испытаний в среде раствора 2.2%-ного HNO₃ предварительно удалив продукты коррозии. Удаление продуктов коррозии производили при температуре 95-98⁰С и выдержке в течение 10-30 мин. в растворе, содержащем 35 мл 85%-ной фосфорной кислоты, 20г хромового ангидрида и 945 мл дистиллированной воды. После удаления продуктов коррозии образцы промывали в проточной воде, затем в дистиллированной воде, сушили в сушильном шкафу при температуре 105±2⁰С в течение 5 мин., помещали в эксикатор на 24 часа и затем взвешивали [75, 88].

Коррозионные потери образца (Δm) в г/м² вычисляли по формуле

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

где- m_0 – масса образца до испытания, m – масса образца после удаления продуктов коррозии, S - поверхность образца до испытания, м².

Скорость коррозии (K) в г/м²· час вычисляли по формуле:

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

где: t – продолжительность испытаний, час.

Характер коррозии определялся визуально.

4.2. Анодное поведение свинца, легированного кальцием [62, 69-72, 88,90]

Механизм действия элементов на анодные свойства свинца различен, и не всегда возможно без экспериментальных данных определить, какой из механизмов является преобладающим. Известно, что на свинце и его сплавах фазовый защитный слой достигает значительной толщины, который и становится потенциал определяющей электродной системой по отношению к компонентам раствора, участвующим в электродных процессах.

В условиях динамического равновесия процессов роста фазового слоя и его разрушения при анодной поляризации свинцового сплава создается постоянного действующий источник ионов данного элемента в при электродном слое. Следует различать два возможных пути проявления свойств ионизированной составляющей сплава. В одном случае на электродной поверхности происходит перераспределение процессов: выделение кислорода облегчается, а ионизация свинца и рост фазового слоя замедляются. В другом, введение в свинец некоторых металлов способствует не только образованию мелкозернистой структуры сплавов, но и уплотнению фазового защитного слоя за счет отложения малорастворимых солей в его объеме [3].

Известно, что существует тесная взаимосвязь между электродной структурой элементов и их некоторым химическими и физико-химическими свойствами. Следует отметить, что исследователями ещё не разработаны теоретические основы для сплавов свинца в той степени, как это сделано в отношении металлических материалов на основе железа, титана, алюминия и др. металлов [73].

Данные о коррозионном поведении сплавов свинца с кальцием в нейтральной среде 3%-ного NaCl нами в литературе не обнаружено. Имеющиеся сведения относятся к коррозии данных сплавов в среде серной кислоты, как аккумуляторного материала. В работах [3, 73] сообщается, что скорость коррозии свинца при легировании кальцием определяется количеством образуемого сплавами шлама и переносом свинца на катод и характеризуется минимумом, лежащим в области концентраций 1–1,3 ат. % (0,25 мас.%). При дальнейшем

увеличении содержания кальция скорость коррозии резко возрастает, причем начальная скорость гораздо меньше, чем установившаяся в конце испытания. Отмечается, что рост потенциала обусловлен увеличением доли β – PbO_2 в слое [42].

Подчеркивается, что увеличение коррозии свинцово – кальциевых сплавов, в области концентрации выше 1,3% ат., очевидно, связано не только со структурой, но и с критическим соотношением Pb_3Ca и свинца, при котором она определяет коррозию.

Коррозионное поведение сплавов свинца с кальцием в отсутствие поляризации наиболее детально изучено в работе [74]. Показано, что если оба компонента образуют малорастворимые соли, то коррозия промежуточных сплавов плавно изменяется от их концентрационных соотношений. При переходе от чистого свинца к Pb_3Ca скорость коррозии изменяется незначительно от 0,155 до 0,165 г/м². сутки. Формирование защитного слоя на сплавах фиксируется смещением стационарного потенциала в электроположительную область [69-72, 88, 90].

Для исследования анодного поведения свинца, легированного кальцием сплавы были получены исходя из диаграммы состояния Pb-Ca с учётом растворимости кальция в свинце, т.е. были охвачены области растворимости кальция в свинце, а также доэвтектическая область $\alpha\text{-Pb} + \text{Pb}_3\text{Ca}$. Сплавы получали из металлического свинца марки С 2 и его лигатуры с кальцием, с содержанием последнего 5 мас.%.

Сплавы содержали кальция от 0,005 до 0,5 мас.%, что составило десятикратное и стократное увеличение концентрации легирующего компонента. Из полученных сплавов отливались цилиндрические образцы диаметром 8 мм и длиной 100 мм, торцевая часть которых служил рабочим электродом. Методика проведения исследований описана в разделе 2.1 и в работах [75,76].

Результаты исследований представлены в таблице 4.1 и на рисунках 4.3-4.6. Видно, что при выдержке в электролитах 0.03; 0.3 и 3% NaCl потенциал свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр}}$) смещается в положительную область.

Таблица 4.1

Коррозионно – электрохимические характеристики
сплавов системы Pb-Sn в среде электролита NaCl.
Скорость развёртки потенциала 2мВ/с [69-72, 88, 90]

Среда	Содержание кальция, мас. %	Электрохимические потенциалы				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		В (х. с. э.)				А/м ²	г/м ² · ч
0.03% NaCl	-	0,562	0,780	0,450	0,548	0,98	18,91
	0.005	0,520	0,720	0,369	0,420	0,77	14,86
	0.01	0,518	0,707	0,354	0,410	0,60	11,58
	0.05	0,506	0,700	0,340	0,410	0,53	10,23
	0.1	0,475	0,690	0,325	0,400	0,42	8,11
	0.5	0,422	0,653	0,320	0,400	0,36	6,95
0.3% NaCl	-	0,543	0,720	0,420	0,510	0,85	16,40
	0.005	0,448	0,700	0,340	0,400	0,68	13,12
	0.01	0,470	0,688	0,340	0,380	0,55	10,61
	0.05	0,420	0,673	0,310	0,360	0,49	9,46
	0.1	0,400	0,666	0,306	0,360	0,38	7,33
	0.5	0,384	0,640	0,300	0,350	0,33	6,37
3% NaCl	-	0,524	0,712	0,380	0,450	0,80	15,44
	0.005	0,460	0,680	0,320	0,360	0,62	11,97
	0.01	0,450	0,650	0,310	0,340	0,53	10,23
	0.05	0,408	0,640	0,300	0,340	0,42	8,11
	0.1	0,380	0,636	0,260	0,320	0,32	6,18
	0.5	0,368	0,618	0,250	0,320	0,28	5,40

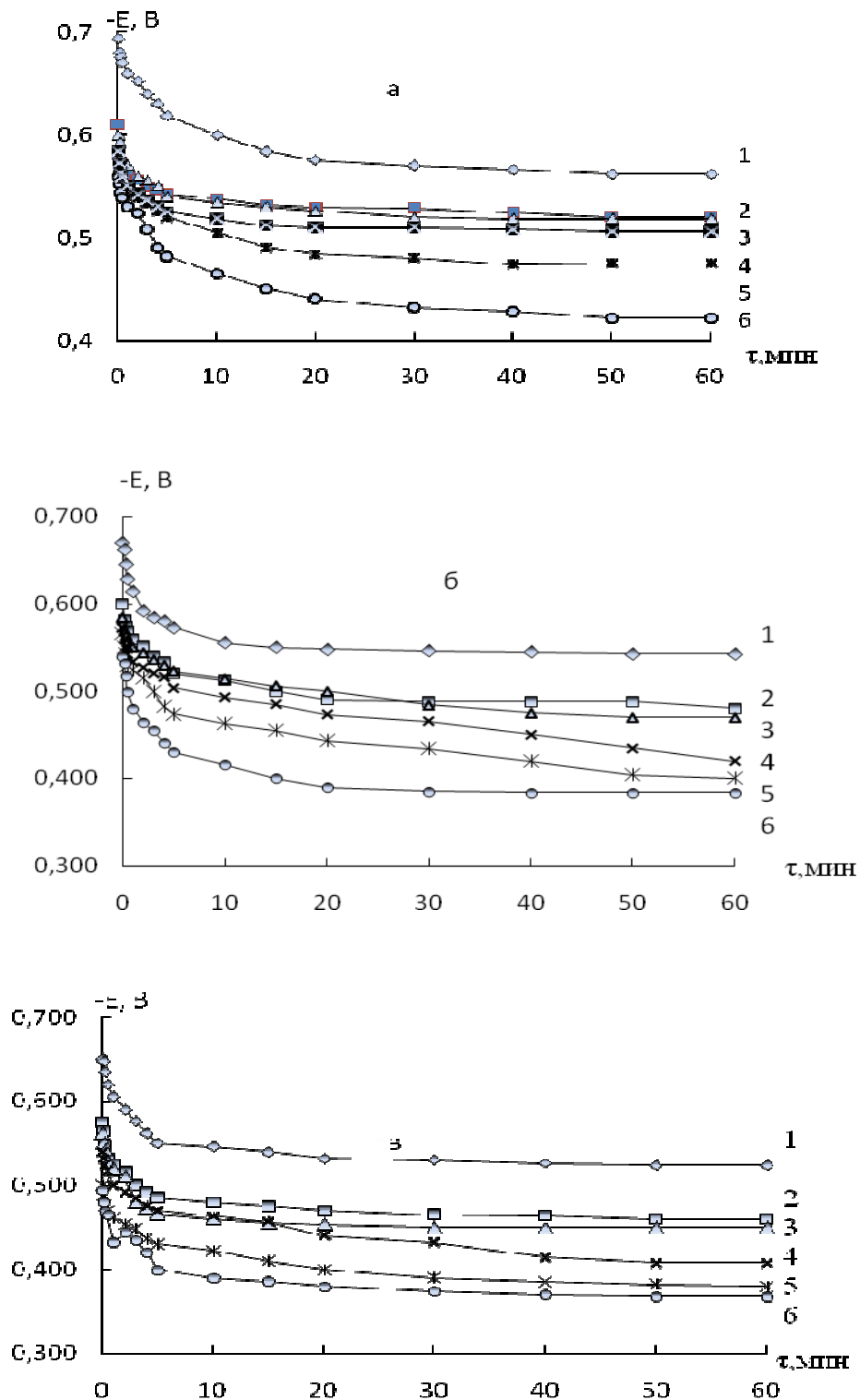


Рисунок 4.3. Временная зависимость потенциала свободной коррозии сплавов системы Pb –Ca, содержащих кальций, мас. %: 1-0,0; 2-0,005; 3-0,01; 4-0,05; 5-0,1; 6-0,5, в среде 3,0 (а), 0,3 (б) и 0,03% (в) NaCl.

Подобная зависимость имеет место также при увеличении концентрации кальция в свинце (рисунок 4.3). Динамика формирования защитного слоя завершается к 35-40 минуте от начала погружения электрода в электролит.

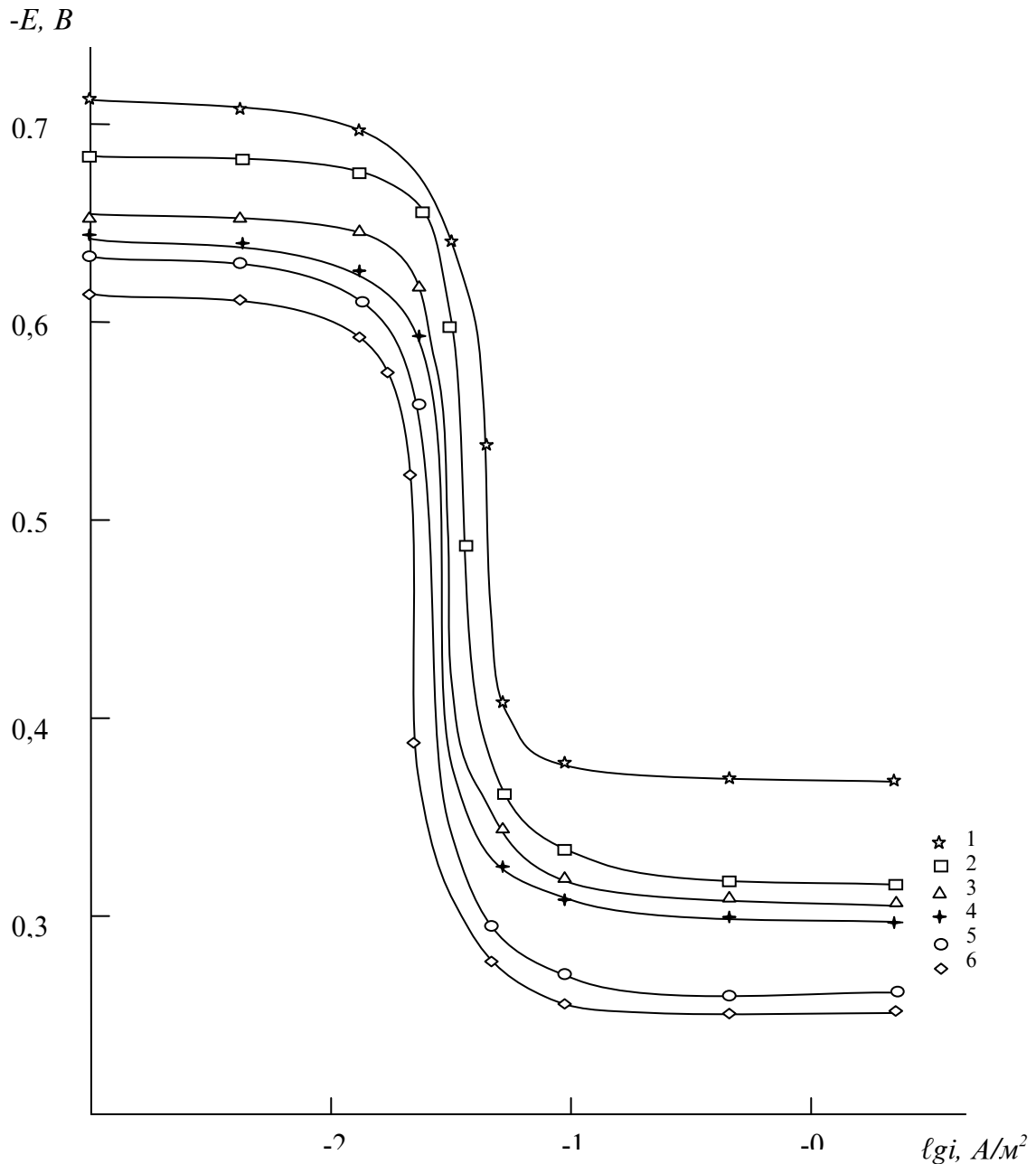


Рисунок 4.4. Анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов системы Pb-Ca, содержащих кальций, мас. %: 1-0,0; 2-0,005; 3-0,01; 4-0,05; 5-0,1; 6-0,5 при скорости развертки потенциала 2 мВ/с, в среде 3% NaCl.

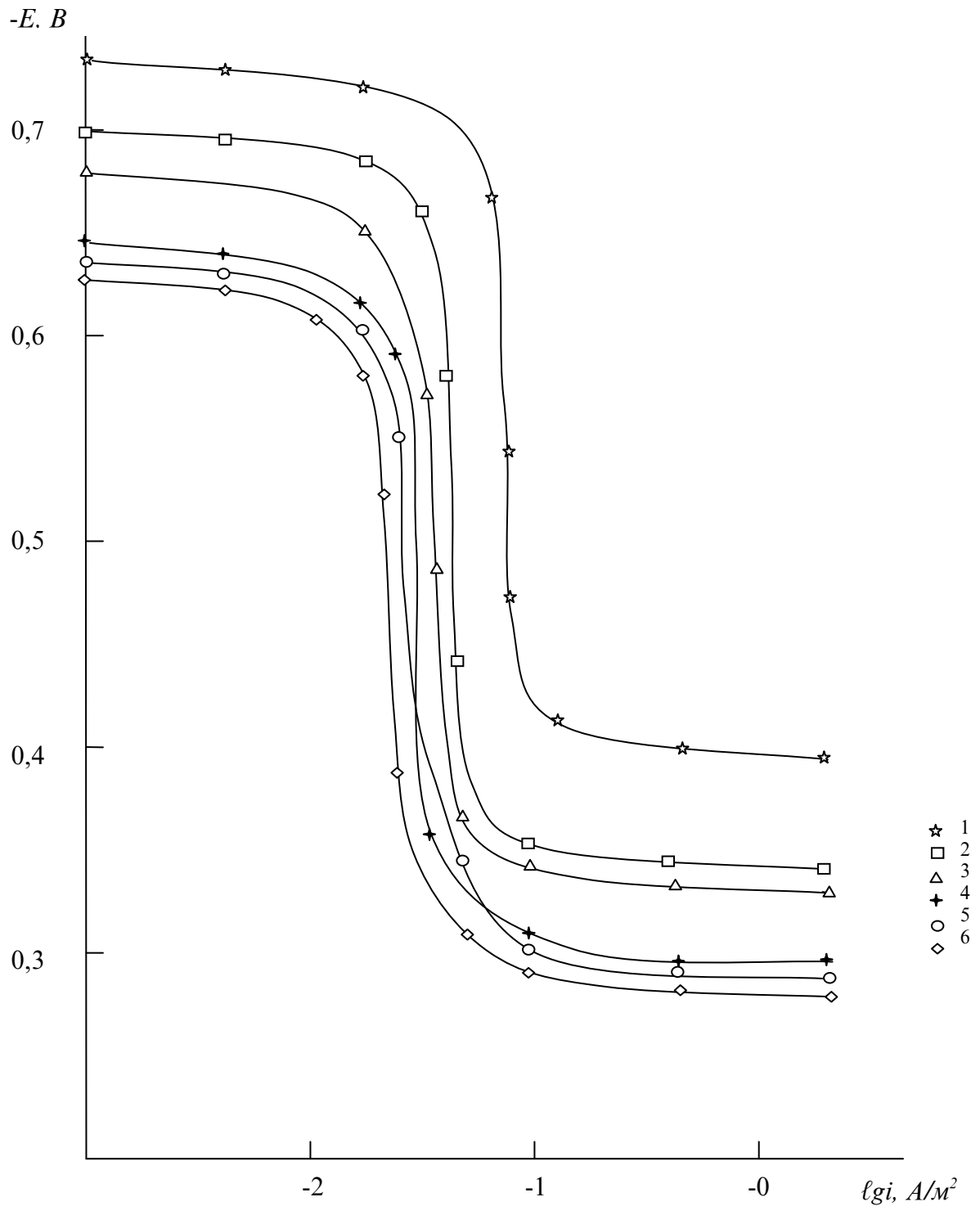


Рисунок 4.5. Анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов системы Рb-Са, содержащих кальций, мас.% : 1-0,0; 2-0,005; 3-0,01; 4-0,05; 5-0,1; 6-0,5 при скорости развертки потенциала 2 мВ/с, в среде 0,3% NaCl.

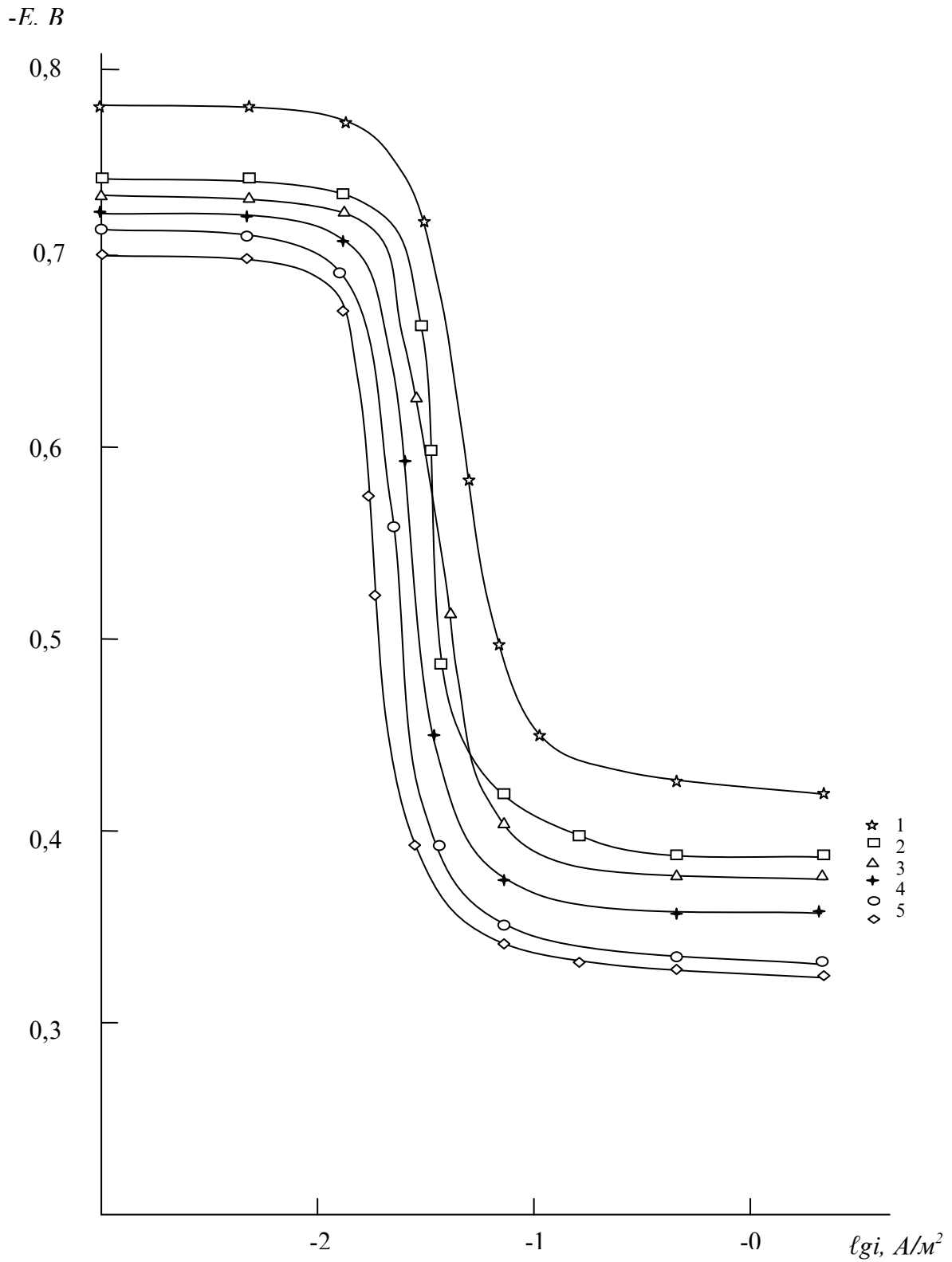


Рисунок 4.6. Анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов системы Pb-Ca, содержащих кальций, мас. %: 1-0,0; 2-0,005; 3-0,01; 4-0,05; 5-0,1; 6-0,5 при скорости развертки потенциала 2 мВ/с, в среде 0,03% NaCl.

Коррозионно–электрохимические параметры процесса анодного растворения сплавов системы Pb-Sn обобщены в таблице. Из таблицы следует, что добавки кальция смещают в положительную область потенциалы коррозии и свободной коррозии, а также потенциалов питтингообразования и репассивации свинца. Данная закономерность наблюдается во всех исследованных средах.

Скорость коррозии свинца плавно снижается с ростом концентрации легирующего компонента – кальция в 3 раза и такая зависимость имеет место в трёх исследованных средах. Снижение скорости коррозии свинца в электролите NaCl сопровождается смещением анодных кривых в более положительную область потенциала. Анодная ветвь кривых сплавов располагаются левее кривой чистого свинца, т.е. в область более положительных потенциалов (рисунки 4.4-4.6).

Как известно, имеется определённая взаимосвязь между диаграммами состояния сплавов и изменением их коррозионно–электрохимических свойств. 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.

Применительно к исследуемой системе Pb-Sn следует отметить, что величина растворимости кальция в свинце определённая авторами [30] и составляющая 0,25 мас. % является на наш взгляд заниженным, так как система нами исследована до 0,5 мас. % Ca и в данном интервале концентрации наблюдается плавное снижение скорости коррозии свинца и других его электрохимических характеристик. Обычно при переходе границы растворимости наблюдается перелом на кривой зависимости состав свойства. Отсутствие подобной зависимости наводит на мысль о повторном изучении растворимости кальция в свинце [69-72, 88, 90].

Как известно, добавки щелочноземельных металлов к многим металлам и сплавом играют роль модификатора структуры [77]. Это в определённой степени относится и к кальцию в свинце. Изменение свойств свинца при его легировании

кальцием объясняется его модифицирующим действием на структуру свинца, т.е. влиянием на величину кристаллов твердого раствора кальция в свинце. Считается, что модификаторами структуры сплава могут служить металлы, имеющие малую межатомную связь и, следовательно, низкую температуру плавления, малую прочность и твердость [78]. Адсорбируясь на зарождающихся кристаллах, они тормозят их рост, уменьшают поверхностную энергию вновь зарождающегося кристалла, в результате чего образуется высокодисперсный сплав.

В случае диспергирования структуры продукты коррозии полностью перекрывают незначительную по величине межкристаллитную прослойку и этим усиливают пассивность металла. Считается, что таким действием обладают s- и p-элементы [3], в том числе кальций. Таким образом, существует параллелизм между увеличением стойкости и изменением зернистости сплава, что подтверждает существующее представление о модифицирующей роли лигатур в коррозии сплавов.

Свинцовый анод имеет существенное отличие от других анодных материалов, заключающееся в образовании на его поверхности фазового слоя из оксидов значительной толщины. Этот слой определяет анодные свойства электрода, который следует характеризовать, прежде всего, как металлооксидную систему с электронной проводимостью основы и фазового слоя и с необычно высокой величиной потенциала нулевого заряда защитного слоя. Эти свойства в значительной степени затрагивают процессы адсорбции ионов и радикалов, а также обуславливают изменение природы их связи с поверхностью. Некоторые ионы типа кальция, входящие в состав сплавов свинца, могут менять активность поверхности по отношению к электродным реакциям, в результате чего перераспределяются их скорости. Превращение хемосорбированных катионов кальция на электродной поверхности и их участие в процессе выделения кислорода зависят от прочности или от степени активности промежуточного состояния, т.е. его каталитической активности [3, 88].

Таким образом, многообразие процессов на свинцовом аноде определяется электрохимическими реакциями окисления свинца и низковалентных окислов

свинца различными формами кислорода на границах металл /плёнка, окись/ двуокись свинца и в толщине фазового слоя; электрохимическим взаимодействием окисленных форм свинца с промежуточными продуктами окисления воды; взаимодействием промежуточных продуктов окисления молекул воды между собой по механизму рекомбинации и с отдачей электронов электроду [3, 88].

Таким образом, полученные значения коррозионно–электрохимических свойств сплавов системы Pb–Ca в среде электролита NaCl коррелируется со значениями, полученными в среде электролита H₂SO₄ [3, 73]. Полученные значения скорости коррозии свинцовых сплавов с кальцием позволяют рекомендовать их для использования в качестве материала при изготовлении защитной оболочки силовых и телефонных кабелей взамен чистого свинца и получить при этом значительный экономический эффект за счёт снижения материалоемкости единицы продукции, продлении его срока службы и надёжности [88].

Таким образом, потенциодинамическим методом со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с установлено, что добавки кальция до 0.5 мас.% в 3 раза снижают скорость коррозии свинца в средах 0.03%; 0.3 и 3%-ного NaCl. При этом наблюдается смещения потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов в область положительных значений [88].

4.3. Потенциодинамическое исследование сплавов системы Pb-Sr в нейтральной среде NaCl [93, 88, 109]

Значительный практический интерес представляет знание поведение свинца, находящегося в определенной среде как под воздействием внешней поляризации, так и в ее отсутствие.

Стойкость свинца против коррозии при анодной поляризации и в отсутствие внешнего тока в сернокислых растворах обусловлена образованием защитных слоев на поверхности из его устойчивых в данной среде продуктов окислительных реакций и взаимодействия с раствором. Очевидно, эту общность в

защитной роли фазовых слоев в указанных случаях следует рассматривать, только как внешний результат принципиально различных механизмов окисления свинца при высоких анодных потенциалах [93, 88].

При анодной поляризации процессы ионизации свинца, ограничиваемые электропроводящим слоем из двуокиси свинца, составляют сотые доли процента от основной электродной реакции выделения кислорода [3]. В отсутствие же внешнего тока основным процессом является образование сульфата свинца, который блокируя поверхности анодных участков, определяет анодное контролируемое коррозию [80]. Для повышения стойкости свинца в него вводят различные легирующие добавки, в одном случае для формирования более прочного защитного слоя, затрудняющего ионизацию свинца, а в другом – для уменьшения площади анодных участков за счёт образования на них неэлектропроводящего сульфатного слоя. В этой связи при изучении анодной и коррозионной стойкости сплавов свинца определенное значение приобретает выяснение роли фазового слоя и закономерностей его формирования в кинетике коррозионных процессов [81].

Литературные данные о механизме действия легирующих добавок или примесей на коррозионное поведение свинца в отсутствие поляризации большей частью характеризуют область малолегированных сплавов свинца. Как правило, металлы более электроположительные, чем свинец в сплаве или в паре с ним увеличивают стойкость, что объясняется усилением анодного контроля процессов коррозии вследствие образования сульфатных плёнок в виде англезита [82].

В литературе остро ощущается недостаточность ряда сведений по теории легирования, термодинамике равновесных состояний, процессов структурообразования и изменений в кристаллической решетке сплавов. Именно подобные характеристики определяют коррозионное поведение сплавов в различных средах.

Добавки некоторых электроотрицательных металлов, в том числе и стронция (до 1.0%) уменьшают величину кристаллов свинца и в связи с этим

предотвращают рекристаллизацию сплавов, повышают механическую прочность и коррозионную устойчивость его.

Влияние добавок стронция к свинцу в среде электролита серной кислоты изучены авторами [82]. Указывается, что скорость коррозии сплавов характеризуются минимумом при 0.25 мас.% стронция. При дальнейшем увеличении содержания стронция скорость коррозии резко возрастает. Указанные исследования выполнены в плане разработки устойчивых сплавов для аккумуляторной техники.

В соответствии с диаграммой состояния системы Pb-Sr [31] составы сплавов для исследования нами были выбраны так, чтобы охватить область твердого раствора стронция в свинце, а также выйти за пределами области растворимости. Таким образом сплавы, содержали стронция в пределах 0.005-0.5 мас.% Sr, что соответственно предусматривало десятикратное и стократное увеличение концентрации легирующего компонента-стронция в свинце.

Сплавы получали из металлического свинца марки С2 и его лигатуры со стронцием, с содержанием последнего 5 мас.%. Из полученных сплавов отливались цилиндрические образцы диаметром 8мм и высотой 100мм, торцевая часть которых служил рабочим электродом [88, 93].

Электрохимические исследования полученных образцов сплавов проводилось потенциодинамическим методом на потенциостате ПИ-50-1.1 при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с по методике описанной в разделе 2.1. Исследования выполнялись в среде электролита NaCl концентрацией 0.03, 0.3 и 3%. Электродом сравнения служил хлорсеребряный, стандартным-платиновый.

Результаты исследования представлены в таблицы 4.2, 4.3 и на рисунках 4.7-4.10. Как видно из таблицы 4.2. и рисунке 4.7. потенциал свободной коррозии сплавов ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) независимо от содержания стронция и среды смешается в положительную область и стабилизируется в течение 40-60 мин. С ростом концентрации стронция $E_{\text{св.корр}}$ становится положительным и данная закономерность сохраняется для всех исследованных составов сплавов [88, 93].

Таблица 4.2

Изменение потенциала свободной коррозии ($E_{\text{св.кorr}}$) сплавов системы Pb-Sr в среде 3%-ного NaCl [88, 93]

Время, мин.	Содержание стронция, мас. %					
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
0	0.693	0.605	0.580	0.580	0.588	0.585
1/8	0.670	0.600	0.575	0.573	0.570	0.569
1/2	0.632	0.580	0.564	0.558	0.555	0.557
1	0.618	0.568	0.560	0.552	0.548	0.545
3	0.600	0.560	0.556	0.550	0.540	0.540
5	0.584	0.554	0.550	0.546	0.536	0.537
10	0.575	0.550	0.547	0.544	0.532	0.535
15	0.570	0.548	0.545	0.542	0.528	0.530
20	0.567	0.546	0.542	0.539	0.525	0.527
30	0.566	0.543	0.540	0.536	0.524	0.525
40	0.562	0.540	0.538	0.533	0.523	0.524
60	0.562	0.540	0.536	0.532	0.523	0.522

Таблица 4.3

Влиянии концентрации хлорид-ионов на коррозионно-электрохимические параметры сплавов системы Pb-Sr.

Скорость развёртки потенциала 2мВ/сек [88, 93]

Среда	Содержание стронция, мас. %	Электрохимические потенциалы,				Скорость коррозии	
		- $E_{\text{св.кorr}}$	- $E_{\text{кorr}}$	- $E_{\text{п.о.}}$	- $E_{\text{реп.}}$	$i_{\text{кorr}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		В (х. с. э.)				A/m^2	$г/м^2 \cdot ч$
0.03% NaCl	-	0.524	0.712	0.380	0.450	0.80	15.44
	0.005	0.510	0.704	0.330	0.400	0.69	13.31
	0.01	0.500	0.630	0.320	0.380	0.54	10.42
	0.05	0.480	0.650	0.300	0.360	0.48	9.26
	0.1	0.450	0.660	0.280	0.340	0.40	7.72
	0.5	0.430	0.620	0.250	0.340	0.36	6.95
0.3% NaCl	-	0.543	0.720	0.420	0.510	0.85	16.40
	0.005	0.520	0.708	0.350	0.410	0.72	13.89
	0.01	0.510	0.650	0.350	0.410	0.57	11.00
	0.05	0.503	0.710	0.310	0.400	0.50	9.65
	0.1	0.480	0.700	0.305	0.380	0.42	8.10
	0.5	0.440	0.650	0.300	0.380	0.38	7.33
3% NaCl	-	0.562	0.780	0.450	0.548	0.98	18.91
	0.005	0.540	0.725	0.370	0.430	0.83	16.01
	0.01	0.536	0.683	0.380	0.440	0.63	12.15
	0.05	0.532	0.726	0.340	0.420	0.55	10.61
	0.1	0.523	0.726	0.350	0.425	0.48	9.26
	0.5	0.522	0.666	0.325	0.410	0.42	8.10

Из таблицы 4.3 видно, что во всех исследованных средах с ростом концентрации легирующей добавки (стронция) наблюдается снижение скорости коррозии свинца, т.е. сплавы по коррозионной устойчивости превосходят свинца почти в два раза. Увеличение концентрации хлорид-ионов способствует росту скорости коррозии сплавов. Добавки стронция до 0.5% смещают в положительную область потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации свинца. Вышеописанное подтверждается характером расположения анодных кривых в средах 0.03; 0.3 и 3%-ного NaCl (рисунки 4.8-4.10) [88, 93].

В литературе известно о влиянии добавок стронция на анодное поведение свинца в среде серной кислоты [41]. Указывается, что добавки стронция в

-Е, В

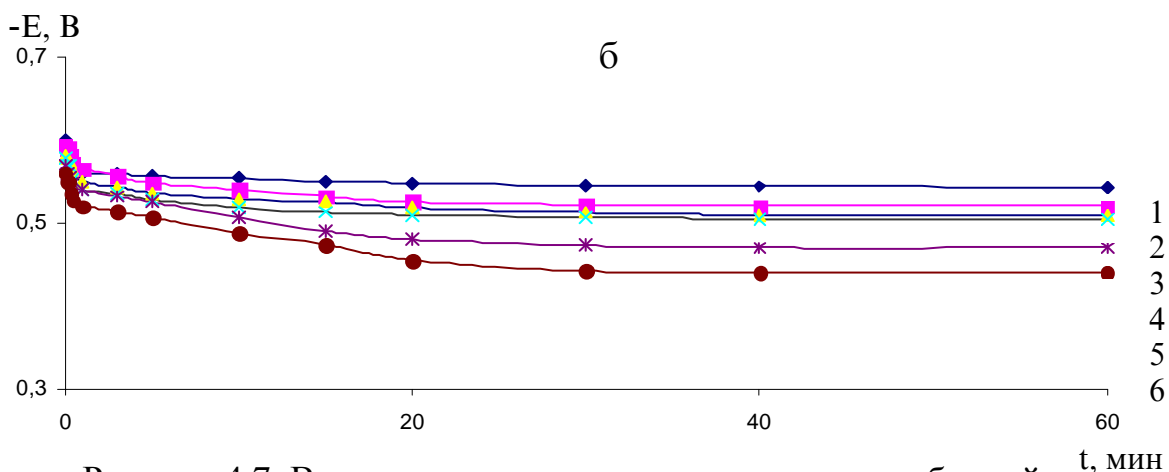
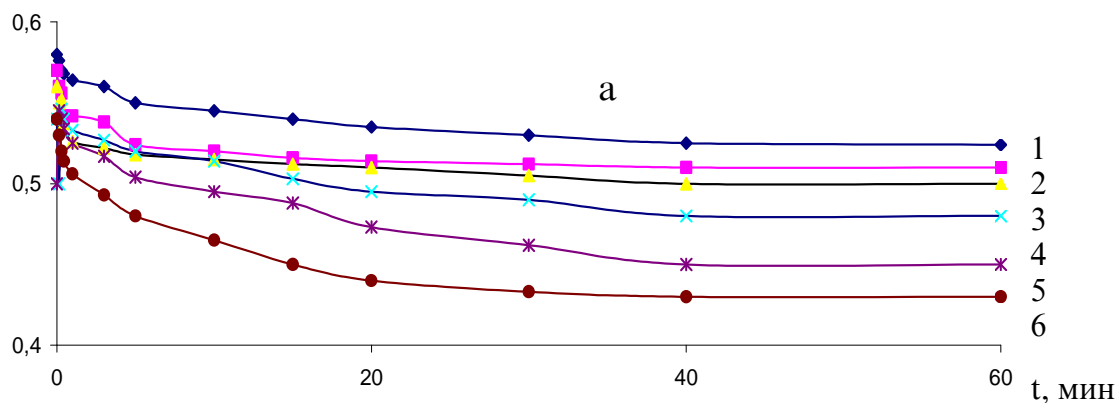


Рисунок 4.7. Временная зависимость потенциала свободной коррозии сплавов системы Pb-Sr, содержащих стронций, мас. %: 1-0.0; 20.005; 3-0.01; 4-0.05; 5-0.1; 6-0.5, в среде 0.3% NaCl (а) и 0.03% (б) NaCl [88, 93].

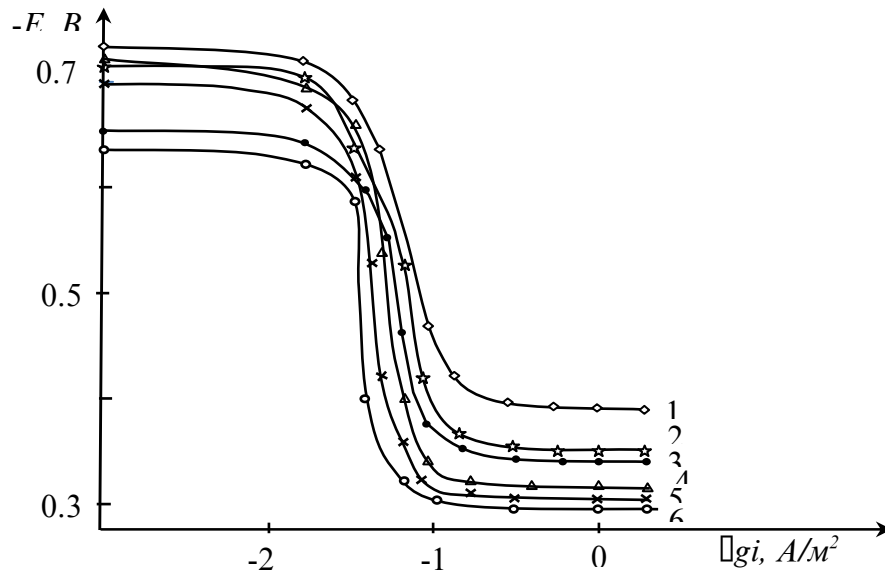


Рисунок 4.8. Анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов системы Pb-Sr, содержащих стронций, мас. %: 1-0.0; 2-0.005; 3-0.01; 4-0.05; 5-0.1; 6-0.5 при скорости развертки потенциала $2\text{мВ}\cdot\text{сек}^{-1}$, в среде 3% NaCl [88, 93].

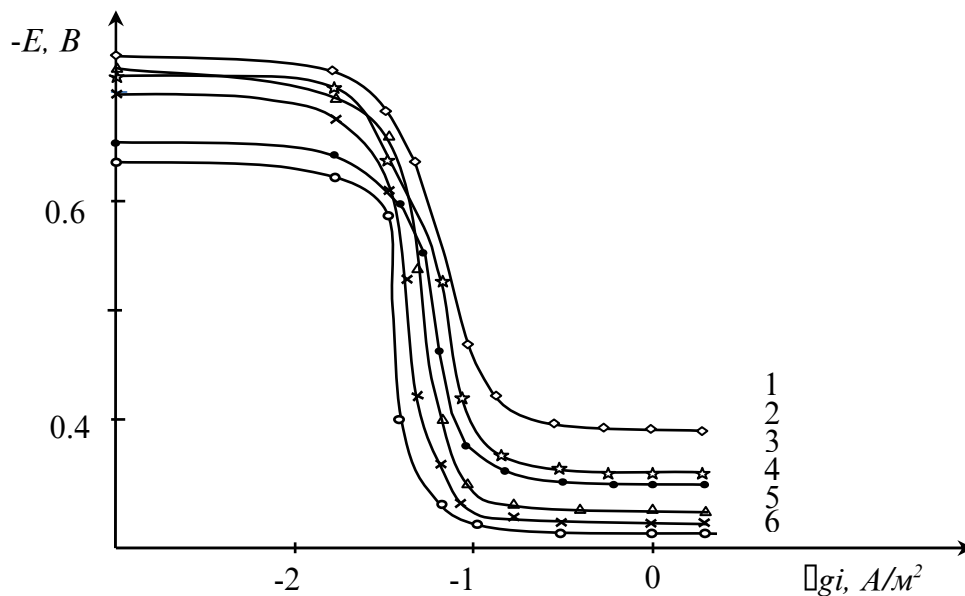


Рисунок 4.9. Анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов системы Pb-Sr, содержащих стронций, мас. %: 1-0.0; 2-0.005; 3-0.01; 4-0.05; 5-0.1; 6-0.5 при скорости развертки потенциала $2\text{мВ}\cdot\text{сек}^{-1}$, в среде 0.3% NaCl [88, 93].

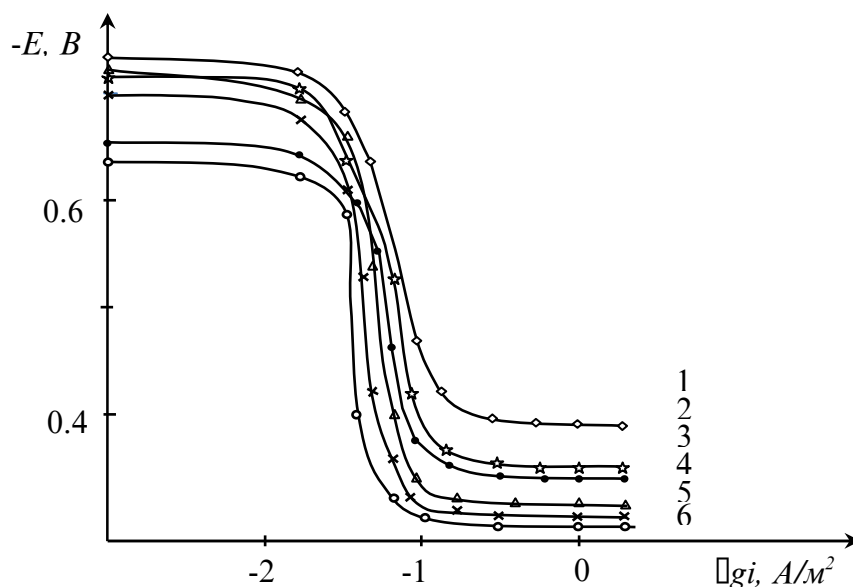


Рисунок 4.10. Анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов системы Pb-Sr, содержащих стронций, мас. %: 1-0.0; 2-0.005; 3-0.01; 4-0.05; 5- 0.1; 6-0.5 при скорости развертки потенциала $2\text{мВ}\cdot\text{сек}^{-1}$, в среде 0.03% NaCl [88, 93].

количествах 1-1.5% в составе бинарных и тройных сплавов придают аноду повышенную начальную скорость, но в процессе электролиза это качество постепенно снижается. Сообщается, что стабилизация скорости анодной коррозии в ходе поляризации достигается для низкопроцентных (до 0.5 мас.% Sr) сплавов. На сплавах с большим содержанием стронция в начальный период поляризации формируются значительные по толщине отложения из продуктов окисления компонентов, о чём свидетельствует характер изменения веса образцов от малых отрицательных до высоких положительных величин (в зависимости от количества стронция в сплаве) [88, 93].

При дальнейшей поляризации скорость разрушения сплавов с относительно большим содержанием стронция нарастает и превосходит скорость коррозии чистого свинца. Поскольку стронций образует со свинцом очень ограниченные твердые растворы (точно не установлено) [31], коррозионноопределяющей фазой является соединение Pb_3Sr .

В связи с этим, а также учитывая стабильность скорости коррозии низколегированных сплавов в ходе длительной поляризации, можно полагать, что граница растворимости стронция в свинце близки к 0.067 мас.% [3].

Таким образом, сравнение анодных свойств сплавов системы Pb-Sr в среде серной кислоты и поваренной соли показывают некоторую сходность. Это прежде всего проявляется в коррозионном поведении сплавов, т.е. как в среде серной кислоты, так и в поваренной соли наблюдается снижение скорости коррозии свинца при легировании его стронцием. Именно малые добавки стронция (до 0.5 мас.%) резко снижают скорость коррозии свинца. Добавки щелочноземельных металлов к свинцу, в том числе стронция судя по литературным данным [35], способствуют образованию малорастворимых соединений типа сульфатов, оксидов, что приводят к уплотнению защитного слоя на аноде. Изоморфные $PbSO_4$ и кристаллы $SrSO_4$, $BaSO_4$ способствуют образованию плотного слоя из сульфата свинца в среде серной кислоты и оксидов в среде водного раствора хлорида натрия.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что малые добавки стронция могут использоваться при разработки сплавов на основе свинца, которые предназначены для получения защитной оболочки на силовых и телефонных кабелях, прокладываемых в нейтральных почвенных средах.

4.4. Повышение анодной устойчивости свинца, легированием барием [91, 92]

Коррозионное поведение сплавов, определяется их химическим и фазовым составом. Фазовый состав, в свой очередь, завывает от характера физико-химического взаимодействия компонентов сплава, т.е. структуро- образования (эвтектика, твердый раствор, интерметаллическое соединение и т.д.). Легирующий элемент сплава может выступить либо в роли модификатора, либо структурообразователя. Модификатор воздействует на размеры фазовых включений независимо от числа фаз в сплаве, щелочноземельные металлы, в частности барий, в роли модификатора структуры [77]. Механизм влияния модификаторов заключается в том, что, распределяясь по границам

зарождающихся при затвердевании сплава зёрен, они затрудняют собирательную рекристаллизацию (или коагуляцию фазовых составляющих) при кристаллизации сплава. Модификатор препятствует также росту зерен, укрепляет их границы и затрудняет процесс рекристаллизации в твердом состоянии, к чему склонны многие сплавы свинца. Если количества вводимого компонента превышает его предел растворимости в свинце, то могут образоваться интерметаллические соединения, т.е. в структуре сплава наряду с твёрдыми растворами предельной концентрации будут появляться новые фазы [3].

На положительную роль бария в повышении защитных свойств фазового слоя на сплаве и снижении перехода свинца в раствор давно было обращено внимание [3]. Исследованием выполненным в среде 2н раствора серной кислоты показано, что присутствие большего количества бария в свинце (≥ 1 мас.%) приводит к увеличению во времени скорости анодной реакции. При указанных концентрациях бария сплавы являются двухфазными Pb + Pb₃Ba. Интерметаллид Pb₃Ba являясь нестойкой в среде серной кислоты вызывает межкристаллитную коррозию, т.е. наблюдается преимущественное растворение этой фазы, что приводит к развитию поверхности, глубокому проникновению коррозионных процессов и усиленному осыпанию окисленных продуктов [32].

Сплавы, содержащие 1 мас.% бария по составу соответствуют области твердого раствора бария в свинце и являются однофазными. Для данных сплавов отмечена заметное повышение стойкости, стабильной в ходе длительной поляризации [3].

Сведений о коррозионном поведении свинца, легированного барием в нейтральной среде электролита NaCl нами не обнаружено. Подобные сведения необходимы при разработке состава свинцовых сплавов, предназначенных в качестве защитной оболочки силовых и телефонных кабелей.

Сплавы для исследования нами были получены с учётом имеющихся в литературе данных, а также исходя из диаграммы состояния системы Pb – Ba. Сплавы содержали бария в пределах 0,005 – 5 мас.%, что предусматривало десяти

и стократное увеличение концентрации легирующего компонента в свинце и по структуре соответствовали области твердого раствора бария в свинце [32].

Исследования выполнены в среде электролита NaCl с помощью потенциостата ПИ -50-1.1. в потенциодинамическом режиме. Электродом сравнения служил хлорсеребряный, стандартным – платиновый. Скорость развёртки потенциала составляла 2мВ/с. Результаты исследования представлены в таблицы 4.4, 4.5 и на рисунках 4.11-4.14 [91, 92].

Зависимость потенциала свободной коррозии сплавов системы Pb – Ba в среде электролита NaCl представлены на рисунке 4.11 и в таблице 4.4. Видно, что как для свинца, так и для сплавов с различным содержанием бария наблюдается смещение потенциала в положительную область по мере выдержки в среде электролита. Наибольший сдвиг величины потенциала происходит в первые 5-10 минут от начала погружения, что свидетельствует о динамике формирования защитного оксидного слоя на поверхности образцов, которое совершается к 20-30 минут после погружения электрода в электролит. Добавки бария к свинцу не значительно сдвигают его изменение потенциала свободной коррозии сплавов система Pb- Ba в среде электролита 0,3% - ного NaCl [91, 92].

Потенциал свободной коррозии смещается в положительную область, т.е. при увеличении содержания легирующего компонента наблюдается монотонный рост величины потенциала свободной коррозии сплавов во всех исследованных средах (таблица 4.4, рисунок 4.11).

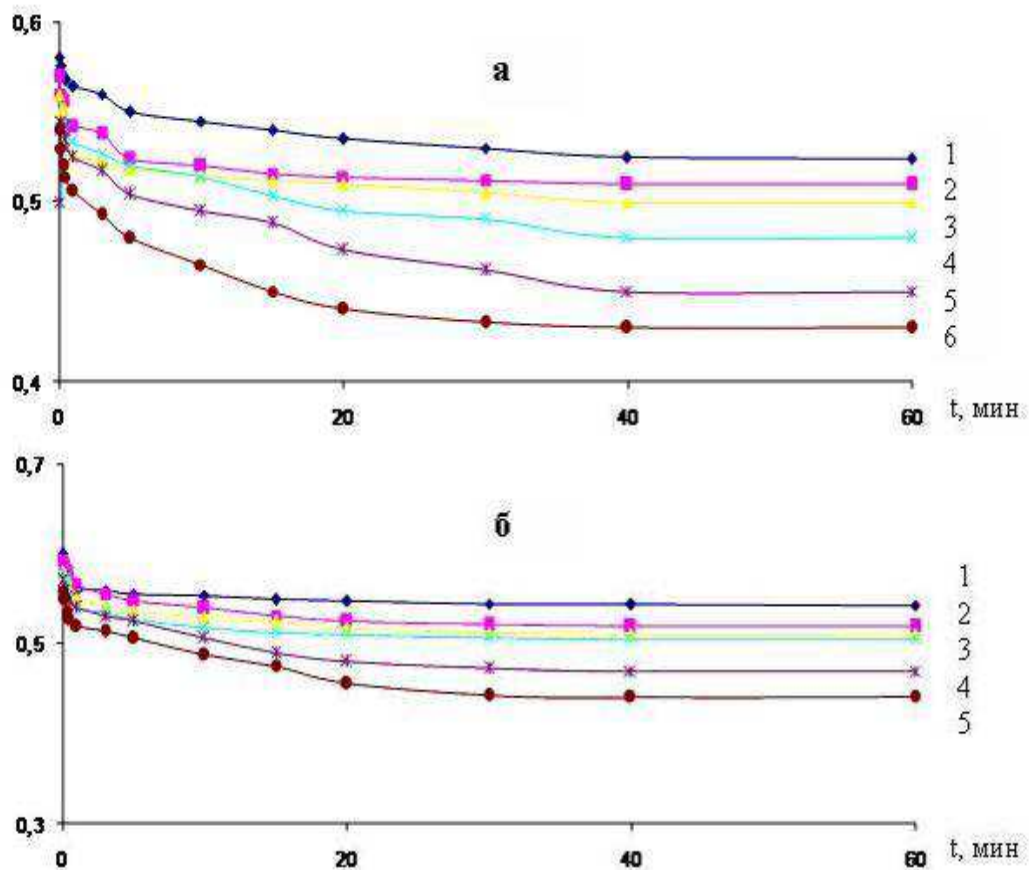


Рисунок 4.11. Временная зависимость потенциала свободной коррозии сплавов системы Pb-Ba, содержащих барий, мас. %: 1-0,0; 2-0,005; 3-0,01; 4-0,05; 5-0,1; 6-0,5; в средах 0,03% NaCl (а) и 3% NaCl (б) [91, 92].

Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов системы Pb- Ba в среде электролита NaCl представлены в таблице 4.5. Потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации с ростом концентрации бария в свинце смещаются в положительную область. Данная зависимость имеет место во всех исследованных средах 0,03; 0,3 и 3,0% NaCl. Добавки бария почти в два раза снижают скорость коррозии свинца в исследованных средах. При увеличении концентрации бария до 0,5 мас. % монотонно снижается скорость коррозии свинца [91, 92].

Данный факт свидетельствует о том, что предельная растворимость бария в свинце может превышать 0,5 мас. %, т.к. при переходе границы растворимости обычно наблюдается скачкообразное изменение физико-химических свойств сплавов.

Изменение потенциала свободной коррозии сплавов
системы Pb-Ba в среде электролита 0,3% - ного NaCl [91, 92]

Время, мин.	Pb	Содержание бария в свинце, мас. %				
		0,005	0,01	0,05	0,10	0,50
0	0,670	0,680	0,676	0,662	0,660	0,650
1/8	0,662	0,656	0,660	0,654	0,652	0,648
¼	0,645	0,643	0,650	0,642	0,638	0,632
½	0,628	0,635	0,630	0,624	0,620	0,616
1	0,614	0,618	0,615	0,610	0,600	0,594
2	0,592	0,600	0,592	0,588	0,582	0,580
3	0,584	0,580	0,574	0,570	0,566	0,570
4	0,580	0,572	0,562	0,556	0,553	0,548
5	0,573	0,566	0,548	0,542	0,538	0,530
10	0,555	0,560	0,540	0,536	0,525	0,522
15	0,550	0,557	0,535	0,534	0,520	0,516
20	0,548	0,550	0,530	0,526	0,516	0,508
30	0,546	0,544	0,528	0,520	0,514	0,505
40	0,545	0,540	0,525	0,518	0,510	0,500
50	0,543	0,536	0,522	0,516	0,510	0,500
60	0,543	0,536	0,522	0,516	0,510	0,500

Анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов системы Pb-Ba представлены на рис. 4.12-4.14. Кривые относящиеся к сплавом располагаются левее кривым чистого свинца во всех исследованных средах, что свидетельствует о снижении скорости анодной коррозии при легировании свинца барием.

Таблица 4.5

Коррозионно – электрохимические характеристики сплавов системы
Pb-Ba в среде электролита NaCl. Скорость развёртки потенциала 2мВ/с [91, 92]

Среда	Содержание Ba, мас. %	Электрохимические потенциалы				Скорость коррозии	
		-Есв.корр	-Екорр	-Еп.о.	-Ерсп.	Икор. 10^{-2}	К $\cdot 10^{-3}$
		В (х. с. э.)				А/м ²	г/м ² ·час
0,03% NaCl	-	0,524	0,716	0,380	0,450	0,80	15,44
	0,005	0,512	0,714	0,340	0,420	0,71	13,70
	0,01	0,484	0,680	0,330	0,415	0,57	11,00
	0,05	0,464	0,672	0,310	0,400	0,54	10,42
	0,10	0,442	0,650	0,300	0,400	0,45	8,68
	0,50	0,428	0,630	0,280	0,360	0,40	7,72
0, 3% NaCl	-	0,543	0,720	0,420	0,510	0,85	16,40
	0,005	0,536	0,720	0,380	0,435	0,74	14,28
	0,01	0,522	0,714	0,360	0,420	0,60	11,58
	0,05	0,516	0,710	0,340	0,412	0,56	10,80
	0,10	0,510	0,700	0,340	0,410	0,48	9,26
	0,50	0,500	0,686	0,320	0,400	0,43	8,30
3% NaCl	-	0,562	0,780	0,450	0,548	0,98	18,91
	0,005	0,560	0,740	0,400	0,450	0,86	16,60
	0,01	0,550	0,734	0,380	0,440	0,65	12,55
	0,05	0,546	0,725	0, 360	0,430	0,60	11,58
	0,10	0,530	0,712	0,340	0,430	0,52	10,04
	0,50	0,524	0,700	0,340	0,420	047	9,07

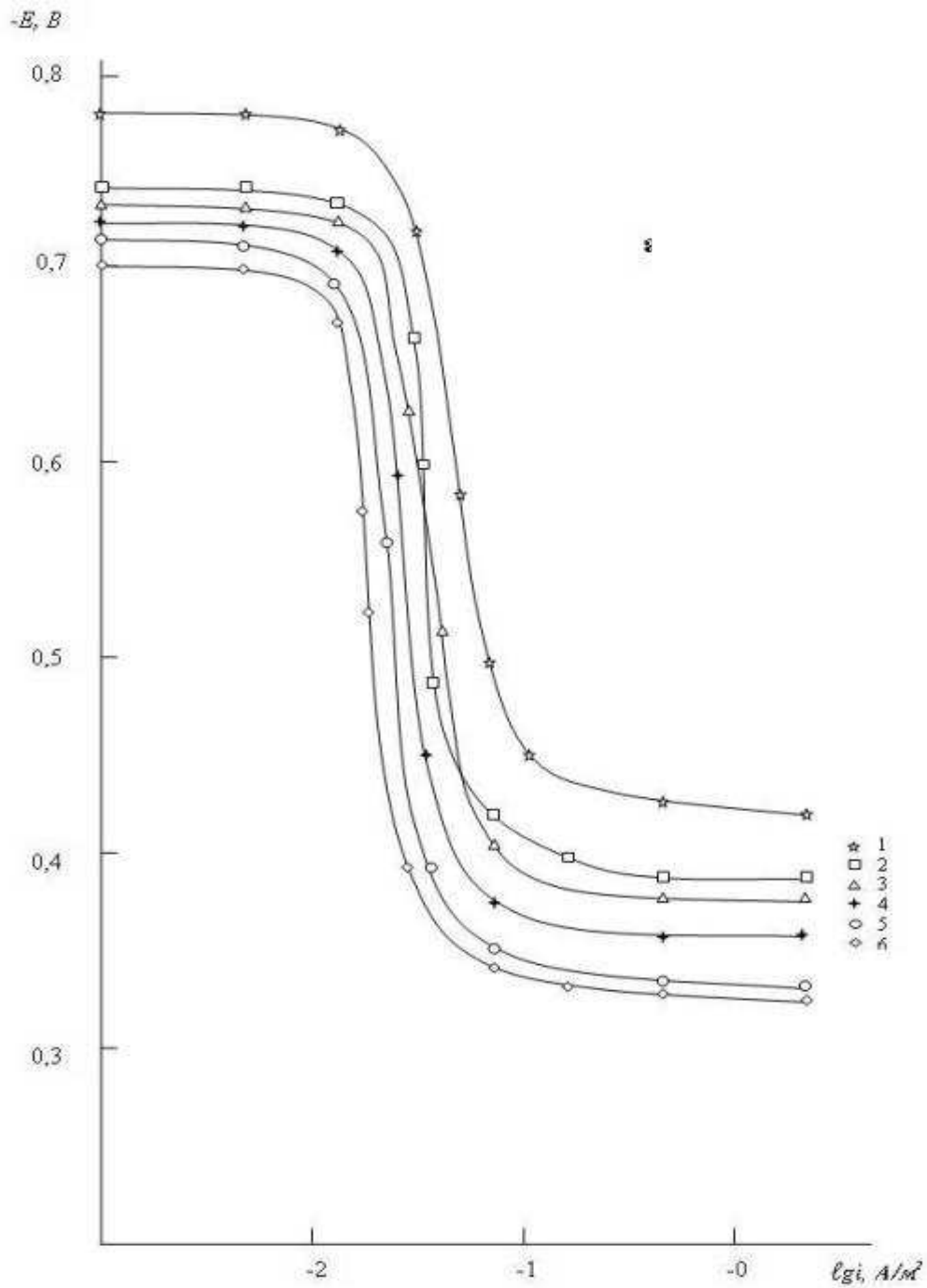


Рисунок 4.12. Анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов системы Pb-Ba, содержащих барий, мас.% : 1-0,0; 2-0,05; 3-0,01; 4-0,05; 5-0,1; 6-0,5, при скорости развёртки потенциала 2мВ/с, в среде 3% NaCl [91, 92].

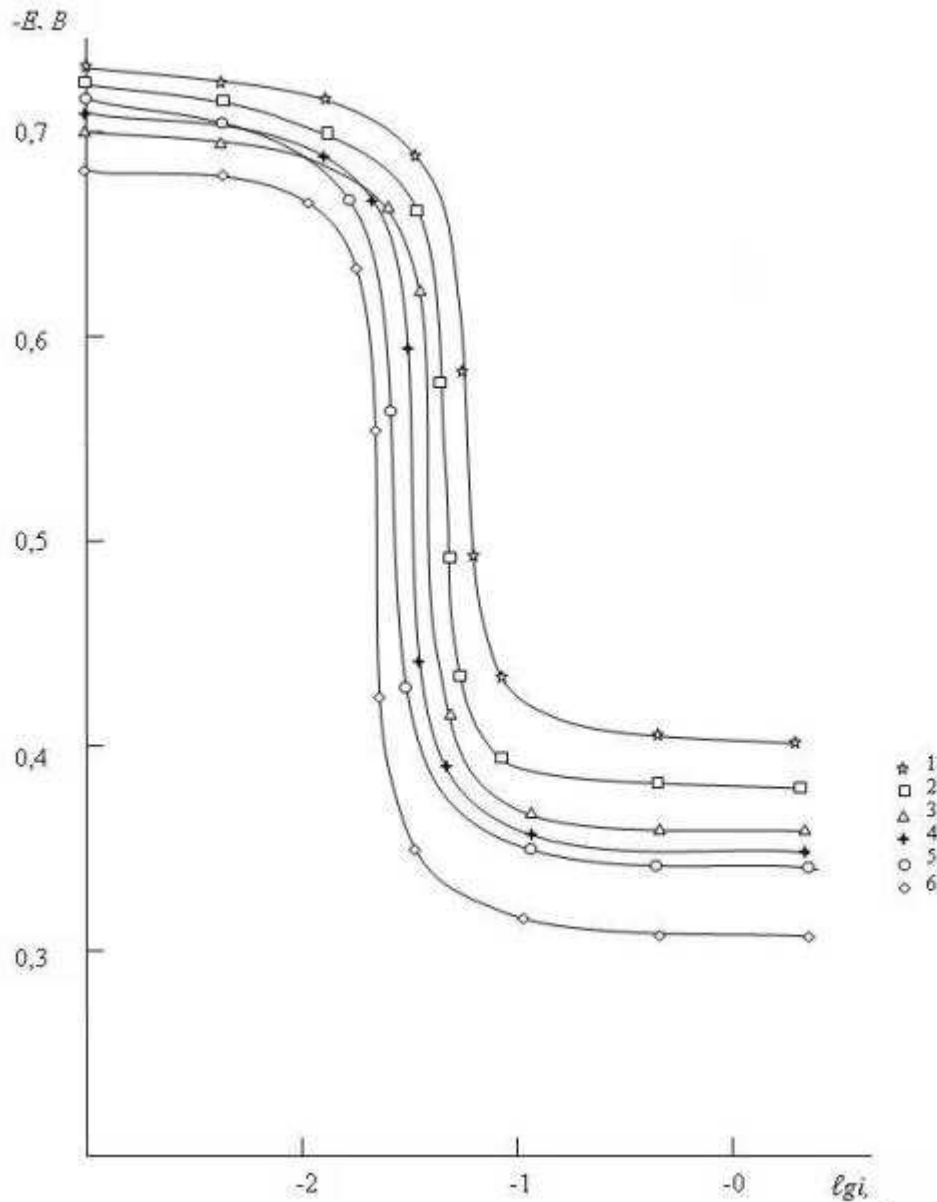


Рисунок 4.13. Анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов системы Pb-Ba, содержащих барий, мас.% : 1-0,0; 2-0,05; 3-0,01; 4-0,05; 5-0,1; 6-0,5 при скорости развёртки потенциала 2мВ/с, в среде 0,3% NaCl [91, 92].

С ростом концентрации хлорид-ионов наблюдается некоторый рост скорости коррозии свинца и сплавов. Ускоряющее действие добавки ионов хлора на коррозию свинца связывают с их адсорбцией, что может привести к образованию на поверхности и в порах внешнего слоя фазовых окислов адсорбированных комплексов типа $PbCl_4$, оксихлорида $PbOCl_2$, кислот $H[PbCl_3]$, $H_2[PbCl_6]$ или их солей $Pb[PbCl_3]$, $Pb[PbCl_6]$ [3].

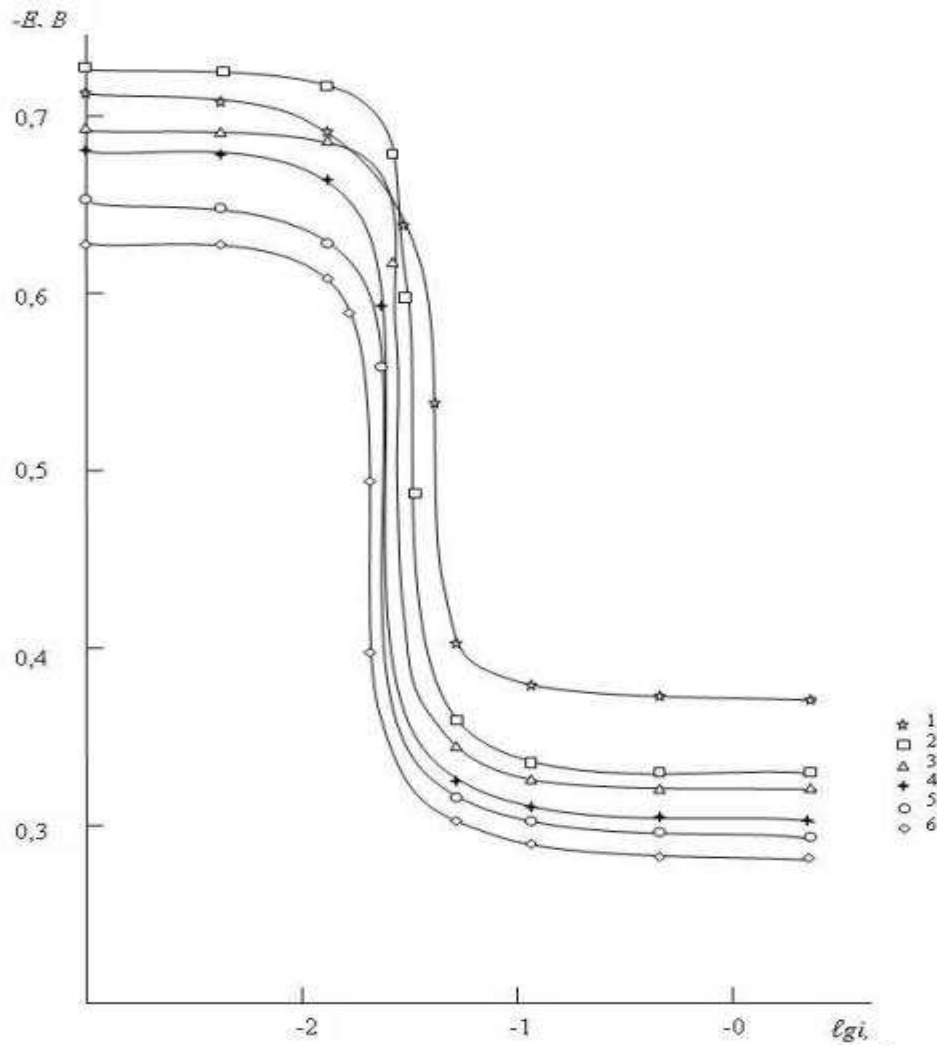


Рисунок 4.14. Анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов системы Pb-Ba, содержащих барий, масс.% : 1-0,0; 2-0,05; 3-0,01; 4-0,05; 5-0,1; 6-0,5, при скорости развёртки потенциала 2мВ/с, в среде 0,03,% NaCl [91, 92].

Адсорбированные комплексы, устраняя пассивирующее действие кислорода, могут легко терять связь с основной электролита и переходить в при электродный слой.

Таким образом, улучшение коррозионной стойкости свинца при легировании барием объясняется его модифицирующим действием на структуру твердого раствора на основе свинца, также увеличением истинной поверхности аноде или же уплотнением защитного фазового слоя окислов малорастворимыми продуктами окисления [91, 92].

4.5. Гравиметрическое исследование влияния щелочноземельных металлов на коррозионную стойкость свинца и его сплавов

Испытание коррозионной стойкости полученных сплавов свинца с щелочноземельными металлами и исходных материалов проводили в среде 2,2%-ной (0,3н) азотной кислоты. Перед испытанием образцы прессовали до толщины 1 мм и вырезали в форме квадрата, потом обезжировали, сушили. На испытание ставили по 4 образца из каждого состава сплава. Продолжительность испытания – 9 суток (216 часов). Через пройденное время образцы промывали дистиллированной водой, затем удаляли продукты коррозии. Для этого образцы помещали в насыщенный раствор уксуснокислого аммония. Согласно ГОСТ 9.017-74 образцы вновь промывали дистиллированной водой и высушивали при 105,6⁰С в течении часа и после получасового охлаждения взвешивали. Сходимость данных проверялась дважды [88, 90].

Таблица 4.6

Характеристика исходных материалов

ГОСТ, ТУ	Свинец и его сплавы	Основа	Химический состав, масс. % (не более)					
		Pb	Cu	Sn	Sb	Te	Fe	As
ГОСТ 3778-89	С-2	остальн	00,001	00,005	00,001		0,001	0,005
ГОСТ 1292-81	ССуМТ	остальн	00,03-0,05	00,03-0,05	00,3-0,45	00,01-0,03	0,005	0,005
ТУ 48-689-84	ССуМТ 1/2	остальн	00,015-0,025	00,015-0,025	00,15-0,25	0,01-0,03	0,005	0,005
ТУ 48-689-84	ССуМТ 1/8	остальн	00,006-2	00,006-2	00,025-0,05	00,01-0,03	0,005	0,005

Характеристика исходных материалов приведена в таблице 4.6. Коррозионные испытания проводились гравиметрическим методом согласно ГОСТ 9.017-74. Результаты испытаний приведены в таблице 4.7-4.9 и на рисунках

4.15-4.17. Видно, что наиболее коррозионностойким является свинец. Наблюдается ухудшение свойств при переходе к свинцово-сурьмяным сплавам (с повышением содержания сурьмы скорость коррозии растёт).

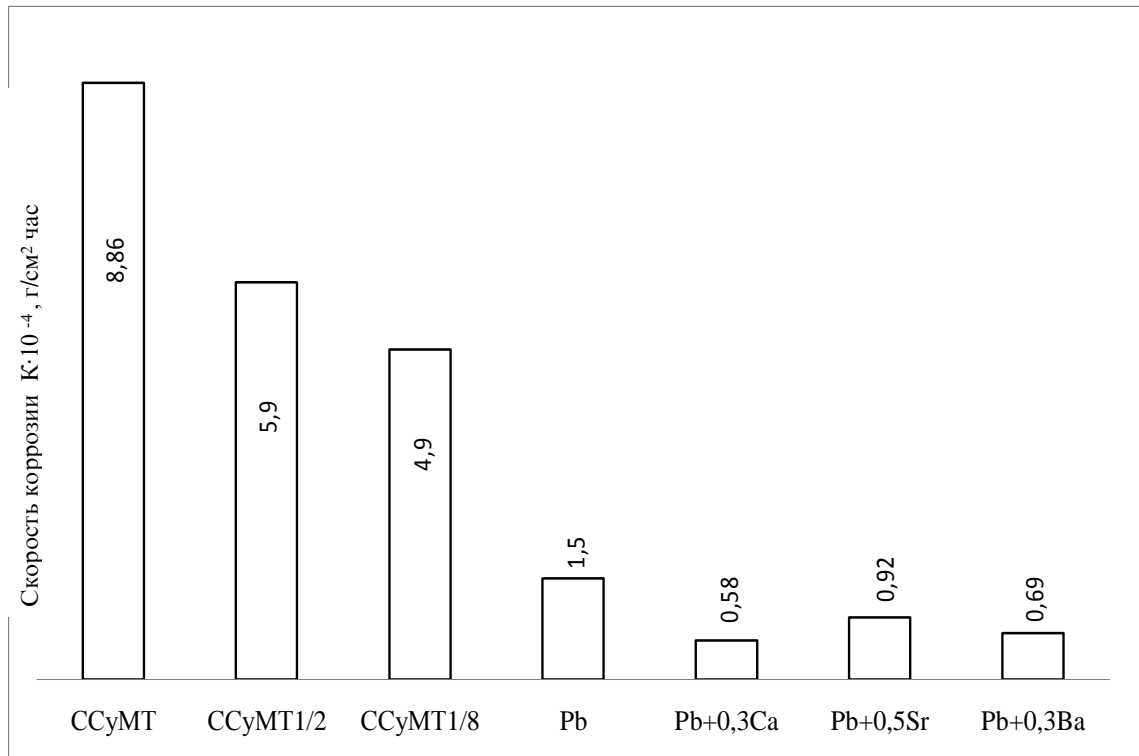


Рисунок 4.15. Зависимость скорости коррозии свинца и его сплавов с ЩЗМ.

Наименьшая потеря веса наблюдается для сплавов, содержащих стронция и бария от 0,05 до 0,3 мас.%. Поверхность образцов после удаления продуктов коррозии имели характерную вид (внешность):

1. поверхность – изъедена крупной сетью трещин – чистый свинец.
2. поверхность с сетью трещин и отдельными раковинами – сплавы с кальцием.

На рисунке 4.16 приведена зависимость скорости коррозии свинца от количества ЩЗМ. В системе свинец – кальций скорость коррозии характеризуется минимумом при содержании кальция 0,3% и ниже, чем для чистого свинца и составляет – 1 г/см² · час. Результаты испытаний приведены в таблицы 4.7-4.9.

Испытания позволили установить оптимальное содержание кальция от 0,3 до 0,8 мас. %.

В литературе известно, что содержание стронция от 1 до 1,5% придаёт сплавам коррозионную стойкость. Испытанию подвергались сплавы, содержащие стронция от 0,05 до 1,0%. Результаты испытания (рисунок 4.16) показали, что наименьшей скоростью коррозии обладают сплавы, содержащие стронция 0,3–0,6 мас. % (скорость коррозии составляет $1 \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$). Дальнейшее увеличение содержания стронция ведёт к резкому ухудшению коррозионной устойчивости, и при 1% содержания стронция скорость коррозии превышает скорость коррозии чистого свинца в 2 раза, т.е. $K = 3 \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$. В таблице 4.8 представлены результаты испытаний сплавов системы Pb-Sr [88, 90, 100].

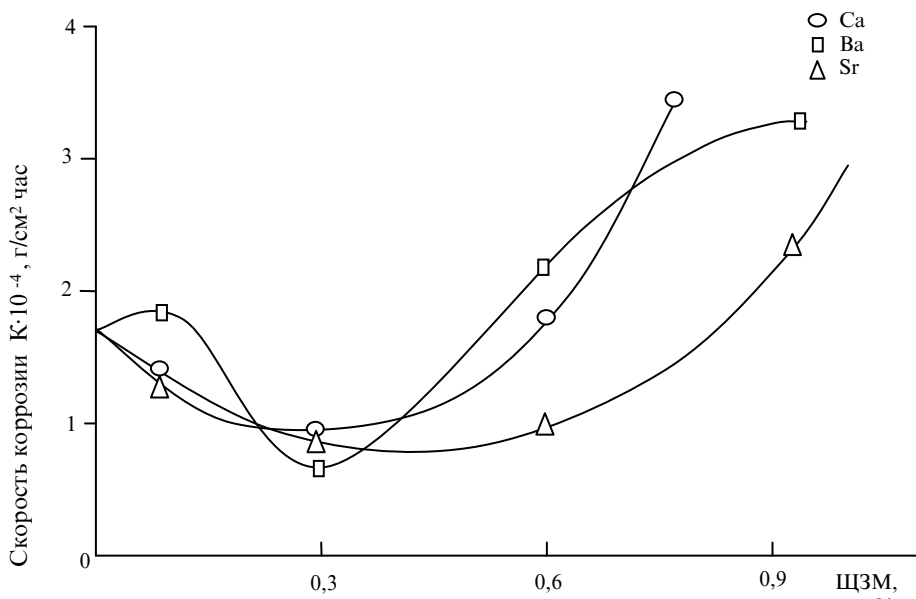


Рисунок 4.16. Зависимость скорости коррозии сплавов систем Pb-ЦЗМ от содержания ЦЗМ.

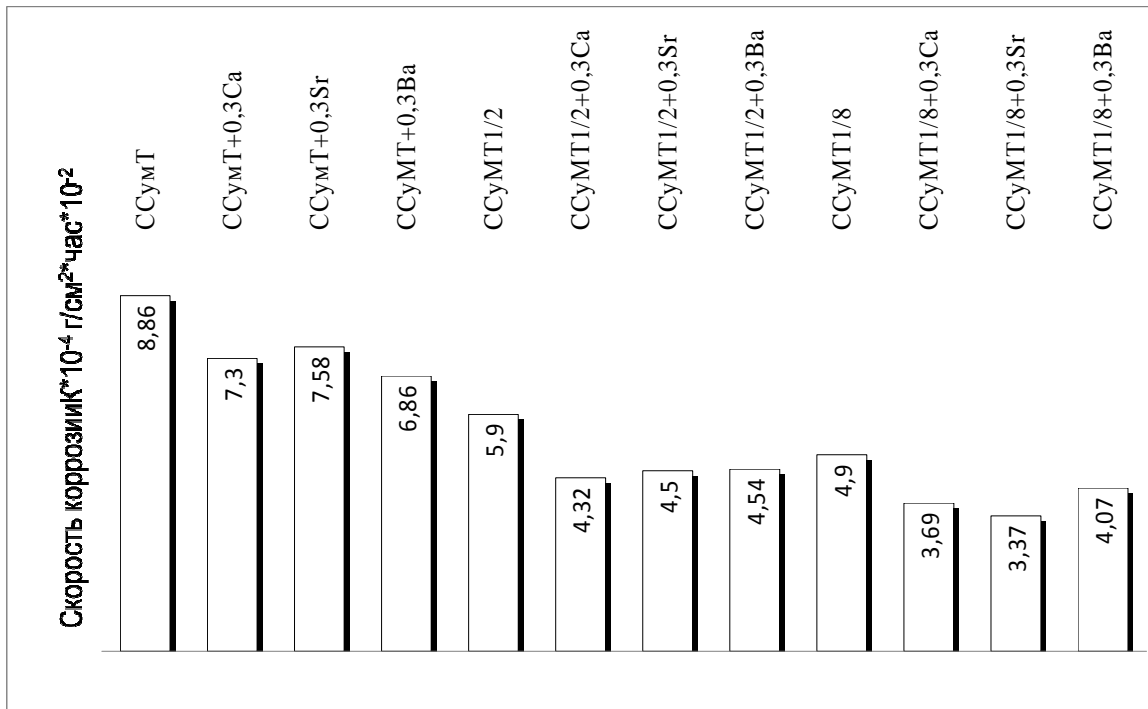


Рисунок 4.17. Зависимость скорости коррозии сплавов свинца с ЦЗМ.

Таблица 4.7

Результаты гравиметрического испытания (216 часов) сплавов системы Pb-Ca в среде 2,2%-ного раствора HNO_3

Содержание кальция, мас. %	Масса образца		Коррозионные потери Δm	Коррозионные потери с 1 см^2	Скорость коррозии $K \cdot 10^{-4}$, $\text{г/м}^2 \cdot \text{час}$
	до испытаний m_1	после испытаний m_2			
	гр	гр			
0,05	2,0525	1,8803	0,1722	0,0460	2,15
	1,9630	1,7947	0,1683	0,0470	2,12
0,10	2,9462	2,7742	0,1720	0,0410	1,35
	2,4803	2,3183	0,1620	0,0380	1,79
0,30	2,2771	2,2015	0,0756	0,0198	0,92
	1,9991	1,9803	0,0188	0,0050	0,24
0,50	2,0772	1,9236	0,1536	0,0410	1,31
	2,0677	1,8884	0,1893	0,0680	1,13
0,80	1,9464	1,9013	0,0451	0,0118	0,54
	1,9573	1,7260	0,2313	0,0750	3,55
1,00	2,2427	2,2035	0,0392	0,0095	0,44
	2,3664	2,2177	0,1487	0,0367	1,07

Таблица 4.8

Результаты гравиметрического испытания (216 часов) сплавов
системы Pb-Sr, в среде 2,2%-ного раствора HNO₃

Содержание стронция, мас. %	Масса образца		Коррозионные потери m	Коррозионные потери с 1 см ²	Скорость коррозии К. 10 ⁻⁴
	до испытаний m ₁ ,	после испытаний m ₂ ,			
	гр	гр	гр	г/см ²	г/м ² ·час
0,05	2,4400	2,3304	0,1096	0,023	1,09
	2,4835	2,3700	0,1135	0,021	1,03
0,30	1,6785	1,4923	0,1861	0,049	2,29
	1,7538	1,5966	0,1586	0,045	2,11
0,50	2,1028	2,0154	0,0873	0,0200	0,97
	2,0879	2,0015	0,0863	0,020	0,87
0,80	2,0473	1,9373	0,1100	0,033	1,54
	1,5782	1,4667	0,1114	0,035	1,66
1,00	1,7931	1,5664	0,2183	0,065	3,07
	1,8285	1,6002	0,2282	0,062	2,88
0,00	2,8170	2,6729	0,1341	0,032	1,50
	1,8794	1,6829	0,1965	0,043	2,00
0,00 проверка	7,2131	6,9013	0,3117	0,031	1,66
	7,8844	7,5275	0,3569	0,036	1,9

Таблица 4.9

Результаты гравиметрического испытания (216 часов) сплавов
системы Pb – Ba, в среде 2,2%-ного раствора HNO₃

Содержание бария, мас%	Масса образца		Корроз-онные потери Δm	Коррози-онные потери с 1 см ²	Скорость коррозии К·10 ⁻⁴
	до испытаний	после испытаний			
%	гр	гр	Гр	г/см ²	г/м ² ·час
0,10	2,9113	2,7670	0,1443	0,0365	1,695
	3,1637	2,8383	0,3254	0,0709	3,28
0,30	3,1426	3,0572	0,0854	0,016	0,074
	3,2078	3,1377	0,0701	0,012	0,055
0,50	2,6424	2,3782	0,2642	0,059	2,754
	2,3187	2,0989	0,2191	0,0436	2,02
0,80	2,6665	2,3753	0,2903	0,0642	2,97
	3,2660	2,9364	0,3296	0,082	3,80
1,00	2,3349	2,0663	0,2686	0,0739	3,42
	2,3598	2,0975	0,2613	0,0645	2,98

Давно было обращено внимание исследователей на положительную роль бария в повышении защитных свойств свинца. Однако оптимальная концентрация

его не была установлена. Испытанию подвергались образцы сплавов с содержанием бария, мас. %: 0,1; 0,3; 0,5 0,8; и 1%.

На рисунке 4.16 представлена зависимость скорости коррозии свинца от содержания бария в сплаве. Видно, что скорость коррозии минимальна при содержании бария-0,3 мас. %. Результаты проведённых испытаний представлены в таблице 4.9. Установлено, что с увеличением содержания бария наблюдается некоторое уменьшение скорости коррозии. При содержании бария 0,3 мас. % скорость коррозии составляет 0,5-0,7 г/см²·час, а при 0,5 мас. % превышает скорость коррозии чистого свинца. Максимальная скорость коррозии у сплавов содержащих бария 1,0 мас. %. Известно, что в рассматриваемом интервале концентраций в системе свинец–барий имеется фаза Pb₃Ba, которая является нестойким и легко растворяется. Именно поэтому происходят глубокие межзёрненные коррозионные процессы, что ведёт к резкому увеличению скорости коррозии сплавов, в целом. После установления оптимального содержания ЦЗМ в сплавах со свинцом были проведены испытания промышленных образцов свинцово – сурьмяных сплавов с добавками ЦЗМ: ССуМТ + 0,3 мас. % (Ca, Sr, Ba) ССуМТ ½ + 0,3 мас. % (Ca, Sr, Ba); ССуМТ 1/8 + 0,3 мас. % (Ca, Sr, Ba).

Результаты испытаний представлены на рисунках 4.15-4.17 и в таблицах 4.7-4.10.

Таблица 4.10

Влияние ЦЗМ на коррозионную устойчивость свинцово–сурьмяных сплавов

Сплав	Скорость коррозии К·10 ⁻⁴ , г/см ² ·час	Количество добавок ЦЗМ, мас. %		
		0,3Ca	0,3Sr	0,3 Ba
ССуМТ	8,86	7,30	7,58	6,86
ССуМТ 1/2	5,9	4,32	4,50	4,54
ССуМТ 1/8	4,9	3,69	3,37	4,07

Как видно таблицы 4.10 сплавы ССуМТ+ЦЗМ имеют более низкую скорость коррозии, чем исходные свинцово – сурьмяные сплавы.

4.6. Влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение свинца в нейтральной среде (заключение к главе 4)

Сильное влияние на коррозионное поведение свинца как в условиях анодной поляризации, так и в её отсутствие оказывают *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 свинцу, 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 [3].

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 сформировании 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 [3].

Коррозионно-электрохимические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами изучены в сернокислотной среде в связи с разработкой состава сплавов для аккумуляторных пластин. Данные о коррозионном поведении сплавов в нейтральной среде электролита NaCl нами ни в научной литературе, ни в сети интернета нами не обнаружены, кроме работ [83, 84]. 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 серноокислые соли менее растворимы, чем соли щелочных металлов. Кроме того, кальций, стронций и барий имеют кубическую решётку, т.е. аналогичную свинцу.

В системах Pb-Ca(Sr, Ba) со стороны свинца кристаллизуется эвтектика между твердым 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.%) [30 - 32].

Обобщённые результаты исследования сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) представлены в таблицах 4.11- 4.12. Потенциал свободной коррозии, сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) с ростом концентрации щелочноземельного металла смещается в положительную область. С ростом концентрации хлорид-ионов потенциал свободной коррозии чистого свинца смещается в отрицательную область от -0.524 В в среде 0.03 % NaCl до 0.562 В в среде % NaCl (таблица 4.11).

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-ионов 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-ионов. Установленные 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 4.11) [88, 104-120].

Таблица 4.11

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 [98,104-120]

Среда	Содержание ЦЗМ, 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

Плотность тока коррозии и соответственно, скорость коррозии сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) 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 к барием наблюдается рост скорости коррозии, что коррелируется со свойствами самых щелочноземельных металлов. Для чистого свинца, также, характерна рост

скорости коррозии с увеличением концентрации хлорид-ионов в электролите (таблица 4.12) [88,104-120].

Таблица 4.12

Зависимость скорости коррозии сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) от содержания ЦЗМ в среде NaCl [104]

Среда	Содержание ЦЗМ, мас.%	Скорость коррозии					
		сплавов с Ca		сплавов с Sr		сплавов с Ba	
		$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		А/м ²	г/м ² ·час	А/м ²	г/м ² ·час	А/м ²	г/м ² ·час
0.03% 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

Анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов систем Pb-Ca(Ba) в среде 3% NaCl (разделы 4.2-4.4) показывают, что кривые относящиеся к сплавам располагаются левее кривой чистого свинца, т.е. скорость анодной коррозии сплавов несколько меньше, чем у свинца, во всех исследованных средах. Положительное действие щелочноземельных металлов на анодные свойства свинца не может объясняться только увеличением истинной поверхности анода или уплотнением защитного фазового слоя окислов малорастворимыми продуктами окисления. Стойкость свинца зависит, также, от изменения и

модифицирования его структуры при легировании, т.е. от величины кристаллов сплавов [88, 104-120].

Как известно, модификаторами структуры сплава могут служить металлы, имеющие малую межатомную связь и, следовательно, низкую температуру плавления, малую прочность и твёрдость [77,78].

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 [85], 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 4.12, это не подтверждается [3], 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.

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. [3]. 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 $\text{Pb} + \text{Pb}_3\text{ЩЗМ}$. Как известно, при переходе границы растворимости на

кривой зависимости "состав – свойства" наблюдается перелом, что соответствует точке предельной растворимости второго компонента в металле – основе (свинца). Нами системы Pb-Ca(Sr, Ba) исследованы до 0,5 мас.% ЦЗМ и в изученном диапазоне концентрации, кривой зависимости плотность тока коррозии от состава, имеет прямолинейный характер, т.е. отсутствует точка перегиба характерная для перехода границы области твёрдого раствора ЦЗМ в свинце [88, 104-120].

Это наводит на мысль о некотором не совпадении имеющихся в литературе данных о растворимости ЦЗМ в свинце с реально существующей. Таким образом, ЦЗМ до 0,5 мас.% растворяясь в свинце модифицируют кристаллогеометрическую структуру свинцового твёрдого раствора не изменяя его фазовый состав, повышают анодную устойчивость [98, 104-120].

Таким образом установлено, 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-ионов потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов уменьшаются, скорость коррозии увеличивается [88, 104-120].

ВЫВОДЫ

1. В режиме «охлаждения» исследованы температурные зависимости теплофизических свойств и термодинамических функций свинца и его сплавов с щелочноземельными металлами. Установлено, что с ростом температуры и содержания щелочноземельного металла в свинце теплоёмкость и коэффициент теплоотдачи сплавов увеличиваются.

У сплавов систем свинец кальций (стронций, барий) при переходе от кальция к барию наблюдается уменьшение теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи, что в целом коррелируется с данными для чистых щелочноземельных металлов. Величины теплоёмкости для сплавов в целом превышают теплоёмкость чистого свинца.

2. Показано, что с ростом температуры и содержания щелочноземельного металла в свинце энтальпия и энтропии сплавов увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается. При переходе от кальция к барию величины энтальпии и энтропии у сплавов уменьшаются, а энергия Гиббса увеличивается. Легирование свинца щелочноземельными металлами, в целом, увеличивает его термодинамические функции.

3. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплавов систем свинец-кальций (стронций, барий) в жидком состоянии. Установлено, что имеет место общая тенденция к увеличению скорости окисления с повышением температуры и концентрации в расплаве щелочноземельного компонента. Величины привеса оксидной плёнки сплавов свинца с щелочноземельными металлами близка между собой и составляют 12-27 кг/м². Кажущаяся энергия активации процесса окисления сплавов с содержанием ЩЗМ до 0,5 мас.% при переходе от кальция к барию уменьшается, а у сплавов, легированных 0,8-1,0 мас.% ЩЗМ энергия активации от кальция к стронцию уменьшается, к барию – растёт. Механизм окисления сплавов подчиняется гиперболическому закону.

4. Установлено, 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. Повышение концентрации хлорид-ионов способствует уменьшению потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов и росту скорости коррозии.

5. На основе выполненных исследований разработаны составы новых многокомпонентных сплавов на основе свинца с добавками щелочноземельных металлов, предназначенных для оболочки силовых и телефонных кабелей. Сплавы защищены малыми патентами Республики Таджикистан № TJ 536 от 11.05.2012 г. и № TJ 602 от 05. 11. 2012 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белорусов, Н.И. Электрические кабели, провода и шнуры: справочник / Н.И. Белорусов, Л.Е. Саакян, А.И. Яковлев.– М.: Энергия, 1979.– С. 20-21.
2. Никольский, К.К. Защита от коррозии металлических кабелей / К.К. Никольский.– М.: Связь, 1970.– 170 с.
3. Дунаев, Ю.Д. Нерастворимые аноды на основе свинца / Ю.Д. Дунаев.- Алма-Ата: «Наука» Каз. ССР, 1978.- 316 с.
4. Тонков У.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Тонков У.Ю.– М.: Наука, 1979.- 192 с.
5. Теплопроводность твёрдых тел: справочник / Под ред. А.С. Охотина.- М.: Энергоатомиздат, 1984.- 321 с.
6. Таблицы физических величин: справочник / Под ред. И.К. Кикоина.– М.: Атомиздат, 1976.- 1006 с.
7. Свойства элементов: справочник / Под ред. М.Е. Дрица.- М.: Металлургия, 1987.- 540 с.
8. Зиновьев, В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах: справочник / В.Е. Зиновьев.- М.: Металлургия, 1984.- 200 с.
9. Крокнел, А. Поверхность Ферми / А. Крокнел, К. Уонг.- М.: Атомиздат, 1978.- 352 с.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник / Под. ред. В.П. Глушкова.- М.: Наука, 1982.- 559 с.
11. Шпильрайн, Э.Э. Комплексные исследования теплофизических свойств жидких щелочноземельных металлов / Э.Э. Шпильрайн, Д.Н. Каган, В.А. Фомин // ИФЖ- 1980.- Т. 39.- № 6.- С. 972-979.
12. Новикова, С.И. Тепловое расширение твёрдых тел / С.И. Новикова.- М.: Наук, 1974.- 291 с.
13. TPRC Data Book Series on Thermo physical. Properties. V.1-5. Thermal Conductivity Plenum Pub. Corp. N-Y, 1969.
14. Coor, J.G. The transport properties of Ca, Sr and Ba / J.G. Coor, M.P. Van der Meer // Jour. Phys. F. Met. Phys.- 1973.- V.3.- P.L. P. 130-133.

15. Rottman, C. Electro me properties of high –purity liquid calcium and strontium / C. Rottman, J.B. Van Zyweld // J. Phys. F. Met. Phys.- 1979.- V.9.- P. 2049-2056.
16. Свойства элементов: справочник / Под ред. Г.В. Самсонова.- М.: Металлургия, 1976.- 559 с.
17. Mitchell, M.H. Electrical resistivity of beryllium // J. Appl. Phys.- 1975, V.46.- P. 4742-4746.
18. Новикова С.И. Тепловое расширение твёрдых тел / С.И. Новикова.- М.: Наука, 1974.- 291 с.
19. Ульянов, С.Н. Термодинамические свойства щелочноземельных металлов при высоких температурах: автореф. дисс. канд. техн. наук.- С.Н.М.: ИВТ АН СССР, 1984.- 22 с.
20. Chi., T.C. Electrical resistivity of alkaline earths elements / T.C. Chi. // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1979.- V.8.- P. 439-497.
21. Thermal properties of matter, Thermal diffusivityad by Toulouki an Y.S. N-Y, W. IFI // Plenum, 1973.- V.10.- 649 p.
22. Таблицы физических величин: справочник / Под ред. И.К. Кикоина, М.: Атомиздат, 1976.- 1006 с.
23. Koster, W. Poisson's ratio for metals and alloys / W. Koster, H. Franz // Metal reviews.- 1961- V. 6.– P. 1-55.
24. Шпильрайн, Э.Э. Измерение теплоёмкости и теплот фазовых переходов бария импульсно-дифференциальным методом / Э.Э. Шпильрайн, Д.Н. Каган, С.П. Ульянов // ТВТ, 1980.- Т.18.- С. 1184-1190.
25. Rashid, M.S. The electrical resistivity of a commercial grade of strontium from 80 to 400 K / Rashid M.S. and ets. // J. Less. Comm. Met., 1971.- V. 25.- P.107.
26. Воронов Ф.Ф., Стальгорова О.В. Упругие свойства бария при давлениях до 2200 кг/см³ / Ф.Ф. Воронов, О.В. Стальгорова // ЖЭТФ, 1965.- Т.49.- С. 755-759.
27. Guntherodt, H.J. Negative temperature coefficient of electrical resistivity of the divalents liquid metals Eu, Yb and Ba / Guntherodt H.J., Kunzi H.H. // J.Phys.- 1976.- V.6.- P. 1513-1522.

28. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Г.М. Гопкинс: Metallurgia, 1985.- С. 360-363.
29. 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.
30. Вахобов, А.В. Metallurgia кальция и его сплавов / А.В. Вахобов, И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров.- Душанбе: Дониш, 2000.- 178 с.
31. Ганиев, И.Н. Metallurgia стронция и его сплавов / И.Н. Ганиев, А.В. Вахобов, Назаров Х.М.. Душанбе: Дониш, 2000.- 190 с.
32. Назаров, Х.М. Барий и его сплавы / Х.М. Назаров, А.В. Вахобов, И.Н. Ганиев, Т.Д. Джураев.- Душанбе: Дониш, 2001.- 211 с.
33. Стендер, В.В. Всесоюзная конференция по электрохимии / В.В. Стендер // Тезисы и докладов.- В кн.: Тбилиси: Мецнисреба, 1989.- С. 617.
34. Дасоян, М.А. Производство электрических аккумуляторов / М.А. Дасоян, В.В. Новодережкин, Ф.Ф. Томашевский.- М.: Высшая школа, 1965.- 235 с.
35. Дасоян, М.А. Химические источники тока / М.А. Дасоян.- М.- Л.: Госэнергоиздат, 1961.- 315 с.
36. Патент Японии № 6600, 1969.
37. Хансен, М. Структура двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. т.1, II. М.: Metallургиздат, 1962.- 623 с.
38. Левинзон, Л.М. Исследования в области химических источников тока / Л.М. Левинзон, И.А. Агуф.- В кн.: Новочеркасск, 1966.- 235 с.
39. Брынцева, В.И. Кинетика процессов на окиснометаллических и амальгамных электродах / В.И. Брынцева, Ю.Д. Дунаев и др.- В кн., Алма-Ата: «Наука», Каз. ССРТ, 1969.- с. 1418.
40. Брынцева, В.И.- Электрохимия металлов и химия амальгам / В.И. Брынцева, Л.А. Цхе, В.Г. Бундже, Ю.Д. Дунаев, Г.З. Кирьяков.- В. кн.- Алма-ата: «Наука» Каз. ССР. 1969.- С. 23-28.
41. Кирьяков, Г.З. Электродные процессы в сернокислых растворах цинка / Г.З. Кирьяков.- Алма-Ата: «Наука» Каз. ССР, 1967.- С. 19.
42. Дунаев, Ю.Д. Кинетика и механизм электродных процессов /

- Ю.Д. Дунаев, З.А. Нысанбоева, В.Г. Бундже.- Алма-Ата: «Наука» Каз. ССР, 1976.- С. 6771.
43. Дасочи, М.А. / М.А. Дасочи, М.Л. Ратнер // Вестник электропромышленности. 1957, №8.- С. 48-52.
44. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме / Е.С. Платунов.- М.: Энергия, 1973.- 144 с.
45. 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.
46. Низомов, З. Исследование температурной зависимости коэффициента теплоотдачи меди, люминия А7 и цинка / З. Низомов, Р.Х. Саидов, Б.Н. Гулов, З.И. Авезов // Матер. междунар. конф. «Современные проблемы физики конденсированных сред и астрофизики».- Душанбе: Бахт LTD, 2010.- С. 38-41.
47. 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.
48. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / В.Е. Зиновьев.- М.: Металлургия, 1989.- 384 с.
49. Низомов, З. Исследование удельной теплоемкости алюминия, меди и цинка методом охлаждения и сравнение с теорией Дебая / З. Низомов, Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Авезов // Мат. IV- Межд. научно-прак. конф. «Перспективы развития науки и образования».- Душанбе: Изд-во ТТУ им. акад. М.С. Осими, 2010.- С. 188-191.
50. Низомов, З. Исследование температурной зависимости удельной теплоемкости алюминия марки ОСЧ и А7 / З. Низомов, Б. Гулов, И.Н. Ганиев, Р.Х. Саидов, Ф.У. Обидов, Б.Б. Эшов // Докл. АН Республики Таджикистан.- 2011.- Т.54.- №1.- С. 53-59.
51. Золоторевский, В.С. Металловедение литейных алюминиевых сплавов / В.С. Золоторевский, Н.А. Белов.- М.: МИСиС, 2005.- 376 с.

52. Маджидов, Х. Теплоемкость особо чистого алюминия в зависимости от температуры / Х. Маджидов, Б. Аминов, М. Сафаров, А. Вахобов, Ф.У. Обидов // Докл. АН Тадж. ССР.- 1990.- Т. XXXIII.- №6.- С. 380-383.
53. 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.
54. 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.
55. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости 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.
56. Муллоева, Н.М. Теплофизические свойства свинца со стронцием / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, З. Низомов, А.А. Маркаев // Матер. межд. конф. «Координационные соединения и аспекты их применения».- Душанбе, 2012.- С. 41-42.
57. Муллоева, Н.М. Повышение анодной устойчивости свинца, легированием щелочноземельными металлами: монография.- Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов.- Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012.- 90 с.
58. Ивлиев, А.Д. Метод температурных волн в теплофизических исследованиях / Теплофизика высоких температур // А.Д. Ивлиев, 2009.- Т.47.- №5.- С. 771-792.
59. Муллоева, Н.М. Термодинамические функции сплавов системы Pb-Sr / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, Н.Ф. Ибрагимов, Р.А. Исломов // Матер. конф. «Комплексообразование в растворе». ТНУ, 2012.- С. 44-45.
60. Муллоева, Н.М. Теплофизические свойства и термодинамические функции

- сплавов системы Pb-Sr / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, З. Низомов // Изв. Самарского научного центра РАН.- 2014.- Т. 16.- №6.- С. 38-42.
61. Лепинских, Б.М. Об окисление жидких металлов и сплавов кислородом из газовой фазы / Б.М. Лепинских, В. Кисилёв // Изв. АН СССР. Металлы.- 1974.- № 5.- С. 51-54.
62. Муллоева, Н.М. Анодная стойкость свинца, легированного кальцием в нейтральной среде / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев, Х.А. Махмадуллоев, Ф.У. Обидов // Матер. VI Межд. конф. «Перспективы развития науки и образования».- Душанбе.- 2012.- С. 22-23.
63. 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.
64. Филлипов, С.К. Физико-химические исследования металлургических процессов / Филлипов С.К. и др..- М.: Металлургия, 1969.- 166 с.
65. Муллоева, Н.М. Окисления жидких сплавов системы Pb-Sr кислородом из газовой фазы / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Х.А. Махмадуллоев // Матер. респ. конф. «Перспективы развития исследований в области химии и технологии гетеросоединений». ТНУ. Душанбе, 2012.- С. 20-22.
66. Вдовин, О.С. Термо-и рентгенографические исследования процесса окисления редкоземельных металлов / О.С. Вдовин, Л.М. Дворникова // Исследование в области химии соединений редкоземельных элементов.- Саратов: Изд-во Саратовского Университета.- 1981.- Вып. 6.- С. 114-22.
67. Шевченко, В.И. Влияние Sc, La и Sm на окисление алюминия / В.И. Шевченко, В.И. Кононенко и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы.- 1986.- Т.22.- № 2.- С. 241-244.
68. Муллоева, Н.М. Об анодном поведении сплавов системы Pb-Sn в среде 0.03% NaCl / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, Ф.У. Обидов, Х.А. Махмадуллоев // Матер. респ. научно- практ. конф. «Перспективы развития исследований в области химии координационных

- соединений».- Душанбе.- 2011.- С. 141-143.
69. Муллоева, Н.М. Кинетика окисления жидких сплавов системы свинец-кальций / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Ф.У. Обидов // Матер. Респ. науч. конф. «Проблемы современной координационной химии», посв. 60-летию проф. А.А. Аминджанова.- ТНУ.- 2011.- С. 54
 70. Муллоева, Н.М. Окисление и анодное поведение свинца и алюминия, легированного кальцием и стронцием / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Ф.У. Обидов // Матер. IV Респ. науч.-практ. конф. «Из недр земли до горных вершин».- Горно-металлургический институт Таджикистана.- 2011.- 73-74.
 71. 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.
 72. 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 Тадж. тех. универ.- 2012, №4 (20), С. 26-29.
 73. Левинзон, Л.М. Исследования в области химических источников тока / Л.М. Левинзон, И.А. Агуф.- Новочеркасск.- 1966.- 235 с.
 74. Брынцева, В.И. Кинетика процессов на окиснометаллических и амальгамных электродах / В.И. Брынцева, Ю.Д. Дунаев, Г.А. Вависенко, Г.З. Кирьяков. Алма.- Ата: «Наука» Каз. ССР.- 1969.- С. 14-18
 75. Умарова, Т.М. Анодные сплавы алюминия с марганцем, железом и редкоземельные металлы: монография / Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев.- Душанбе: Дониш, 2008.- 262 с.
 76. Умарова, Т.М. Влияние церия на электрохимические и механические свойства алюминиево-железовых сплавов / Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев // Журн. прикл. Химии.- 2008.- Т.81.- № 1.- С. 71-74.
 77. Ганиев, И.Н. Модифицирование силуминов стронцием / И.Н. Ганиев,

- Г.А. Пархутик и др.- Минск: Наука и техника, 1986.- 146 с.
78. Мальцев, М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов / М.В. Мальцев, М.: Metallurgy, 1984.- 280 с.
79. Муллоева, Н.М. Кинетика окисления расплава свинца и коррозии его сплавов со стронцием / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Ф.У. Обидов // Матер. IV Респ. науч.-практ. конф. «Из недр земли до горных вершин».- Чкаловск. Таджикистан.- 2011.- С. 73-74.
80. Дунаев, Ю.Д. Кинетика и механизм электродных реакций на амальгамных и металлических электродах / Ю.Д. Дунаев, Е.Г. Лукки, Г.З. Кирьяков.- Алма-Ата: «Наука».- Каз ССР.- 1972.- С. 62- 66.
81. Кирьяков, Г.З. Всесоюзная конф. по электрохимии / Г.З. Кирьяков, Ю.Д. Дунаев.- в сб. мат. конф.- Тбилиси. Мецниереба.- 1969.- С. 321-325.
82. Брынцева, В.И. Кинетика процессов на окиснометаллических и амальгамных электродах / В.И. Брынцева, Ю.Д. Дунаев, Г.А. Вависенко, Г.З. Кирьяков.- Алма-Ата: Наука Каз. ССР.- 1969.- С. 14-18.
83. Муллоева, Н.М. Анодные поведения 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.
84. 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.
85. Семенченко, В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах / В.К. Семенченко.- М.: Изд- во научно-техн. литературы.- 1956.- 135 с.
86. Муллоева, Н.М. Термодинамические функции сплавов системы Pb-Sr / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, Н.Ф. Ибрагимов, Р.А. Исмоилов // Матер. конф. «Комплексообразование в растворе». ТНУ.- Душанбе.- 2012.- С. 24-26.

87. Муллоева, Н.М. Термодинамические функции сплавов системы Pb-Sr / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, З. Низомов // Матер. конф. «Комплексообразование в растворах».- ТНУ.- Душанбе.- 2012.- С. 23-24.
88. Муллоева Н.М. Физикохимия сплавов свинца с щелочноземельными металлами: монография / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев // Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013.- 152 с.
89. 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.
90. Муллоева, Н.М. Повышение анодной устойчивости свинца, легированием щелочноземельными металлами: монография / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Ф.У.Обидов // Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012.- 84 с.
91. Муллоева, Н.М. Влияние хлорид-ионов на анодные 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.
92. Муллоева, Н.М. Повышение анодной устойчивости свинца, легированием барием / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Х.А. Махмадуллоев // Изв. Самарского научного центра РАН.- 2013.- Т. 15.- №4.- С. 55-58.
93. 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.
94. 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. Ибрахимов // Теплофизика высоких температур.- 2014.- № 1.- С. 147-150.

95. Муллоева, Н.М. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплавов системы Pb-Sr / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, З. Низомов // Изв. Самарского научного центра РАН.- 2014.- Т.16.- №6.- С. 38-42.
96. 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.
97. Муллоева, Н.М. Температурная зависимость теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов системы Pb-Ba / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, З. Низомов, Б.Б. Эшов // Журнал физической химии.- 2015.- Т.89.- № .- С.
98. 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.
99. Муллоева, Н.М. Влияние добавок кльция на потенциал коррозии свинца / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов, Б.Б. Эшов // Матер. Междунар. науч.-практ. конф. «Гетерогенные процессы и обогащенные и металлургии». Абишевские чтения.- Караганда.- 2011.- С. 176-178.
100. Муллоева, Н.М. Грвиметрическое исследование влияния ЩЗМ на коррозионную стойкость свинца и его сплавов / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов, Ф.К. Ходжаев // Матер. Респ. науч.-практ. конф. «Вклад науки в инновационном развитии регионов Республики Таджикистан».- Душанбе.- Технол. универ. Таджикистана.- 2012.- С. 15-19.
101. Муллоева, Н.М. Влияние кальция на окисление жидкого свинца / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов, Х.А. Махмадуллоев, Ф. К.Ходжаев // Матер. науч. конф. «Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности Таджикистана».- Ходжент, ХГУ им. акад. Б.Г. Гафурова.- 2012.- С. 64-66.
102. Муллоева, Н.М. Влияние кальция на кинетику окисления свинца в жидком состоянии / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, Ф.У. Обидов // Матер. VI Межд. конф. «Перспективы развития науки и

- образования».- Душанбе.- 2012.- С. 16-17.
103. Муллоева, Н.М. Окисление жидких сплавов системы Pb-Sr кислородом из газовой фазы / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б. Б. Эшов, Х.А. Махмадуллоев // Матер. Респ. конф. «Перспективы в развития исследований в области химии и технологии гетеросоединений».- ТНУ.- Душанбе.- 2012.- С. 101-103.
104. 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.
105. Муллоева, Н.М. Термодинамические функции сплавов свинца с барием / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, Ф. У. Обидов // Матер. Межд. науч.-техн. конф. «Нефть и газ Западной Сибири».- Томск.- 2013.- С. 99-107.
106. Муллоева, Н.М. Влияния щелочноземельных металлов на теплофизические и термодинамические свойства свинца / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, З. Низомов, Ф.У. Обидов, А.А. Маркаев // Матер. Межд. конф. по физике конденсированного состояния, посвящ. 85 летия акад. А.А. Адхамова.- Душанбе.- 2013.- С. 124-127.
107. Муллоева, Н.М. Температурная зависимость теплоемкости сплавов свинца с кальцием / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов, Ф.К.Ходжаев // Матер. Респ. науч.-практ. конф. «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов».- Душанбе.- ТНУ.- 2013.- С. 32-33.
108. 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.

109. Муллоева, Н.М. Электрохимическая коррозия свинца, легированного щелочноземельными металлами в среде электролита NaCl / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов, Ф.К. Ходжаев // Сб. Междунар. конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения».- Душанбе.- 2013.- С. 38-39.
110. 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. 15-18.
111. Муллоева, Н.М. Коррозия многокомпонентных сплавов свинца, легированных щелочноземельными металлами / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов, Ф.К. Ходжаев // Матер. научно-практ. конф. «Проблемы горно-металлургической промышленности и энергетики Республики Таджикистан». Чкаловск.- 2014.- С. 73-74.
112. Муллоева, Н.М. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функции свинца / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, З. Низомов, Ф.У. Обидов // Матер. Респ. науч.-практ. конф. «Достижения инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения».- Душанбе.- 2014.- С. 15-18.
113. Муллоева, Н.М. Термодинамические функции сплавов свинца с щелочноземельными металлами / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, М.С. Аминбекова // Матер. Респ. конф. «Роль Кулябского Госуниверситета им. Рудаки в подготовке специалистов».- Куляб.- 2015.- С. 132-134.
114. Муллоева, Н.М. Коррозия сплавов свинца с барием в среде 2,2%-ного раствора HNO_3 . / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев, М.С. Аминбекова // Матер. Междунар. Форума «Молодежь-движущая сила интеллектуального развития страны».- Душанбе.- 2015.- С.
115. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 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.
116. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 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.
117. 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.
118. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплофизических свойств и термодинамических функции сплавов свинца со стронцием / И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, Б.Б. Эшов, З. Низомов // Матер. Междунар. науч. конф. «Наука, техника и инновационные технологии в эпоху могущества и счастья».- Ашхабад.- 2015.- С. 234-236.
119. Сафаров, А.М. Физикохимия алюминиевых сплавов с бериллием и редкоземельными металлами: монография / А.М. Сафаров, И.Н. Ганиев, Х.О. Одинаев.- Душанбе, 2011.- 284 с.
120. Муллоева, Н.М. Кинетика окисления сплавов Рb-Са в жидком состоянии / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Журнал физической химии.- 2013.- Т.87.- №11.- С. 1-4.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Республика Таджикистан
Государственное патентное ведомство

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Ганиев И.Н.**

Является автором изобретения **Сплав на основе свинца**

На изобретение выдан малый патент №ТД **536**

Патентообладатель **Ганиев И.Н.**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Обидов Ф.У., Эшов Б.Б., Муллоева Н.М., Норова М.Т.,
Маркаев А.Г, Исмоилов Р.А., Обидов З.Р., Иброхимов Н.Ф.,
Махмадуллоев Х.А.**

Приоритет изобретения **11.05.2012**

Дата подачи заявки **11.05.2012**

Заявка № **1200728**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан **6 декабря 2012**

Малый действителен с **11 мая 2012** г. по **11 мая 2022** г.
Патент

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



[Handwritten signature]



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **536**(51) **МПК(2012.01) С22**
С 11/00ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 1200728
 (22) 11.05.2012
 (46) Бюл.80, 2012
 (71) Ганиев И.Н. (ТJ).
 (72) Ганиев И.Н. (ТJ); Обидов Ф.У. (ТJ); Эшов Б.Б. (ТJ); Муллоева Н.М. (ТJ); Норова М.Т. (ТJ); Маркаев А.Г. (ТJ); Исмоилов Р.А. (ТJ); Обидов З.Р. (ТJ); Иброхимов Н.Ф. (ТJ); Махмадуллоев Х.А. (ТJ).
 (73) Ганиев И.Н. (ТJ).
 (54) Сплав на основе свинца
 (56) 1. Патент Японии № 45- 1555, СПБ 10 Р 4, 1970.
 2. RU № 170692, СПБ С 22 С 11/00, 1964.

2

(57) Изобретение относится к области металлургии, в частности к сплавам на основе свинца, используемым для изготовления оболочек электрических кабелей.

Целью изобретения является повышение коррозионной стойкости сплава, что достигается дополнительным введением в сплав элементов из группы щелочноземельные металлы (кальция, стронция и бария).

Сплав на основе свинца содержит, мас. %: сурьма 0.01-0.8; медь 0.001 -0.2; теллур 0.001-0.2; элемент из группы щелочноземельные металлы (кальций, стронций, барий 0.005-0.1); свинец-остальное.

Республика Таджикистан

Государственное патентное ведомство

МАЛЫЙ ПАТЕНТ

№ ТЈ 557

на изобретение

*Способ улучшения коррозионной устойчивости свинца
и его сплавов*

Патентообладатель Ганиев И.Н.

Страна Республика Таджикистан

Автор (ы) Ганиев И.Н., Махмадуллоев Х.А., Восиев М.Р., Обидов Ф.У.,
Эшов Б.Б., Муллоева Н.М., Норова М.Т., Исмоилов Р.А.,
Маркаев А.Г., Джонмахмадов Т.П.

Приоритет изобретения 21.12.2012

Дата подачи заявки 21.12.2012

Заявка № 1200762

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан

22 апреля 2013

Малый
патент действителен с 21 декабря 2012 г. по 21 декабря 2022



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **557**(51) **МПК(2012.01)**
C22C11/00ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения**

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

2

(21) 1200762
 (22) 21.12.2012
 (46) Бюл.84, 2013
 (71) Ганиев И.Н.(ТJ);
 (72) Ганиев И.Н.(ТJ); МахмадуллоевХ.А(ТJ);
 Восев М.Р.(ТJ); ОбидовФ.У.(ТJ); ЭшовБ.Б.(ТJ);
 Муллоева Н.М. (ТJ); Норова М.Т. (ТJ);
 Исмоилов Р.А. (ТJ); Маркаев А.Г. (ТJ);
 ДжонмахмадовТ.П. (ТJ).
 (73) Ганиев И.Н.(ТJ).
 (54) **СПОСОБ УЛУЧШЕНИЯ КОРРОЗИ-**
ОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СВИНЦА.

(57) Изобретение относится к области металлургии, в частности к металлургии свинца и его сплавов, используемых для изготовления оболочек электрических и телефонных кабелей и пластин аккумуляторов.

Сущность изобретения заключается в том, что после полного расплавления свинца и его нагрева до 600°С поэтапно вводят лигатуры, первоначально с сурьмой из расчёта 0,01-0,8%, 0,001-0,2 мас.% меди и 0,001-0,2 мас.% теллур. Далее расплав нагревают до 700 – 750°С, снимают шлак и вводят количество празеодима в виде его лигатуры со свинцом в количестве 0,005-0,5 мас. %.

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Ганиев И.Н.**

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

На изобретение выдан малый патент №ТД **602**

Патентообладатель **Ганиев И.Н.**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Махмадуллоев Х.А., Умаров М.А., Обидов Ф.У., Эшов Б.Б.,
Муллоева Н.М., Сафаров А.М., Исмоилов Р.А., Маркаев А.Г.**

Приоритет изобретения **05.11.2012**

Дата подачи заявки **05.11.2012**

Заявка № **1200750**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан

7 января 2014

Малый действителен с **5 ноября 2012** г. по **5 ноября 2022** г.

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





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **602**(51) **МПК(2013) С 22**
С 11/00ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО(12) **Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 1200750
 (22) 05.11.2012
 (46) Бюл.93, 2014
 (71) Ганиев И.Н. (ТJ).
 (72) Ганиев И.Н. (ТJ); Махмадуллоев Х.А. (ТJ);
 Умаров М.А. (ТJ); Обидов Ф.У. (ТJ); Эшов Б.Б. (ТJ);
 Муллоева Н.М. (ТJ); Сафаров А.М. (ТJ);
 Исмоилов Р.А. (ТJ); Маркаев А.Г. (ТJ).
 (73) Ганиев И.Н. (ТJ).
 (54) **Способ улучшения коррозионной устойчивости свинца и его сплавов**

2

(57) Изобретение относится к области металлургии, в частности свинца и его сплавов, используемых для изготовления оболочек электрических кабелей и пластины аккумуляторов.

Сплав свинца с сурьмой или медью или теллуrom или со всеми указанными элементами нагревают до температуры 700-750°С. Затем вводят алюминий в количестве 0.005 – 0.5 масс.%. Расплав дегазируют, снимают шлак и разливают изделия.