# НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина»

На правах рукописи

## ОКИЛОВ Шахром Шукурбоевич

# ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССуЗ С ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ

## Специальность

## 2.6.17 – Материаловедение (технические науки)

## **ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени кандидат технических наук

## Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор, академик НАН Таджикистана Ганиев Изатулло Наврузович

## оглавление

ВВЕД	ЕНИЕ	4
ГЛАВА	А І. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ	
СВИН	ЩА (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	12
1.1.	Теплоёмкость лития, натрия, калия, сурьмы и свинца	12
	Исследование теплофизических свойств и	
1.2.	термодинамических функций сплавов свинца с	
	щёлочноземельных металлов	18
12	Коррозионно-электрохимические поведение сплавов свинца	
1.5.	щелочных металл и щёлочноземельных металлов	20
1 /	Влияние щёлочноземельных металлов на анодное поведение	
1.4.	свинца в нейтральной среде	26
15	Особенности высокотемпературного окисления свинца и его	
1.5.	сплавов	32
16	Кинетика окисления сплавов свинца с щёлочноземельными	
1.0.	металлами в жидком состоянии	36
17	Диаграммы состояния сурьма, свинца с литием натрием и	
1./.	калием	38
18	Выводы по обзору литературы и постановка задачи	
1.0.	исследований	44
ГЛАВ	А ІІ. СИСТЕМАТИЗАЦИИ ВИДОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	
СУРЬ	МЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И.	
СУРЬ МЕНД	МЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И. ЦЕЛЕЕВА И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ	
СУРЬ МЕНД СВОЙ	МЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И. ЦЕЛЕЕВА И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ ІСТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С	
СУРЬ МЕНД СВОЙ ЛИТИ	МЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И. ЦЕЛЕЕВА И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ ІСТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С ІЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ	46
СУРЬ МЕНД СВОЙ ЛИТИ 2 1	МЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И. ЦЕЛЕЕВА И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ ІСТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С ІЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ Систематизация видов взаимодействия сурьмы с некоторыми	46
СУРЬ МЕНД СВОЙ ЛИТИ 2.1.	МЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И. ЦЕЛЕЕВА И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С IEM, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ Систематизация видов взаимодействия сурьмы с некоторыми элементами периодической системы Д.И. Менделеева	46 46
СУРЬ МЕНД СВОЙ ЛИТИ 2.1. 2 2	МЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И. ЦЕЛЕЕВА И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ ІСТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С ІЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ Систематизация видов взаимодействия сурьмы с некоторыми элементами периодической системы Д.И. Менделеева Построение диаграммы состояния системы Sb-Fr методом	46 46
СУРЬ МЕНД СВОЙ ЛИТИ 2.1. 2.2.	МЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И. ЦЕЛЕЕВА И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ ИСТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С ИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ	46 46 51
СУРЫ МЕНД СВОЙ ЛИТИ 2.1. 2.2. 2.3.	МЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И.           ЦЕЛЕЕВА         И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ           ІСТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С           ІСТВ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ.           Систематизация видов взаимодействия сурьмы с некоторыми           элементами периодической системы Д.И. Менделеева.           Построение диаграммы состояния системы Sb-Fr методом           корреляции.           Расчет диаграммы состояния системы Sb-Th.	46 46 51 55
СУРЬ МЕНД СВОЙ ЛИТИ 2.1. 2.2. 2.3. 2 4	МЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И. ЦЕЛЕЕВА И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ ИСТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С ИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ	46 46 51 55
СУРЬ МЕНД СВОЙ ЛИТИ 2.1. 2.2. 2.3. 2.4.	МЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И. ЦЕЛЕЕВА И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ ИСТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С ИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ	46 46 51 55 57
СУРЬ МЕНД СВОЙ ЛИТИ 2.1. 2.2. 2.3. 2.4. 2.5.	МЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И.           ЦЕЛЕЕВА И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ           ИСТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С           И КАЛИЕМ.           Систематизация видов взаимодействия сурьмы с некоторыми           элементами периодической системы Д.И. Менделеева.           Построение диаграммы состояния системы Sb-Fr методом           Корреляции.           Построение диаграммы состояния системы Sb-Eu методом           Корреляции.           Построение диаграммы состояния системы Sb-Eu методом           Корреляции.           Построение диаграммы состояния системы Sb-Eu методом	46 46 51 55 57
СУРЬ МЕНД СВОЙ ЛИТИ 2.1. 2.2. 2.3. 2.4. 2.5.	МЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И. ЦЕЛЕЕВА И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ ІСТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С ІЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ. Систематизация видов взаимодействия сурьмы с некоторыми элементами периодической системы Д.И. Менделеева Построение диаграммы состояния системы Sb-Fr методом корреляции. Расчет диаграммы состояния системы Sb-Eu методом корреляции. Построение диаграммы состояния Sb-Eu методом корреляции.	46 46 51 55 57 58
СУРЬ МЕНД СВОЙ ЛИТИ 2.1. 2.2. 2.3. 2.4. 2.5. 2.6.	МЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И.           ЦЕЛЕЕВА         И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ           ИСТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С           ИСТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С           ИСТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С           И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ           И ССИ           Систематизация видов взаимодействия сурьмы с некоторыми           элементами периодической системы Д.И. Менделеева	46 46 51 55 57 58
СУРЫ МЕНД СВОЙ ЛИТИ 2.1. 2.2. 2.3. 2.4. 2.5. 2.6.	МЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И.           ЦЕЛЕЕВА         И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ           ИСТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С           ICTВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С           ИСТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С           ICTВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С           ICTВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С           IEM.         ICTВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С           IEM.         ICTВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С           IEM.         ICTВ СВИНОВОНСКИ         ICTВ СВИНОВОНСКИ           Indem Interversion         Interversion         Interversion           Interversion         Interversion         Interversion           Interversion         Interversion         Interversion           Interversion         Interversion         Interversion           Interversion         Interversion         Inte	46 46 51 55 57 58 60
СУРЬ МЕНД СВОЙ ЛИТИ 2.1. 2.2. 2.3. 2.4. 2.5. 2.6. 2.7	МЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И. ЦЕЛЕЕВА И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С ИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ	46 46 51 55 57 58 60
Сурь МЕНД СВОЙ ЛИТИ 2.1. 2.2. 2.3. 2.4. 2.5. 2.6. 2.7.	МЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И.           ЦЕЛЕЕВА         И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ           ІСТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО         СПЛАВА         ССУЗ         С           Іств свинцово-сурьмяного         Сплава         ссуз         С           Исстематизация видов взаимодействия сурьмы с некоторыми         элементами периодической системы Д.И. Менделеева	46 46 51 55 57 58 60 61
СУРЫ МЕНД СВОЙ ЛИТИ 2.1. 2.2. 2.3. 2.4. 2.5. 2.6. 2.7. 2.8	МЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И. ЦЕЛЕЕВА И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ ІСТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С ІЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ	46 46 51 55 57 58 60 61
СУРЫ МЕНД СВОЙ ЛИТИ 2.1. 2.2. 2.3. 2.4. 2.5. 2.6. 2.7. 2.8.	МЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И.           ЦЕЛЕЕВА         И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ           ІСТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С           ІСТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С           ИСТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С           ICTВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С           ICTB СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С           ICTB СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С           IEM, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ	46 46 51 55 57 58 60 61 63
СУРЫ МЕНД СВОЙ ЛИТИ 2.1. 2.2. 2.3. 2.4. 2.5. 2.6. 2.7. 2.8. 2.9	МЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И.           ЦЕЛЕЕВА И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ           ИСТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С           IEM, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ	46 46 51 55 57 58 60 61 63
СУРЫ МЕНД СВОЙ ЛИТИ 2.1. 2.2. 2.3. 2.4. 2.5. 2.6. 2.7. 2.8. 2.9.	МЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И.           ЦЕЛЕЕВА И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ           ИСТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С           IEM, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ	46 51 55 57 58 60 61 63 66
Суры МЕНД СВОЙ ЛИТИ 2.1. 2.2. 2.3. 2.4. 2.5. 2.6. 2.7. 2.8. 2.9. 2.10	МЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И.           ЦЕЛЕЕВА         И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ           ИСТВ         СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО         СПЛАВА         ССУЗ         С           И         СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО         СПЛАВА         ССУ3         С           И         Систематизация видов взаимодействия сурьмы с некоторыми         элементами периодической системы Д.И. Менделеева	46 46 51 55 57 58 60 61 63 66
Суры МЕНД СВОЙ ЛИТИ 2.1. 2.2. 2.3. 2.4. 2.5. 2.6. 2.7. 2.8. 2.9. 2.10.	МЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И.           ЦЕЛЕЕВА         И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ           ІСТВ         СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО         СПЛАВА         ССУЗ         С           Іств         СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО         СПЛАВА         ССУЗ         С           И         Систематизация видов взаимодействия сурьмы с некоторыми         элементами периодической системы Д.И. Менделеева	46 46 51 55 57 58 60 61 63 66 67

	механические свойства свинцово-сурьмяного сплава ССу3	68
2.12.	Заключение по главе II	74
ГЛАВ	А III. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ	
ТЕПЛ	ЮЁМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ	
ФУНЬ	КЦИЙ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССуЗ С	
ЛИТИ	ІЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ	75
2 1	Теория метода установка и методика измерения теплоёмкости	
3.1.	твёрдых тел	75
	Температурная зависимость теплоёмкости и изменений	
3.2.	термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава	
	ССу3 с литием	78
2.2	Теплофизические свойства и изменений термодинамических	
3.3.	функций свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с натрием	86
	Температурная зависимость теплоёмкости и изменений	
3.4.	термодинамических функций сплава ССу3 легированного	
	калием	91
3.5.	Заключение к главе III	95
ГЛАВ	А IV. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦОВО-	
СУРЬ	МЯНОГО СПЛАВА ССуЗ С ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И	
КАЛИ	ІЕМ В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl	98
<i>A</i> 1	Материалы и методики исследования анодных свойства	
4.1.	свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием	98
1 2	Анодные свойства свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с	
4.2.	натрием	109
13	Анодное поведение свинцово - сурьмяного сплава ССу3 с	
ч.Э.	калием, в среде электролита NaCl	116
4.4.	Заключение по 4 – ой главе	123
ГЛАВ	А V. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СВИНЦОВО-	
СУРЬ	МЯНОГО СПЛАВА ССуЗ С ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И	
КАЛИ	1EM	127
51	Методика исследования кинетики окисления свинцово-	
5.1.	сурьмяного сплава ССу3 с литием, натрием и калием	127
52	Кинетика окисления свинцово-сурьмяного сплава ССу3,	
5.2.	модифицированного литием, в твёрдом состоянии	133
53	Кинетика окисления свинцово- сурьмяного сплава ССу3 с	
5.5.	натрием	140
54	Влияние калия на кинетику окисления свинцово-сурьмяного	
Э.т.	сплава ССу3, в твёрдые состояния	147
5.5.	Заключение по главе V	153
выво	ЭДЫ	157
СПИС	СОК ЛИТЕРАТУРЫ	159
ПРИЛ	ЮЖЕНИЯ	170

#### введение

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

Другими авторами показано, что устойчивость сплавов свинца зависит от модифицирования его структуры, т.е. от дисперсности кристаллов сплава. В связи с этим, почти все металлы, имеющие малую межатомную связь, используют как модификаторы, потому что они имеют низкую температуру плавления, небольшую прочность и твёрдость. Такие металлы, обычно адсорбируются на зарождающихся кристаллах и тормозят их рост. Это в свою очередь, приводит к одновременному уменьшению их поверхностной энергии и образованию высокодисперсной системы [2].

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

Вышеописанные сплавы достаточно хорошо изучены в сернокислой среде. Отмечено, что в отсутствии внешней поляризации, скорость коррозии незначительно растёт (при содержании до 1 % Sb). Слабо выраженный минимум приходится на эвтектический состав. У сплавов по составу близких эвтектике, установлено уменьшение скорости коррозии. Это связано с уменьшением в анодной фазе размеров кристаллов свинца [3].

У бинарных сплавов коррозия в среде  $H_2SO_4$  в большой степени определяется их структурой. Малые количества сурьмы в свинце (до 0,25 %) по данным работы [4] не влияют на разрушение аккумуляторных решёток. При возрастании количества сурьмы коррозия анодов увеличивается. Такие данные получены при 25-часовых испытаниях в условиях разряда и заряда свинцового аккумулятора [4].

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 [5, 6].

Щелочные металлы (ЩМ) являются активными модификаторами структуры свинцово-сурьмяного сплава. 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 электрокаталическими действиями, щёлочноземельные металлы относятся к элементам модифицирующего и структурного - легирующего действия.

Таким образом, исследование физико-механических, химических, теплофизических и термодинамических свойств сплавов свинца-сурьмы с щелочного металла 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, использующихся при производстве кабелей, приобретает всё большое 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 покрытий достигается за счёт применения новых материалов и повышения коррозионной стойкости свинцовых оболочек, за счёт их утонения.

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

*Цель работы:* является расчёт и построение некоторых диаграмм состояний свинца и сурьмы с элементами периодической таблицы, разработки новых коррозионностойких свинцовых сплавов путём исследования их физико-механических и химических свойств.

#### Задачи исследования:

- систематизировать виды взаимодействия свинца и сурьмы с некоторыми элементами периодической системы Д.И. Менделеева;

- построить расчетным путём диаграммы состояния системы Sb-Fr, Sb-Th, Sb-Ra, Sb-Er, Sb-Pm, Sb-Eu Pb-Fr, Pb-Ra методами наименьшых квадратов и корреляции;

- изучить микроструктура, механических свойства и построить модель кристаллическую решётку свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием, натрием и калием;

- изучить температурную зависимость теплофизических свойств и термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием, натрием и калием;

- изучить влияния щелочных металлов на анодное поведение, коррозионную стойкость свинцово-сурьмяного сплава CCy3 с литием, натрием и калием в средах 0,03; 0,3 и 3,0 %-ного электролита NaCl;

- изучить кинетику окисления свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с ЩМ в состоянии кислородом газовой фазы. Установить механизм окисления сплавов;

- изучить рентгенофазовым анализом продукты окисления свинцовосурьмяного сплава ССу3 с литием, натрием и калием;

- оптимизировать составы многокомпонентных свинцово – сурьмяного сплавов для использования в кабельной технике защитные оболочки.

#### Научная исследования:

- систематизированы виды взаимодействия свинца и сурьмы с некоторыми элементами периодической системы Д.И. Менделеева;

- построено расчетным путём диаграммы состояния системы Sb-Fr, Sb-Th, Sb-Ra, Sb-Er, Sb-Pm, Sb-Eu Pb-Fr, Pb-Ra методами наименьшых квадратов и корреляции;

- изучено микроструктура, механических свойства и построить кристаллическую решётку свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием, натрием и калием;

- в режиме «охлаждения» по известной теплоёмкости эталонного образца из свинца марки C00 определена удельная теплоёмкость свинцовосурьмяного CCy3 с литием, натрием и калием и установлены полиномы, описывающие его изменения. Используя с интегралы от удельной теплоёмкости установлены математические модели температурной

зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплавов. С помощью установленных моделей показано, что с ростом температуры и концентрации лития теплоёмкость, энтальпия и энтропия свинцовосурьмяного сплава ССуЗ увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются. При добавлении калия в сплав показано, что с ростом его концентрации теплоёмкость, энтальпия и энтропия свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ увеличиваются, а значение энергия Гиббса уменьшается, от температуры значение теплоёмкости, энтальпии и энтропии сплавов растут, энергия Гиббса уменьшается. Добавки натрия увеличивают теплоёмкость, энтальпию, энтропию, а энергию Гиббса и незначительно уменьшают сплава ССу3;

- показано, что окисление свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием (натрием и калием) в твёрдом состоянии подчиняются гиперболическому закону. С ростом температуры и содержания щелочных металлов в свинцово -сурьмяного сплава ССу3 скорость окисления увеличивается. Константы скорости окисления сплава ССу3 имеет порядок 10<sup>-3</sup> кг/м<sup>2</sup>·с;

- потенциостатическим методом со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с установлено, что добавки щелочных металлов от 0.05 до 1.0 мас. % в 3 раза повышают анодную устойчивость свинцово-сурьмяного сплава ССу3 для кабельной техники. При этом наблюдается смещение потенциалов коррозии, питтингообразования И репассивации сплавов В область значений. Потенциостатическим положительных методом В потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с ЩМ и установлено, что легирование повышает коррозионную стойкость исходного сплава на 25-30% в среде электролита NaCl. При этом в зависимости от концентрации лития наблюдается смещения в положительную область потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации исходного сплава. Рост концентрации хлорид-иона в электролите NaCl увеличивает скорость коррозии сплавов независимо от их состава, что

сопровождается сдвигом в отрицательном направлении оси ординат всех электрохимических потенциалов;

- методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав продуктов окисления свинцово-сурьмяного сплава CCy3 с литием, натрием и калием и их роль в механизме процесса окисления. Определено, что при окислении сплавов образуются оксиды: PbSb<sub>2</sub>O; Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; PbO; Sb<sub>5</sub>O<sub>13</sub>; Li<sub>2</sub>PbO<sub>3</sub>; Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Pb; PbO; Na<sub>6</sub>PbO<sub>5</sub>; NaSbO<sub>3</sub>; Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; K<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub>O<sub>14</sub>; Pb(Sb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>); Sb<sub>6</sub>O<sub>13</sub>; H<sub>3</sub>OSb<sub>5</sub>O<sub>13</sub>; K<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub>;

- стандартными методами измерения (метод Бринелля) твёрдости металлов показано, что добавки до 1.0 мас. % лития, натрия и калия уменьшают твёрдость, и прочности свинцово-сурьмяного сплава ССу3;

- методом металлографии показано, что добавки лития, натрия и калия, особенно от 0.05 до 1.0 мас. % значительно измельчают структурные составляющие свинцово-сурьмяного сплава ССу3.

Практическая исследования: на основе проведённых исследований установлены оптимальные концентрации щелочных металлов в свинцовосурьмяного сплава ССу3 для кабельной техники.

Выполненные научные исследования послужили основой для разработки состава свинцово-сурьмяного сплава ССу3, которые защищены малым патентом Республики Таджикистан.

### Методы исследования и использованная аппаратура

В качестве объекта исследования использовались металлический свинец, сурьма, литий, натрий и калий, а также сплавы свинца свинцовосурьмяного сплава ССу3.

1. Свинец (Pb)-марки 99.985 %, ГОСТ 3778-77;

2. Сурьма (Sb)-марки Су00 99,9 %, ГОСТ 1089-82;

3. Литий (Li)-марки ЛЭ-1 99.9 %, ГОСТ 8774-75;

4. Калий (К) -марки КМ 98.0%, ГОСТ 10588-75;

5. Натрия (Na) чистотой 99.8%, ГОСТ 3273-75.

Исследования проводились с использованием следующих современных методов и приборов:

 метод исследования теплоёмкости сплавов в режиме «охлаждения» с использованием автоматической регистрации температуры образца от времени охлаждения;

-метод металлографии для проведения микроструктурного анализа сплавов (микроскоп марки БИОМЕД-1);

- метод Бринелля для определения твёрдости сплава твердомер «MODEL HBRV-187.5D»;

- метод термогравиметрии для изучения кинетики процессов окисления металлов и сплавов;

- рентгенофазовый анализ продуктов окислений сплавов (ДРОН-3);

- потенциостатический метод для изучения анодных свойств свинцовосурьмяного (прибор ПИ 50-1.1).

#### Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования температурных зависимостей теплоёмкости и изменений термодинамических функции свинцового сплава CCy3 с литием, натрием и калием;

- результаты микроструктурного анализа и механических свойств свинцового сплава ССу3 с литием, натрием и калием;

- закономерности изменения энергетических и кинетических параметров процесса окисления свинцового сплава ССу3 с литием, натрием и калием;

 - результаты исследований продуктов окисления сплавов, установление роли продуктов окисления сплавов в процессе окисления и определении механизма окисления сплавов в твёрдом состоянии;

- зависимости анодных характеристик и скорости коррозии свинцового сплава ССу3 с литием, натрием и калием в среде электролита NaCl;

- установленные оптимальные концентрации лития, натрия и калия как легирующего компонента, улучшающие коррозионную стойкость свинцового сплава ССу3.

Степень достоверности и апробация исследования. Основные положения диссертации представлялись И докладывались на: Международной научно-практической конференции «Развитие математических, точных и естественных наук в современных условий: проблемы перспективы»; Республиканской научно-теоретической И конференции на тему: «Проблемы современной химии и состояния ее внедрения в учебный процесс»; Международной научной конференции на тему «Развитие энергетической отрасли в Республике Таджикистан»; II Международной научной конференции «Инновационное развитие науки»; Международной научно-практической конференции, посвящённой 30-летию независимости РТ и 25-летию РТСУ; Республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы перспективы И развития естественных и точных наук».

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 30 печатных работ, 6 статье в журналах, рекомендуемых ВАК РФ, 24 материалов и тезисов докладов на конференциях, а также получены 1 малых патента Республики Таджикистан на составы разработанных свинцово-сурьмяного сплавов и способы улучшения их коррозионной стойкости.

Объем и структура исследования. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глава, обзора литературы, экспериментального материала, выводов, списка литературы и приложений. Диссертация 176 страницах компьютерного набора, 58 таблицы, 76 рисунков и 106 наименования литературных источников.

# ГЛАВА І. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СВИНЦА (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

### 1.1. Теплоёмкость лития, натрия, калия, сурьмы и свинца

Щелочные металлы легкоплавки их температуры плавлении изменяются от 453,7К для лития до калия. При комнатных температурах литием, натрием и калием имеют о.ц.к., структуру параметры которых приведены в таблице 1.1 [7].

## Таблица 1.1

Значение некоторых физических констант и температур фазовых переходов

				Тампар	Температура фазовых переходов. К					Темпер	атура
	d	ម	ая	Темпера						Дебая	я. К
Металл	Атомный номе	Атомная масс	Кристаллическ структура	Тструк	Тсверхир	Т <sub>магн</sub>	T <sub>c</sub>	T <sub>N</sub>	Тпл	$T=0K$ $ heta_D^0$ калор $ heta_D^0$ упр	Т=298 К $\theta_{D калор}$ $\theta_{D упр}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
			0.Ц.К.							352±1,7	448
Li	3	6,939	(α) 0.ц.к. (β)	$75$ $(\alpha - \beta)$	-	-	-	-	453,69	_	-
			Г.п.у							157±1	155 <u>+</u> 5
Na	11	22,990	(α) 0.ц.к. (β)	$35 \\ (\alpha - \beta)$	-	-	-	-	371,01	-	-
K	19	39,102	Г.ц.к.	-	-	-	-	-	336,86	89,4±0,5	100
										-	-

щелочных металлов [7]

# Таблица 1.2

<b>T</b> 1		••	v				r/71
		TATITOANICOCTI	CDOUCTDO	πιιπια	ποπητία τ	τι το πιτα	1/1
	UNISPINCURFIC P		CBUNCIBA	JINI NN.	патрия и	ткалия	1/1
							г. т

		~	1.06			1.02	Ŧ
Т, К	D	$C_p$	$\alpha \cdot 10^{\circ},$	λ, Bτ/	/(м•К)	$\rho \cdot 10^3$ ,	L
		Дж/(кг К) Теплоф		свойства	ΠΙΑΤΙΑ		$L_0$
50	0.542	Γεπποφ	712	сыбиства		0.162	
100	0,542	- 1868.6	104	10/1 9	- 10/	0,162	- 0.74
200	0,540	2104.7	55.2	10+, 9	00.1	5 71	1.07
200	0,557	3104,7	33,5	92,2	90,1	3,71	1,07
300	0,5308	3384,0	45,4	<u>80,/</u>	84,/	9,33	1,12
400	0,5279	3974,1	38,2	78,9	84,4	15,40	1,08
$453,69_{s}$	0,5229	4288,9	34,2	/5,2	11,2	15,46	1,04
453,69 <sub>1</sub>	0,5134	43/6,1	19,2	42,8	-	24,92	0,96
500	0,5136	4332,4	20,3	44,4	-	26,33	0,95
600	0,5034	4262,2	22,7	47,9	-	29,34	0,96
800	0,4830	4180,5	27,1	54,4	-	34,71	0,96
1000	0,4626	4148,5	31,1	59,9	-	39,69	0,97
1200	0,4422	4154,3	34,7	64,9	-	44,61	0,99
1500	0,4115	4226,1	39,6	69,0	-	53,16	1,00
	1	Теплофі	изические	свойства в	натрия	T	
50	-	-	232	-	158	0,300	0,387
100	0,99	976,9	139	134,4	136	1,158	0,636
200	+0,986	1130,9	129	143,8	142	2,89	0,849
300	0,9669	1229,3	118	140,3	141	4,93	0,942
371,01 <sub>s</sub>	0,9516	1370,6	104	135,0	132	6,37	0,949
371,01	0,9277	1383,2	68,8	84,4	-	9,38	0,91
400	0,9208	1371,6	68,8	86,9	-	10,50	0,93
500	0,8970	1333,6	68,4	81,8	-	14,36	0,961
600	0,8732	1301,5	67,6	76,8	-	18,56	0,961
800	0,8256	1260,3	64,6	67,2	-	28,4	0,97
1000	0,7780	1252,7	59,7	58,2	-	40,7	0,97
		Теплоф	изические	свойства	калия		
50	0,887	-	229	-	112	0,689	-
100	0,883	630,5	188	104,7	107,0	1,79	0,77
200	0,874	685,9	172	103,1	104,3	4,26	0,91
300	0,8574	758,9	157	102,1	102,4	7,47	1,04
336,86 <sub>s</sub>	0,8500	821,8	141	98,4	98,5	8,65	1,03
336,861	0,8285	821,7	81,2	55,3	_	13,4	0,90
400	0,8137	806,9	80,0	52,5	-	17,2	0,92
500	0,7904	786.3	77,5	48,1	_	22,9	0,90
600	0,7669	771,3	74,8	44,3	_	29,6	0,89
800	0,7196	763.2	68,0	37,4	-	46,2	0,88
1000	0,6716	785,9	60,3	31,8	-	67,9	0,88

Ниже 78 и 35 К литий и натрий соответственно переходят в г.п.у. фазы, причём переходы носят мартенситный характер, а получение однофазных низкотемпературных модификаций представляет существенные трудности. Теплофизические свойства лития, натрия и калия представлено на таблице 1.2. Сведения о теплоёмкости литием, натрием и калием обобщённые приведены на рисунке 1.1-1.3 [7].



Рисунок 1.1. Температурная зависимость удельной теплоёмкости



Рисунок 1.2. Температурная зависимость удельной теплоёмкости

(c<sub>p</sub>) натрия [7]



**Рисунок 1.3.** Температурная зависимость удельной теплоёмкости (с<sub>p</sub>) калия [7]

Сурьма. Сурьма может существовать в кристаллической и трех аморфных модификациях; при нормальных условиях стабильной является лишь первая –ромбоэдрическая до Тпл=903,5К с параметрами: *a*=0,45064 нм;  $\alpha = 57, 1^{\circ}$ . Температурная зависимость теплоёмкости сурьмы представлена на рисунка 1.4 и приведена в таблице 1.3. Отметим, что в твёрдом состоянии C<sub>p</sub> лишь незначительно превышает классическое значение 3R (Тпл на 16%), но при плавлении скачок направлен вверх и С<sub>n</sub><sup>ж</sup>/3R=1.35. Коэффициент электронной теплоёмкости сурьмы заметно меньше, чем и других простых  $\lambda_{e} = 0.24$ мДж/(моль·К<sup>2</sup>), металлов: что является характерным для полуметаллов [7-9].



Рисунок 1.4. Температурная зависимость удельной теплоемкости (с<sub>P</sub>) сурьмы о температуре Дебая (θ<sub>D</sub>) [7]

## Таблица 1.3

						108 0		
	d	c <sub>P</sub> ,	a·10 <sup>6</sup>		$\rho$ ·	$10^{\circ}, O_{\rm N}$	4°M	
Т,К	$\nabla (\alpha, \beta)$	Дж/(кг•К)	u 10 ,	Вт/(м∙К)				L/L <sub>0</sub>
	Г/СМ		м-•с		$ ho_{ ext{поли}}$	$ ho_{II}$	$\rho_I$	
50	-	100.5	123	_/_	-	-	-	-
100	6,730	163,3	40,8	44,8/46,4	10	-	-	-
200	6,710	197,6	22,5	29,8/30,2	20	-	-	-
300	6,686	209,0	17,5	24,5/24,3	40	34,6	44,3	1,3
400	6,664	212,7	15,0	21,3/21,2	64	57	60	1,3
500	6,640	218,2	13,4	19,4/19,4	87	81	94	1,3
600	6,616	223,6	12,3	18,2/18,2	110	102	115	1,3
700	6,592	229,0	11,5	17,3/17,4	130	120	137	1,3
800	6,565	234,4	10,8	16,6/16,8	138	131	142	1,2
900	6,545	239,8	10,2	16,0/-	145	-	-	1,1
903,5	6,540	240,1	10,2	16,0/-	146	-	-	1,1
903,5	6,443	274,7	15,5	27,1/-	105	-	-	1,1
1000	6,42	274,7	16,3	28,7/-	110	-	-	-
1200	-	274,7	-	-	-	-	-	-

Теплофизические свойства сурьмы [7, 8]

*Свинец.* При нормальном давлении вплоть до Тпл=600,652К имеет г.ц.к. структуру решётки с периодом при 298К, а=0,49502 нм. Теплоёмкость свинца имеет обычную для простых металлов температурную зависимость (рисунке 1.5). Пересекая классическое значение 3Rв области, 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· 3R. При плавлении теплоёмкость возрастает скачком ещё на 3%, но при жидком состоянии свинца несколько уменьшается с повышением температуры [7].

# Таблица 1.4

	d,	c <sub>P</sub> ,	$a \cdot 10^{6}$ ,	E	Вт/(м∙К)				S·10 <sup>6</sup> ,
T,K	г/см <sup>3</sup>	Дж/(кг•К)	м <sup>2</sup> ,с	1	2	3	Ом•м	L/L <sub>0</sub>	B/K
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	11,058	142,2	20,1	31,6	31,4	-	47,95	1,03	-
600,652	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	1,00	-

Теплофизические свойства свинца [7]



Рисунок 1.5. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (с<sub>P</sub>) свинца [7]

# 1.2. Исследование теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов свинца с щёлочноземельных металлов

В таблица 1.5 щёлочноземельных металлов с ростом температуры теплоёмкость увеличивает. Однако при переходе от кальция к стронцию и барию электронных оболочек, число и соответственно количество теплоёмкости электронов В атоме величина 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 шёлочноземельного металла наблюдается увеличение величины теплоёмкости. В качестве примера приведены данные для свинца и его сплавов с 0,5 мас. % ЩЗМ, где видно, что легирование свинца щёлочноземельными металлами повышает его теплоёмкость, однако у сплавов при переходе от кальция к барию наблюдается уменьшение теплоёмкости, что коррелируется с данными для чистых ЩЗМ [11-14].

## Таблица 1.5

Температурная зависимость удельной теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи сплава свинца с 0.5 мас. % для сплавов систем

	Свинец	Кальций	Стронций	Барий
Т		(Дж/(1	кг•К))	
300	119,1	202,6	131,2	128,9
400	128,4	241,8	140,3	138,0
500	140,8	285,6	152,5	150,1
Т		$\alpha(Bm/(K\cdot M^2))$		a
300	647,38	305,65	206,07	ент
400	670,39	313,57	258,66	nhnq
500	710,77	327,05	284,46	рфео <i>Я</i> тепл

Pb-Ca (Sr, Ba) [11-14]

Величина теплоёмкости для сплавов в целом превышает теплоёмкость чистого свинца. 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 теплоёмкости данных сплавов. Величина коэффициента теплоотдачи для сплавов свинца с 0,5 мас. % близка к таковым для чистого свинца (табл. 1.5) [11-14].

### Таблица 1.6

Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплава свинца 0,5 мас. % легированного кальцием, стронцием и барием [11-14]

Т	Pb	Са	Sr	Ba
	[H <sup>0</sup> (T]	$) - H^0(T_0^*)],$	кДж/кг для с	плавов
300	10,2	16,4	11,6	11,5
400	12,2	21,1	14,4	14,3
500	14,3	26,6	17,5	17,3
	$[S^0(T) - S^0(T_0)]$	)], кДж/(кг ·	К) для сплаво	В
300	298,21	453,24	319,05	316,14
300	303,90	466,32	329,85	326,51
500	308,41	478,52	339,62	336,1
	$[G^0(T) - G^0$	(T <sub>0</sub> )], кДж/кі	для сплавов	
300	-74,9	-119,4	-84,5	-83,8
400	-95,9	-165,5	-118,7	-117,7
500	-107,1	-212,7	-155,8	-154,5

В таблице 1.6 обобщена 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.

При легировании свинца щёлочноземельными 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 [11-14].

# 1.3. Коррозионно-электрохимические поведение сплавов свинца щелочных металл и щёлочноземельных металлов

Приведённые ниже коррозионные, анодные и некоторые другие физико-химические свойства в зависимость от сплавов свинца с щелочных металла и сурьмы [22].

Системы Рb-Li. Незначительно повышения анодной стойкости бинарного сплава наблюдается до 0.05 вес. % (1,75 от. %) лития что практически соответствует области растворимости лития в свинце (0,35 ат. %). Введение лития (до 0,1 вес. %) и в тройные сплавы также повышает их стойкость. Увеличение в сплаве концентрации лития ведёт к резкому снижению стойкости электрода в результате межкристаллитной коррозии. характеристика сплава с 0,1% лития указывает на Потенциодинамическая большую величину остаточных токов (на порядок и выше по сравнению со свинцом) все области потенциалов пассивного BO состояния, ЧТО соответствует сплавам с пониженной коррозионной и анодной стойкостью [22].

Системы Pb-Na. Поведение этой системы в расворе серной кислоте, в которой на сплаве образуется фазовый слой из продуктов коррозии, и в растворе азотной кислоты, дающей хорошо расворимые содинение со свинцом. Коррозия сплавов свинца с натрием в азотной кислоте, отсутсвие водорода (ток обмена водорода на свинце весьма мал-2·10<sup>-13</sup> A/cm<sup>2</sup>). В

растворе серной кислоты поверхность свинца и его сплавов пассивируется слоем сульфата свинца, причем у мелкокристаллических сплавов этот процесс может быть более интенсивным. Снижение скорости коррозии сплавов отмечается лишь для тех составов сплавов, которые соответсвует области твердого расвора натрия в свинце до 1,5-2 ат.%). Модифицирующие действия натрия подверждается изменением твердости сплавов от состава. Анодная стойкость сплава, отвечающего составу соединения NaPb<sub>3</sub>, ниже стойкости чистого свинца (рисунке 1.6) [22].



Рисунок 1.6. Коррозионные свойства сплавов свинца с натрием (а) и калием (б) при анодной поляризации плотностью тока i=0,05 A/cm<sup>2</sup> в 2н. растворе серной кислоты: 1-изменение веса анода ΔР; 2-шламообразования Δ*S*; 3-анодный потенциал при i=0,05A/cm<sup>2</sup>; 5-относительная твердость

сплавов (твердость Рb принята за единице)

Кроме того с увеличение продуктов коррозии в фазовом слое анодная коррозия сплавов с малым содержанием компонента натрия несколько снижается. Однако с дальнейшим ростом концентрации натрия в сплаве количество окислившихся соединений в фазовом слое возрастает скачкообразно через максимум. В этом случае повышается и скорость коррозии [22].

Системы Pb-K. Сплавы Pb-K характеризуется отсутствием заметной растворимости К в Pb, образованием ряда химсоединений, ближайщий из дает эвтектику с свинца. Добавление калия заметно которых КРb<sub>4</sub> замедляется рекристаллизатцию и повышает твердость сплава, что важно для технологических сплавов. Коррозия этих сплавов с изменением состава сплава (от Pb до соединения KPb<sub>4</sub>) в расворах азотной и серной кислот согласуется с диаграммой состояния. Можно отметить незначительное повышение стойкости сплавов с относительно более широкой, чем для системы Pb-Na, областью концентраций калия от 0 до 7%. В азотнокислом растворе резкое замедление коррозии также наблюдается для сплавов заэвтектического состава. Таким образом, коррозионное поведение свинцово-калиевых сплавов определяется влиянием соединения **КР**b<sub>4</sub>. При легировании свинца калием анодная устойчивость сплава почти не меняется и несколько повышается вблизи эвтектики, а также когда появляется известная фаза соединения КРb<sub>4</sub> (рисунке 1.6. б) Наиболее характерные изменения (окислительно-восстановительные процессы, количество и соотнешение форм продуктов, их блокирующие свойства) соответствуют составам сплавов в области эвтектика-соединение [22].

Системы Pb-Sb. Эта система с простой эвтектикой и небольшой взаимной расворимостью компонентов (максимальная 3,5 вес.% Sb) отличается высокой механической прочностью, литейными качествами и широко применяется с аккумуляторной промышленности (для изготовления решеток и в отдельных случаях для отливки анодов для электролиза сернокислых растворов цинка, кадмия и марганца. В отсутствие внешней поляризации при выдержке в растворе серной кислоты коррозия сплавов свинца с сурьмой характеризуется незначительным ростом скорости (сплавы до 1% Sb) и слабо выраженным минимумом, приходящимся на эвтектический состав. Снижение скорости коррозии сплавов, близких по

составу к эвтектике, по-видимому, объясняется уменьшением размеров кристаллов анодной-фазы-свинца, в результате чего образующийся фазовый слой перекрывает активные межзеренные границы. Коррозия сплавов с 50% Sb более обусловлена главным образом расворением сурьмяной составляющей. Таким образом, коррозионное поведение рассмотренных бинарных сплавов в значительной степени определяется их структурой. Скорость коррозии сплавов свинца с простой эвтектикой и ограниченной расворимостью компонентов резко возрастает для заэвтектической области независимо от того, является фаза второго компонента анодной или катодной по отношению к свинцу. Это наблюдается при условии, что второй компонент образует с электролитом растворимые соединения (системы Pb-Sn, Pb-Sb) [16]. Аналогичное поведение характерно для этих сплавов в расворе смеси  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$  и в в других средах. Анодному поведению сплавов свинца с сурьмой уделяется значительное внимание. По некоторым данным, примесные количества сурьмы в свинце (до 0,25%) не влияют на процесс разрушения аккумуляторных решеток. Вместе с тем уже небольшие количества сурьмы в сплаве снижают стойкость анодов; с увеличением ее концентрации коррозия анодов возрастает. Этих результаты были полученны (25ч) в условиях заряда и разряда при кратковременных испытаниях свинцового аккумулятора. Б.Н. Кабанов с сотрудниками также отмечает вредное действие сурьмы на стойкость свинца. По его данным, анодная коррозия свинца при окислении малыми плотностями тока резко возрастает по мере увеличения содержания в нем сурьмы. По данным более длительных испытаний (10-12 суток), коррозионная стойкость сплавов свинца с сурьмой зависит не только от концентрации добавки в сплаве, но и от способа отливки анодов. При низком содержании сурьмы в сплаве (1-6%) коррозия имеет преимущественно интеркристаллитный характер, при большом содержании (до 13%)- интердендритный характер. Согласно Харингу и Томасу, аноды из чистого свинца более стойки, чем сплавы с сурьмой. Такой же вывод сделан и в результате изучения коррози этих сплавов при низкой

плотности тока (0,006 A/см<sup>2</sup>). На относительно низкую стойкость сплавов доэвтектического состава указывается и в работах. Некоторая разноречивость литературных данных, вероятно, связана не только с различиями условий, в которых изучалась противокоррозионная стойкость сплавов, но и с особенностями применяемых методов исследования. Исследования позволили уточнить влияние сурьмы на поведение анода на всем протяжении составов сплавов (рисунка 1.7) [17-20].



**Рисунок 1.7.** Анодные свойства сплавов Pb-Sb и плотност тока, А/см<sup>2</sup>: 1-0,1; 2-0,05; 3-0,01; 4-0,005

Увеличение содержания сурьмы вплоть до 3% почти не сказывается на стойкости сплава и лишь в диапазоне концентраций от 3 до 6% коррозии с 11,6 до 8 мг/А.ч. происходит существенное снижение приходящееся на состав Pb+4,25% Sb. Увеличение стойкости с ростом содержания сурьмы в сплаве до 4,5% сопровождается падением анодного потенциала. Резкое изменение скорости коррозии происходит на сплавах, содержаниях от 40 до 60% Sb. Сплавы с концентрацией сурьмы большей, чем 60%, быстро пассивируются малоэлектропроводным фазовым слоем. Сравнительное сопоставление коррозионного поведения сплавов доэвтектического состава условиях поляризации постоянным с И переменным током привело к заключению об экстремальном характере зависимости стойкости от содержания сурьмы в сплаве (минимум около 56%Sb в 10 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [20-22]. Разрушение анода наиболее интенсивно идет по граням кристаллов. При содержании сурьмы сверх оптимального (>5%) усиливается переход ионов сурьмы в раствор. Так, на рисунке 1.7 представлена динамика накопелния ионов сурьмы в растворе при использовании анодов различного состава. Аноды с 3% сурьмы сравнительно быстро «прирабатываются» и через десят суток поляризации в растворе обнаруживаютя только следы этого металла. С увеличением содержания легирующего металла концентрация его ионов возрастает. В период формирования защитного слоя окислов (первые 10 суток) концентрация сурьмы в растворе высокая, впоследствии она значительно снижается и устойчиво сохраняется на уровне 100-150 мг/л. Это очень высокая концентрация, если учесть, что в растворе, содержащем 1 мг/л сурьмы, выход цинка по току при плотности тока  $0,05 \text{ A/cm}^2$  снижается на 50% [25-27].

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 свинец, как легирующие компоненты, не эффективны [24].

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 последующей период при сформированиях 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 [25, 26].

# 1.4. Влияние щёлочноземельных металлов на анодное поведение свинца в нейтральной среде

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 свинец, 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 щёлочноземельные металлы являются анодной составляющей [27-30].

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 последующей период при сформированиях 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 [27-30].

Коррозионно-электрохимические свойства сплавов свинца с щёлочноземельными металлами изучены в сернокислотной среде в связи с разработки состава сплавов для аккумуляторных пластин. Имеющиеся сведение о поведении двойных сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) в сернокислотной среде показывают на определённую взаимосвязь между коррозионных, потенциометрических и других параметров сплавов с диаграммами состояния, т. е. со строением сплавов. Наиболее характерные изменения в свойствах соответствуют преимущественно однофазным

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 щёлочноземельных металлов к свинцу более эффективны, чем щелочные металлы, потому что их сернокислые соли менее растворимы, чем соли щелочных металлов. Кроме того, кальций, стронций и барий имеют кубическую решётку, т.е. аналогичную свинцу [27-30].

В системах Pb-Ca (Sr, Ba) со стороны свинца кристаллизуется эвтектика между твёрдым раствором щёлочноземельных металлов в свинце и интерметаллидом состава Pb<sub>3</sub>ЩЗМ (где ЩЗМ – Ca, Sr, Ba). Растворимость щёлочноземельных металлов в свинце при температуре эвтектики не превышает 0.8 - 1.0 ат. % (0.2 - 0.4 мас. %) [27-30].

Обобщённые результаты исследования сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) представлены в таблицах 1.7- 1.8. Потенциал свободной коррозии, сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) с ростом концентрации щёлочноземельного металла смещается в положительную область. С ростом концентрации хлорид-ионов потенциал свободной коррозии чистого свинца смещается в отрицательную область от -0.524 в среде 0.03 % NaCI до 0.562 в среде % NaCI (таблица 1.7).

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 питтингооброзования 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 барию потенциал свободной коррозии уменьшается, т.е. смещается в более отрицательную область, потенциал питтингообразования, также уменьшается (таблица 1.7) [27-30].

#### Таблица 1.7

Потенциалы свободной коррозии (-E<sub>св.корр.</sub>, В) и питтингообразования (-E<sub>п.о.</sub>, В) сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) в среде 0,03; 0,3 и 3%-ного

Срада	Содержание Са,	Са	a	Sr		Ba	
Среда NaCl	Sr и Ba						
	в сплаве,	– Е <sub>св.кор.</sub>	– Е <sub>п.о.</sub>	– Е <sub>св.кор.</sub>	– Е <sub>п.о.</sub>	– Е <sub>св.кор.</sub>	– Е <sub>п.о.</sub>
Mac. 70	мас. %						
	-	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
0.02	0,01	0,518	0,354	0,500	0,320	0,484	0,330
0.03	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
	-	0,543	0,420	0,543	0,420	0,543	0,420
	0,005	0,488	0,340	0,520	0,350	0,536	0,380
0.3	0,01	0,470	0,340	0,510	0,350	0,522	0,360
0,5	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
	_	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
2.0	0,01	0,450	0,310	0,536	0,380	0,550	0,380
5,0	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

электролита NaCl [27-30].

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 барию

наблюдается рост скорости коррозии, что коррелируется со свойствами самых щёлочноземельных металлов. Для чистого свинца, также характерна рост скорости коррозии с увеличением концентрации хлорид-ионов в электролите (таблица 1.8) [27-30].

#### Таблица 1.8

Зависимость скорости коррозии сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) от содержания ЩЗМ в среде 0,03; 0,3 и 3%-ного NaCl [27-30]

Раствора	Содержание	С	'a	S	'r	Ba	
NaCl, мас. %	Ca, Sr и Ba в сплаве,	$i_{\text{kop.}} \cdot 10^2$ ,	$\mathbf{K} \cdot \mathbf{10^3},$	$i_{\text{kop.}} \cdot 10^2$ ,	$\mathbf{K} \cdot \mathbf{10^3},$	$i_{\text{kop.}} \cdot 10^2$ , $\Delta/M^2$	$\mathbf{K} \cdot \mathbf{10^3},$
	мас. %	A/M	1/M 4	A/M	1/M 4	/ <b>N</b>	1/M 4
	-	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
0.02	0,01	0,60	11,58	0,54	10,42	0,57	11,00
0,03	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
	-	0,85	16,40	0,85	16,40	0,85	16,40
	0,005	0,68	13,12	0,72	13,89	0,74	14,28
0.2	0,01	0,55	10,61	0,57	11,00	0,60	11,58
0,5	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
	-	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
3.0	0,01	0,53	10,23	0,63	12,15	0,65	12,55
5,0	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% NaCI 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 щёлочноземельных 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 [27-30].

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

Адсорбируясь на зарождающихся кристаллах, они тормозят их рост, уменьшают поверхностную энергию вновь зарождающегося кристалла, в результате чего образуется высокодисперсный сплав. По величине обобщённого момента, характеризующего абсорбционную способность элементов в зависимости от заряда и эффективного радиуса иона. Элементы подгруппы кальция можно расположить в ряд: Ca<sup>2+</sup><sub>9,04</sub> - Sr<sup>2+</sup><sub>7,49</sub> - Pb<sup>2+</sup><sub>7,1</sub>-Ва<sup>2+</sup>6.63. Металлы расположенные левее свинца, являются инактивными модификаторами, а правее – активными, хотя на практике, как видно из таблицы 1.8, это не подтверждается кальций и стронций являются более эффективными модификаторами структуры свинца, чем барий. Кроме близких обобщённого необходимо величин момента учитывать растворимость и свойства солей, образуемых катионами, например с кальцием, стронцием и барием [27-30].

Диффузия в металлах происходит быстрее вдоль границ зерен, чем в самих зернах. Наличие границ зерен в поликристаллах влияет на такие В свойства, как внутреннее трение, скольжение т.д. случае И диспергирования структуры продукты коррозии полностью перекрывают ПО величине межкристаллитную прослойку и незначительную ЭТИМ усиливают пассивность металла. Таким действием чаще всего обладают *s*-и р- элементы, к которым относятся и щёлочноземельные 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 щёлочноземельных металлов в свинце составляет 0,2-0,4 мас. % при температуре эвтектики. ближайший к свинцу интерметаллид состава  $Pb_3$  ЩЗМ образует с ним эвтектику  $Pb + Pb_3$ 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. % ЩЗМ 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 ЩЗМ в свинце [27-30].

Это наводит на мысль о некотором несовпадений, имеющихся в литературе данных о растворимости ЩЗМ в свинце с реально существующей. Таким образом, ЩЗМ до 0,5 мас. % растворяясь в свинце модифицируют кристалл геометрическую структуру свинцового твёрдого раствора, не изменяя его фазовый состав, повышают анодную устойчивость.

Таким образом установлено, что легирование свинца щёлочноземельными металлами до 0,5 мас. % повышает его анодную устойчивость в два раза в среде электролита NaCI. При этом, с ростом концентрации легирующего компонента отмечается смещение В область свободной положительную потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации. С ростом концентрации хлорид-ионов потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов уменьшаются, скорость коррозии увеличивается [27-30].

#### 1.5. Особенности высокотемпературного окисления свинца и его

#### сплавов

Твёрдый свинец при 250-320°С окисляется по параболическому закону с образованием красновато-коричневого оксида, ровным слоем плотно Его прилегающего к металлу. окисление при температурах выше температуры плавления протекает в известной мере своеобразно из-за разной устойчивости оксидов свинца: красная модификация оксида свинца PbO с тетрагональной решёткой превращается при 486°С в ромбическую жёлтую; оксид Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при 540°C диссоциирует на воздухе с образованием PbO, а двуокись  $PbO_2$  разлагается на воздухе в равновесии с  $Pb_3O_4$  при температуре около 400°С. При температурах приблизительно до 550°С с свинец параболической сути дела ПО закономерности, окисляется ПО ЭТО том, скорость его окисления свидетельствует 0 что определяется диффузионными процессами. Однако более обстоятельное исследование Вебера и Болдуина [31] показало, что кривые ∆m=f(t) могут состоять при температурах 425-600°С из последовательной совокупности участков трёх 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 окалины. Первую параболу наблюдали, когда тонкий поверхностный слой состоял главным образом из Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Это вероятно, соответствует плёнкам, образующимся за первые несколько минут при температурах 450-640°С, толщину которых интерференционным методом измеряли Арчболд и Грейс. И. Вебер с Болдуином наблюдали признаки наличия сурика при температурах выше температуры его разложения (540°С) [32].

Судя по дифракционной картине, окалина образующаяся на втором параболическом участке, должна состоять из Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и одной из двух модификаций окиси свинца: жёлтой 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> образуется после PbO и замедляет рост окалины, тогда как по данным Вебере и Болдуина за медленным ростом окалины следует быстрый [33].

На электронограммах и рентгенограммах, снимавшихся на третьей стадии, имелись только линии той или иной модификации окиси свинцажёлтой 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.

По наблюдению Груля, при температурах выше 550°С, а также Вебера и Болдуина при 800°С окалина в этих условиях начинает пузыриться с последующим переходом окисления из параболической стадии в линейную [31].

Свинцовые сплавы. Вопросу о влиянии различных металлов на сопротивление окислению жидкого свинца в атмосфере воздуха были посвящены три систематических исследования. Поскольку исследований были экспериментальные условия проведения этих 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% [33, 34].

Некоторые металлы оказывают довольно большое воздействие на окисление благодаря значительной электроположительной 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 [34].

Щелочные и щёлочноземельные металлы значительно ускоряют окисление свинца. На поверхности образцов после окисления наблюдаются цветные протуберанцы с малым содержанием оксидов свинца.

Добавка олова в количестве 1% замедляет окисление свинца. Как дополнительно установили Гофманн и Малих, присадка 0.05% олова к твёрдому 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 [35, 36].

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.

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% Сd образовывались пленки из продолговатых кристаллов, располагавшихся перпендикулярно поверхности расплава [35].

По-видимому, добавки цинка полезны, но авторы расходятся в отношении наиболее эффективной концентрации. Буркхарт приводит величину 1.0%, Грухл утверждается, что добавки цинка бесполезны.

Влияние добавок сурьмы существенным образом зависит от температуры и концентрации. Так, свинец с этими добавками окисляется при

500°С гораздо быстрее, чем при 400°С. Как установили Гофманн и Малих, на изотермической кривой окисления при 500°С 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 [36].

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°С. 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<sup>3+</sup> или Sb<sup>5+</sup>, 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, либо антимонида свинца, либо же того и другого одновременно. Такая окалина, в конце концов, должна расплавиться (эвтектическая температура равна 600°С), вызывая ускоренное окисление свинца при более высоких температурах. Влияние пара Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub> сводится к мгновенному повышению скорости окисления при 400°C в полном соответствии с действием опоминавшегося механизма образования дефектов в окалине из PbO [40, 41].

Авторы 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 [38].

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 неё. Установлено, что окисление многих сплавов вначале идёт по линейному закону, а при увеличении толщины слоя образующейся окалины происходит отклонение от данного закона. Найдено, что для данной системы наибольшее влияние на скорость окисления оказывает не состав металлического расплава, а образующаяся окалина и процессы, происходящее в ней [35].

Практические все сплавы Pb-Ag при 1273 К окисляются по линейнопараболическому закону. При 1123 К на концентрационной зависимости скорости окисления имеются различного экстремумы, которые при 1273 К не наблюдается. Скорость окисления во втором случае гораздо выше, чем при 1123 К [36].

# 1.6. Кинетика окисления сплавов свинца с щёлочноземельными металлами в жидком состоянии

Кинетика окисления расплавов Pb-Ge исследовано при 1273 К при содержании от 0 до 100% второго компонента. Эти сплавы окисляются по линейному закону до  $\tau \le 1200$  с. При  $\tau \ge 1200$  с скорость окисления падает и закон окисления меняется на параболический. При содержании в эти сплавы 60 и 70 ат. % Pb образующийся оксидный слой состоит из PbGeO<sub>3</sub> [34].

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 образующийся В окалине. Рентгенофазовым анализом установлено, В окалине ЧТО креме индивидуальных оксидов свинца и олова имеется соединение Pb<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>. При температуре 1073К максимальное значение -∆G имеет SnO<sub>2</sub> 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 [37,42].

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 [37,42].

#### Таблица 1.9

Зависимость кажущейся энергии активации окисления сплавов систем Pb-Ca (Sr Ba) [46]

мас. %	Т, К	Ca	Sr	Ba
0,0	623 673 723	251,7	251,7	251,7
0,3	623 673 723	83,6	133,8	165,2
0,5	623 673 723	102,4	117	153,0
0,8	623 673 723	127,4	76,4	145,3
1,0	623 673 723	142,9	60,2	221,2

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), этого и следует ожидать, так как суммарная скорость окисления слагается из целого ряда этапов, различных по своей природе. Тем не менее, можно проследить некоторые закономерности, характерные для окисления сплавов данных систем в жидком состоянии (таблица 1.9) [46].

Так, для всех исследованных систем имеет место общая тенденция к увеличению скорости окисления с повышением температуры и концентрации в расплаве щёлочноземельного компонента; величины привеса оксидной плёнки сплавов свинца с щёлочноземельных металлов близка между собой и составляют 12-27 кг/м кажущаяся энергия активации процесса окисления сплавов с содержанием ШЗМ до 0,5 мас. % при переходе от кальция к барию уменьшается. У сплавов, легированных 0,8-1,0 мас. % ЩЗМ энергия от кальция к стронцию уменьшается, к барию растёт. Механизм активации Pb-Ca (Sr, Ba) сплавов систем подчиняется окисления жидких гиперболическому закону [46].

### 1.7. Диаграммы состояния сурьма, свинца с литием натрием

#### и калием

Диаграмма состояния литий-сурьма. Диаграмма состояния Li-Sb не построена. В системе образуется соединение Li<sub>3</sub>Sb. Соединение Li<sub>3</sub>Sb имеет две модификации. Низкотемпературная модификация Li<sub>3</sub>Sb устойчива до температуры не ниже 650°C и имеет кубическую структуру типа BiF<sub>3</sub> (символ Пирсона cF16, пр.гр. Pm3m) с параметром решетки, a=0,6572 нм. Высокотемпературная модификация, устойчивая при более высоких температурах, имеет гексагональную структуру типа Na<sub>3</sub>As (символ Пирсона ЛP8, пр.гр.  $P6_3/mmc$ ) с параметрами решетки, a=0,4710 нм, c=0,8326 нм. Указывается, что температура плавления Li<sub>3</sub>Sb находится между 1150 и 1300 °C или несколько выше 950 °C [47, 48].

Диаграмма состояния натрий-сурьма. На рис. 1.8 приведена диаграмма состояния Na-Sb, построенная по данным термического и рентгеновского анализов. В системе Na-Sb образуются два соединения Na<sub>3</sub>Sb и NaSb, которые плавятся конгруэнтно при температурах

соответственно 856 и 465 °C. Установлены три эвтектических реакции: Ж  $\rightarrow$  (Na) + Na<sub>3</sub>Sb при температуре 97 °C и концентрации -100 % (ат.) Na; Ж  $\rightarrow$ Na<sub>3</sub>Sb + NaSb при температуре 435 °C и концентрации 44, 5 % (ат.) Sb; Ж  $\rightarrow$ NaSb + (Sb) при температуре 400 °C и концентрации 60, 6 % (ат.) Sb. Na<sub>3</sub>Sb имеет гексагональную структуру типа Na<sub>3</sub>As (символ Пирсона *hP8*, пр.гр. *P6<sub>3</sub> nunc*) с параметрами решетки *a* = 0, 5366 нм, *c* = 0, 9515 нм. Соединение NaSb имеет моноклинную структуру типа LiAs (символ Пирсона *mP16*, пр.гр. P2<sub>1</sub>/c, *a* = 0,680 нм, *b* = 0,634 нм, *c* = 1,248 нм,  $\beta$  = -117,6°) [47,48].



Рисунок 1.8. Диаграмма состояния Na-Sb

Диаграмма состояния калий-сурьма. На рисунке 1.9. приведена диаграмма состояния K-Sb, построенная на основании данных термического и рентгеновского анализов. В системе K-Sb установлено существование четырёх химических соединений, из которых три - K<sub>3</sub>Sb, KSb и KSb<sub>2</sub>плавятся конгруэнтно при температурах 812, 610 и 411 °C соответственно, а соединение K<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub> образуется по перитектической реакции при 507 °C. Со стороны K при температуре 63 °C имеется вырожденная эвтектика, три других сплава эвтектического состава содержат 41, 63 и 68 % (ат.) K при температурах соответственно 460, 397 и 407 °С [47, 48].

К<sub>3</sub>Sb имеет структуру типа Na<sub>3</sub>As (символ Пирсона hP8, пр.гр.  $P6_3/mmc$ ) с параметрами решётки, a = 0,6024 нм и b = 1,0639 нм. Соединение KSb кристаллизуется в структуре типа LiAs (символ Пирсона *mP16*, пр.гр. P2, /c) с параметрами решётки: a = 0,718 нм, b - 0,697 нм, c = 1,340 нм,  $P = 115,1^{\circ}$  [47, 48].



Рисунок 1.9. Диаграмма состояния калий – сурьма

Диаграмма состояния свинца с литием. Представленная на рисунке 1.10. Диаграмма состояния Li-Pb приведена по данным справочника, в котором обобщены результаты работ, выполненных с использованием термического анализа и измерения удельного электросопротивления. Система характеризуется наличием пяти соединений: Li<sub>4</sub>Pb, Li<sub>10</sub>Pb<sub>3</sub>, Li<sub>3</sub>Pb, Li<sub>5</sub>Pb<sub>2</sub> и LiPb, из которых Li<sub>10</sub>Pb<sub>3</sub> и LiPb образуются конгруэнтно при температурах 726 и 482 °C соответственно [47, 48].

Соединение LiPb претерпевает полиморфное превращение в интервале температур 186-214 °С. Предполагается, что соединения Li<sub>10</sub>Pb<sub>3</sub> и LiPb имеют заметные области гомогенности. Соединения Li<sub>4</sub>Pb, Li<sub>3</sub>Pb и Li<sub>5</sub>Pb<sub>2</sub> образуются по перитектическим реакциям при температурах -650, 658, 642 °С и не имеют областей гомогенности. Указывается также, что соединению Li<sub>10</sub>Pb<sub>3</sub> может соответствовать формула Li<sub>7</sub>Pb<sub>2</sub>. В работе

высказано предположение о существовании в системе еще одной промежуточной фазы между Li<sub>4</sub>Pb и Li<sub>7</sub>Pb<sub>2</sub>. Рентгеноструктурным анализом в работах были подтверждены составы соединений Li<sub>7</sub>Pb<sub>2</sub>, Li<sub>3</sub>Pb и LiPb. Соединениям Li<sub>4</sub>Pb и Li<sub>5</sub>Pb<sub>2</sub> были приписаны формулы Li<sub>22</sub>Pb<sub>5</sub> и Li<sub>8</sub>Pb<sub>3</sub>. В системе наблюдаются три эвтектических взаимодействия при температурах 177, 464 и 235 °C [47, 48].



Рисунок 1.10. Диаграмма состояния Li-Pb

Диаграмма состояния свинца-натрий. Диаграмма состояния системы Na-Pb, изученная методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов, а также измерением твердости, плотности и электросопротивления, приведена на рисунке 1.11. Сплавы Na с Pb получали в вакуумированных стеклянных ампулах, либо в среде инертного газа в Fe-тиглях из компонентов [47,48].

Согласно работе в системе Na-Pb образуются пять промежуточных фаз, из которых Pb<sub>4</sub>Na<sub>15</sub>, Pb<sub>4</sub>Na<sub>9</sub>, PbNa и фаза  $\beta$  плавятся конгруэнтно при 386, 403, 372 и 320 °C соответственно,  $\alpha$ Pb<sub>2</sub>Na<sub>5</sub> плавится инконгруэнтно при 391 °C [47, 48].

В литературе имеются противоречивые данные относительно числа и состава фаз, образующихся в интервале концентраций 78-83 % (ат) Na, в

котором, согласно ранним исследованиям, отмечалось существование соединения PbNa<sub>4</sub>. В работе получены результаты, отличающиеся от данных, обобщённых в работе указано на существование двух соединений -PbNa<sub>4</sub> и PbNa<sub>5</sub>, причем первое соединение не является стабильным и реагирует с жидким Na с образованием PbNa<sub>5</sub>, PbNa<sub>4</sub> имеет кубическую решётку с a - 1,302 нм PbNa<sub>5</sub> плавится при 390°Си имеет гексагональную решётку с параметрами a = 1,06; c - 1,15 нм. Из приведённых данных следует, что диаграмма состояния Na-Pb в интервале концентраций 78-83 % (at) Na нуждается В дополнительном исследовании PbNa имеет тетрагональную решетку с параметрами a - 1,0580 нм, c = 1,7746 нм, число атомов в элементарной ячейке равно 64 [47, 48].



Рисунок 1.11. Диаграмма состояния Pb-Na

Наиболее богатая Pb фаза ( $\beta$ ) имеет упорядоченную кубическую структуру типа Cu<sub>3</sub>Au (символ Пирсона *cP4*, пр гр. *Pmbm*) Параметр решётки, *а* возрастает с увеличением содержания Na и находится в пределах 0,4882-0,4893 нм. Область гомогенности фазы ( $\beta$ ) не включает стехиометрический состав Pb<sub>3</sub>Na и простирается от 27 до 32,5 % (ат) Na Растворимость Pb в твердом Na в интервале температур 17-91° Свозрастает от 2,5 10<sup>4</sup> до 2,7-10<sup>3</sup> % (ат). В интервале температур 100-260 °C растворимость Pb в жидок Na определяется по уравнению, где x- атомная

доля Pb, T-температура [47, 48]. Растворимость Na в твердом Pb возрастает от 1,2% (ат) при <sup>0</sup>С до 12,7% (ат.) при эвтектической температуре.

Диаграмма состояния свинца-калий. Сплавы К с Рb получали из компонентов в тиглях из Fe в среде Ar. Диаграмма состояния К—Pb (рисунке 1.12) построена в работе по данным термического анализа.



Рисунок 1.12. Диаграмма состояния К-Рь

В системе К—Pb обнаружено четыре соединения, из которых KPb плавится конгруэнтно при температуре 570  $^{\circ}$ C, остальные K<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>, KPb<sub>2</sub> и KPb<sub>4</sub> кристаллизуются по паратактическим реакциям при температурах соответственно 372, 338 и 292  $^{\circ}$ C. Сплав эвтектического состава, богатый Pb, содержит при температуре 274  $^{\circ}$ C ~91 % (ат.) Pb, состав эвтектики на основе K (при температуре 52  $^{\circ}$ C) точно не установлен [47, 48].

Диаграмма состояния свиниа-сурьма. Диаграмма состояния Pb-Sb обобщения (рис. 1.13) построена основе большого на числа экспериментальных данных. Строение системы подтверждено в работе, в которой исследование было выполнено методами термического, рентгеновского анализов, измерением электродвижущей силы, а также был использован термодинамический расчет. В качестве шихтовых материалов использовали Pb и Sb чистотой 99,99% (по массе). Максимальная растворимость Pb в (Sb) при эвтектической температуре 252 <sup>0</sup>C составляет -

2,0 % (ат.); растворимость Sb в (Pb) - 5,8 % (ат.). В изучено влияние давления на положение фазовых границ в системе Pb-Sb. Температура эвтектики при давлении 2,39 ГПа достигает 323 °C; зависимость температуры эвтектической кристаллизации от давления в системе может быть представлена зависимостью t - 251 + 4,04 $\rho$  - 0,0433  $\rho^2$  где t - температура, °C, P- давление, ГПа. При повышении давления на 0,1 ГПа увеличивается содержание Sb в эвтектической точке на ~0,4 % (ат.) [47, 48].



Рисунок 1.13. Диаграмма состояния сурьма-свинца

#### 1.8. Выводы по обзору литературы и постановка задачи исследований

Согласно литературным сведениям, указывает, что изучены теплофизические, термодинамические и тепловые свойства сплавов свинца с ЩЗМ, что нельзя сказать о свинцово-суьмяного сплава ССу3, т.е. об указанных сплавах имеются лишь краткие отрывочные сведения. В такой ситуации именно экспериментальное исследование их теплофизических, механических и физико-химических, кинетических свойств, свинец-сурьмы и его сплавы, особенностей окисления и коррозионных свойств сплавов с ЩМ (литий, натрий и калий), выходит на первый план.

Из анализа литературный по теплофизическому и термодинамическому свойству свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ можно сделать следующие основные выводы: - выяснилось, что теплофизический и термодинамический функции свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием, натрием и калием вообще не изучены;

- сведения о применения свинцово-сурьмяного сплава CCy3 с литием, натрием и калием в литературе отсутствуют;

Также на сегодняшний день, в научно-технической литературе отсутствует какая-либо информация о коррозионном поведении свинцовосурьмяного сплава ССу3 с щелочными металлами (литий, натрий, калий) в среде электролита NaCl, механизмах коррозионных процессов в данных средах.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что исследование механических, термодинамических, теплофизических, коррозионно-электрохимических, а также кинетики окисления свинцового-сурьмяного сплава ССу3 с щелочными металлами для применения покрытий кабельной технике являются актуальной задачей, имеющей фундаментальный и прикладной характер.

# ГЛАВА П. СИСТЕМАТИЗАЦИИ ВИДОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУРЬМЫ И СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА И ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ

# 2.1. Систематизация видов взаимодействия сурьмы с некоторыми элементами периодической системы Д.И. Менделеева

Ниже приводятся сведения о двойных диаграммах сурьмы с элементами I *а* подгруппы периодической системы Д.И. Менделеева, известные в литературе. В таблице 2.1 обобщён и показан характер физикохимического взаимодействия сурьмы с элементами в соответствии с расположением их в периодической системе.

В результате исследования было выявлено, что из 6 систем сурьмы с элементы I *а* подгруппы (ПС) изучено 4 систем с натрием, калием, рубидием и цезием. Для них ранее уже построены диаграммы состояния, которые характеризуются образованием ограниченных твёрдых растворов, паратактических равновесий, эвтектических И а также химических соединений. К неизученным и малоизученным системам относятся 2 системы сурьмы с литием и францием (Fr).

Из 6 систем сурьмы с элементами II *а* подгруппы ПС изучены 3 системы с магнием, кальцием и стронцием. Построенные диаграммы состояния систем Sb-Mg, Sb-Ca, Sb-Sr характеризуются образованием ограниченных твёрдых растворов. К неизученным и малоизученным системам относятся 3 системы сурьмы с бериллием, барием и радием (таблица 2.2).

Нижеприведённая таблица по Корнилову включает в себя информацию по двойным диаграммам фазовых превращения сурьмы с элементами III *а* подгрупп периодической системы Д.И. Менделеева из литературы (таблица 2.3).

Результаты анализа взаимодействия сурьмы с элементами I *а* подгруппы ПТ

мент рамма роена		ип цействия	При температуре, <sup>0</sup> С растворимость, ат. %		ри илизации уются инения	ратура тения ения, <sup>0</sup> С	гурный ип
Эле	Диаг] Пост	Т взаимо <i>ј</i>	в Sb	50 в элементе	П кристал образ соеди	Темпе плав. соедин	Струк
Li	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	Li <sub>3</sub> Sb(к)	650	BiF <sub>3</sub>
Na	Дa	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	Не изучено	Не изучено	Na <sub>3</sub> Sb(к) NaSb(к)	856 465	Na <sub>3</sub> As LiAs
K	Да	Твердые раствор, эвтектика, перитектика, соединения	Не изучено	Не изучено	К <sub>3</sub> Sb(к) KSb(к) KSb <sub>2</sub> (к) K <sub>5</sub> Sb <sub>4</sub> (и-к)	812 610 411 507	Na <sub>3</sub> As LiAs
Rb	Да	Твердые раствор, эвтектика, перитектика, соединения	Не изучено	Не изучено	Rb <sub>3</sub> Sb(к) RbSb(к) Rb <sub>5</sub> Sb <sub>4</sub> (ик) RbSb <sub>2</sub> (ик) Rb <sub>3</sub> Sb <sub>7</sub> (ик) Rb <sub>5</sub> Sb <sub>2</sub>	733 610 515 418 456 466 и 239	Na <sub>3</sub> As NaP - - -
Cs	Да	Твердые раствор, эвтектика, перитектика, соединения	_	_	$Cs_3Sb(\kappa)$ $Cs_5Sb_4(\kappa)$ $CsSb(\kappa)$ $Cs_3Sb_7(\kappa)$ $Cs_2Sb_2(и\kappa)$ $CsSb_2(и\kappa)$	725 560 580 493 575 487 427	NaTl - NaP - - -
Fr			Η	Не изучено	- \ /		

Результаты анализа взаимодействия сурьмы с элементами II *а* подгруппы ПТ

Элемент Диаграмма Построена		п ействия	При температуре, <sup>0</sup> С растворимость, ат. %		И ІИЗАЦИИ ЮТСЯ НЕНИЯ	атура ения ния, <sup>0</sup> С	урный ш
		Ти взаимоде	Элемента в Sb	Sb в элементе	Пр кристалл образу соедин	Темпер плавл соедине	Структ
Be	Нет	-	Не изучено	Не изучено	Sb <sub>2</sub> Be <sub>3</sub> SbBe <sub>13</sub>	Не изучено	- NaZn <sub>13</sub>
Mg	Дa	Твёрдый растворы, эвтектика, перитектика и соединения	Не изучено	550-<0.04 500-<0.02	$\beta Mg_3Sb_2 \ \alpha Mg_3Sb_2$	1228 629-579	$\beta Mn_2O_3$ La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ca	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика и соединения	585-5,8	650-3,8	CaSb(к) Ca <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> (ик) CaSb <sub>3</sub> (ик)	985 825 730	- Ca <sub>3</sub> Sb <sub>4</sub>
Sr	Дa	Твердые растворы, эвтектика, перитектика и соединения	Не изучено	Не изучено	SrSb <sub>3</sub> (и-к) SrSb(к) Sr <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> (и-к) Sr <sub>2</sub> Sb(и-к)	680 935 880 840	- - -
Ba	Нет	Соединения	Не изучено	Не изучено	$\begin{array}{c} Ba_5Sb_3\\ Ba_2Sb\\ BaSb_3\\ Ba_5Sb_4 \end{array}$	- - -	$\begin{array}{c} Mn_5Si_3\\ La_2Sb\\ SrAs_3\\ Gd_5Si_4 \end{array}$
Ra	Нет	Не изучено	Не изучено	Не изучено	Не изучено	Не изучено	Не изучено

Результаты анализа взаимодействия сурьмы с элементами III *а* подгруппы ПТ

T	Ma Ha	ТВИЯ	При темп <sup>0</sup> С растворим	ературе, иость, ат. %	ации Ся ия	ура 1Я <sub>4</sub> , <sup>0</sup> С	ный
Элемен	Диаграмı Построеі	Тип взаимодейс	Элемента в Sb	Sb в элементе	При кристаллиз образуют соединен	Температ. плавлени соединении	Структурн тип
Sc	Нет	Соединение	Не изучено	Не изучено	SbSc	Не изучено	NaCl
Y	Дa	Твердые растворы, эвтектика, перитектика и соединения	Не изучено	Не изучено	YSb(к) Y4Sb3(ик) Y5Sb3(ик) Y3Sb(ик)	2310 2120 1690 1240	NaCl Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> P
La	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика и соединения	Не изучено	Не изучено	La <sub>2</sub> Sb(ик) La <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> (к) LaSb(ик) LaSb <sub>2</sub> (ик) La <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub>	1425 1690 1540 1110	Gd4Bi3 NaCl - Mn <sub>5</sub> Si3
Ce	Нет	Соединения	Не изучено	Не изучено	$\begin{array}{c} CeSb_2\\ CeSb\\ Ce4Sb_3\\ Ce_5Sb_3\\ Ce_2Sb \end{array}$	- - - -	LaSb <sub>2</sub> NaCl P4Tb <sub>3</sub> Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> La <sub>2</sub> Sb
Pr	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика и соединения	Не изучено	Не изучено	Pr2Sb(ик)           Pr5Sb3(ик)           Pr4Sb3(ик)           αPrSb (к)           PrSb2(ик)	1490 1670 1835 2170 1100	La <sub>2</sub> Sb Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> Анти- Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub> NaCl SmSb <sub>2</sub>
Nd	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика и соединения	Не изучено	Не изучено	NdSb(к) Nd5Sb3(ик) Nd4Sb3(ик) NdSb2 (ик)	2075 1690 1800 1650	$\begin{array}{c} NaCl\\ Mn_5Si_3\\ Th_3P_4\\ SmSb_2 \end{array}$
Pm	Нет	Не изучено	Не изучено	Не изучено	Не изучено	Не изучено	Не изучено
Sm	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика и соединения	Не изучено	β 950-5 α 840-2	Sm <sub>2</sub> Sb (ик) Sm <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub> (ик) Sm <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> (ик) SmSb (к) SmSb <sub>2</sub> (ик)	1350 1715 1890 2000 1300	La <sub>2</sub> Sb Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub> NaCl LaSb <sub>2</sub>
Eu	Нет	соединения	Не изучено	Не изучено	$EuSb_2$ $Eu_2Sb_3$		$CaSb_2$ $Sr_2Sb_3$

					Eu <sub>11</sub> Sb <sub>10</sub> Eu <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub> $\alpha$ -103.01 <sup>0</sup>	- -	$\begin{array}{c} Ho_{11}Ge_{10}\\ Y_3S_5 \end{array}$
Gd	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика и соединения	Не изучено	-1	$\begin{array}{c} Gd_5Sb_3(\mu\kappa)\\ Gd_4Sb_3(\mu\kappa)\\ \alpha \ GdSb(\kappa)\\ GdSb_2 \end{array}$	1640 1770 2130 780	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> Анти- Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub> NaCl SmSb <sub>2</sub>
Tb	Дa	Твердые растворы, эвтектика, перитектика и соединения	Не изучено	Не изучено	Тb5Sb3(ик) Tb4Sb3(ик) TbSb(к) TbSb2	1650 1770 2160 740	Mn5Si3 Th3P4 NaCl
Dy	Дa	Твердые растворы, эвтектика, перитектика и соединения	Не изучено	Не изучено	DySb <sub>2</sub> Y* βDySb αDySb(к) α Dy <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub> (ик) β Dy <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> (ик)	- 2170 1680 1780	- CaO NaCl Mn <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub> Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>
Но	Дa	Твердые растворы, эвтектика, перитектика и соединения	Не изучено	Не изучено	Ho <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub> (ик) α Ho <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> (ик) α HoSb(к) HoSb <sub>2</sub> (ик)	1680 1830 2160 670	Mn5Si3 Th3P4 NaCl -
Er	Нет	Соединения	Не изучено	Не изучено	ErSb <sub>2</sub> ErSb	-	- NaCl
Tm	Дa	Твердые растворы, эвтектика, перитектика и соединения	Не изучено	1,5	Tm5Sb3(ик) TmSb(к) TmSb2(ик)	1640 2020 640	Mn5Si3 NaCl
Yb	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика и соединения	Не изучено	Не изучено	Yb5Sb2(ик) Yb5Sb3(ик) Yb4Sb3(к) α Yb5Sb4(ик) β Yb5Sb4 YbSb(ик) YbSb2(к) Yb11Sb10	1430 1520 1540 1400 - 800 845	$\begin{array}{c} Yb_5Sb_2\\ Mn_5Si_3\\ Th_3P_4\\ -\\ -\\ NaCl\\ ZrSi_2\\ Ho_{11}Ge_{10} \end{array}$
Lu	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика и соединения	-	-	Lu5Sb3(ик) aLuSb(к) LuSb2	1570 2180 930	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> NaCl
Ac	Нет	Не изучено	Не изучено	Не изучено	Не изучено	Не изучено	Не изучено
Th	Нет	Соединения	900-0,53 850-0,76 800-0,16 750-0,05 700-<0.02 650-<0.02	Не изучено	ThSb2 Th3Sb4 ThSb	- - -	Cu2Sb Th3P4 NaCl
Pa	Нет	Не изучено	Не изучено	He	Не изучено	He	He

						0	
				изучено		изучено	изучено
		Эвтектика,	900-1,5	α620-0.02	U4Sb3(к)	1800	-
		весьма	850-0,9	β720-0.1	USb(ĸ)	1850	NaCl
		ограниченные	800-0,4	γ825-0.05	U <sub>3</sub> Sb <sub>4</sub> (ик)	1695	Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>
U	Дa	твердые	750-0,26	-	USb <sub>2</sub> (ик)	1355	Cu <sub>2</sub> Sb
		растворы,	700-0,15				
		соединения,	650-0,05				
		перитектика	1355-31,2				
Np	Нет	Не изучено	Не изучено	Не	Не изучено	He	Не
				изучено		изучено	изучено
Pu	Нет	Не изучено	Не изучено	Не	Не изучено	He	Не
			2	изучено	2	изучено	изучено
Am	Нет	Не изучено	Не изучено	Не	Не изучено	Не	Не
				изучено		изучено	изучено
Cm	Нет	Не изучено	Не изучено	Не	Не изучено	He	Не
			2	изучено	2	изучено	изучено
Bk	Нет	Не изучено	Не изучено	Не	Не изучено	He	Не
		, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	5	изучено	5	изучено	изучено
Cf	Нет	Не изучено	Не изучено	He	Не изучено	He	He
		, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	5	изучено	5	изучено	изучено
Es	Нет	Не изучено	Не изучено	He	Не изучено	He	He
		, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	5	изучено	5	изучено	изучено
Fr	Нет	Не изучено	Не изучено	He	Не изучено	He	He
		, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	5	изучено	5	изучено	изучено
Md	Нет	Не изучено	Не изучено	He	Не изучено	He	He
		, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	5	изучено	5	изучено	изучено
No	Нет	Не изучено	Не изучено	He	Не изучено	He	He
				изучено		изучено	изучено
Lr	Нет	Не изучено	Не изучено	He	Не изучено	He	He
				изучено		изучено	изучено

# 2.2. Построение диаграммы состояния системы Sb-Fr методом корреляции

На представленном рисунке приведена впервые построенная расчётным путём диаграммы состояния системы Sb-Fr. Она характеризуется образованием четырёх химических соединений, из которых Fr<sub>3</sub>Sb, FrSb и Fr<sub>3</sub>Sb<sub>7</sub> плавятся конгруэнтно при температурах 686, 532 и 548°C, соответственно. В системе предполагается кристаллизация трёх эвтектик с составами 36.6, 53.2 и 78.4 % ат. Fr при температурах 483, 411 и 530°C, соответственно [49].

Связь между величинами выражалась в виде линейной функции, у (2.1)

$$y=ax+b \tag{2.1}$$

Мерой линейной связи между двумя случайными величинами является, как известно, обыкновенный коэффициент корреляции. Коэффициент корреляции r, указывающий на отклонение *у* при изменении *x*, рассчитали по следующей формуле [53]:

$$r = \frac{n\sum_{i} x_{i} y_{i} - \sum_{i} x_{i} \sum_{i} y_{i}}{\sqrt{[n\sum_{i} x_{i} - (\sum_{i} x_{i})^{2}][n\sum_{i} y_{i} - (\sum_{i} y_{i})^{2}]]}},$$
(2.2)

где *у* – искомые параметры; *х* – порядковый номер второго компонента в ПТ. Расчёты выполнялись на электронно-вычислительной машине, результаты которых представлены в таблице 2.4. Оценка достоверности коэффициентов корреляции производилась преобразованием Фишера [53]:

$$z = \frac{1}{2} ln \frac{1+r}{1-r}.$$
 (2.3)

Для 5%-ного уровня значимости величины r находился соответствующий доверительный интервал:

$$r - t_q \frac{1 - r^2}{\sqrt{n}} < r < r + t_q \frac{1 - r^2}{\sqrt{n}},$$
(2.4)

где tq – значение q-процентного нормального отклонения. Проверка на нульгипотезу делалась по уравнению (2.4) построением критической области вида [53]:

$$|r| = t_q \cdot \sigma_{r_r} \tag{2.5}$$

где– $\sigma_r$ величина дисперсии по z-преобразованию.

Известно, что коэффициент корреляции связан с коэффициентом регрессии *у* по *х* соотношением [53]:

$$b = r \cdot \frac{\sigma_y}{\sigma_x},\tag{2.6}$$

где b – коэффициент регрессии,  $\sigma_y$ ;  $\sigma_x$  – величины дисперсий. Величина дисперсиипоу определялась относительно среднего значения по формуле

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{\Sigma_i y_i^2}{n} - \bar{y}^2},\tag{2.7}$$

Коэффициенты уравнения (2.2) и результаты расчёта коэффициента

корреляции (r	) для	системы	Fr-Sb
---------------	-------	---------	-------

	Коэф	фициенты	
Искомые параметр	ура	внения	r
	а	b	
Для температуры плавления конгруэнтно			
плавящегося химического соединения	-1,8	842,5	-0,86
$Fr_3Sb^*$			
Для температуры плавления конгруэнтно	-1 36	650.6	-0.97
плавящегося химического соединения FrSb	-1,50	050,0	-0,77
Для температуры плавления конгруэнтно			
плавящегося химического соединения	1,74	396,4	0,99
$Fr_3Sb_7$			
Для температуры плавления инконгруэнтно			
плавящегося химического соединения	0,43	402,65	0,99
$FrSb_2$			
Для первой эвтектической концентрации со	-0.07	42.9	-0.7
стороны Fr	0,07	,>	0,7
Для второй эвтектической концентрации со	-0.13	64 6	-09
стороны Fr	0,10	01,0	0,9
Для третьей эвтектической концентрации	0 19	61.85	0.9
со стороны Fr	0,17	01,05	0,9
Для температуры 1-го эвтектического	0.58	431.8	0.83
превращения со стороны Fr	0,00	131,0	0,05
Для температуры 2-го эвтектического	0 194	394 3	0.9
превращения со стороны Fr	0,171	571,5	0,9
Для температуры 3-го эвтектического	1.76	376.99	0.99
превращения со стороны Fr	-,, 0		- ,- ,

\*y= -1,8·87(Fr) +842,5=685,9 (Fr<sub>3</sub>Sb)

где n – число выборок, *y* – среднее арифметическое значение. Величина дисперсии по *x* приравнивалась к единице, так как отклонений в значении порядкового номера определённого элемента быть не может,

$$\sigma_{\chi} = 1, \qquad (2.8)$$

Для точной оценки у по заданному х из соотношения (2.8) мы можем записать.

$$y - \bar{y} = r \cdot \frac{\sigma_y}{\sigma_r} (x - \bar{x}),$$
 (2.9)



где *x*, *y* – средние арифметические значения. Величина коэффициентов корреляции (см. табл. 2.4.) и выводы из уравнений показывают, что между искомыми параметрами и порядковым номером второго компонента в ПТ имеется хорошая линейная корреляция. Исходя из этого положения, мы считали целесообразным вести дальнейший расчёт для точного определения значений у по x, по которым была построена диаграмма состояния системы Sb-Fr (см. рис. 2.1) [49].

#### 2.3. Расчет диаграммы состояния системы Sb-Th

Знание построение диаграммы состояния двойных металлических систем необходимо для выбора и разработки промышленных металлических материалов, технологии их производства и практического использование, является актуальной задачи [54].

2.2 приведена первый построения расчётным Ha рис. путём диаграммы состояния Sb-Th. В системе Sb-Th образуются одного соединения ThSb, которые плавятся конгруэнтно при температуре 3424 °C. Соединения  $Th_4Sb_3$ ,  $Th_5Sb_3$  и  $ThSb_2$  образуются по перитектической реакции 653°С, 2443°С и 2446°С. В данной системе предполагается при кристаллизации 2 эвтектики с составами 18,8 и >99% ат. Sb при температурах 1346 и 1149°С, соответственно. Соединение ThSb имеет моноклинную структуру типа LiAs [54].



Рисунок 2.2. Диаграмма состояния Sb-Th

Значение коэффициентов уравнения (2.2) и результаты расчёта

коэффициента корреляции	и ( <i>r</i> ) для системы Sb-	-Th
-------------------------	--------------------------------	-----

	Коэф		
Искомые параметр	уравнения		r
	а	b	
Для определения температуры плавления			
инконгруэнтно плавящегося химического	74,3	-4240,8	0,96
соединения <i>ThSb</i> <sub>2</sub>			
Для определения температуры плавления			
конгруэнтно плавящегося химического	63,77	-2315,15	0,68
соединения ThSb			
Для определения температуры плавления			
инконгруэнтно плавящегося химического	36,8	-868,5	0,9
соединения $Th_5Sb_3$			
Для определения температуры плавления			
инконгруэнтно плавящегося химического	-46	4793,5	-0,99
соединения $Th_4Sb_3*$			
Для определения первый эвтектической	0.27	-5.45	0.5
концентрации со стороны Sb	0,27	5,75	0,5
Для определения второй эвтектической	0.0006	98.003	0.035
концентрации со стороны Sb	0,0000	70,005	0,055
Для определения температуры 1-го	10 756	378 7	0.54
эвтектического превращения со стороны Sb	10,750	570,7	0,01
Для определения температуры 2-го	23.253	-943 75	0.94
эвтектического превращения со стороны Sb	23,233	713,75	0,71

 $*y = -46.90(Th) + 4793,5 = 653,5(Th_4Sb_3)$ 

Расчёты выполнялись на электронно-вычислительной машине, результаты которых представлены в таблице 2.5.

В целом, результаты построение диаграммы состояния системы Sb-Th с использованием экстраполяция, интерполяция, метода наименьших квадратов и расчёта коэффициента корреляции [54].

# 2.4. Построение диаграммы состояния системы Sb-Eu методом корреляции

Диаграмма состояния Sb-Eu (рис. 2.3) построена по экстраполяции, интерполяция, метода наименьших квадратов и расчёта коэффициента корреляции.

#### Таблица 2.6

Полученные уравнения (2.2) и результаты расчёта коэффициента корреляции (r) для системы Sb- Eu

Искомые параметр	Коэффициенть		
пекомые параметр	а	b	r
Для определения температуры			
плавления конгруэнтно	28	195 /15	0.929
плавящегося химического	20	195,45	0,929
соединения EuSb*			
Для определения первый			
эвтектической концентрации со	0,05	10,2	0,58
стороны европий			
Для определения температуры 1-			
го эвтектического превращения	11,358	369	0,95
со стороны европий			

\*y= 28.63(Eu) +195,45=1959,45 (EuSb)

В диаграмма образование в системе единственной фазы EuSb, температура плавления 1959<sup>о</sup>С. В системе Sb-Eu существуют один эвтектика при температурах 1084.5<sup>o</sup>C -13.3%.



Рисунок 2.3. Диаграмма состояния Sb-Eu

# 2.5. Построение диаграммы состояния Sb-Er расчёта коэффициента корреляции

На рис. 2.4 приведена первый построения расчётным путём диаграммы состояния Sb-Er. В системе Sb-Er образуются одного соединения ErSb, которые плавятся конгруэнтно при температуре 1978 °C. Соединения  $Er_5Sb_3$ ,  $Er_4Sb_2$  образуются по перитектической реакции при 1625°C, 1726°C. В данной системе предполагается кристаллизации 2 эвтектики с составами 15,8 и >99% ат. Sb при температурах 1216 и 394°C, соответственно.

Результаты построение диаграмма состояния системы Sb-Er с использованием экстраполяция, интерполяция, МНК и расчёта коэффициента корреляции.

Полученные уравнения (2.2) и результаты расчёта коэффициента

			-
	Коэффициенты		
Искомые цараметр	урав	14	
	а	b	,
Для определения температуры плавления			
инконгруэнтно плавящегося химического	-15	2645	-7,2
соединения $Er_5Sb_3$			
Для определения температуры плавления			
конгруэнтно плавящегося химического	-10	2658,6	0,2
соединения ErSb			
Для определения температуры плавления			
инконгруэнтно плавящегося химического	-26,6666	3540	0,6
соединения $Er_4Sb_2*$			
Для определения первый эвтектической	1.05	-55 55	-0.99
концентрации со стороны эрбия	1,05	55,55	0,77
Для определения второй эвтектической	1	31	0.77
концентрации со стороны эрбия	1	51	0.77
Для определения температуры 1-го			
эвтектического превращения со стороны	26	-552	-0,98
эрбия			
Для определения температуры 2-го			
эвтектического превращения со стороны	-48,6	3698,8	-0,86
эрбия			

корреляции (r) для системы Sb-Er

 $*y = -26,6666.68(Er) + 3540 = 1726,6712 (Er_4Sb_2)$ 



Рисунок 2.4. Диаграмма состояния Sb-Er

# 2.6. Построение диаграммы состояния Sb-Pm расчёта коэффициента корреляции

На рис. 2.5 приведена первый построения расчётным путём диаграмма состояния Sb-Pm.



Рисунок 2.5. Диаграмма состояния Sb-Pm

В системе Sb-Pm образуются одного соединения PmSb, которые плавятся конгруэнтно при температуре 1931 °C. Соединения  $Pm_4Sb_3$ ,  $Pm_5Sb_3$  образуются по перитектической реакции при 1748°C, 1690°C. В системе Sb-Pm существуют один эвтектика при температурах 912°C- 3,8%.

#### Таблица 2.8

Полученные уравнения (2.2) и результаты расчёта коэффициента корреляции (r) для системы Sb-Pm

	Коэффи		
Ucronite HanaMeth	уравнения		
искомые параметр	а	b	I
Для определения температуры			
плавления инконгруэнтно плавящегося	-16 19	2735 56	-0.9
химического соединения Pm <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	-10,17	2755,50	-0,7
Для определения температуры			
плавления конгруэнтно плавящегося	-14 69	2827.9	-0 462
химического соединения PmSb*	14,09	2027,9	0,102
Для определения температуры			
плавления инконгруэнтно плавящегося	0.12	1683.4	0 077
химического соединения Pm <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub>	0,12	1005,4	0,077
Для определения первый эвтектической			
концентрации со стороны промерий	-0,467	32,31	-0,94
Для определения температуры 1-го			
эвтектического превращения со стороны	-12 6217	1682 7	-0.71
промерий	12,0217	1002,7	0,71

\*y = -14,69.61(Pm) + 2827,9 = 1930,91 (PmSb)

# 2.7. Построены диаграммы состояния Sb-Ra расчёта коэффициента корреляции

Диаграмма состояния Sb-Ra (рис. 2.6) построена по экстраполяции, интерполяция, метода наименьших квадратов и расчёта коэффициента

корреляции. В диаграмма образование в системе единственной фазы RaSb, температура плавления 794<sup>0</sup>C.

### Таблица 2.9

Полученные уравнения (2.2) и результаты расчёта коэффициента корреляции (r) для системы Sb-Ra

	Коэфф	ициенты	
Искомые параметр	уравнения		r
	а	b	
Для определения температуры			
плавления конгруэнтно плавящегося	-2,8	1041,17	-0,999
химического соединения RaSb*			

y = -2,8.88(Ra) + 1041,17 = 794,77(RaSb)



Рисунок 2.6. Диаграмма состояния Sb-Ra

# 2.8. Оценка степени изученности двойных систем свинца с элементами I-II *а* подгруппы ПТ

Ниже приводятся сведения о двойных диаграммах свинца с элементами І *а* подгруппы периодической системы Д.И. Менделеева, известные в литературе. В табл. 2.10 обобщён и показан характер физико-химического взаимодействия свинеца с элементами в соответствии с расположением их в периодической системе [55].

В результате исследования было выявлено, что из 6 систем свинец с элементы I *a* подгруппы (ПТ) изучено 4 систем с литием, натрием, калием и рубидием. Для них ранее уже построены диаграммы состояния, которые характеризуются образованием ограниченных твёрдых растворов, эвтектических и перитектических равновесий, а также химических соединений. К неизученным и малоизученным системам относятся 2 системы свинец с цезием и францием [55].

В таблице 2.11 обобщён и показан характер физико-химического взаимодействия свинца с элементами II *а* подгруппы ПТ в соответствии с расположением их в периодической систем [55].

В результате исследования было выявлено, что из 6 систем свинца с элементы II *а* подгруппы ПТ изучены 4 системы с магнием, кальцием, стронцием и барием. Для них ранее уже построены диаграммы состояния, которые характеризуются образованием ограниченных твёрдых растворов, эвтектических и перитектических равновесий, а также химических соединений. К неизученным системам относятся 2 системы свинца с бериллием и радием [55].

Результаты анализа взаимодействия свинца с элементами I *а* подгруппы ПТ

TH	има иия сна	ствия	При температуре, <sup>0</sup> С растворимость, ат. %		При температуре, <sup>0</sup> С растворимость, ат. %		зации тся ния	гура іия ния	Эный	
Элеме Диаграл состоян Постро	Тип взаимодей	элемента в Рb	Рb в элементе	При кристалли образую соедине	Темпера <sup>,</sup> плавлен соедине	Структу <sub></sub> тип				
Li	Дa	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	3-0,09	3,2-0,11	Li <sub>10</sub> Pb <sub>3</sub> (к) LiPb(к) Li <sub>4</sub> Pb(ик) Li <sub>3</sub> Pb (ик) Li <sub>5</sub> Pb <sub>2</sub> (ик)	726 482 650 658 642	-			
Na	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	1,2ат-12,7	Не изучено	Рb <sub>4</sub> Na <sub>15</sub> (к) Pb <sub>4</sub> Na <sub>9</sub> (к) PbNa(к) αPb <sub>2</sub> Na <sub>5</sub> (ик)	386 403 372 и 320 391	-			
К	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	не установлен	274- ~91	КРb(к) K <sub>2</sub> Pb <sub>3</sub> (ик) KPb <sub>2</sub> (ик) KPb <sub>4</sub> (ик)	570 372 338 292	-			
Rb	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	Не изучено	Не изучено	RbPb (к)           RbPb3(ик)           RbPb2(ик)           Rb2Pb3 (ик)           Rb4Pb5(ик)	610 390 490 510 553	-			
Cs	Нет	Не изучено	Не изучено	Не изучено	Не изучено	Не изучен ии	-			
Fr	Нет	Не изучено	Не изучено	Не изучено	Не изучено	Не изучен ии	-			

Результаты прогноза взаимодействия свинца с элементами II *а* подгруппы ПТ

(снт амма яния оена		яния оена п сйствия	При температуре, <sup>0</sup> С растворимость, ат. %		и изации ются іения	атура ения іения	урный п
Элем	Диагр. состо; Постр	Ти взаимоде	элемента в Рb	Рb в элементе	Пр кристалл образу соедин	Темпер плавл соедин	Структу ти
Be	-	неизвестно	1000 -0,01	Не изучено	Не изучено	Не изучено	-
Mg	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	150-2,2	200 -0,5	Mg <sub>2</sub> Pb(к)	549	-
Ca	Дa	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	326,1 -0,36	326,1- 0,95	СаРb <sub>3</sub> (к) Са <sub>2</sub> Pb(к) СаРb (ик) Са <sub>5</sub> Pb <sub>3</sub> (ик)	666 1205 968 1127	-
Sr	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	324,5 - 0,33	Не изучено	SrPb3 (к)           Sr2Pb (к)           Sr3Pb5 (ик)           Sr2Pb3(ик)           SrPb(ик)           Sr5Pb4(ик)           Sr5Pb3(ик)	677 1156 645 717 795 943 1054	_
Ba	Да	Твердые растворы, эвтектика, перитектика, соединения	Не изучено	Не изучено	Ва <sub>5</sub> Pb <sub>3</sub> (к) ВаPb <sub>3</sub> (к) Ва <sub>3</sub> Pb <sub>5</sub> (ик) ВаPb (ик) Ва <sub>2</sub> Pb(ик)	970 610 726 855 916	-
Ra	Нет	Не изучено	Не изучено	Не изучено	Не изучено	Не изучено	-

# 2.9. Построение диаграммы состояния Pb-Fr расчёта коэффициента корреляции

Диаграмма состояния Pb-Fr (рис. 2.7) построена на основании данных расчётным путём, метод наименьших квадрат, метод корреляция. В системе Pb-Fr установлены два промежуточные фазы: PbFr<sub>2</sub>, PbFr, Coeдинение Pb<sub>2</sub>Fr<sub>3</sub>, кристаллизуется из расплава конгруэнтно при температуре 1055,7°C; фазы PbFr<sub>2</sub> и PbFr образуются по перитектическим реакциям при температурах 684,4 и 729,4 соответственно.

### Таблица 2.12

Полученные уравнения и результаты расчёта коэффициента корреляции (r) для системы Pb-Fr

	Коэффі		
Искомые параметр	уравнения		r
	а	b	
Для определения температуры 1-го			
эвтектического превращения со	1,811	180,33	0,52
стороны свинец *			

\*y= 1,811·87(Fr) +180,33=337,887(1-эвтектика)



Рисунок 2.7. Диаграмма состояния Pb-Fr

### 2.10. Построение диаграммы состояния Pb-Ra расчёта

### коэффициента корреляции

Диаграмма состояния Ra-Pb (рис. 2.8) построена по результатам методов аналогии, экстраполяции, интерполяции и метода наименьших квадратов с учётом порядкового номера элемента [56].

### Таблица 2.13

Полученные уравнения (2.2)	и результаты расчёта	коэффициента
корреляции (r	) для системы Pb-Ra	

	Коэффициенты			F-критерий	
Искомые параметр	уравнения		r		
	а	b			
Для определения температуры					
плавления инконгруэнтно	1 24	1044 90	0.29	0.52	
плавящегося химического	-4,24	1044,80	-0,38	0,55	
соединения Ra <sub>2</sub> Pb*					
Для определения температуры					
плавления конгруэнтно	0.5	860 16	0.17	0.006	
плавящегося химического	0,5	809,10	0,17	0,000	
соединения RaPb					
Для определения температуры					
плавления конгруэнтно					
плавящегося химического	-	-	-	-	
соединения Ra <sub>3</sub> Pb <sub>5</sub>					
Для определения температуры					
плавления конгруэнтно	-4 53	1221.87	0.00	22467	
плавящегося химического	-т,55	1221,07	-0,99	2240,7	
соединения Ra <sub>5</sub> Pb <sub>3</sub>					
Для определения первый					
эвтектической концентрации	-0,0187	87,24	0,2	0,125	
со стороны радия					
Для определения температуры					
1-го эвтектического	2 2678	5067	0 226	0.382	
превращения со стороны	2,2070	500,7	0,330	-0,362	
радия					

 $y = -4,24 \cdot 88(Ra) + 1044,80 = 671,68(Ra_2Pb)$ 



Рисунок 2.8. Диаграмма состояния Pb-Ra

В системе существуют четыре интерметаллических соединения, из которых RaPb, Ra<sub>3</sub>Pb<sub>5</sub> и Ra<sub>5</sub>Pb<sub>3</sub> конгруэнтно плавятся при 913.7, 870 и 823 <sup>0</sup>C соответственно. Соединение Ra<sub>2</sub>Pb образуются по перитектическим реакциям при температуре 671.1°C [56].

# 2.11. Влияние добавок лития, натрия и калия на микроструктуру и механические свойства свинцово-сурьмяного сплава ССу3

Для исследования микроструктуры исследуемых образцов из полученного расплава отливались цилиндрические образцы диаметром 10-16 мм и длиной 5-10 мм. Каждый образец предварительно отшлифовывали, обезжиривали спиртом и погружали в 20%-ный водный раствор азотной кислоты. Время травления составляло от 10 до 20 с. После травления микрошлиф промывали в проточной воде и тщательно высушивали прижатием к чистой фильтровальной бумаге.

Материалом исследования служил литой промышленный свинцовосурьмяного сплава ССу3, содержащий, мас. %: Sb-3,0%; остальное - Pb. Для изучения влияния добавок лития, натрия и калия на микроструктуру свинцового сплава ССу3 были получены серии сплавов с содержанием указанных металлов в диапазоне 0.05-1.0 мас. %.

Микроструктуры свинцово-сурьмяного сплава CCy3 с литием, натрием и калием приведены на рис. 2.9-2.11. Видно кристаллы PbSb на фоне тройной эвтектики Pb+Sb+γ, а также небольшое количество иглообразных кристаллов химического соединения PbSb и химического соединения PbK.



Рисунок 2.9. Микроструктуры (х500) свинцово-сурьмяного сплава ССу3 (а), содержащего литий, мас. %: 0,1(б); 0,5(в)



Рисунок 2.10. Микроструктуры (х500) свинцово-сурьмяного сплава ССу3, содержащего натрий, мас. %: 0,05 (а); 0,5(б); 1,0 (в)



Рисунок 2.11. Микроструктуры (x500) свинцово-сурьмяного сплава ССу3, содержащего калий, мас. %: 0,05 (а); 0,1(б); 0,5(в)

Установлено, что добавки лития, натрия и калия как модификаторы структуры значительно измельчают микроструктуру исходного сплава и она становится однородной и мелкозернистой. В результате проведённых исследований установлено, что структура изученных сплавов однотипная и состоит из твёрдого раствора свинца и других фаз. Среди щелочных металлов наиболее эффективной модифицирующей добавкой является калий (рис. 2.11).

Твердость по методу Бринелля (ГОСТ 9012-59) измеряют вдавливанием в испытываемый образец стального шарика определённого диаметр D (2,5; 5; 10мм) под действием заданной нагрузки F в течение определённого времени (рис. 2.12) [4]. Исследование проведено нами на приборе твердомер MODEL HBRV-187.5D (рис. 2.13).

$$HB = \frac{F}{s},\tag{2.10}$$

Твердость, выраженная через диаметр шарика D и диаметр отпечатка d, характеризуется формулой:

$$HB = \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}.$$
(2.11)

Рисунок 2.12. Схема твёрдости по методу Бринелля [4]

Существует приближенная зависимость предела прочности металла и твёрдости по Бринеллю.



Рисунок 2.13. Твердомер MODEL HBRV-187.5D

Твёрдость и прочность свинцово -сурьмяного сплава ССу3, легированного

Содержание лития, натрия и калия в сплаве,	<sup>*</sup> Твёрдость НВ, кгс/мм <sup>2</sup>	<sup>*</sup> Твёрдость НВ, МПа	Расчётная прочность, МПа			
Mac. %						
	Сплав С	2Cy3+Li	Γ			
CCy3	15,45	151,51	10,61			
0,05	14,26	139,84	9,78			
0,1	12,51	122,86	8,60			
0,5	10,88	106,69	7,47			
1,0	8,25	80,90	5,66			
Сплав ССу3+Na						
0,05	14,78	144,94	10,15			
0,1	13,67	134,05	9,95			
0,5	12,25	130,36	9,38			
1,0	10,54	120,13	9,13			
Сплав ССу3+К						
0,05	14,50	142,19	9,03			
0,1	13,15	128,95	8,41			
0,5	11,65	114,24	8,00			
1,0	9,45	92,67	6,48			

литием, натрием и калием

\*-среднее значение определили по результатам 3 измерений.

Одним из широко распространённых видов механических испытаний металлов является измерение твёрдости. Так как большинство свойств металлов и сплавов определяется его структурой, по значению твёрдости можно сделать предварительные выводы о других механических свойствах металла (сплава). Измерение твёрдости позволяет сделать выводы о наличии или отсутствии в деталях упрочнённых поверхностей в результате различных видов термической обработки сплавов, связанной с изменением структуры по сечению детали.



Рисунок 2.14. Зависимость влияния добавки лития, натрия и калия на

твёрдость свинцово-сурьмяного сплава ССу3



**Рисунок 2.15.** Влияние добавки лития, натрия и калия на расчётную прочность свинцово-сурьмяного сплава ССу3
Как видно из табл. 2.14 при добавке щелочных элементов (Li, Na, K) до 1.0 мас. % твёрдость и прочность исходного сплава уменьшается.

На рис. 2.16 приведена построенная 3-D модели расчётным путём структура свинцово-сурьмяного сплава CCy3 с литием натрием и калием с помощью программа «Avogadro» и «Vesta».

Avogadro - редактор и визуализатор молекул, предназначенный для кроссплатформенного использования в вычислительной химии, молекулярном моделировании, материаловедении и смежных областях. Функционал программы можно расширить с помощью плагинов.

С помощью Avogadro можно легко построить или изменить структуру молекулы, при этом программа обеспечивает отличное качество отображения молекул. Приложением поддерживается просмотр и редактирование трёхмерных структур большинства наиболее популярных в вычислительной химии форматов.



**Рисунок 2.16.** Модель кристаллической решётки свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием(а), натрием (б) и калием (в)

#### 2.12. Заключение по главе II

Данные по диаграммам состояний были получены автором при плавления изучении зависимости температуры интерметаллидов, превращений и их концентрации в эвтектических зависимости OT порядкового номера второго компонента в ПТ. Величины коэффициентов корреляции и выводы из уравнений показывают, что между искомыми параметрами и порядковым номером второго компонента в ПТ имеется хорошая линейная корреляция. Исходя из этого положения, целесообразном вести дальнейший расчёт для точного определения значений у по х, по которым была построены диаграммы состояния систем Sb-Fr, Sb-Th, Sb-Ra, Sb-Er, Sb-Pm, Sb-Eu Pb-Fr, Pb-Ra методами экстраполяции, интерполяция, метода наименьших квадратов и расчёта коэффициента корреляции

Малые добавки растворимых в свинцовый сплав ССу3 щелочных элементов приводят к незначительному изменению механических свойств.

# ГЛАВА III. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЁМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССуЗ С ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ

# 3.1. Теория метода установка и методика измерения теплоёмкости твёрдых тел

Исследование теплоёмкости металлов проводилось на установке, схема которой представлена на рисунке 3.1. Схема установки для измерения теплоёмкости твёрдых тел, включает узлы: электропечь (3), смонтированная на стойке (6), по которой она может перемещаться вверх и вниз. Образец (4) и эталон (5) (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндр длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары. Концы термопар подведены к цифровому термометру «Digital Multimeter DI9208L» (7, 8 и 9).

Электропечь запускается через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) (1), установив нужную температуру с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифровых термометров фиксируется значение начальной температуры. Вдвигаем образец и эталон в электропечь, и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показания цифровых термометров на компьютере (10). Образец и эталон одновременно выдвигаем из электропечи и с этого момента фиксируем температуру. Записываем показания цифрового термометра на компьютер через каждый 10с, до охлаждения температуры образца и эталона ниже 35  $^{0}$ С.

75



Рисунок 3.1. Установка для определения теплоёмкости твёрдых тел в режиме «охлаждения»

Для измерения удельной теплоёмкости сплавов в широкой области температур использует закон охлаждения Ньютона - Рихмана.

Теряемое ранее разогретым телом массой m при его охлаждении на dT градусов количество теплоты  $\delta Q$ , рассчитано по формуле:

$$\delta Q = C^0{}_p m dT \,, \tag{3.1}$$

где С<sup>0</sup><sub>p</sub>- удельная теплоёмкость вещества, из которого состоит тело.

Допуская, что через поверхность тела происходит потеря энергии, считают, что теряемое через поверхность тела за промежуток времени  $d\tau$ количество теплоты  $\delta Q_S$  будет пропорционально разности температур тела Т и окружающей среды T<sub>0</sub>, площади поверхности *S* и времени [57-63].

$$\delta Q_S = -\alpha (T - T_0) \cdot S d\tau, \qquad (3.2)$$

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

$$\partial Q = \partial Q_S \ \ \mathbf{H} \ C_p^0 m dT = -\alpha (T - T_0) \cdot S d\tau, \tag{3.3}$$

Выражение (3.3) можно представить в виде

$$C_p^0 m \frac{dT}{d\tau} = -\alpha (T - T_0) S$$
, (3.4)

Полагая, что  $C_p^0$ ,  $\alpha$ , T и  $T_0$  в малых интервалах температур не зависят от координат точек поверхности образца, разогретых до равной температуры окружающей среды, для двух образцов соотношение (3.4) будет следующим

$$C_{p_1}^0 m_1 s_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 s_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2, \tag{3.5}$$

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

$$C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2,\tag{3.6}$$

Из этого уравнения, зная удельную теплоёмкость эталона  $C_{p_1}^0$ , скорости охлаждения эталона  $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1$ , и исследуемого образца  $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$  и массы образцов m<sub>1</sub> и m<sub>2</sub>, можно рассчитать теплоёмкость неизвестного вещества  $C_{p_2}^0$  по:

$$C_{p_{2}}^{0} = \frac{C_{p_{1}}^{0} m_{1} \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_{1}}{m_{2} \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_{2}},$$
(3.7)

где: m<sub>1</sub> и m<sub>2</sub>, соответственно, массы эталона и образца, S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub> - их площади поверхности,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  их коэффициенты теплоотдачи. При использовании формулы (3.7) можно допустить, что  $\alpha_1 = \alpha_2$  [64-70].

В данном разделе работы представлены результаты определения температурной зависимости удельной теплоёмкости свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием по известной удельной теплоёмкости эталонного образца из эталона (Рb марки С00).

Для определения скорости охлаждения строят кривые охлаждения исследуемых образцов. Кривая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его в неподвижном воздухе. Подробная методика исследования теплоёмкости сплавов в режиме «охлаждения» приведена в работе [71-76].

# 3.2. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием

Тройные сплавы, т.е. свинцово-сурьмяного сплав ССу3 с литием получали в шахтной лабораторной печи сопротивление типа СШОЛ при температуре 550 - 600 °C. Содержание лития в сплавах варьировалось в передах 0.05-1.0 мас. %. Из полученных сплавов отливались цилиндрические образцы диаметром 16 мм, длиной 30 мм, в графитовую изложницу заданной формы, для исследования теплоёмкости. Содержание лития в сплавах определяли гравиметрическим методом [77].

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из сплава свинцово-сурьмяного ССу3, легированного литием представлены на рис. 3.2. Интервал измерения температуры составлял 0,1 К. Вся обработка результатов производилась по программе MS Excel и графики строились с помощью программы SigmaPlot.

Полученные кривые охлаждения образцов из указанных сплавов рис. 3.2) описываются уравнением вида:

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \qquad (3.8)$$

где *a*, *b*, *p*, *k* - постоянные для данного образца,  $\tau$  – время охлаждения.

Дифференцируя уравнение (3,8) по *т*, получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau},\tag{3.9}$$

Значения коэффициентов *a*, *b*, *p*, *k*, *ab*, *pk* в уравнении (3.9) для исследованных сплавов приведены в таблице 3.1. Кривые зависимости скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцово-сурьмяного сплава ССу3, легированного литием представлены на рис. 3.3 [77].



Рисунок 3.2. График зависимости температуры образца от времени охлаждения для образцов из свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием и эталона (Рb марки С00)



**Рисунок 3.3.** Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием и эталона (Рb марки С00)

Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (3.9) для свинцово-

Содержание лития в сплаве, мас. %	<i>a</i> , K	<i>b</i> ·10 <sup>-2</sup> , c <sup>-1</sup>	р, К	<i>k</i> ·10 <sup>-4</sup> , c <sup>-1</sup>	ab·10 <sup>-1</sup> , Kc <sup>-1</sup>	pk <sup>.</sup> 10 <sup>-1</sup> , Kc <sup>-1</sup>
CCy3	264,4377	0,887	305,18	0,281	2,34	8,59
0,05	264,4383	0,887	309,17	0,278	2,34	8,59
0,1	264,4382	0,887	308,67	0,278	2,34	8,59
0,5	264,4381	0,887	307,48	0,279	2,34	8,59
1,0	264,4440	0,887	308,18	0,279	2,34	8,59
Эталон	238,2422	0,867	303,60	0,268	2,07	8,14

сурьмяного ССу3, легированного литием и эталона (Рb марки С00)

Далее по рассчитанным значениям величин скоростей охлаждения образцов по уравнению (3,7) была вычислена удельная теплоёмкость свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием. Получено следующее общее уравнение температурной зависимости удельной теплоёмкости сплавов и эталона (Рb марки С00) [77].

$$C_P^0 = a + bT + cT^2 + dT^3, (3.10)$$

Получены следующие коэффициенты температурной зависимости удельной теплоёмкости эталона и свинцово-сурьмяного сплава ССу3, легированного литием, которые представлены в таблице 3.2 [77].

Значения коэффициентов <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , <i>d</i> в уравнении (3.10) для свинцово-
сурьмяного сплава CCy3, легированного литием и эталона (Pb марки C00

Содержание					Коэффициент
лития в	а,	<i>b</i> ,	<i>c</i> ·10 <sup>-3</sup> ,	$d.10^{-5},$	корреляции
сплаве, мас.	Дж∕кг∙К	Дж/(кг·К <sup>2</sup> )	Дж/(кг·К <sup>3</sup> )	Дж/(кг·К <sup>4</sup> )	$\mathbb{R}^2$
%					
ССу3	-159,36	1,95	-4,158	0,303	0,9985
0,05	-171,40	2,01	-4,26	0,309	0,9982
0,1	-177,30	2,06	-4,37	0,317	0,9975
0,5	-183,02	2,11	-4,50	0,328	0,9979
1,0	-168,13	2,00	-4,23	0,307	0,9982
Эталон	105,60	0,094	-0,085	0,005	1,0

Результаты расчёта С<sub>р</sub><sup>0</sup> для сплавов по формулам (3.7) и (3.10) через 100 К представлены в таблице 3.3 и на рис. 3.4.

## Таблица 3.3

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) свинцовосурьмяного сплава ССу3, легированного литием и эталона (Рb марки С00)

Содержание лития	Т, К							
в сплаве ССу3, мас.	300	350	400	450	500			
%	500	550	100	150	500			
CCy3	131,57	141,38	146,19	148,29	149,93			
0,05	131,62	142,72	148,75	152,02	154,84			
0,1	132,99	144,28	150,38	153,64	156,45			
0,5	133,53	144,85	150,89	154,11	156,97			
1,0	134,05	145,32	151,54	155,04	158,11			
Эталон	127,50	130,23	132,80	135,24	137,60			



**Рисунок 3.4.** Зависимость удельной теплоёмкости от температуры для образцов из сплава ССу3 с литием и эталона (Рb марки С00)

Используя вычисленные данные по теплоёмкости свинцово-сурьмяного сплава ССу3, легированного литием и экспериментально полученные величины скорости охлаждения образцов, была рассчитана коэффициент теплоотдачи α(Вт/(К·м<sup>2</sup>)) для сплавов и эталона (Рb марки С00) по следующей формуле [77].

$$\alpha = \frac{C_P^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}.$$
(3.11)

Для свинцово-сурьмяного сплава ССу3, легированного литием температурная зависимость коэффициента теплоотдачи имеет вид (рис. 3.5). Добавки лития и температура увеличивают коэффициент теплоотдачи сплава ССу3 [77].



Рисунок 3.5. Коэффициента теплоотдачи свинцово-сурьмяного сплава ССу3, легированного натрием и эталона (Рb марки С00)

Для расчёта температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса были использованы интегралы от удельной теплоёмкости по уравнению (3.10):

$$[H^{0}(T) - H^{0}(T_{0})] = \alpha(T - T_{0}) + \frac{b}{2}(T^{2} - T_{0}^{2}) + \frac{c}{2}(T^{3} - T_{0}^{3}) + \frac{d}{2}(T^{4} - T_{0}^{4});$$
(3.12)

$$[S^{0}(T) - S^{0}(T_{0})] = aln \frac{T}{T_{0}} + b(T - T_{0}) + \frac{c}{2}(T^{2} - T_{0}^{2}) + \frac{b}{3}(T^{3} - T_{0}^{3});$$
(3.13)

$$[G^{0}(T) - G^{0}(T_{0})] = [H^{0}(T) - H^{0}(T_{0})] - T[S^{0}(T) - S^{0}(T_{0})], \qquad (3.14)$$

где *T*<sub>0</sub> = 298.15

Результаты расчёта изменений термодинамических функций свинцового сплава ССу3, легированного литием представлены в таблице 3.4 и на рис. 3.6 [77].

Температурная зависимость изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяногосплава ССу3, легированного литием и эталона

		Содержание лития в сплаве, мас. %							
Т.К.	Эталон	CCy3	0,05	0,1	0,5	1,0			
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], $ кДж/кг для сплавов								
300	0,23578	0,24628	0,24300	0,24552	0,24653	0,24751			
350	6,67981	7,20166	7,12779	7,20414	7,23351	7,25775			
400	13,2562	14,5481	14,4312	14,5876	14,6442	14,6957			
450	19,9577	22,0977	21,9572	22,1949	22,2762	22,3672			
500	26,7791	29,7763	29,6258	29,9442	30,0499	30,1933			
	[S	${}^{0}(T) - S^{0}(T_{0}^{*})],$	кДж/(кг•К)	для сплаво	В				
300	0,00079	0,00082	0,00081	0,00082	0,00082	0,00083			
350	0,02065	0,02225	0,02202	0,02225	0,02234	0,02242			
400	0,03821	0,04186	0,04197	0,04197	0,04212	0,04228			
450	0,05399	0,05964	0,05924	0,05988	0,06010	0,06034			
500	0,06836	0,07582	0,07620	0,07620	0,07648	0,07683			
		$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$	)], кДж/кг д	ля сплавов					
300	-0,00073	-0,00076	-0,00075	-0,00076	-0,00076	-0,00077			
350	-0,54769	-0,58455	-0,57796	-0,58410	-0,58650	-0,58854			
400	-2,02751	-2,19497	-2,17368	-2,19703	-2,20585	-2,21340			
450	-4,33911	-4,73967	-4,69952	-4,75023	-4,76874	-4,78588			
500	-7,40333	-8,13204	-8,07117	-8,15826	-8,18914	-8,22100			

(Pb марки C00)



0,10  $\sum [S^0(T) - S^0(T_0)]$ , кДж/кг·К для сплавов



Рисунок 3.6. График температурной зависимости изменений энтальпии (а), энтропии (б), энергии Гиббса (в) для свинцового сплава систем ССу3 с литием и эталона (Рb марки C00)

Результаты исследования теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием показывают, что легирующий компонент в изученном концентрационном интервале (0.05 – 1.0 мас. %) увеличивает теплоёмкость, энтальпию и энтропию исходного сплава ССу3 [77].

Полученные зависимости показывают, что с ростом температуры и концентрации лития теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается [77].

# 3.3. Теплофизические свойства и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с натрием

В работе удельная теплоёмкость и термодинамические функции свинцово-сурьмяного сплава ССу3, легированного натрием, определялось в режиме «охлаждения» по известной теплоёмкости эталонного образца из свинца марки С00. Для чего обработкой кривых скорости охлаждения образцов из сплава ССу3 с натрием и эталона получены полиномы, описывающие их скорости охлаждения.

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с натрием представлены на рис. 3.7 [78].



Рисунок 3.7. Зависимости температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из свинцовосурьмяного сплава ССу3 с натрием

Значения коэффициентов *a*, *b*, *p*, *k*, *ab*, *pk* уравнении (3.9) для свинцовосурьмяного сплава ССу3, легированного натрием и эталона

Содержание		b·10 <sup>-2</sup> ,		k·10 <sup>-4</sup> ,	ab · 10 <sup>-1</sup> ,	pk·10 <sup>-3</sup> ,
натрия в	<i>a</i> , <i>K</i>	$c^{-1}$	<i>p</i> , <i>K</i>	$c^{-1}$	$Kc^{-1}$	$Kc^{-1}$
сплаве, мас. %		C C		C C		
CCy3	264,4377	0,887	305,18	0,281	0,23	8,59
0,05	264,4435	0,887	305,18	0,282	0,23	8,60
0,1	264,4378	0,887	305,68	0,281	0,23	8,59
0,5	264,4376	0,887	304,48	0,282	0,23	8,59
Эталон	238,2422	0,867	303,60	0,268	0,21	8,14

(Pb марки C00)

## Таблица 3.6

Значения коэффициентов, а b, c, d уравнении (3.10) для

свинцовосурьмяногосплава ССу3, легированного натрием и эталона (Pb марки C00)

Содержание	a	h	$c \cdot 10^{-3}$	$d.10^{-4}$	Коэффициент
натрия в		U, $\Pi_{\rm M}/(m_{\rm e} V^2)$	$U_{10}$ , $\Pi_{\rm Me}/(m_{\rm H}, V^3)$	$\pi 10^{\circ}$ , $\Pi_{\rm M}/(\kappa_{\rm P}, V^4)$	корреляции
сплаве, мас. %	Дж/(кі~К)	Дж/(кг^к)	Дж/(кг к )	Дж/(кі~к)	$\mathbb{R}^2$
CCy3	-159,36	1,95	0,416	0,303	0,9985
0,05	-159,28	1,95	0,416	0,303	0,9983
0,1	-168,03	2,01	0,429	0,313	0,9976
0,5	-167,50	2,01	0,431	0,316	0,9980
Эталон	105,60	0,09	0,085	0,005	1,0

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) свинцово-

сурьмяного сплава ССу3, легированного натрием и эталона

Содержание натрия	Т, К						
в сплаве, мас. %	300	350	400	450	500		
Сплав ССу3	131,57	141,383	146,19	148,29	149,93		
0,05	133,24	143,668	149,19	152,10	154,66		
0,1	133,43	144,205	149,96	153,04	155,81		
0,5	133,93	144,692	150,49	153,70	156,69		
Эталон	127,50	130,231	132,80	135,24	137,60		

(Pb марки C00)

Для свинцово-сурьмяного сплава ССу3, легированного натрием температурная зависимость коэффициента теплоотдачи имеет вид (рис. 3.8 б). Добавки натрия незначительно влияют на коэффициент теплоотдачи исходного сплава [78].



**Рисунок 3.8.** Температурная зависимость удельной теплоёмкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) свинцово-сурьмяного сплава ССу3,

легированного натрием и эталона (Pb марки C00)

Добавки натрия и температура увеличивают коэффициент теплоотдачи свинцово-сурьмяного сплава ССу3.

Температурная зависимость изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава ССу3, легированного натрием и эталона

	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$ , кДж/кг для сплавов							
Содержание	Т, К							
натрия в сплаве, мас. %	300	350	400	450	500			
Сплав ССу3	0,24627	7,2016	14,5480	22,0976	29,7763			
0,05	0,24603	7,1940	14,5313	22,0700	29,7360			
0,1	0,24636	7,2131	14,5833	22,1648	29,8827			
0,5	0,24729	7,2384	14,6338	22,2445	30,0003			
Эталон	0,23577	6,6798	13,2561	19,9577	26,7791			
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$ , кДж/(кг·К) для сплавов								
	300	350	400	450	500			
Сплав ССу3	0,000823	0,022246	0,041858	0,0596	0,0758			
0,05	0,000823	0,022223	0,04181	0,0595	0,0757			
0,1	0,000824	0,022381	0,04195	0,0598	0,0760			
0,5	0,000822	0,022196	0,041726	0,0593	0,0753			
Эталон	0,000788	0,02065	0,038229	0,0539	0,0683			
	$[G^0(T) - G^0(T)]$	, <sup>*</sup> )], кДж/кг,	для сплаво	В				
	300	350	400	450	500			
Сплав ССу3	-0,00076	-0,5840	-2,1949	-4,7396	-8,1320			
0,05	-0,00076	-0,5839	-2,1926	-4,7343	-8,1223			
0,1	-0,00076	-0,5852	-2,1989	-4,7503	-8,1533			
0,5	0,000724	-0,5300	-2,0566	-4,4762	-7,6902			
Эталон	-0,00073	-0,5476	-2,0275	-4,3391	-7,4033			

(Pb марки C00)

Получены полиномы, описывающие температурную зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) сплава ССу3 с натрием в интервале температур 300-500 К.



Результаты исследования теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового сплава ССу3 показывают, что легирующий компонент в изученном концентрационном интервале (0.05 – 1.0 мас. %) и температура увеличивают теплоёмкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпию и энтропию исходного сплава. При этом значение энергии Гиббса сплавов от температуры и содержания натрия уменьшается [78].

# 3.4. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций сплава ССу3 легированного калием

Термодинамические и теплофизические свойства свинца и его сплавов являются предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Имеющиеся экспериментальные данные включают измерения теплоёмкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при нормальном давлении в диапазоне температуры 300–500 К.

Используя скорости охлаждения образцов из исследуемых сплавов, эталона и их массы рассчитали удельную теплоёмкость сплава ССу3 с калием от температуры. Показано, что с ростом температуры и содержания калия теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов растут, а значение энергии Гиббса уменьшается [79].

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из свинцово-сурьмяного сплава ССу3, легированного калием представлены на рис. 3.10, *а*. Интервал измерения температуры составлял 0,1 К. Кривые зависимости скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцово-сурьмяного сплава ССу3, легированного калием представлены на рис. 3.10, *б* [79].



Рисунок 3.10. Зависимости температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из свинцовосурьмяного сплава ССу3, легированного калием и эталона (Рb марки С00)

сурьмяного сплава ССу3, легированного калием и эталона (Рв марки СОО)								
Содержание калия в сплаве, мас. %	<i>a</i> , K	<i>b</i> ·10 <sup>-2</sup> , c <sup>-1</sup>	<i>p</i> , K	<i>k</i> ·10 <sup>-4</sup> , c <sup>-1</sup>	ab·10 <sup>-1</sup> , Kc <sup>-1</sup>	<i>pk</i> ·10 <sup>-3</sup> , <i>Kc</i> <sup>-1</sup>		
Сплав ССу3	264,4377	0,88	305,18	0,281	2,34	8,59		
0,05	264,4438	0,88	307,18	0,280	2,35	8,60		
0,1	264,4379	0,88	306,48	0,280	2,34	8,59		
0,5	264,4381	0,88	307,68	0,279	2,34	8,59		
1,0	264,4378	0,88	305,58	0,281	2,34	8,59		
Эталон	238,2422	0,86	303,60	0,268	2,07	8,14		

Значения коэффициентов *a*, *b*, *p*, *k*, *ab*, *pk* уравнении (3.9) для свинцовосурьмяного сплава ССу3, легированного калием и эталона (Pb марки C00)

#### Таблица 3.10

Значения коэффициентов, *a*, *b*, *c*, *d* уравнении (3.10) для свинцово-

сурьмяного сплава ССу3, легированного калия и эталона (Pb марки C00)

Содержание	a	h	$c.10^{-3}$	$d.10^{-5}$	Коэффициент
калия в	и, Лж/(кг·К)	<i>D</i> , Лж/(кг·К <sup>2</sup> )	$\Pi_{\mathbf{W}}/(\kappa_{\Gamma}\cdot\mathbf{K}^{3})$	и 10, Лж/(кг.К <sup>4</sup> )	корреляции
сплаве, мас. %					$R^2$
CCy3	-159,36	1,95	-4,15	0,30	0,9985
0,05	-165,05	1,98	-4,21	0,30	0,9984
0,1	-179,91	2,09	-4,47	0,32	0,9975
0,5	-174,01	2,04	-4,34	0,31	0,9985
1,0	-169,20	2,02	-4,31	0,31	0,9984
Эталон	105,60	0,09	-0,08	0,005	1,00

Значения коэффициентов уравнения температурной зависимости теплоёмкости для свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с калием, представлены в таблице 3.11.

Содержание калия в	Т, К						
сплаве, мас. %	300	350	400	450	500		
Сплав ССу3	131,57	141,38	146,19	148,29	149,93		
0,05	132,75	143,52	149,30	152,39	155,09		
0,1	132,87	143,86	149,61	152,57	155,19		
0,5	132,95	144,11	150,15	153,46	156,39		
1,0	133,68	144,56	150,44	153,66	156,60		
Эталон	127,50	130,23	132,80	135,24	137,60		

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) свинцовосурьмяного сплава ССу3, легированного калия и эталона (Рb марки С00)

Как видно из табл. 3.11 и рис. 3.11 (а) с ростом содержания калия в сплаве ССу3 и температуры теплоёмкость сплавов увеличивается.

Вычисленные по уравнению (3.14) значения коэффициента теплоотдачи сплавов представлены на рис. 3.11, *б* [79].





Температурная зависимость изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава ССу3, легированного калием и эталона (Pb

Содержание	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$ , кДж/кг для сплавов						
калия в сплаве,	Т, К						
мас. %	300	350	400	450	500		
Сплав ССу3	0,2463	7,2016	14,5480	22,0976	29,7791		
0,05	0,2451	7,1773	14,5137	22,0625	29,7464		
0,1	0,24531	7,1905	14,5441	22,1053	29,7959		
0,5	0,24546	7,1981	14,5710	22,1677	29,9105		
1,0	0,24682	7,2287	14,6199	22,2286	29,9814		
Эталон	0,2357	6,6798	13,2562	19,9577	26,7791		
$[S^0(T) - S^0(T_0)]$ , кДж/(кг · К) для сплавов							
Сплав ССу3	0,000823	0,02246	0,04185	0,05963	0,07581		
0,05	0,00082	0,02217	0,04175	0,05953	0,07572		
0,1	0,00082	0,02211	0,04184	0,05964	0,07585		
0,5	0,000821	0,02223	0,04191	0,05980	0,07612		
1,0	0,000825	0,02233	0,04191	0,05997	0,07631		
Эталон	0,000788	0,02065	0,03820	0,05399	0,06836		
$[G^0(T) - G^0(T_0)]$ , кДж/кгдля сплавов							
Сплав ССу3	-0,00076	-0,58455	-2,19497	-4,73967	-8,13204		
0,05	-0,00076	-0,58231	-2,18812	-4,72755	-8,11489		
0,1	-0,00076	-0,58322	-2,19224	-4,7368	-8,13032		
0,5	-0,00076	-0,58372	-2,19504	-4,74525	-8,14930		
1,0	-0,00076	-0,58645	-2,20389	-4,76208	-8,17530		
Эталон	-0,00073	-0,54769	-2,02751	-4,33911	-7,40333		

марки СОО)

Получены полиномы температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) для свинцового сплава ССу3 с калием, которые с коэффициентом корреляции R<sub>кор.</sub> = 1,00 описывают их изменения.



В режиме «охлаждения» по известной теплоёмкости эталонного образца из свинца марки C00 определена удельная теплоёмкость свинцовосурьмяного CCy3 с калием и установлены полиномы, описывающие его изменения [79].

#### 3.5. Заключение к главе III

В таблица 3.14 обобщены результаты исследования теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового сплава ССу3 с

щелочными металлами. Видно, что с ростом температуры теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса В общем, удельная теплоёмкость И изменений уменьшается. термодинамических функции свинцового сплава ССу3 показали, что добавки лития, натрия и калия в изученном концентрационном интервале (0.05-1.0 мас. %) увеличивают указанные характеристики исходного сплава. Это объясняется ростом степени гетерогенности структуры исходного сплава при легировании литием, натрием и калием. Следует отметить, что по мере перехода от сплавов с литием к сплавам, с натрием и калием, удельная теплоёмкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия, энтропия сплава ССу3 уменьшаются (табл. 3.13). При этом значение энергии Гиббса сплавов уменьшается. Изменение теплоёмкости свинцово-сурьмяного сплава эвтектического состава ССу3 при его легировании литием, натрием и калием, объясняется модифицирующим эффектом последнего, т.е. добавка изменяет форму и характер кристаллизаций твёрдого раствора сурьмы в свинце. Как известно структурные изменения приводят к значительным изменениям физических и механических свойств материалов.



Рисунок 3.13. Образцы из свинцово-сурьмяного сплава ССу3 (PbSb3) (1), легированного 1.0 мас. % литием (2), натрием (3) и калием (4)

Температурная зависимость удельной теплоёмкости и термодинамических функции свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с 0.5 мас. % литием, натрием и

	Теплоёмкость сплавов, Дж/(кг·К)					
Т, К	Сплав ССу3	0,5Li	0,5Na	0 <b>,</b> 5K		
300	131,57	133,53	133,93	132,95		
350	141,38	144,85	144,692	144,11		
400	146,19	150,89	150,49	150,15		
450	148,29	154,11	153,70	153,46		
500	149,93	156,97	156,69	156,39		
	$[H^0(T) - H^0(T)]$	[0)], кДж/кг для	и сплава ССу3			
300	0,24628	0,24653	0,24729	0,245		
350	7,20166	7,23351	7,2384	7,19		
400	14,5481	14,6442	14,6338	14,57		
450	22,0977	22,2762	22,2445	22,17		
500	29,7763	30,0499	30,0003	29,91		
[ <i>S</i> <sup>0</sup> ( <i>T</i> ) – <i>S</i> <sup>0</sup> ( <i>T</i> <sub>0</sub> )], кДж/(кг·К) для сплава ССу3						
300	0,00082	0,00082	0,0008	0,0008		
350	0,02225	0,02234	0,0222	0,022		
400	0,04186	0,04212	0,0417	0,041		
450	0,05964	0,06010	0,0593	0,059		
500	0,07582	0,07648	0,0753	0,076		
[ <i>G</i> <sup>0</sup> ( <i>T</i> ) – <i>G</i> <sup>0</sup> ( <i>T</i> <sub>0</sub> )], кДж/кг для сплава ССу3						
300	-0,00076	-0,00076	0,0007	-0,00076		
350	-0,58455	-0,58650	-0,5300	-0,58372		
400	-2,19497	-2,20585	-2,0566	-2,19504		
450	-4,73967	-4,76874	-4,4762	-4,74525		
500	-8,13204	-8,18914	-7,6902	-8,14930		

калием

# ГЛАВА IV. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССу3 С ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl

# 4.1. Материалы и методики исследования анодных свойства свинцовосурьмяного сплава ССу3 с литием

В данном разделе работе представлены результаты коррозионноэлектрохимического исследования влияния добавок лития, как модификатора структуры, на анодное поведение свинцово-сурьмяного сплава марки ССу3 (Pb+3мac. %Sb). Исследование проведены в среде электролита NaCl потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развёртки потенциала 2мB/c. Добавки лития в сплав ССу3 составило 0.05-1.0 мас. %.

Свинцовый сплав ССу3 с литием получали в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ при температуре 500-600 <sup>о</sup>С путем добавления сурьмы и лития в расплав свинца. Состав полученных сплавов контролировался взвешиванием шихты и полученных сплавов. При отклонении веса сплавов более чем на 1-2% отн. синтез сплавов проводился заново.

Из полученных таким образом расплавов в металлический кокиль отливались цилиндрические образцы диаметром 10 мм и длиной 140 мм. Торцевая часть образцов служила рабочим электродом для исследования электрохимических свойств. Рабочие электроды перед исследованием зачищались наждачной бумагой, последовательно переходя от крупнозернистого к мелкозернистому наждаку (№2-00). Таким образом, подготовка поверхности электрода заключалось в основном из его механической обработки. На последней стадии поверхность электрода очищалась спиртом.

98

При снятии потенциодинамических кривых также приводилось катодная поляризация поверхности электрода для удаления оксидов с поверхности. Ниже приводится подробная методика снятия поляризационных кривых образцов, в среде электролита NaCl.

При электрохимических испытаниях образцы потенциодинамически поляризовали в сторону положительных значений, начиная от потенциала, установившегося при погружении электрода в электролит, вплоть до резкого возрастания тока в результате питтингообразования (рис. 4.1, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении (рис. 4.1, кривые II и III) до потенциала (-0,750 мВ), в результате чего происходило растворение плёнки оксида. Наконец, образцы поляризовали снова в направлении положительных значений потенциала, получив анодные поляризационные кривые сплавов (рис. 4.1, кривая IV). Все четыре потенциодинамические кривые свинцового сплава CCy3, снятые, в среде электролита 3-%-ного NaCl, представлены на рис. 4.1. Кривые обратного хода на поляризационной кривой отмечены пунктиром.



Рисунок. 4.1. Полная поляризационная (2мВ/с) кривая свинцово- сурьмяного сплава ССу3, в среде электролита 3.0%-ного NaCl

По ходу прохождения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:

-*E*<sub>ст.</sub> или -*E*<sub>св.кор.</sub> - стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии;

 $-E_{\rm pn.}$  – потенциал репассивации;

 $-E_{\text{п.о.}}$  – потенциал питтингообразования;

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

 $-i_{\text{кор.}}$  – ток коррозии.

Учитывая, что в нейтральных средах процесс коррозии свинца и его сплавов контролируются катодной реакцией ионизации кислорода, расчёт тока коррозии проводили по катодной ветви потенциодинамичеких кривых с учётом тафелевской константы, равной 0,12 В.

Скорость коррозии (*K*) определяли по току коррозии ( $i_{\text{кор.}}$ ) по формуле  $K = i_{\text{кор.}} \cdot k$ , где k = 1,93 г/А · ч электрохимический эквивалент свинца.

Исследования проводили согласно рекомендациям ГОСТ 9.017-74, в среде водного раствора 3%-ного NaCl (заменителе морской воды), с целью определения влияния хлорид-иона на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового сплава ССу3, микро легированного литием.

Электрохимические исследования полученных сплавов проводилось с помощью потенциостата ПИ -50-1.1 с программатором ПР-8 и записью кривых на самописце ЛКД-4 при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с. Температуру раствора поддерживали постоянной 25°C с помощью термостата МLШ-8. Воспроизводимость результатов на электродах одного и того же состава находилась в пределах ±2мВ. Исследования проводили по методикам, описанным в работах [81-93].

Микролегирование сплава ССу3 литием способствует смещению потенциала свободной коррозии в область положительных значений во всех трёх изученных средах электролита NaCl.

Особенно ускоренно потенциал свободной коррозии смещается в положительную область у легированных литием сплавов по сравнению с исходным сплавом ССуЗ (рис. 4.2). На рис. 4.2 и в таблице 4.1-4.3 значения свободной коррозии приведены потенциала относительно хлоридсеребряного электрода сравнения (х.с.э.) [94]. Результаты исследования свободной потенциала коррозии свинцово-сурьмяного сплава CCy3, модифицированного литием, в трёх средах электролита NaCl представлены Потенциал свободной коррозии свинцово-сурьмяного сплава на рис. 4.2. ССу3 от содержания лития также смещается в положительную область [94].



Рисунок 4.2. Временная зависимость потенциала свободной коррозии (-Есв.кор., В) свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ (1), содержащего литий, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5), в среде электролита 0,03% (а); 0,3% (б) и

3% - ного (в) NaCl

## Таблица 4.1

Временная зависимость потенциала характеристика (х.с.э.) свободной коррозии (Е<sub>св.кор</sub>, В) свинцово-сурьмяного сплава ССу3 от содержания лития,

Время	Содержание лития в сплаве, мас. %					
выдержки, минут	PbSb3	0,05	0,1	0,5	1,0	
0	0,520	0,501	0,488	0,470	0,454	
0,15	0,512	0,490	0,480	0,462	0,446	
0,2	0,506	0,482	0,473	0,454	0,438	
0,3	0,500	0,474	0,464	0,447	0,431	
0,4	0,498	0,467	0,457	0,440	0,424	
0,5	0,496	0,460	0,450	0,434	0,417	
0,6	0,493	0,454	0,443	0,428	0,411	
2	0,489	0,448	0,436	0,422	0,405	
3	0,485	0,442	0,430	0,416	0,399	
4	0,480	0,437	0,424	0,410	0,393	
5	0,476	0,433	0,418	0,405	0,388	
10	0,470	0,429	0,412	0,400	0,383	
20	0,460	0,425	0,407	0,396	0,379	
30	0,450	0,422	0,403	0,392	0,375	
40	0,442	0,420	0,400	0,389	0,371	
50	0,442	0,419	0,399	0,388	0,369	
60	0,442	0,419	0,398	0,388	0,367	

в среде 0,03%-ного электролита NaCl

#### Таблица 4.2

Временная зависимость потенциала характеристика (х.с.э.) свободной коррозии (Е<sub>св.кор</sub>, В) свинцово-сурьмяного сплава ССу3 от содержания лития,

Время	Содержание литий, мас. %					
выдержки, минут	PbSb3	0,05	0,1	0,5	1,0	
0	0,590	0,576	0,560	0,547	0,530	
0,15	0,584	0,565	0,549	0,540	0,521	
0,2	0,580	0,555	0,540	0,533	0,512	
0,3	0,576	0,546	0,533	0,526	0,504	
0,4	0,570	0,537	0,526	0,519	0,496	
0,5	0,566	0,530	0,519	0,512	0,489	
0,6	0,562	0,523	0,512	0,505	0,482	
2	0,559	0,516	0,505	0,499	0,477	
3	0,555	0,510	0,499	0,493	0,472	
4	0,550	0,504	0,493	0,487	0,468	
5	0,546	0,499	0,487	0,481	0,463	
10	0,539	0,494	0,482	0,476	0,459	
20	0,530	0,490	0,477	0,470	0,455	
30	0,520	0,487	0,473	0,465	0,451	
40	0,514	0,484	0,470	0,460	0,448	
50	0,514	0,482	0,468	0,458	0,445	
60	0,514	0,482	0,466	0,457	0,445	

в среде 0,3%-ного электролита NaCl

При потенциодинамических исследованиях синтезированных сплавов была определена временная зависимость потенциала свободной коррозии в течение часа выдержки, в среде 3,0%-ного электролита NaCl (табл. 4.3).

#### Таблица 4.3

Временная зависимость потенциала характеристика (х.с.э.) свободной коррозии (Е<sub>св.кор</sub>, В) свинцово-сурьмяного сплава ССу3 от содержания лития,

Время	Содержание лития в сплаве, мас. %					
выдержки, минут	PbSb3	0,05	0,1	0,5	1,0	
0	0,660	0,638	0,620	0,606	0,580	
0,15	0,648	0,626	0,610	0,595	0,570	
0,2	0,642	0,615	0,601	0,588	0,561	
0,3	0,634	0,605	0,590	0,579	0,552	
0,4	0,625	0,596	0,581	0,570	0,545	
0,5	0,618	0,588	0,572	0,562	0,537	
0,6	0,610	0,581	0,564	0,554	0,530	
2	0,602	0,574	0,556	0,547	0,523	
3	0,594	0,567	0,549	0,540	0,516	
4	0,588	0,560	0,542	0,533	0,510	
5	0,571	0,554	0,536	0,527	0,505	
10	0,560	0,548	0,530	0,521	0,505	
20	0,554	0,542	0,525	0,516	0,501	
30	0,548	0,537	0,520	0,511	0,497	
40	0,542	0,533	0,516	0,507	0,495	
50	0,540	0,530	0,514	0,505	0,492	
60	0,540	0,527	0,513	0,504	0,492	

в среде 3,0%-ного электролита NaCl

Из таблицы. 4.4 следует, что с ростом концентрации лития в сплаве и уменьшении концентрации хлорид-иона в электролите, потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации смешаются в область более положительных значений [94]. Результаты коррозионно-электрохимического исследования влияния добавок лития как модификатора структуры на анодное поведение свинцово-сурьмяного сплава ССу3, в среде электролита NaCl. Добавки лития в сплав ССу3 составлял 0.05÷1.0 мас. %. Во всех трех составах раствора NaCl наблюдается смещение в положительную область от концентрации лития [94].

#### Таблица 4.4

# Коррозионно-электрохимические характеристики свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием, в среде электролита NaCl

	Содержание	Электрохимические				Cropocti roppozuu	
Среда	лития в	пот	енциали	Скорость коррозии			
NaCl,	сплаве,	-F	_F	-F	-F	$i_{\text{kop.}} \cdot 10^2$ ,	$K \cdot 10^3,$
	мас. %	- Ссв.кор.	- <b>L</b> кор.	- <b>L</b> <sub>Π.0</sub> .	−⊥рп.	$A/M^2$	г/м <sup>2</sup> ·час
	PbSb3	0,442	0,660	0,265	0,320	0,80	15,44
	0,05	0,419	0,640	0,240	0,306	0,70	13,51
0.03	0,1	0,398	0,630	0,231	0,295	0,68	13,12
	0,5	0,388	0,620	0,221	0,285	0,65	12,54
	1,0	0,367	0,610	0,210	0,276	0,63	12,15
	PbSb3	0,514	0,670	0,330	0,400	0,89	17,17
	0,05	0,482	0,640	0,320	0,378	0,79	15,24
0,3	0,1	0,466	0,631	0,310	0,360	0,77	14,86
	0,5	0,457	0,621	0,301	0,354	0,74	14,28
	1,0	0,445	0,610	0,292	0,341	0,72	13,89
	PbSb3	0,540	0,680	0,358	0,470	0,99	19,10
	0,05	0,527	0,660	0,340	0,450	0,90	17,37
3.0	0,1	0,513	0,650	0,331	0,442	0,87	16,79
5,0	0,5	0,504	0,641	0,322	0,434	0,84	16,21
	1,0	0,492	0,630	0,313	0,427	0,81	15,63

Рост концентрации лития в сплаве ССу3 способствует уменьшению скорости его коррозии во всех исследованных средах. При этом повышение содержания хлорид-иона в электролите способствует росту скорости коррозии сплавов (рис. 4.3) [94].



Рисунок 4.3. Зависимость скорости коррозии свинцово-сурьмяного сплава ССу3 от концентрации лития, в среде электролита 0,03 (1); 0,3 (2) и 3,0%-ного (3) NaCl

Как видно, с увеличением содержания лития в свинцово-сурьмяного сплава ССу3, концентрация хлорид-ионов уменьшается, а потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации смещаются в положительную область значений. При добавления литием свинцовосурьмяного сплава ССу3 снижается скорость его коррозии на 18-20% [94].

Зависимость плотности тока коррозии свинцового сплава ССу3, модифицированного литием показан на рис. 4.4. Модифицирование литием снижает величину плотности тока коррозии исходного свинцово-сурьмяного сплава ССу3.

106



**Рисунок 4.4.** Зависимость плотности тока коррозии свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ (1), содержащего литий, мас. %: 0.1(2); 0.5(3) и 1.0 (4) от

#### концентрации NaCl

На рис. 4.5 представлены анодные ветви потенциодинамических кривых сплава ССу3, содержащего различное количество лития. Видно, что анодные кривые, относящиеся к легированным литием сплавам, располагаются левее, т.е. положительнее анодной кривой исходного сплава, что свидетельствует о снижении скорости анодного растворения сплава ССу3, при легировании его литием. При этом рост скорости коррозии сплавов корреллирует со сдвигом анодных кривых, в область положительных значений, в среде электролита NaCl [94].

Что касается свинцово–сурьмяного сплава ССу3, легированного литием в твёрдом растворе свинца с сурьмой, коррозионная устойчивость исходного сплава при добавках лития от 0.05 до 1.0 мас. % продолжает снижаться, в нейтральной среде электролита NaCl.



**Рисунок 4.5.** Анодные поляризационные (2мВ/с) кривые свинцово - сурьмяного сплава ССуЗ (1), содержащего литий, мас. %: 0.05(2), 0.1 (3), 0.5(4), 1.0(5), в среде электролита 0.03% (а), 0.3%(б) и 3.0% - ного (в) NaCl

Видно, что плотность тока коррозии исходного сплавов уменьшается с увеличением концентрации лития, а потенциалы свободной коррозии (Е<sub>св.кор</sub>.) и питтингообразование (Е<sub>п.о</sub>.) смещаются при этом в положительную сторону [94].
### 4.2. Анодные свойства свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с натрием

В данном работе представлены результаты потенциостатического исследования свинцового сплава ССу3 с натрием, в среде электролита NaCl, при скорости развёртки потенциала 2 мB/с. При синтезе свинцовосурьмяного сплава ССу3 следует учитывать множество факторов. С целью улучшения коррозионно-электрохимических свойств свинцово-сурьмяного сплава ССу3, легированного натрием.



**Рисунок. 4.6.** Временная зависимость потенциала свободной коррозии (-Е<sub>св.кор</sub>., В) свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ (1), содержащего натрий, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5), в среде электролита 0,03% (а); 0,3% (б) и

На таб. 4.5-4.7 и в рис. 4.6 значения потенциала свободной коррозии приведены относительно хлорид-серебряного электрода сравнения (х.с.э.). Потенциал свободной коррозии свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с добавками натрием смещается в положительную область.

Временная зависимость потенциала характеристика (х.с.э.) свободной коррозии (Е<sub>св.кор</sub>, В) свинцово-сурьмяного сплава ССу3 от содержания

Время	Содержание натрия в сплаве, мас. %							
выдержки, минут	PbSb3	0,05	0,1	0,5	1,0			
0	0,520	0,490	0,475	0,468	0,458			
0,15	0,512	0,482	0,468	0,460	0,449			
0,2	0,506	0,474	0,461	0,453	0,440			
0,3	0,500	0,466	0,454	0,445	0,432			
0,4	0,498	0,458	0,447	0,438	0,424			
0,5	0,496	0,450	0,440	0,431	0,416			
0,6	0,493	0,443	0,434	0,424	0,408			
2	0,489	0,436	0,428	0,417	0,401			
3	0,485	0,430	0,422	0,411	0,395			
4	0,480	0,424	0,416	0,405	0,389			
5	0,476	0,419	0,410	0,399	0,383			
10	0,470	0,414	0,405	0,394	0,378			
20	0,460	0,410	0,400	0,389	0,374			
30	0,450	0,406	0,396	0,385	0,370			
40	0,442	0,403	0,393	0,382	0,368			
50	0,442	0,400	0,391	0,379	0,366			
60	0,442	0,400	0,390	0,379	0,365			

натрия, в среде 0,03%-ного электролита NaCl

Временная зависимость потенциала характеристика (х.с.э.) свободной коррозии (Е<sub>св.кор</sub>, В) свинцово-сурьмяного сплава ССу3 от содержания

D	Содержание натрия в сплаве, мас. %							
время выдержки, минут	PbSb3	0,05	0,1	0,5	1,0			
0	0,590	0,568	0,552	0,541	0,528			
0,15	0,584	0,556	0,541	0,530	0,516			
0,2	0,580	0,544	0,530	0,518	0,506			
0,3	0,576	0,532	0,520	0,509	0,496			
0,4	0,570	0,521	0,510	0,499	0,488			
0,5	0,566	0,510	0,502	0,491	0,481			
0,6	0,562	0,503	0,495	0,484	0,474			
2	0,559	0,496	0,488	0,477	0,467			
3	0,555	0,490	0,482	0,470	0,461			
4	0,550	0,484	0,476	0,464	0,455			
5	0,546	0,479	0,470	0,458	0,449			
10	0,539	0,474	0,464	0,453	0,444			
20	0,530	0,470	0,459	0,448	0,439			
30	0,520	0,467	0,455	0,444	0,435			
40	0,514	0,464	0,452	0,441	0,432			
50	0,514	0,462	0,449	0,439	0,430			
60	0,514	0,460	0,449	0,438	0,430			

натрия, в среде 0,3%-ного электролита NaCl

Временная зависимость потенциала характеристика (х.с.э.) свободной коррозии (Е<sub>св.кор</sub>, В) свинцово-сурьмяного сплава ССу3 от содержания

Время	Содержание натрия в сплаве, мас. %							
выдержки, минут	PbSb3	0,05	0,1	0,5	1,0			
0	0,660	0,607	0,595	0,586	0,571			
0,15	0,648	0,595	0,584	0,574	0,563			
0,2	0,642	0,586	0,576	0,566	0,555			
0,3	0,634	0,578	0,568	0,558	0,547			
0,4	0,625	0,570	0,561	0,550	0,539			
0,5	0,618	0,562	0,554	0,543	0,531			
0,6	0,610	0,555	0,547	0,536	0,524			
2	0,602	0,548	0,541	0,529	0,517			
3	0,594	0,542	0,535	0,523	0,511			
4	0,588	0,536	0,529	0,517	0,505			
5	0,571	0,531	0,524	0,511	0,500			
10	0,560	0,526	0,519	0,506	0,495			
20	0,554	0,522	0,514	0,501	0,490			
30	0,548	0,518	0,510	0,497	0,486			
40	0,542	0,515	0,506	0,494	0,483			
50	0,540	0,512	0,503	0,491	0,480			
60	0,540	0,510	0,500	0,489	0,478			

натрия, в среде 3,0-ного электролита NaCl

С целью выяснения механизма процесса коррозии и оценки коррозионной стойкости сплавов в присутствии хлорид-иона проведены электрохимические исследования сплава ССу3 с добавками натрия и результаты в таблица 4.8. С ростом концентрации легирующей добавки натрия коррозионная устойчивость легированных сплавов в раствор электролита NaCI увеличивается на 26-32%.

#### Таблица 4.8

# Коррозионно-электрохимические характеристики свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с натрием, в среде электролита NaCl

		Э	лектрох	имическ	ие	Скор	ость	
Среда	Содержание	пс	отенциал	ы (х.с.э.)	), B	коррозии		
NaCl,	натрий	-Е <sub>св.кор</sub>	-Е <sub>кор</sub>	-Еп.о	-Е <sub>рп</sub>	i <sub>кор</sub> ·10 <sup>2</sup>	K·10 <sup>3</sup>	
Macc. %						A/m <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> ·ч	
	PbSb3	0,442	0,660	0,265	0,320	0,80	15,44	
	0,05	0,400	0,628	0,230	0,290	0,66	12,73	
0,03	0,1	0,390	0,617	0,220	0,282	0,63	12,15	
	0,5	0,379	0,609	0,210	0,273	0,61	11,77	
	1,0	0,365	0,600	0,201	0,266	0,58	11,19	
	PbSb3	0,514	0,670	0,330	0,400	0,89	17,17	
	0,05	0,460	0,622	0,305	0,365	0,76	14,66	
0,3	0,1	0,449	0,613	0,296	0,356	0,73	14,08	
	0,5	0,438	0,601	0,288	0,347	0,70	13,51	
	1,0	0,430	0,590	0,280	0,340	0,68	13,12	
	PbSb3	0,540	0,680	0,358	0,470	0,99	19,10	
	0,05	0,510	0,650	0,330	0,440	0,86	16,59	
3,0	0,1	0,500	0,641	0,320	0,432	0,83	16,01	
	0,5	0,489	0,630	0,311	0,424	0,80	15,44	
	1,0	0,478	0,620	0,301	0,417	0,77	14,86	

Влияние натрия на коррозионное поведение свинцово-сурьмяного сплава ССу3 связано с образованием с ним твёрдых растворов и промежуточных фаз. С ростом концентрации хлорид-иона увеличивается плотность тока коррозии и соответственно, скорость коррозии сплава CCy3 с натрием CCy3 приведены в таблице 4.8.

Росту скорости коррозии сплавов способствует увеличение концентрации хлорид-ионов. Потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации сплава ССу3 смещаются в положительную область от содержания натрия до 1.0 мас. %.



**Рисунок 4.7.** Анодные поляризационные (2мВ/с) кривые свинцово - сурьмяного сплава ССуЗ (1), содержащего натрий, мас. %: 0.05(2), 0.1 (3), 0.5(4), 1.0(5), в среде электролита 0.03% (а), 0.3%(б) и 3.0% - ного (в) NaCl

Плотность тока коррозии и скорость коррозии свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с натрием снижаются от добавки натрия. Добавки натрия к свинцовому сплаву ССу3 уменьшает скорость его коррозии во всех средах 0,03; 0,3 и 3,0%-ного раствора NaCl.



**Рисунок 4.8.** Зависимость скорости коррозии свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с натрием, в среде электролита 0,03 (1); 0,3 (2); 3,0 (3)-ного NaCl



**Рисунок 4.9.** Зависимость плотности тока коррозии сплава свинцовосурьмяного ССу3 с натрием от концентрации NaCl

Таким образом от содержания натрия в сплав CCy3 снижения скорости анодной коррозии, т.е. повышения коррозионной устойчивости являются эффективными. Улучшение коррозионной стойкости свинцовосурьмяного сплава CCy3 с натрием его действием на структуру сплава твёрдого раствора.

# 4.3. Анодное поведение свинцово - сурьмяного сплава ССу3 с калием, в среде электролита NaCl

Коррозионно-электрохимические характеристики тройных сплавов, в среде электролита NaCl различной концентрации обобщены в таблице 4.9. Микролегирование свинцового сплава ССу3 калием способствует смещению потенциала свободной коррозии в область положительных значений во всех трёх изученных средах электролита NaCl [95].

## Таблица 4.9

Споло	Содержание	Электрохимические					
Среда	калия в	поте	енциалы,	В (х.с.э	).)	Скорость коррозии	
INACI,	сплаве,	_F	_F	_F	_F	$i_{\text{kop.}} \cdot 10^2$ ,	К ∙10,
мас. %		- Св.кор.	−∟кор.	<b>ப</b> п.о.	-Фрп.	$A/M^2$	г/м <sup>2</sup> ·час
	PbSb3	0,540	0,680	0,358	0,470	0,99	19,10
	0,05	0,495	0,640	0,321	0,430	0,82	15,82
	0,1	0,485	0,630	0,310	0,421	0,79	15,24
3,0	0,5	0,474	0,621	0,301	0,410	0,76	14,66
	1,0	0,462	0,611	0,290	0,400	0,73	14,08
	PbSb3	0,514	0,670	0,330	0,400	0,89	17,17
	0,05	0,452	0,610	0,297	0,358	0,72	13,89
03	0,1	0,440	0,602	0,290	0,350	0,69	13,31
0,5	0,5	0,431	0,590	0,282	0,340	0,63	12,15
	1,0	0,420	0,579	0,271	0,332	0,60	11,58
	PbSb3	0,442	0,660	0,265	0,320	0,80	15,44
	0,05	0,396	0,620	0,221	0,280	0,62	11,96
0,03	0,1	0,383	0,610	0,210	0,270	0,59	11,38
	0,5	0,371	0,600	0,201	0,261	0,56	10,80
	1,0	0,360	0,591	0,192	0,252	0,53	10,22

Коррозионно-электрохимические характеристики свинцово-сурьмяного сплава CCy3 с калием, в среде электролита NaCl

Видно, что скорость коррозии свинцового сплава ССуЗ в 3,0%-ного растворе NaCl равна 19,10 г/м<sup>2</sup>·час, при концентрации 0,3%-ном NaCl равна 17,17 г/м<sup>2</sup>·час и при концетрации 0,03%-ного NaCl равна 15,44 г/м<sup>2</sup>·час.

Особенно ускоренно потенциал свободной коррозии смещается в положительную область у легированных калием сплавов по сравнению с исходным сплавом ССу3 (рис. 4.10 и табл. 4.10-4.12) [95].



**Рисунок 4.10.** Временная зависимость потенциала свободной коррозии (-Есв.кор., В) свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ (1), содержащего калий, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5), в среде электролита 3,0 (а); 0,3 (б) и 0,03 % - ного (в) NaCl

Таким образом, на поверхности свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с калием формируются защитные оксидные слои, при этом также происходит сдвиг величин потенциалов (-E<sub>св.кор.</sub>) в области с более положительными значениями [95].

Временная зависимость потенциала характеристика (х.с.э.) свободной коррозии (Е<sub>св.кор</sub>, В) свинцово-сурьмяного сплава ССу3 от содержания калия,

Время выдержки,	Содержание калия в сплаве, мас. %							
минут	PbSb3	0,05	0,1	0,5	1,0			
0	0,520	0,484	0,472	0,465	0,455			
0,15	0,512	0,476	0,467	0,460	0,447			
0,2	0,506	0,468	0,460	0,454	0,438			
0,3	0,500	0,460	0,452	0,446	0,430			
0,4	0,498	0,453	0,446	0,437	0,422			
0,5	0,496	0,447	0,440	0,429	0,414			
0,6	0,493	0,441	0,434	0,420	0,406			
2	0,489	0,435	0,428	0,411	0,398			
3	0,485	0,429	0,422	0,404	0,390			
4	0,480	0,423	0,416	0,398	0,382			
5	0,476	0,417	0,410	0,392	0,385			
10	0,470	0,412	0,404	0,387	0,379			
20	0,460	0,408	0,399	0,382	0,373			
30	0,450	0,404	0,394	0,378	0,368			
40	0,442	0,400	0,388	0,374	0,364			
50	0,442	0,398	0,385	0,372	0,360			
60	0,442	0,396	0,383	0,371	0,360			

в среде 0,03%-ного электролита

Временная зависимость потенциала характеристика (х.с.э.) свободной коррозии (Е<sub>св.кор</sub>, В) свинцово-сурьмяного сплава ССу3 от содержания калия,

Время выдержки,	Содержание калия в сплаве, мас. %						
минут	PbSb3	0,05	0,1	0,5	1,0		
0	0,590	0,560	0,550	0,540	0,527		
0,15	0,584	0,551	0,536	0,525	0,514		
0,2	0,580	0,540	0,523	0,516	0,505		
0,3	0,576	0,538	0,520	0,505	0,495		
0,4	0,570	0,525	0,506	0,495	0,484		
0,5	0,566	0,512	0,496	0,486	0,474		
0,6	0,562	0,500	0,487	0,478	0,465		
2	0,559	0,492	0,479	0,470	0,457		
3	0,555	0,485	0,472	0,462	0,451		
4	0,550	0,479	0,466	0,455	0,445		
5	0,546	0,473	0,460	0,449	0,440		
10	0,539	0,467	0,455	0,443	0,435		
20	0,530	0,462	0,450	0,438	0,430		
30	0,520	0,458	0,446	0,434	0,427		
40	0,514	0,454	0,443	0,432	0,424		
50	0,514	0,452	0,441	0,431	0,422		
60	0,514	0,452	0,440	0,431	0,420		

в среде 0,3%-ного электролита NaCl

Временная зависимость потенциала характеристика (х.с.э.) свободной коррозии (Е<sub>св.кор</sub>, В) свинцово-сурьмяного сплава ССу3 от содержания калия,

Время	Содержание калия, мас. %								
выдержки, минут	PbSb3	0,05	0,1	0,5	1,0				
0	0,660	0,590	0,581	0,572	0,563				
0,15	0,648	0,583	0,575	0,563	0,554				
0,2	0,642	0,576	0,568	0,554	0,546				
0,3	0,634	0,569	0,561	0,546	0,538				
0,4	0,625	0,562	0,553	0,539	0,530				
0,5	0,618	0,555	0,545	0,532	0,523				
0,6	0,610	0,548	0,538	0,525	0,516				
2	0,602	0,542	0,531	0,518	0,509				
3	0,594	0,536	0,524	0,511	0,503				
4	0,588	0,530	0,517	0,504	0,496				
5	0,571	0,524	0,510	0,497	0,490				
10	0,560	0,517	0,503	0,490	0,483				
20	0,554	0,510	0,498	0,485	0,477				
30	0,548	0,504	0,494	0,480	0,472				
40	0,542	0,499	0,490	0,477	0,468				
50	0,540	0,496	0,478	0,475	0,464				
60	0,540	0,495	0,485	0,474	0,462				

в среде 3,0%-ного электролита NaCl



**Рисунок 4.11.** Зависимость скорости коррозии свинцово-сурьмяного сплава ССу3 от концентрации калия, в среде электролита 0,03% (1); 0,3% (2) и

3,0%-ного (3) NaCl

Зависимость плотности коррозии свинцового сплава ССуЗ от концентрации электролита NaCl с калием представлена на рис. 4.12. При добавки калием снижает величину плотности тока коррозии исходного свинцово сплава ССуЗ. С ростом концентрации хлорид – иона в электролите NaCl наблюдается рост плотности тока коррозии сплавов не зависимо от содержания калия них [95].



Рисунок 4.12. Зависимость плотности тока коррозии свинцово – сурьмяного сплава ССуЗ (1), содержащего калий, мас. %: 0.1(2); 0.5(3) и 1.0 (4) от концентрации NaCl

На рис. 4.13 представлены анодные ветви потенциодинамических кривых свинцового сплава ССу3, содержащего различное количество калия [95].



**Рисунок 4.13.** Анодные поляризационные (2мВ/с) кривые свинцово - сурьмяного сплава ССуЗ (1), содержащего калий, мас. %: 0.05(2), 0.1 (3), 0.5(4), 1.0(5), в среде электролита 3,0 (а), 0,3 (б) и 0,03 % - ного (в) NaCl

Указанные изменения сопровождаются сдвигом в область положительных значений анодных ветвей потенциодинамических кривых сплавов, легированных калием по сравнению с исходным сплавом. При этом

снижение скорости коррозии сплавов корреллирует со сдвигом анодных кривых, в область более положительных значений, в среде электролита NaCl [95].

Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение свинцово - сурьмяного сплава ССу3 с калием и установлено, что легирование повышает коррозионную стойкость исходного сплава на 26-33% в среде электролита NaCl. При этом от концентрации калия наблюдается смещения в положительную область потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации исходного сплава. Рост концентрации хлорид-иона в электролите NaCl увеличивает скорость коррозии сплавов независимо от их состава, что сопровождается сдвигом в отрицательном направлении оси ординат всех электрохимических потенциалов [95].

#### 4.4. Заключение по 4 – ой главе

Уменьшение концентрации хлорид-иона способствует снижению скорости коррозии сплава ССу3 с ЩМ и сдвигу электродных потенциалов (- Е<sub>св.кор.</sub>, -Е<sub>кор.</sub> -Е<sub>п.о.</sub>, -Е<sub>реп.</sub>) в более положительную область.

Рост концентрации хлорид-иона в электролите NaCl способствует уменьшению основных электрохимических потенциалов и увеличению плотности тока и скорости коррозии сплавов (табл. 4.13-4.14).

Изучением коррозионно-электрохимического поведения сплава ССу3 с добавками литием, натрием и калием показано, что потенциал свободной коррозии, потенциал коррозии, потенциал питтингообразования и потенциал репассивации сплавов систем CCy3-Li (Na и K) смещается в положительную область с ростом концентрации. С содержание ЩМ в свинцово -сурьмяного сплава CCy3 до 1.0 мас. % уменьшает скорость коррозии.

Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии и питтингообразования свинцовосурьмяного сплава ССу3, легированного литием, натрием и калием в среде

Среда	Содержание Li,	Сплавн	ыcLi	Сплавь	Сплавы с Na		Сплавы с К	
NaCl,	Na и K							
мас. %	в сплаве,	– Е <sub>св.кор.</sub>	– Е <sub>п.о.</sub>	– Е <sub>св.кор.</sub>	– Е <sub>п.о.</sub>	– Е <sub>св.кор.</sub>	– Е <sub>п.о.</sub>	
	мас. %							
	PbSb3	0,442	0,265	0,442	0,265	0,442	0,265	
	0,05	0,419	0,240	0,400	0,230	0,396	0,221	
0.03	0,1	0,398	0,231	0,390	0,220	0,383	0,210	
	0,5	0,388	0,221	0,379	0,210	0,371	0,201	
	1,0	0,367	0,210	0,365	0,201	0,360	0,192	
	PbSb3	0,514	0,330	0,514	0,330	0,514	0,330	
	0,05	0,482	0,320	0,460	0,305	0,452	0,297	
0,3	0,1	0,466	0,310	0,449	0,296	0,440	0,290	
	0,5	0,457	0,301	0,438	0,288	0,431	0,282	
	1,0	0,445	0,292	0,430	0,280	0,420	0,271	
	PbSb3	0,540	0,358	0,540	0,358	0,540	0,358	
	0,05	0,527	0,340	0,510	0,330	0,495	0,321	
3,0	0,1	0,513	0,331	0,500	0,320	0,485	0,310	
	0,5	0,504	0,322	0,489	0,311	0,474	0,301	
	1,0	0,492	0,313	0,478	0,301	0,462	0,290	

электролита NaCl

Определены основные электрохимические характеристики сплавов систем CCy3 -Li (Na и K) потенциодинамическим методом со скоростью развёртки потенциала 2 мB/с в среде электролита NaCl.

Зависимость скорости коррозии свинцового сплава ССу3, легированного

Среда	Содержание	Сплав	ыcLi	Сплав	ы с Na	Сплавы с К	
NaCl, мас. %	Li, Na и K в сплаве, мас. %	і <sub>кор.</sub> ∙10 <sup>2</sup> , А/м <sup>2</sup>	К · 10 <sup>3</sup> , г/м <sup>2</sup> ·ч	і <sub>кор.</sub> ∙10², А/м²	К · 10 <sup>3</sup> , г/м <sup>2</sup> ·ч	і <sub>кор.</sub> ∙10², А/м²	К · 10 <sup>3</sup> , г/м <sup>2</sup> ·ч
	PbSb3	0,80	15,44	0,80	15,44	0,80	15,44
	0,05	0,70	13,51	0,66	12,73	0,62	11,96
0,03	0,1	0,68	13,12	0,63	12,15	0,59	11,38
	0,5	0,65	12,54	0,61	11,77	0,56	10,80
	1,0	0,63	12,15	0,58	11,19	0,53	10,22
	PbSb3	0,89	17,17	0,89	17,17	0,89	17,17
	0,05	0,79	15,24	0,76	14,66	0,72	13,89
0,3	0,1	0,77	14,86	0,73	14,08	0,69	13,31
	0,5	0,74	14,28	0,70	13,51	0,63	12,15
	1,0	0,72	13,89	0,68	13,12	0,60	11,58
	PbSb3	0,99	19,10	0,99	19,10	0,99	19,10
	0,05	0,90	17,37	0,86	16,59	0,82	15,82
3,0	0,1	0,87	16,79	0,83	16,01	0,79	15,24
	0,5	0,84	16,21	0,80	15,44	0,76	14,66
	1,0	0,81	15,63	0,77	14,86	0,73	14,08

литием, натрием и калием в среде электролита NaCl

Выполненные исследования по установлению анодных характеристик свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием, натрием и калием позволяют рекомендовать их в качестве базового сплава при изготовлении покрытий многожильных кабелей электропроводников и получить при этом значительный экономический эффект за счёт снижения материалоёмкости единицы продукции, увеличения их срок службы и надёжности.



CCy3+Na CCy3+K CCy3 CCy3+Li

Рисунок. 4.14. Образцы из свинцово-сурьмяного сплава CCy3 (PbSb3), легированного 1.0 мас. % литием, натрием и калием Увеличение коррозионной стойкости свинцового сплава модифицированных щелочными металлами на 10 % позволяет уменьшить металлоёмкость единицы изделий из предложенного сплава тоже на 10%, т.к.

его коррозионная устойчивость на 25% больше, чем у известного сплава.

# ГЛАВА V. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССу3 С ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ

# 5.1. Методика исследования кинетики окисления свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием, натрием и калием

В последние годы интерес исследователей к проблемам окисления металлов и сплавов возрос, что объясняется большим практическим значением реакций окисления. Без знаний процесса окисления металлов невозможно решить проблему выбора И изыскания жаростойких металлических материалов, которые предназначены для изготовления нагревателей, печей, теплообменников и других изделий технического назначения. В связи с развитием новых отраслей техники, таких как ракетостроение, производство полупроводниковых материалов, порошковой металлургии, нанотехнологии и наноматериалов, вопросы грамотного подбора материалов, работающих при высоких температурах, остаются актуальными.

Развитие современной техники предъявляет все новые и более жесткие требования к конструкционным материалам, работающим в условиях высоких температур, нагрузок, давлений и агрессивных сред [96-100].

В связи с тем, что чистые металлы редко используются в качестве конструкционных материалов, вопросы окисления сплавов и методы повышения их сопротивления окислению являются важными и актуальными.

Для исследования влиянии добавок щелочных металлов (Li, Na, K) на кинетику окисления свинцово-сурьмяного сплава ССу3, в твердом состоянии сплавы с литием, натрием и калием весом 10г получены в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ - 1.3.1/16И3. В атмосфере инертного газа под избыточным давлением 0,15 МПа в тиглях из оксида алюминия.

Кинетику окисления сплавов исследовали методом термогравиметрии в неизотермических условиях в атмосфере воздуха по методике, описанной в

работах [96-100].Схема установки для исследования кинетики окисления сплавов приведён на рис. 5.1. Основные части установки: печь Таммана (1) и её чехол из оксида алюминия (2). При проведении экспериментов чехол в верхней части закрывается водоохлаждающими крышками (7). Крышки имеют отверстия, для газопроводящей трубки (3), тигля (4) для образцов из сплавов и термопары (5). Образец подвешивается на платиновой нити (6) к пружине. Пружина (12) изготовлена из молибденовой проволоки. Пружину калибруют предварительно и вводят в баллон из молибденового стекла (11) с притёртой крышкой (14). Чехол с пружиной закрепляют на подставке (13), независимой от печи, для исключения вибрации и сотрясений. Для защиты весов от теплового излучения печи на нижнем конце баллона используют трон и холодильник (15). По растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8 осуществляется фиксация изменения масса образца. В наших опытах применены тигли из оксида алюминия диаметром 18-20 и высотой 25-26 мм. Перед опытом тигли прокаливались до постоянной массы при 1273-1473 К в окислительной среде в течение 1,5 часов до постоянной массы. Окисления сплавов в твёрдом состоянии проводили на воздухе при постоянной температуре 473 К, 523 К и 573 К [101-105].

Тигель с исследуемым металлом помещался в изотермическую зону печи. Разогрев металла выполняли в атмосфере воздуха. Подъём температуры проводили со скоростью 2-3 К/мин. Перед разогревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точку отсчёта и в течение нагрева контролировали изменение массы. При достижении заданного режима записывали новую точку отсчёта [101-105].

128





Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находился на уровне поверхности образца. Точность измерения температуры составлял ± 2К. Термометр помещали в чехол из оксида алюминия. Для стабильности показаний температуры холодный спай термостатировали при 273К с помощью нуль-термостата марки «Нуль-В». В качестве регистрирующего прибора температуры использовали потенциометр ПП-63.

После окончания опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность.

Погрешность эксперимента может быть рассчитана из исходной формулы константы скорости окисления (*K*) [96-105].

$$K = g/(s \cdot t), \tag{5.1}$$

где g - масса образца; s - поверхность реагирования; t - время.

Относительная ошибка в оценке складывается из суммы относительных ошибок:

$$\frac{\Delta K}{K} = \left(\frac{\Delta g}{g}\right)^2 + \left(\frac{\Delta s}{s}\right)^2 + \frac{\Delta t}{t},\tag{5.2}$$

Рассмотрю каждое слагаемое в отдельности. Точность взвешивания определяли по формуле:

$$\frac{\Delta g}{g} = \frac{\Delta G}{9,0} \cdot 100 + \frac{0.0001_{\rm TB}}{9,0} \cdot 100 + \frac{0.0001_{\rm TB}}{100} + \Delta L,\tag{5.3}$$

Величина  $0.0001_{\text{TB}}$  - числитель второго и третьего слагаемого, представляет ошибку при взвешивании образца до и после опыта на аналитических весах,  $\Delta g$  - 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 пружин (число витков W = 20).

Схема калибровки:

$$\begin{cases}
 m+a \\
 m+a+\kappa\Delta h
\end{cases}$$
(5.4)

$$\begin{cases} m+3a\\ m+3a-\kappa\Delta h \end{cases}$$
(5.5)

$$m + na - \kappa \Delta h, \tag{5.6}$$

где: m – масса всей системы; к – постоянная добавка (0.020·10<sup>-3</sup> кг);  $\Delta h$  - увеличение длины пружины, которая фиксируется с помощью катетометра КМ-8 с ценой деления  $0.10\cdot10^{-3}$  м. Отсчёт производили по перемещению указателя, укреплённого на нижнем конце пружины. Чувствительность ( $\Delta G$ ) отградуированных весов по приведённой схеме для нагрузок до  $15\cdot10^{-3}$  кг составила  $0.0001\cdot10^{-3}$  кг;  $\Delta L$  – 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 потерю веса (массы) металла [103-105].

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 погрешность составляет  $\pm 1.9$  %. Следующий член  $\Delta t/t$  мал по величине:

$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{1}{3600} \cdot 100 = 0.027\%,\tag{5.7}$$

и может при расчётах не учитываться.

Температура замерялась платина-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находился на уровне поверхности образца. Точность измерения температуры принимали равной ±2К. Ошибка в измерениях составила при этом:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{2.100}{900} = 0.22 \%,$$
 (5.8)

Вычисленная относительная ошибка эксперимента по уравнению (5.2) составляет [96-105]:

$$\frac{\Delta g}{g} = (2.71)^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9.62\%,$$

Исследования фазового состава продуктов окисления сплавов. Для определения вида и состава кристаллических фаз, присутствующих в природных и синтезированных материалах, широкое распространение находят рентгеновские методы исследования. С помощью рентгенофазового анализа (РФА) исследуется качественный и количественный состав материалов, определяются параметры элементарной ячейки кристаллических веществ, рассматриваются твёрдые растворы и превращения, которые происходят в материалах под влиянием температуры и давления. Фазовый рентгеновский анализ осуществлялся при помощи дифрактометра ДРОН-3, оснащённого компьютером. Качественный фазовый состав определялся сопоставлением штрих-кодов, соответствующих им межплоскостным расстоянием dhkl подобных характеристик известных веществ. Съёмка проводилась в излучении СоКа ( $\lambda$ =1,7902A), при напряжении анода 30кB, силе тока 30мA и интервале углов 20 от 5 до 150°. Исследование фазового состава продуктов окислений проводилось на установке, схема которой представлена на рисунке 5.2 [105].



Рисунок 5.2. Принципиальная схема дифрактометра ДРОН–3

Образец 4 находится в центре окружности I, по которой движется счётчик 5 и на которой также находится рентгеновская трубка. Он вращается одновременно со счётчиком таким образом, чтобы его поверхность все время была касательной к окружности фокусировки II, на которой находится фокус рентгеновской трубки, центр образца и входная щель счётчика [105].

Разность потенциалов между электродами рентгеновской трубки 2 создаётся с помощью генераторного устройства 1. Рентгеновское излучение, пройдя через две диафрагмы 3 и 3\* и отразившись от образца 4, попадает в счётчик 5, где преобразуется в излучение видимой области. После преобразования светового сигнала в электрический и его усиления, осуществляемых с помощью фотоэлектронного умножителя 6 и усилителя 7, в дискриминаторе 8 отделяются импульсы, не отвечающие

характеристическому излучению. Прошедшие дискриминатор импульсы регистрируются пересчётной схемой 9 и записываются с помощью АЦП и компьютера 10 (самописца на диаграммную ленту). С помощью интенсиметра 11 показывается также значение интенсивности отражённого рентгеновского излучения, пропорциональное количеству его квантов.

Целью метода является получение дифракционной картины путем изменения ориентировки кристалла или падающего пучка, или же с помощью сплошного спектра [105].

В рамках настоящей диссертационной работы использовали метод порошка. Исследуемые порошкообразные образцы готовились в агатовой ступке. Далее для снятия дифрактограммы исследуемый порошок засыпали на поверхность каретки тонким равномерным слоем. Фазовый состав окисления определялся продуктов на основе сопоставления экспериментальных значений также межслоевого расстояния, а интенсивности и Береговских углов с теоретически рассчитанными [105].

# 5.2. Кинетика окисления свинцово-сурьмяного сплава ССу3, модифицированного литием, в твёрдом состоянии

Результаты термогравиметрического исследования кинетики окисления свинцово-сурьмяного сплава ССу3, легированного литием, приведены в таблице 5.1. Видно, что средняя скорость окисления исходного сплава в зависимости от состава, в пределах концентрации добавки 0.05-1.0 мас. % лития и от температуры исследуемых сплавов увеличивается. Так, средняя скорость окисления исходного сплава в интервале температур 473К-573К имеет величину 2.50·10<sup>-4</sup>÷ 3.25·10<sup>-4</sup>кг·м<sup>-2</sup> · сек<sup>-1</sup>, а для сплава, с добавкой 1.0 мас. % лития достигает величины 2.65·10<sup>-4</sup>÷ 3.40·10<sup>-4</sup> кг·м<sup>-2</sup> · сек<sup>-1</sup>при тех же температурах [106].

133

## Таблица 5.1

Кинетические параметры процесса окисления свинцово-сурьмяного

Содержания лития в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Средняя скорость окисления К·10 <sup>4</sup> , кг·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	Кажущаяся энергия активации окисления Q, кДж/моль
PbSb3	473 523 573	2,50 2,77 3,25	38,32
0,05	473 523 573	2,53 2,80 3,28	37,01
0,1	473 523 573	2,57 2,85 3,32	35,50
0,5	473 523 573	2,61 2,89 3,36	32,90
1,0	473 523 573	2,65 2,94 3,40	30,10

сплава ССу3 с литием, в твёрдом состоянии

Эффективная энергия активации процесса окисления вышеуказанных сплавов при этом уменьшается, соответственно от 38.32 до 30.10 кДж/моль. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов определяются структурой образующихся оксидных плёнок. Если образующаяся на образцах оксидная плёнка рыхлая, то процесс переноса кислорода через неё облегчается и, соответственно, увеличивается скорость окисления. Образование плотной плёнки затрудняет транспорт кислорода через неё, что приводит к понижению скорости процесса [106]. В качестве примера на рис. 5.3 приведены кинетические кривые окисления, характеризующие изменение массы во времени для свинцового сплава ССу3, содержащего 0.05÷1.0 мас. % лития, при температурах 473, 523 и 573К [106].

Кривые окисления сплавов характеризуются ростом привеса образцов в первые 15-20 минут от начала окисления. Затем наступает стабилизация процесса, что связано с формированием защитной оксидной плёнки на поверхности реагирования (рис. 5.3).





Рисунок 5.3. Кинетические кривые окисления свинцово-сурьмяного сплава ССу3 (а) с литием, мас. %: 0.1(б); 0.5 (в);

1.0 (г)

Результаты математической обработки квадратичных кинетических кривых окисление сплавов в координатах  $(g/s)^2$ -t обобщены в таблице 5.2. Полиномы кривых окисления сплавов свидетельствуют, что процесс окисления описывается гиперболическим уравнениям  $y = kx^n$ , где значение  $n=1\div 4$  [106].

Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления свинцово-

	$\alpha \alpha$		••	
	1 1 373	C HUTHEM D	TDENTOM	состоящии
		C JININGWI, D		состолнии
21	J -	)	1 1 1	

Содержания лития в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R <sup>2</sup>
PbSb3	473	$y * = -0.6 \cdot 10^{-4} x^{4} + 0.7 \cdot 10^{-3} x^{3} - 0.045 x^{2} + 1.2074 x * *$	0,977
	523	$y = -0,6 \cdot 10^{-6}x^{4} + 0,1 \cdot 10^{-3}x^{3} - 0,0596x^{2} + 1,4699x$	0,988
	573	$y = -0.6 \cdot 10^{-9} x^4 + 1.5 \cdot 10^{-3} x^3 - 0.0792 x^2 + 1.7884 x$	0,995
0,05	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-3} x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3} x^3 - 0.042 x^2 + 1.1729 x$	0,975
	523	$y = -0,6 \cdot 10^{-6}x^{4} + 0,1 \cdot 10^{-3}x^{3} - 0,0607x^{2} + 1,5215x$	0,984
	573	$y = -0.5 \cdot 10^{-1} x^4 + 1.5 \cdot 10^{-3} x^3 - 0.0843 x^2 + 1.9264 x$	0,993
0,1	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-3} x^4 + 0.7 \cdot 10^{-3} x^3 - 0.0442 x^2 + 1.2303 x$	0,974
	523	$y = -0,6 \cdot 10^{-7}x^4 + 1,1 \cdot 10^{-3}x^3 - 0,0648x^2 + 1,6015x$	0,985
	573	$y = -0.5 \cdot 10^{-1}x^4 + 1.6 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.0884x^2 + 2.0065x$	0,994
0,5	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-4} x^{4} + 0.7 \cdot 10^{-3} x^{3} - 0.0466 x^{2} + 1.2915 x$	0,972
	523	$y = -0.6 \cdot 10^{-7} x^4 + 1.2 \cdot 10^{-3} x^3 - 0.0678 x^2 + 1.6689 x$	0,984
	573	$y = -0.5 \cdot 10^{-1}x^{4} + 1.8 \cdot 10^{-3}x^{3} - 0.0953x^{2} + 2.1208x$	0,993
1,0	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-4} x^{4} + 0.7 \cdot 10^{-3} x^{3} - 0.0486 x^{2} + 1.3453 x$	0,971
	523	$y = -0.6 \cdot 10^{-8} x^4 + 1.2 \cdot 10^{-3} x^3 - 0.0722 x^2 + 1.7506 x$	0,984
	573	$y = -0,5 \cdot 10^{-1}x^4 + 1,9 \cdot 10^{-3}x^3 - 0,0991x^2 + 2,1944x$	0,993

*у*\*-удельный привес массы образцов, кг/м<sup>2</sup>;

*х*\*\*-продолжительность времени окисления образцов, в минутах.

Квадратичные кинетические кривые окисления сплава ССу3 с 0.05÷1.0 мас. % литием представлены на рис. 5.4.





Рисунок 5.4. Квадратичные кинетические кривые окисления свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ (а) с литием, мас. %: 0.1(б); 0.5(в); 1.0 (г)

Изохроны окисления сплавов, соответствующих температурам 473К и 573К приведены на рис. 5.5. Отмечается тенденция роста скорости окисления исходного сплава по мере увеличения содержания лития до 1.0 мас. %, что сопровождается понижением кажущейся энергии активации процесса окисления [106].



Рисунок 5.5. Изохроны окисления свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием при 473 К (а) и 573 К (б)

На рис. 5.6 приведена зависимости -lgK-1/Т для свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием. Видно, что в целом в координатах -lgK-1/Т кривые имеют прямолинейный характер и линии, относящиеся к сплавам с литием, располагаются выше кривой для исходного сплава ССу3. По тангенсу угла наклона данных кривых определялось значение энергии активации окисления сплавов [106].



Рисунок 5.6. Зависимость -lgK от 1/Т для свинцово-сурьмяного сплава

ССу3(1) с литием, мас. %: 0.05 (2); 0.1(3); 0.5 (4); 1.0 (5)

Легированные литием сплавы характеризуются более высоким значением истинной скорости окисления по сравнению с исходным свинцово-сурьмяным сплавом CCy3. Этого и следует ожидать, так как суммарная скорость окисления слагается из целого ряда этапов, различных по своей природе. Тем не менее, можно проследить некоторые закономерности, характерные для окисления сплавов данной системы в твёрдом состоянии. Это, прежде всего то, что с ростом температуры скорость окисления сплавов растёт. Добавка лития уменьшает кажущуюся энергию активации процесса окисления свинцово-сурьмяного сплава CCy3 в твёрдом состоянии. Константы истинной скорости окисления при одинаковых температурах у сплава CCy3 с 0.05÷ 1.0 мас. % литием несколько больше, чем у исходного сплава CCy3. В целом с повышением температуры и увеличении содержании лития в сплаве ССу3 скорость окисления сплавов повышаются [106].

Методом рентгенофазового анализа на приборе ДРОН-3М исследованы продукты, образующиеся при окислении легированных литием свинцового сплава ССу3 (рис. 5.7). Видно, что продукты окисления исследованных сплавов на примере легированного 1 масс. % литием сплава состоят из оксидов:  $Li_2PbO_3$ ;  $Pb_3O_4$ ;  $Sb_2O_3$ . Оксиды образующиеся на поверхности образцов из исходного сплава ССу3 состоят из следующих фаз:  $PbSb_2O$ ;  $Sb_2O_4$ ; PbO;  $Sb_5O_{13}$ .





Сплав ССуЗ с литием

Рисунок 5.7. Штрихдифрактограммы продуктов окисления свинцовосурьмяного сплава ССуЗ (а), сплава с 1.0 мас. % с литием (б) и модель окисления свинцовых сплавов (в)

Окисления сплавов протекает по разным механизмам. Сплавы с натрием первоначально окисляются интенсивно и к 20 мин. Процесс становится близким к нулю. При этом наблюдается проявление защитного оксидного слоя плёнки.

# 5.3. Кинетика окисления свинцово- сурьмяного сплава ССу3 с натрием

Количество натрия в сплаве ССу3 изменялось от 0.05 до 1.0 мас.%. при температурах 473, 523 и 573 К. В атмосфере воздуха в твердом состоянии исследован процесс газовой коррозии. На рисунках 5.8-5.9 и в таблицах 5.3-5.4 представлены кинетические параметры процесса окисления сплавов. Достаточно сложным является взаимодействие многокомпонентных сплавов с кислородом атмосферы при высоких температурах. Кинетические параметры процесса окисления свинцово-сурьмяного сплава

Содержания натрия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Средняя скорость окисления К·10 <sup>4</sup> , кг·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	Кажущаяся энергия активации окисления Q, кДж/моль
PbSb3	473 523 573	2,50 2,77 3,25	38,32
0,05	473 523 573	2,58 2,85 3,32	34,00
0,1	473 523 573	2,61 2,90 3,37	32,05
0,5	473 523 573	2,66 2,95 3,41	27,50
1,0	473 523 573	2,71 3,00 3,46	24,97

ССу3 с натрием, в твёрдое состояние

Добавка натрия в незначительных количествах 0.05мас. % увеличивает скорость окисления основного сплава ССу3 что показано изучение процесса окисления в твёрдом состоянии свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с натрием от 0.05 до 1.0 мас. % в при температур от 473, 523 и 573 К. Так, средняя скорость окисления исходного сплава в интервале температур 473К-573К имеет величину 2.50·10<sup>-4</sup>÷ 3.25·10<sup>-4</sup>кг·м<sup>-2</sup> · сек<sup>-1</sup>, а для сплава, с добавкой 1.0 мас. % натрия достигает величины 2.71·10<sup>-4</sup>÷ 3.46·10<sup>-4</sup> кг·м<sup>-2</sup> · сек<sup>-1</sup> при тех же температурах. Эффективная энергия активации процесса окисления

вышеуказанных сплавов при этом уменьшается соответственно от 38.32 до 24.97 кДж/моль.

На внешней поверхности образца, образующийся оксидный слой, отлагается и которые представляют собой твёрдые нелетучие вещества. Диффузия протекает только через твёрдую фазу при отсутствии пористости. В этом случае процесс подчиняется временному параболическому закону, если скорость окисления определяется скоростью диффузии. Общий процесс окисления замедляется, если легирующий компонент, входя в состав оксидов защищаемого металла, затрудняет диффузию металла. При добавках натрия образуются активные оксиды сложного состава, которые не закрывают поры в оксиде свинца и увеличивают общую скорость процесса, что позволяет объяснить характер влияния натрия на окисляемость свинцово-сурьмяного сплава ССу3.

Кривые изменения удельной массы во времени позволяет установить зависимость изменения скорости окисления сплава от содержания легирующего компонента (рис. 5.8). Ускоренное протекание процесса окисления приводит к образованию оксидного слоя, что препятствует доступу кислорода к поверхности реагирования в начальном периоде.

Процесс окисления сплавов интенсивно протекает в первые 10-20 мин. и носит прямолинейный характер, то есть защитные свойства образующегося тонкой оксидной плёнки на поверхность сплавов.

142





**Рисунок 5.8.** Кинетические кривые окисления свинцово-сурьмяного сплава CCy3 (а) с натрием, мас. %: 0,05 (б); 0.1(в); 0.5 (г); 1.0 (д)

Следует отметить, что на границах, окислённых слоев при окислении исследованных сплавов устанавливается градиент концентрации вакансий, благодаря которому возможна диффузия ионов металла через оксидный слой, а перемещение атомов кислорода по между узлов решётки или по границам зёрен происходит за счёт диффузии в глубину оксидного слоя.

В таблице 5.4 приведены полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов, которые описываются общим уравнением  $y = k \cdot x^n$ , где значения  $n=1\div4$ . Видно, что квадратичные кинетические кривые описываются уравнением полиномов четвертой степени.

Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления свинцово-

сурьмяного сплава ССу3 с натрием, в твёрдом состоянии

Содержания натрия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R <sup>2</sup>
PbSb3	473	$y^* = -0.6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0.7 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.045x^2 + 1.2074x **$	0,977
	523	$y = -0.6 \cdot 10^{-6} x^4 + 0.1 \cdot 10^{-3} x^3 - 0.0596 x^2 + 1.4699 x$	0,988
	573	$y = -0.6 \cdot 10^{-9} x^4 + 1.5 \cdot 10^{-3} x^3 - 0.0792 x^2 + 1.7884 x$	0,995
0,05	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-3} x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3} x^3 - 0.0403 x^2 + 1.1218 x$	0,978
	523	$y = -0.6 \cdot 10^{-6} x^4 + 1 \cdot 10^{-3} x^3 - 0.0603 x^2 + 1.485 x$	0,987
	573	$y = -0.5 \cdot 10^{-1} x^4 + 1.5 \cdot 10^{-3} x^3 - 0.0833 x^2 + 1.8832 x$	0,994
0,1	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-4} x^{4} + 0.7 \cdot 10^{-3} x^{3} - 0.044 x^{2} + 1.1971 x$	0,978
	523	$y = -0.6 \cdot 10^{-7} x^4 + 1.1 \cdot 10^{-3} x^3 - 0.0634 x^2 + 1.5524 x$	0,987
	573	$y = -0.5 \cdot 10^{-1} x^4 + 1.6 \cdot 10^{-3} x^3 - 0.0882 x^2 + 1.973 x^3$	0,995
0,5	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-4} x^{4} + 0.7 \cdot 10^{-3} x^{3} - 0.0459 x^{2} + 1.251 x$	0,975
	523	$y = -0.6 \cdot 10^{-7} x^4 + 1.2 \cdot 10^{-3} x^3 - 0.0676 x^2 + 1.6354 x$	0,985
	573	$y = -0.5 \cdot 10^{-1} x^4 + 1.8 \cdot 10^{-3} x^3 - 0.0936 x^2 + 2.068 x$	0,995
1,0	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-4} x^{4} + 0.7 \cdot 10^{-3} x^{3} - 0.0486 x^{2} + 1.3138 x$	0,975
	523	$y = -0.6 \cdot 10^{-8} x^4 + 1.2 \cdot 10^{-3} x^3 - 0.0714 x^2 + 1.71 x$	0,986
	573	$y = -0.5 \cdot 10^{-1}x^4 + 1.9 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.099x^2 + 2.1638x$	0,993

Квадратичные кинетические кривые процесса окисления свинцового сплава ССу3 с натрием имеют не прямолинейный вид, что свидетельствует о не параболическом характере процесса окисления сплавов (рис. 5.9).




**Рисунок 5.9.** Квадратичные кривые окисления свинцово-сурьмяного сплава ССу3 (а) с натрием, мас. %: 0,05 (б); 0.1(в); 0.5 (г); 1.0 (д)

Энергия активации процесса окисления для свинцово-сурьмяного сплава ССу3 и легированного сплава (1.0 мас. % натрия) рассчитана по зависимости lgK от 1/T и носит линейный характер (рис. 5.10).





На рисунок 5.11 приведены изохронны окисления, соответствующие температурам 473, 523 и 573 К. По мере роста добавки натрия в сплаве отмечается общая тенденция увеличения скорости окисления. Для сплава, содержащего 1.0 мас. % натрия, на приведённых кривых отчётливо проявляется максимум скорости окисления. С ростом содержания натрия в сплаве также прослеживается тенденция роста кажущейся энергии активации.



Рисунок 5.11. Изохроны окисления свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с натрием при 473 К (а) и 573 К (б)

Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав продуктов окисления свинцового сплава ССу3 с натрием и их роль в

механизме процесса окисления (рис. 5.12). Определено, что при окислении сплавов образуются оксиды: Pb; PbO; Na<sub>6</sub>PbO<sub>5</sub>; NaSbO<sub>3</sub>; Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.



**Рисунок 5.12.** Штрихдифрактограммы продуктов окисления свинцовосурьмяного сплава ССу3 с натрием.

# 5.4. Влияние калия на кинетику окисления свинцово-сурьмяного сплава ССу3, в твёрдые состояния

Исследования влияния добавок калием на кинетику окисления свинцово-сурьмяного сплавов ССу3 в твёрдом состоянии проводились при Т=473К, 523К и 573К. Указанные задачи были решены с использованием термогравиметрического метода анализа образцов при их непрерывном взвешивании. Изучение высокотемпературного окисления твёрдого сплавов ССу3 проводилось в атмосферном воздухе, при постоянном контроле изменения в исследуемых образцах их удельных масс. Для окислительных процессов далее рассчитывали значения истинных скоростей окисления согласно выражению, K=g/s·Δt графическим методом, для этого проводили касательные к полученным кинетическим кривым от начала координат. Также для высокотемпературного окисления вычисляли значения кажущейся энергии активации, согласно выражению *lgK*-1/T. Исследования проводили с образцами из исходного сплава, легированными калием (содержание калия от 0.05 до 1.0 мас%). При этом величины истинных скоростей окисления сплава ССу3 составляет от 2,50·10<sup>-4</sup> до 3,25·10<sup>-4</sup> кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>, соответственно, при Т=473К и 573 К, величина энергии активации для данного сплава составляет 38,32 кДж/моль, а истинная скорость окисления сплавов с калием 1.0 мас% - от 2.74·10<sup>-4</sup> до 3.49·10<sup>-4</sup> кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>, соответственно, при Т=473К и 573К, при величине энергии активации, равной 21,0 кДж/моль. То есть скоростей констатировать повышения окисления можно свинцовосурьмяного сплава при увеличении в них содержания калия от 0.05 до 1.0 мас %. Затем происходит процесс утолщения защитных плёнок на поверхности сплавов, и полностью защитные плёнки сформировываются через 15-20 минут после начала процесса. В таблице 5.5 обобщены результаты полученных величин истинных скоростей окисления сплавов ССу3 с калием, на основании построенных кинетических кривых для данных процессов.

#### Таблица 5.5

Кинетические параметры процесса окисления свинцово-сурьмяного сплава

Содержания калия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Средняя скорость окислении К·10 <sup>4</sup> , кг·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	Кажущаяся энергия активации окисления Q, кДж/моль
	473	2,50	
PbSb3	523	2,77	38,32
	573	3,25	
	473	2,62	
0,05	523	2,89	31,50
	573	3,35	
	473	2,66	
0,1	523	2,94	28,01
	573	3,39	
	473	2,70	
0,5	523	2,99	24,95
	573	3,44	
	473	2,74	
1,0	523	3,04	21,00
	573	3,49	

ССу3 с калием, в твёрдом состоянии

На рис. 5.13 приведены кинетические кривые изменения удельной массы образцы сплавов (g/s) в зависимости от времени взаимодействия (t) с кислородом газовой фазы и от температуры. Сформировавшаяся оксидная плёнка в начальных стадиях процесса, по-видимому, не обладает достаточными защитными свойствами, о чём свидетельствует рост скорости окисления исследованных сплавов (рис. 5.13). Значение скорости окисления свинцового сплава ССу3 содержащего калия 0.05 мас. % при температурах 473, 523 и 573 К составляет  $2.62 \cdot 10^4$ ,  $2.89 \cdot 10^4$  и  $3.35 \cdot 10^4$  кг·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>, соответственно (таблица 5.5).





**Рисунок 5.13.** Кинетические кривые окисления свинцово-сурьмяного сплава ССу3 (а) с калием, мас. %: 0,05 (б); 0.1(в); 0.5(г); 1.0(д)

Квадратичные кинетические кривые процесса окисления свинцового сплава CCy3 имеют не прямолинейный вид, что свидетельствует о не параболическом характере процесса окисления сплавов (рис. 5.14).





Рисунок 5.14. Квадратические кинетическими кривые окисления свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ (а) с калием, мас. %: 0,05 (б); 0.1(в); 0.5 (г); 1.0 (д)

Результаты математической обработки кинетических кривых окисления сплавов обобщены в таблице 5.6.

Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления свинцово-сурьмяного

Содержания калия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R <sup>2</sup>
	473	$y *= -0.6 \cdot 10^{-4} x^{4} + 0.7 \cdot 10^{-3} x^{3} - 0.045 x^{2} + 1.2074 x * x$	0,977
PbSb3	523	$y = -0.6 \cdot 10^{-6} x^{4} + 0.1 \cdot 10^{-3} x^{3} - 0.0596 x^{2} + 1.4699 x$	0,988
	573	$y = -0.6 \cdot 10^{-9} x^4 + 1.5 \cdot 10^{-3} x^3 - 0.0792 x^2 + 1.7884 x$	0,995
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.0379x^2 + 1.0613x$	0,979
0,05	523	$y = -0.6 \cdot 10^{-6} x^4 + 1 \cdot 10^{-3} x^3 - 0.0569 x^2 + 1.4128 x$	0,988
	573	$y = -0.5 \cdot 10^{-1}x^4 + 1.5 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.0806x^2 + 1.8198x$	0,995
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-4} x^{4} + 0.7 \cdot 10^{-3} x^{3} - 0.0423 x^{2} + 1.1444 x$	0,981
0,1	523	$y = -0.6 \cdot 10^{-7} x^4 + 1.1 \cdot 10^{-3} x^3 - 0.062 x^2 + 1.5044 x$	0,989
	573	$y = -0.5 \cdot 10^{-1}x^4 + 1.6 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.0867x^2 + 1.9224x$	0,995
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-3} x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3} x^3 - 0.0427 x^2 + 1.1822 x$	0,976
0,5	523	$y = -0.6 \cdot 10^{-7} x^4 + 1.1 \cdot 10^{-3} x^3 - 0.0648 x^2 + 1.5703 x^3$	0,988
	573	$y = -0.5 \cdot 10^{-1}x^4 + 1.7 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.0914x^2 + 2.0109x$	0,995
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-4} x^{4} + 0.7 \cdot 10^{-3} x^{3} - 0.0456 x^{2} + 1.2467 x$	0,976
1.0	523	$y = -0.6 \cdot 10^{-7} x^4 + 1.2 \cdot 10^{-3} x^3 - 0.0683 x^2 + 1.6414 x$	0,987
	573	$y = -0.5 \cdot 10^{-3} x^4 + 1.9 \cdot 10^{-3} x^3 - 0.0976 x^2 + 2.1156 x$	0,993

*у*\*-удельный привес массы образцов, кг/м<sup>2</sup>;

*х*\*\*-продолжительность времена окисления образцов, минутах.

Рисунок 5.15 представляет собой зависимость -ℓgK-1/T, графически оформленную для свинцового сплава ССу3 с калием. Снижение величин скоростей окисления свинцового сплава ССу3 подтверждается графически, где все кривые относящихся к сплаву ССу3 с калием (кривые линии 2-5) находятся выше кривой, характеризующей окисление сплавов (кривая 1).



Рисунок 5.15. Зависимость -lgK от 1/Т для сплава CCy3(1), с калием, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5 (4); 1.0 (5)

Для окислительных процессов, протекающих в сплавах при T=473K, 573K и времени выдержки 10 и 20 минут, построены их изохроны (рисунок 5.16). Как видно из рисунка 5.16 у сплавов, содержащих калия, уменьшается величина энергии активации при этом отмечается увеличении привесов сплавов.



Рисунок 5.16. Изохроны окисления свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с калием при 473 К (а) и 573 К (б)

Продукты, полученные в результате окислительных процессов, протекающих на поверхности сплавов, исследовались рентгенофазовым методом. Соответственно на рисунке 5.17 представлены ренгенограммы продуктов, окисления идентифицированы основные соединения, образованные в процессе окислительных реакций: K<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub>O<sub>14</sub>; Pb(Sb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>); Sb<sub>6</sub>O<sub>13</sub>; H<sub>3</sub>OSb<sub>5</sub>O<sub>13</sub>; K<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub>.



**Рисунок 5.17.** Штрихдифрактограммы продуктов окисления свинцовосурьмяного сплава ССу3 с 1.0 мас. % калием

В целом с повышением температуры и увеличения содержание калия в сплаве CCy3 повышается скорость окисления сплавов.

#### 5.5. Заключение к главе V

Решение многих задач современной техники связано с использованием материалов, обладающих высоким сопротивлением окислению. В создании новых коррозионностойких материалов и улучшении коррозионных характеристик имеющихся материалов существенную роль играют процессы легирования. В связи с исключительной важностью сведений о поведении металлов и сплавов в окислительных средах необходимость в достаточно полной систематизации таких данных очевидна.

По результатам проведённых исследований можно выявить некоторые закономерности изменения величины кажущейся энергии активации процесса окисления свинцового сплава ССу3 с литием, натрием и калием. Из таблицы 5.7 видно, что при переходе от ССу3 с литием к ССу3 с натрием и калием

наблюдается уменьшение величины эффективной энергии активации процесса окисления свинцового сплава ССу3.

# Таблица 5.7

Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления сплава ССу3 с литием, натрием калием в твёрдом состоянии

Содержание Li, Na и K в CCy3, мас. %	PbSb3	0,05	0,1	0,5	1,0
Система ССу3-Li		37,01	35,50	32,90	30,10
Система ССу3-Na	38,32	34,00	32,05	27,50	24,97
Система ССу3-К		31,50	28,01	24,95	21,00

# Таблица 5.8

Результаты ренгенофазного анализ исходного сплава ССу3 с 1.0 мас. % литием,

$PbSb_2O_6$	$Sb_2O_4$	PbO	$H_3OSb_5O_{13}$				
3%	4%	4%	5%	Сплав ССу3			
Li <sub>2</sub> PbO <sub>3</sub>	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	DSbO <sub>3</sub> (D <sub>2</sub> O) <sub>0.81</sub>	<sup>31</sup> Сплав ССу3 с литием				
1%	0%	10%					
Сплав ССу3 с натрием							
Pb	PbO	PbO	Na <sub>6</sub> PbO <sub>5</sub>	NaSbO <sub>3</sub>	$Pb_2Sb_2O_7$		
37%	31%	25%	2%	3%	5%		
$K_3Sb_5O_{14}$	$Pb (Sb_2O_6)$	<i>Sb</i> <sub>6</sub> <i>O</i> <sub>13</sub>	$H_3OSb_5O_{13}$	$K_5Sb_4$	ССу3 с		
2%	1%	2%	2%	1%	калием		

### натрием и калием



**Рисунок 5.18.** Образец для исследования результаты ренгенофазного анализа сплава ССу3 с 1.0 мас. % литием, натрием и калием



**Рисунок 5.19.** Моделирование покрытий проводника из свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием, натрием и калием



Рисунок 5.20. Использованные для синтеза сплавов оборудования

В настоящей работе изложены экспериментальные результаты, относящиеся к поведению свинцового сплава ССу3 с литием, натрием и калием в газовой атмосфере, при высоких температурах.

В целом, при экспериментальном исследовании кинетики окисления свинцового сплава с литием, натрием и калием установлено, что самые максимальные значения скорости окисления относятся к сплаву ССу3 с калием, а минимальные к ССу3 с литием. Свинцового сплава с натрием занимает промежуточное положение. Показано, что легирующие компоненты значительно увеличивают окисляемость исходного свинцового сплава ССу3.

Как известно, легирующие элементы и примеси существенно влияют на кинетику окисления сплавов, состав оксидной плёнки, что определяется физикохимическими свойствами элементов и их концентрацией в сплаве. Окисляемость сплавов увеличивают элементы с соотношением Пиллинга и Бедворса: *Vok/V*ме <1, где *Vok* - молекулярной объем оксида; *Vмe* – объем металла, затраченного на образование оксида.

Особенно это заметно проявляется, если элемент является поверхностноактивным, обладает высоким давлением пара и большим сродством к кислороду. На состав оксидной пленки сильно влияют металлы с свободной энергией образования оксидов, большей соответствующей энергии оксида сплава образующего элемента, отнесённой к молю кислорода. К таким металлам относятся щелочные металлы, которые имеют соотношение Пиллинга-Бедворса меньше 1 и являются поверхностно-активными.

В нашем случае оксид лития, натрия и калия в состав продуктов окисления ССу3 нарушает сплошность оксидной плёнки основного металла – свинца. Через образующиеся каналы кислород воздуха свободно поступает к поверхности реагирования.

#### выводы

1. На основе анализа имеющихся в литературе сведений сделан вывод о необходимости синтеза нового свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием, натрием и калием и проведения исследования коррозионно-электрохимических свойств высокотемпературного окисления, изучения температурных зависимостей теплоёмкости и термодинамических функций данных сплавов и разработке состава новых сплавов для техники, работающей в особы условиях.

2. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоёмкости свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием, натрием и калием. Установлено, что с ростом температуры и от содержания легирующего компонента теплоёмкость увеличиваются. При переходе от сплавов с литием, к сплавам с калием теплоёмкость сплавов уменьшается.

3. Исследования термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием, натрием и калием показали, что при переходе от сплавов с литием к сплавам с натрием энтальпия и энтропия сплавов уменьшаются, значение энергии Гиббса имеет обратную зависимость. С ростом температуры происходит повышение энтальпии, энтропии и снижение энергии Гиббса.

4. Исследовано влияние добавок лития, натрия и калия на твёрдость и прочность свинцово-сурьмяного сплава ССу3. Показано, что значение твёрдости и прочности сплава при увеличении концентрация легирующего элемента уменьшается. Методом металлографии показано, что добавки лития, натрия и калия до 1.0 мас. % значительно измельчают структурные составляющие исходного свинцово-сурьмяного сплава ССу3.

5. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления свинцовосурьмяного сплава ССу3 с литием, натрием и калием. Установлено, что окисление сплава ССу3 подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка 10<sup>-4</sup>кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>, выявлено, что максимальные значения кажущейся энергии активации имеет свинцово-сурьмяного сплава ССу3, а минимальные – относятся к сплаву, легированного натрием.

6. Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав продуктов окисления свинцово-сурьмяного сплава CCy3-Li, (Na и K) и их роль в механизме процесса окисления. Определено, что при окислении сплавов образуются оксиды; PbSb<sub>2</sub>O; Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; PbO; Sb<sub>5</sub>O<sub>13</sub>; Li<sub>2</sub>PbO<sub>3</sub>; Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Pb; PbO; Na<sub>6</sub>PbO<sub>5</sub>; NaSbO<sub>3</sub>; Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; K<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub>O<sub>14</sub>; Pb (Sb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>); Sb<sub>6</sub>O<sub>13</sub>; H<sub>3</sub>OSb<sub>5</sub>O<sub>13</sub>; K<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub>.

7. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение свинцовосурьмяного сплава ССу3 с литием, натрием и калием, в среде раствора хлорида натрия. Установлено, что легирование литием, натрием и калием до 1.0 мас. % свинцово-сурьмяного сплава ССу3 повышает его анодную устойчивость в среде электролита NaCI на 25-30%. При этом наблюдается смещение в положительную область электрохимических потенциалов. С ростом концентрации хлорид-иона в электролите NaCl происходить рост скорости коррозии сплавов, что сопровождается смещением электрохимических потенциалов в область отрицательный значений.

8. Механизм действия лития, натрия, калия на рост коррозионной стойкости свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ заключается в следующем: добавки щелочных металлов играя роль модификатора структуры свинцово–сурьмяной эвтектики способствуют перевода игольчатой структуры в глобулярную форму, результатом чего является рост степени гетерогенности структуры, приводящей к увеличению коррозионной стойкости и механических свойств свинцового сплава ССуЗ.

#### Список литературы

1. Белорусов Н.И. Электрические кабеля, 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. Алма-Ата: Наука КазССР, 1978. 316 с.

4. Лужникова Л.П. Материалы в машиностроении. - Т. 1. Цветные металлы и сплавы. - М. 1967. 287 с.

5. Резай Б. Влияние температуры отливки сплава Pb-Sb-Sn для решетки пластины аккумуляторной батареи на поляризацию при выделении кислорода в свинцовых кислотных аккумуляторах // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 4. С. 401-405.

6. Семенов А.П. Антифрикционные материалы: опыт применения и перспективы // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2007. № 12. С. 21-36.

7. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / В.Е. Зиновьев. - М.: Металлургия. 1989. 384 с.

8. Шалунов Е.П. Пути создания теплопрочных антифрикционных композиционных материалов матрично-наполненного типа для тяжело нагруженных элементов узлов трения. В сборнике: Современные технологии в машиностроении и литейном производстве. Материалы III Международной научно-практической конференции. Чебоксары. 2017. С. 300-313.

9. Ивлиев А.Д. Метод температурных волн в теплофизических исследованиях / Теплофизика высоких температур. 2009. Т.47. №5. С. 771-792.

10. Гурвич Л.В Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х т. [Текст] / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др.-3-е изд., переработ. и расширен. -Т.3, кн. 1. –М.: Наука. 1981. 472 с.

11. Муллоева Н.М. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплавов системы Pb-Ca / И.Н. Ганиев, З. Низомов,

Ф.У. Обидов, Н.Ф. Ибрагимов // Теплофизика высоких температур. 2014. №1. С. 147-150.

12. Муллоева Н.М. Физикохимия сплавов свинца с щелочноземельными металлами: монография / И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев // Издательский дом: LAPLAMBERTAcademicPublishing. 2013. 152 с.

13. Муллоева Н.М. Физико-химические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами: диссертация кандидата химических наук: 02.00.04 – физическая химия / Ин-т химии им. В. И. Никитина Акад. наук Республики Таджикистан -Душанбе. 2015. 170 с.

14. Муллоева Н.М. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функций свинца / И.Н. Ганиев, Н.Ф. Ибрагимов, З. Низомов, Ф.У. Обидов // Журнал физической химии. 2013. Т.87. №11. С. 1-4.

15. Холкина А.С. Электрохимическое разделение сплавов Pb-Sb-Bi в смеси хлоридов калия и свинца: диссертация кандидата химических наук: 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии / ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» -Екатеринбург. 2018. 118 с.

Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах /
 М.В. Смирнов. – Москва: Наука. 1973. 248 с.

17. Алабышев А.Ф. Электрохимическое разделение свинца и висмута в расплавленном электролите / А.Ф. Алабышев, Е.М. Гельман // Цветные металлы. 1946. № 2. С.37-43.

18. Волкович А.В. Анодное растворение сплавов щелочноземельных металлов в расплавах хлоридов калия и натрия / А.В. Волкович // Расплавы. – 1997. № 1. С. 81-87.

19. Пятков В.И. Анодное растворение сурьмы и её сплавов с цинком в хлоридно-фторидных расплавах / В.И. Пятков, Н.М. Климовский, В.В. Изовский, В.А. Лебедев // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1976. № 1. С.82-84.

20. Делимарский Ю.К. Электрохимическое разделение двойных сплавов свинца с висмутом, сурьмой, мышьяком и оловом в расплавленном электролите /

Ю.К. Делимарский, П.П. Туров, Е.Б. Гитман // Украинский химический журнал. – 1955. Т.21. С. 687.

21. Сажин Н.П. Пирометаллургические методы рафинирования сурьмы / Н.П. Сажин, Л.Я. Кроль, В.В. Ильченко. – Москва: Металлургиздат. 1959. Т.1. 809 с.

22. Розловский А.А. Электрохимическое рафинирование тяжелых легкоплавких металлов из расплавленных солей / А.А. Розловский, А.А. Булдаков, Г.Н. Ефимов. – Киев: Наукова думка, 1971. 157 с.

23. Морачевский А.Г. Физикохимия рециклинга свинца /А.Г. Морачевский.
 – СПб.: Изд-во Политех. ун-та, 2009. 270 с.

24. Зайков Ю.П. Анодное растворение сплавов Pb-Sb в эквимольной смеси хлоридов калия и свинца / Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, К.А. Плеханов, В.В. Ашихин, А.П. Храмов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2008. № 4. С. 11.

25. Холкина А.С. Анодное поведение сплавов Pb-Bi в хлоридных расплавах / А.С. Холкина, Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, Г.В. Скопов, П.С. Першин, Н.Г. Молчанова // Расплавы. 2010. № 6. С. 19-25.

26. Холкина А.С. Активность свинца в его сплаве с сурьмой и висмутом / А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Chimika Techno Acta. №1. 2014. Р. 33-37.

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

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

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

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

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

32. Денисова Л.Т. Окисление жидких тройных сплавов на основе свинца /
 В.М. Денисов // Журнал Сибирский федеральный университет. Химия. №2. С. 264
 – 270

33. Смирнов М.П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М.: Металлургия. 1977. 280 с.

34. Белоусова Н.В. Взаимодействие жидких металлов и сплавов с кислородом. / В.М. Денисов, С.А. Истомин, и др.// Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 285 с.

35. Антонова Л.Т. Взаимодействие жидких сплавов на основе свинца с кислородом воздуха / В.М. Денисов, Ю.С. Талашманова, и др. // Расплавы. 2006. № 4. С. 3-12.

36. Денисов В.М. Окисление жидких сплавов олова с серебром / Л.Т. Антонова, Ю.С. Талашманова // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2007. № 6. С. 430-432.

37. Антонова Л.Т. Окисление расплавов висмут – олово на воздухе и в атмосфере кислорода В.М. Денисов, С.Д. Кирик и др. // Расплавы. 2009. № 1. С. 3-10.

38. Денисов В.М. Окисление жидких сплавов (Pb-Ge)+Ag на воздухе и в атмосфере кислорода / Л.Т. Денисова, С.А. Истомин и др. // Расплавы. 2011. № 3. С. 38-45.

39. Карлов А.В. Окисление жидких сплавов системы висмут – олово – свинец / Н.В. Белоусова, Е.В. Карлов и др. // Расплавы. 2002. № 4. С. 22-26.

40. Антонова Л.Т. Об окислении жидких бинарных сплавов олово – серебро / В.М. Денисов Э.А. Пастухов и др. // Расплавы. 2008. № 2. С. 2-15.

41. Антонова Л.Т. Взаимодействие жидких сплавов свинец – медь с кислородом воздуха / Н.В. Белоусова, С.Д. Кирик и др. // Расплавы. 2004. № 1. С. 29-32.

42. Денисова Л.Т. Окисление расплавов олово – медь и формирование окалины на этих сплавах / В.М. Денисов, В.С. Биронт, и др. // Журнал СФУ. Техника и технологии. 2010. Т. 3. № 3.

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

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

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

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

47. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Н.П. Лякишев. – Москва: Машиностроение, 1996. Т.З. к.1. С.872.

48. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Н.П. Лякишев. – Москва: Машиностроение. 1996. Т.1. С.991.

49. Ш.Ш. Окилов, Т.Д. Джураев. Построение диаграммы состояния системы Sb-74. Fr методом корреляции / Сборник материалов международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан». Душанбе-2018-Стр. 56-59.

50. Рипан Р, Четяну И. Неорганическая химия. – М.: Мир, 1971, т.1, 560 с. 2. Гуляев Б.Б. Синтез сплавов. – М.: Металлургия, 1984. 160 с.

51. Джураев Т. Дж. Физико-химические основы разработки композиций и сплавов кальция, стронция и бария: диссертация доктора химических наук: 02.00.04 / Джураев Тухтасун Джураевич. – М., 1991. 374 с.

52. Вахобов А.В, Джураев Т.Д, Вигдорович В.Н. – Докл. АН Тадж. ССР. 1971. т. 14. № 1.

53. Ахназарова С.Л, Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Высшая школа, 1978, 319 с.

54. Окилов Ш.Ш. Изучение диаграммы состояния системы Th-Sb // Материалы международной научно-практической конференции перспектива развития науки и образования «Полиграфия: состояние и перспективы её развития». Душанбе - 2020. стр. 188-189.

55. Окилов Ш.Ш. Систематизация видов взаимодействия свинца с элементами I-II А группы периодической системы Д.И. Менделеева // Материалы международной научно-практической конференции «Ускоренная индустриализация – основной фактор развития Таджикистана» Кушониён-2019. стр 382-385.

56. Окилов Ш.Ш. Диаграммы состояния свинец-радий// Материалы международной научно-практической конференции перспектива развития науки и образования «Полиграфия: состояние и перспективы её развития». Душанбе - 2020. стр.186-188.

57. Киров С.А. Измерение теплоемкости и теплоты плавления методом охлаждения. /А.В. Козлов, А.М. Салецкий, Д.Э. Харабадзе// Учебное пособие М.: ООП Физический факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. 2022. 26с.

58. Тарсин А.В. Определение теплоёмкости металлов методом охлаждения / К.С. Костерин // Лабораторные занятия -Ухта: Ухтинский государственный технический университет. 2014. 98с.

59. Рогачев Н.М. Определение удельной теплоёмкости твёрдых тел: / С.И. Гусева // Метод. указания к лабор. работе №1-23 - Самара: Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва, 2012. 115с.

60. Бодряков В.Ю. О корреляции температурных зависимостей теплового расширения и теплоемкости вплоть до точки плавления тугоплавкого металла: молибден // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 6. С. 863-868.

61. Гафнер Ю.Я. Анализ теплоемкости нанокластеров ГЦК-металлов на примере Al, Ni, C, Pb, Au /C.Л. Гафнер, И.С. Замулин, Л.В. Редель, В.С. Байдышев// Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116. № 6. С. 602-607.

62. Кокин С.М. Постановка лабораторной работы «Определение удельной теплоемкости металла методом охлаждения» / С.Г. Стоюхин, С.В. Мухин // Сборник научных трудов XXVII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Проблемы учебного физического эксперимента». г. Глазов. 2022. С. 49-51.

63. Антонов Е.А. Определение удельной теплоемкости металлов методом охлаждения. / В.В. Соболев // Учебно-методическое пособие / Ижевск. 2015. – 24с.

64. Радченко С.А. Теплотехника и энергетические машины. / А.Н. Сергеев // Учебное пособие. Тула: Изд-во ТулГУ. 2015. – 630с.

65. Менлиев Ш. Определение теплоемкости металлов методами нагрева и охлаждения / А. Гуллыева, А. Спиридонов // Сборник научных трудов студентов. Элиста. 2020. С. 119-121.

66. Гусейнов Ф.Н. Термодинамические свойства соединения SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> / А.Э.
Сеидзаде, Ю.А. Юсибов, М.Б. Бабанлы // Неорганические материалы. 2017. Т. 53.
№ 4. С. 347-350.

67. Ростокин В.И. Исследование зависимости теплоемкости металлов от температуры //Физическое образование в ВУЗах. 2011. Т. 17. № 3. С. 54-65.

68. Игишева А.Л. Измерение удельной теплоемкости твердого тела методом монотонного охлаждения / Э.Г. Соболева // Сборник трудов II Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Современное состояние и проблемы естественных наук». Юргинский технологический институт. 2015. С. 74-78.

69. Рябин В.А. Термодинамические свойства веществ. /М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит // Справочник. Л.: Химия, 1977. - 392 с.

70. Платунов Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме / Е.С. Платунов // –М.: Энергия. 1973. –144 с.

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

72. Отаджонов С.Э. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АК1М2 с кальцием / С.Э. Отаджонов, И.Н. Ганиев, М. Махмудов, М.М. Сангов // Известия Юго-западный государственный университет. Серия Техника и технологии. Том 8, № 3 (28). 2018. С.105-115

73. Отаджонов С.Э. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функции сплава АКІМ2, легированного стронцием / С.Э. Отаджонов, И.Н.Ганиев, М. Махмудов, Н.Ф. Иброхимов // Известия вузов. Материалы электронной техники. №1, 2019. С.25-34.

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

75. Низомов З. Температурная зависимость теплоёмкости сплава AKLM2, легированного редкоземельными металлами / Б. Гулов, И.Н. Ганиев, Р.Х. Саидов, А.Э. Бердиев // Доклады АН РТ. 2011. Т. 54. № 11. С. 917-921.

76. Умаров М.А. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамические функций свинца марки С2 / И.Н. Ганиев // Известия Самарского научного центра РАН. 2018. Т. 20. № 1. С. 23-29.

77. Ганиев И.Н., Окилов Ш.Ш., Сафаров А.Г., Эшов Б.Б., Муллоева Н.М., У.Ш. Якубов Температурная зависимость теплоёмкости И изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава ССу3, легированного Санкт-Петербургского литием/ Вестник государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. 2020. № 4. С. 91-96.

78. Ганиев И.Н, Окилов Ш.Ш, Эшов Б.Б, Муллоева Н.М., Якубов У.Ш. Влияние добавок натрия на температурную зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава ССу3/ Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. 2021. № 1. С. 89-94.

79. Ганиев И.Н, Окилов Ш.Ш, Эшов Б.Б, Муллоева Н.М, Якубов У.Ш. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с калием / Вестник Казанского государственного технического университета им А.Н. Туполева. 2021. Т.77. № 1. С. 24-30.

80. И.Н. Ганиев, Ш.Ш. Окилов, Б.Б. Эшов, Н.М. Муллоева. Влияние добавок калия на температурную зависимость теплоемкости свинцово-сурьмяного сплава ССу3 // Мат. всероссиской научно-прак. конф. (с международным участием) «Химия. экология. урбанистка» Пермского национального исследовательского политехнического университета (г. Пермь, 22-23 апреля). 2021. стр. 396. 400.

81. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. М: Металлургия. 1984. 400 с.

82. Авдеенко А.П. Коррозия и защита металлов. Справочное пособие. /А.Е. Поляков, А.Л. Юсина, С.А. Гончарова// Краматорск, ДГМА, 2004. 112 с.

83. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. Учебное пособие. М.: ООО ТИД "Альянс". 2006. 472с.

84. Козлов В.А. Основы коррозии и защиты металлов. / М.О. Месник // Иван. гос. хим. – технол. ун-т. – Иваново. 2011. 177с.

85. Кочергин В.П. Защита металлов от коррозии в ионных расплавах и растворах электролитов. Учеб. пособие. Екатеринбург. Изд-е Урал. ун-та, 1991. 304 с.

86. Семенова И.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: / Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов // ФИЗМАТЛИТ, 2002. 336 с.

87. Кравцов В. В. Коррозия и защита конструкционных материалов. Принципы защиты от коррозии: Учеб. пособие. Уфа: Изд-во УГНТУ. 1999. 157с.

88. Невзоров Б.А. Коррозия конструкционных материалов в жидких щелочных металлах. М.: / В.В. Зотов, В.А. Иванов, О.В. Старков, Н.Д. Краев, Е.В. Умняшин, В.А. Соловьев. Атомиздат. 1977. 264 с.

89. Левинзон Л.М. В кн.: / И.А. Агуф // Исследования в области химических источников тока. Новочеркасск. 1966. 235 с.

90. Фрейман Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Под ред. акад. Я.М. Колотыркина. - Л.: / В.А. Макаров, И.Е. Брыксин // Химия. 972. 240 с.

91. Муллоева Н.М. Повышения анодной устойчивости свинца, легированием щелочноземельными металлами. / И.Н. Ганиев // Германия. 2012. 84 с.

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

93. Ганиев И.Н. Анодное поведение свинцового сплава ССу3 с кадмием, в среде электролита NaCl / М.С. Аминбекова, Б.Б. Эшов, У.Ш. Якубов, Н.М. Муллоева // Вестник Казанского технологического университета. 2019. Т. 22. № 1. С. 42-46.

94. И.Н. Ганиев, Ш.Ш. Окилов, Н.М. Муллоева. Анодное поведение свинцового-сурьмяного сплава ССу3 с литием, в среде электролита NaCl // Журнал «Неорганические материалы» 2023г. том 59. №3. с. 1-7

95. И.Н. Ганиев, Ш.Ш. Окилов, Б.Б. Эшов, Н.М. Муллоева, ДжайлоевДж.Х // Анодное поведение свинцового-сурьмяного сплава ССу3 с калием, в среде электролита NaCl // Вестник материаловедение 2022. №12 С. 33-38.

96. Раиса Ф.В. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов – Киев: /
И.Г. Эмма // «Наукова Думка». 1980. 292 с.

97. Кубашевский О. Окисленое металлов -М.: / Г. Гопкинс // Металлургия. 1985. С. 360-363.

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

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

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

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

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

103. Муллоева Н.М. Кинетика окисления сплавов Pb-Sr (Ba) в жидком состоянии / И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Журнал физической химии. 2015. Т.89. №10. С. 1-5.

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

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

106. Окилов Ш.Ш. Кинетика окисления сплава свинца с сурьмой ССу3, модифицированного литием, в твёрдом состоянии / Окилов Ш.Ш, Ганиев И.Н, Джайлоев Дж.Х, Муллоева Н.М, // Журнал физической химии. 2024. Т. 98. С. 62–68.

## Приложение 1





Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

# (12) Описание изобретения К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 2301840 (22) 30.05.2023

(46) Бюл. 205, 2024

(71)(73) Государственное научное учреждение "Центр исследования инновационных технологий" при Национальной академии наук (TJ)

1

(72) Ганиев И.Н. (ТЈ); Окилов Ш.Ш. (ТЈ); Эшов Б.Б. (ТЈ); Муллоева Н.М. (ТЈ); Исмоилов Р.А. (ТЈ); Наврузов Х.П. (TJ)

(54) СПЛАВ НА ОСНОВЕ СВИНЦА

(56) [1]. Патент Японии №45-1555 класс. 10Р4, 1970 [2]. Авторское свидетельство СССР № 170692 [3]. Авторские свидетельство СССР №1442063 [4]. FOCT1292 - 81.

(57) Изобретение относится к области металлургии, а именно к получению свинцовых сплавов с сурьмой и одним металлом из группы литий, натрий и калий, которые могут использоваться для изготовления оболочек электрических кабелей и пластин свинцовых аккумуляторов.

2

(19) TJ (11) 1480 (51) MIIK C22C11/08

Сплав на основе свинца содержит сурьму и для повышения коррозионной стойкости дополнительно легируется одним металлом из группы литий, натрий и калий, при следующем соотношении компонентов, мас.%:

сурьма	-	0.4 - 5.0.
один из металлов группы		
литий, натрий и калий	-	0.05 - 1,0
свинец	-	остальное

«Утверждаю» нер ООО «Нокили АпКо Кабель) Кенджаев Х.Х OG 2024г.

# опытно-промышленного испытания «Свинцово-сурьмяного сплава» по патенту № ТЈ 1480 от 29.04.2024г.

Мы, нижеподписавщиеся в составе: начальника технического отдела ООО «Нокили ТАлКО» Олимов Ф.Х. с одной стороны, заведующей лабораторией ГНУ «Институт химии ИМ. В.И. Никитина HAH Таджикистана» академик Ганиев И.Н., ведущий научный сотрудник лаборатории ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана» Джайлоев Дж.Х., старший научный сотрудник ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана» Окилов Ш.Ш. составили настоящий акт о том, что в период май-июнь месяцев 2024г. проводили испытания изобретённого нового свинцово-сурьмяного сплава в качестве покрытий многожильных кабелей электропроводников.

По результатам испытаний было установлено, что новый свинцовосурьмяный сплав отличается повышенной коррозионной стойкостью при сохранении уровня электропроводности. Высокое значение коррозионной стойкости сплава позволяет уменьшить металлоемкость защитной оболочки и за этот счет получить экономический эффект.

Увеличение коррозионной стойкости свинцового сплава модифицированных щелочными металлами на 10 % позволяет уменьшить металлоёмкость единицы изделий из предложенного сплава тоже на 10%, т.к. его коррозионная устойчивость на 25% больше, чем у известного сплава.

Таким образом при стоимости 1тн свинца (сплава ССу3) 2300\$ США уменьшение на 10% металлоёмкости изделий из него при объеме 100 тн продукции составляет 100тн 230\$=23000\$.

Представитель: от ООО «Нотити ТАлКо» Олимов Ф.Х.

Представители Института химии им. В.И. Никитина НАНТ Ганиев И.Н. Джайлоев Дж.Х Окилов Ш.Ш.

# Приложение 3

	Search Range		7 to 7	70	
	Data Source		Raw data		
r	<b>Frust Intensities</b>		Yes	5	
А	llow Zero Errors		No	1	
	Figure of Merit		Multi-p	hase	
Apply Restrictions			Yes	8	
Formula	Pb Sb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Pb O	H <sub>3</sub> O Sb <sub>5</sub> O <sub>13</sub>	
Pdf Number	72-1335	80-231	85-1291	76-1229	
Figure of Merit	3%	4%	4%	5%	
Total Peaks	20	68	17	109	
Peaks Matched	3	10	3	16	
New Matches	3	10	3	16	
Strong Unmatched	0	1	1	0	
Peak Shift	0	0	0	0	
Scale Factor	0.00978979	0.258614	0.444238	0.0870145	
Concentration	0.011888	0.182905	0.77613	0.0290762	
I / Icorundum	15.59	9.08	22.43	4.29	

# РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНГЕНОФАЗНОГО АНАЛИЗ ИСХОДНОГО СПЛАВА ССУЗ

## Peak List

		Peak	Search Setti	ngs	
	Confider	nce Threshold			90%
	Matel	hed / Total			15 / 20
		L	ist of Peaks		
2-Theta	D-Spacing	Intensity	Width	Confidence	Matches
17.608	5.0326	56	0.077	96.2%	D
20.524	4.3238	56	0.075	98.5%	
25.532	3.4859	32	0.079	95.3%	AD
25.894	3.4380	27	0.073	91.7%	В
26.855	3.3171	40	0.074	99.1%	
27.113	3.2861	36	0.079	95.6%	D
30.516	2.9269	633	0.099	100%	
33.983	2.6359	24	0.079	90.6%	А
34.831	2.5736	23	0.076	90.9%	D
35.494	2.5271	309	0.107	100%	CD
45.205	2.0042	29	0.076	90.8%	С
49.957	1.8241	31	0.092	95.6%	
51.003	1.7891	31	0.090	91.8%	А
51.518	1.7724	268	0.123	100%	D
52.452	1.7431	39	0.081	98.8%	AD
53.089	1.7236	29	0.080	94.7%	BD
54.341	1.6868	37	0.086	94.0%	С
55.398	1.6571	31	0.086	94.5%	D
61.482	1.5074	203	0.103	100%	
62.337	1.4885	145	0.117	100%	BD

#### РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНГЕНОФАЗНОГО АНАЛИЗ ИСХОДНОГО СПЛАВА ССУЗ С ЛИТИЕМ

Data SourceRaw dataTrust IntensitiesYesAllow Zero ErrorsNoFigure of MeritMulti-phaseApply RestrictionsYesFormulaLi2Pb O3Pb3 O4Pdf Number76-132171-561Figure of Merit1%0%Figure of Merit1%Pdf Number76-132171-56184-1707Figure of Merit1%1%0%Total Peaks916324Peaks Matched1175Strong Unmatched111Peak Shift000Scale Factor1.404090.7130060.2540140.0329802I / Icorundum9.2313.097.82		7 to 70		
Trust IntensitiesYesAllow Zero ErrorsNoFigure of MeritMulti-phaseApply RestrictionsYesFormulaLi2Pb O3Pb3 O4D Sb O3 (D2 O)0.81Pdf Number76-132171-56184-1707Figure of Merit1%0%10%Total Peaks916324Peaks Matched1175New Matches1175Strong Unmatched111Peak Shift000Scale Factor1.404090.3527130.0766568Concentration0.7130060.2540140.0329802I / Icorundum9.2313.097.82		Data Source		Raw data
Allow Zero Errors Figure of Merit Apply RestrictionsNo Multi-phase YesFormulaLi2Pb O3Pb3 O4D Sb O3 (D2 O)0.81Pdf Number76-132171-56184-1707Figure of Merit1%0%10%Total Peaks916324Peaks Matched1175New Matches1175Strong Unmatched111Peak Shift000Scale Factor1.404090.3527130.0766568Concentration0.7130060.2540140.0329802I / Icorundum9.2313.097.82	<i>,</i>	<b>Trust Intensities</b>		Yes
Figure of Merit Apply RestrictionsMulti-phase YesFormulaLi2Pb O3Pb3 O4D Sb O3 (D2 O)0.81Pdf Number76-132171-561 $84-1707$ Figure of Merit1%0%10%Total Peaks916324Peaks Matched1175New Matches1175Strong Unmatched111Peak Shift000Scale Factor1.404090.3527130.0766568Concentration0.7130060.2540140.0329802I / Icorundum9.2313.097.82	А	llow Zero Errors		No
Apply RestrictionsYesFormulaLi2Pb O3Pb3 O4D Sb O3 (D2 O)0.81Pdf Number76-132171-561 $84-1707$ Figure of Merit1%0%10%Total Peaks916324Peaks Matched1175New Matches1175Strong Unmatched111Peak Shift000Scale Factor1.404090.3527130.0766568Concentration0.7130060.2540140.0329802I / Icorundum9.2313.097.82		Figure of Merit		Multi-phase
FormulaLi2Pb O3Pb3 O4D Sb O3 (D2 O)0.81Pdf Number76-132171-56184-1707Figure of Merit1%0%10%Total Peaks916324Peaks Matched1175New Matches1175Strong Unmatched111Peak Shift000Scale Factor1.404090.3527130.0766568Concentration0.7130060.2540140.0329802I / Icorundum9.2313.097.82	А	pply Restrictions		Yes
Pdf Number76-132171-56184-1707Figure of Merit1%0%10%Total Peaks916324Peaks Matched1175New Matches1175Strong Unmatched111Peak Shift000Scale Factor1.404090.3527130.0766568Concentration0.7130060.2540140.0329802I / Icorundum9.2313.097.82	Formula	Li <sub>2</sub> Pb O <sub>3</sub>	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	D Sb O <sub>3</sub> (D <sub>2</sub> O) <sub>0.81</sub>
Figure of Merit1%0%10%Total Peaks916324Peaks Matched1175New Matches1175Strong Unmatched111Peak Shift000Scale Factor1.404090.3527130.0766568Concentration0.7130060.2540140.0329802I / Icorundum9.2313.097.82	Pdf Number	76-1321	71-561	84-1707
Total Peaks916324Peaks Matched1175New Matches1175Strong Unmatched111Peak Shift000Scale Factor1.404090.3527130.0766568Concentration0.7130060.2540140.0329802I / Icorundum9.2313.097.82	Figure of Merit	1%	0%	10%
Peaks Matched         11         7         5           New Matches         11         7         5           Strong Unmatched         1         1         1           Peak Shift         0         0         0           Scale Factor         1.40409         0.352713         0.0766568           Concentration         0.713006         0.254014         0.0329802           I / Icorundum         9.23         13.09         7.82	Total Peaks	91	63	24
New Matches         11         7         5           Strong Unmatched         1         1         1           Peak Shift         0         0         0           Scale Factor         1.40409         0.352713         0.0766568           Concentration         0.713006         0.254014         0.0329802           I / Icorundum         9.23         13.09         7.82	Peaks Matched	11	7	5
Strong Unmatched         1         1         1           Peak Shift         0         0         0           Scale Factor         1.40409         0.352713         0.0766568           Concentration         0.713006         0.254014         0.0329802           I / Icorundum         9.23         13.09         7.82	New Matches	11	7	5
Peak Shift000Scale Factor1.404090.3527130.0766568Concentration0.7130060.2540140.0329802I / Icorundum9.2313.097.82	Strong Unmatched	1	1	1
Scale Factor1.404090.3527130.0766568Concentration0.7130060.2540140.0329802I / Icorundum9.2313.097.82	Peak Shift	0	0	0
Concentration0.7130060.2540140.0329802I / Icorundum9.2313.097.82	Scale Factor	1.40409	0.352713	0.0766568
I / Icorundum 9.23 13.09 7.82	Concentration	0.713006	0.254014	0.0329802
	I / Icorundum	9.23	13.09	7.82

#### **Peak List**

		Peak S	Search Settir	igs	
	Confidence	e Threshold		ç	00%
	Matche	ed / Total		11	/ 15
		Li	st of Peaks		
2-Theta	D-Spacing	Intensity	Width	Confidence	Matches
13.087	6.7596	89	0.085	98.3%	С
18.126	4.8901	74	0.077	99.6%	
20.092	4.4158	60	0.073	98.8%	В
20.685	4.2906	40	0.084	90.8%	А
21.162	4.1948	55	0.076	99.1%	
22.880	3.8836	47	0.080	99.3%	С
26.424	3.3702	27	0.086	94.0%	BC
27.658	3.2226	26	0.070	93.7%	
29.580	3.0174	25	0.074	94.4%	С
35.235	2.5450	42	0.097	99.6%	С
35.613	2.5189	22	0.076	90.6%	В
38.140	2.3576	19	0.072	91.0%	
49.812	1.8291	25	0.102	92.4%	В
51.384	1.7768	98	0.118	100%	А
61.290	1.5112	553	0.115	100%	ABC

### РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНГЕНОФАЗНОГО АНАЛИЗ ИСХОДНОГО СПЛАВА ССУЗ С НАТРИЕМ

Search Range Data Source Trust Intensities Allow Zero Errors Figure of Merit 7 to 70 Raw data Yes No Multi-phase

Apply Restrictions				Yes			
Pb	Pb O	Pb O	Na <sub>6</sub> Pb O <sub>5</sub>	Na Sb O <sub>3</sub>	Pb <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		
87-663	85-711	72-151	73-164	74-124	77-543		
37%	31%	25%	2%	3%	5%		
5	17	17	80	15	75		
5	11	11	21	4	11		
5	11	11	21	4	11		
0	0	0	1	1	0		
0	0	0	0	0	0		
0.352762	0.918505	0.742144	0.628562	0.943362	0.0972546		
0.15295	0.356037	0.287046	0.0628836	0.12733	0.0137535		
25.57	22.86	22.81	5.9	7.96	8.34		
	Apply Restr Pb 87-663 37% 5 5 5 0 0 0 0.352762 0.15295 25.57	Apply RestrictionsPbPb O87-66385-71137%31%5175115115110000000.3527620.9185050.152950.35603725.5722.86	Apply RestrictionsPbPb OPb O87-66385-71172-15137%31%25%5171751111511110000000000.3527620.9185050.7421440.152950.3560370.28704625.5722.8622.81	Apply RestrictionsPbPb OPb ONa <sub>6</sub> Pb O <sub>5</sub> 87-66385-71172-15173-16437%31%25%2%5171780511112151111215111121000100000.3527620.9185050.7421440.6285620.152950.3560370.2870460.062883625.5722.8622.815.9	Apply RestrictionsYesPbPb OPb ONa <sub>6</sub> Pb O <sub>5</sub> Na Sb O <sub>3</sub> $87-663$ $85-711$ $72-151$ $73-164$ $74-124$ $37\%$ $31\%$ $25\%$ $2\%$ $3\%$ 5 $17$ $17$ $80$ $15$ 5 $11$ $11$ $21$ $4$ 5 $11$ $11$ $21$ $4$ 0 $0$ $0$ $0$ $0$ $0.352762$ $0.918505$ $0.742144$ $0.628562$ $0.943362$ $0.15295$ $0.356037$ $0.287046$ $0.0628836$ $0.12733$ $25.57$ $22.86$ $22.81$ $5.9$ $7.96$		

## Peak List

		Peak S	earch Settin	gs	
	Confidenc	e Threshold		9	0%
	Matche	ed / Total		18	/ 22
		Lis	st of Peaks		
2-Theta	D-Spacing	Intensity	Width	Confidence	Matches
15.104	5.8611	55	0.078	93.3%	Е
28.881	3.0889	713	0.151	100%	В
30.617	2.9175	45	0.079	94.1%	D
31.479	2.8396	386	0.112	100%	А
32.105	2.7857	410	0.115	100%	В
32.759	2.7315	54	0.077	99.3%	
33.052	2.7080	42	0.085	96.9%	F
35.173	2.5494	35	0.070	92.7%	Е
35.956	2.4957	250	0.130	100%	В
36.441	2.4635	251	0.109	100%	AF
38.817	2.3180	47	0.080	98.5%	
42.743	2.1137	43	0.102	95.0%	С
45.636	1.9863	41	0.072	91.4%	
48.847	1.8629	339	0.133	100%	BC
50.286	1.8129	36	0.075	94.1%	
52.413	1.7443	160	0.122	100%	AD
55.039	1.6671	66	0.081	96.9%	CDF
56.386	1.6313	80	0.081	99.6%	F
57.450	1.6027	65	0.085	97.4%	D
62.320	1.4887	194	0.121	100%	А
65.204	1.4299	43	0.067	91.5%	BEF
65.624	1.4220	59	0.079	93.6%	ADF

# РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНГЕНОФАЗНОГО АНАЛИЗ ИСХОДНОГО СПЛАВА ССУЗ С КАЛИЕМ

	Search Rang Data Source Trust Intensiti Allow Zero Err Figure of Me Apply Restricti	ge e ies rors rit ions		7 Ra Mul	to 70 w data Yes No ti-phase Yes
Формула Номер PDF	K <sub>3</sub> Sb <sub>5</sub> O <sub>14</sub> 70-985	Pb (Sb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) 86-686	Sbe 71-	i O <sub>13</sub> H <sub>3</sub> O 1091 47	Sb <sub>5</sub> O <sub>13</sub> K <sub>5</sub> Sb <sub>4</sub> 7-39         86-1724
Figure of Merit Всегопиков Peaks Matched New Matches Strong Unmatched	2% 198 36 36 1	1% 21 4 4 1	2 1	% 2 .5 5 3 3 1	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
Peak Shift Scale Factor Concentration I / Icorundum	$0 \\ 0.312995 \\ 0.151792 \\ 4.35$	0 0.192696 0.337068 15.69	0.28 0.29 9.	0 3514 0.14 1741 0.06 23 4	0 0 45004 0.417898 61188 0.153281 .09 3.29
		Cnuc	окпиков		
	Confidence Matched	<i>Настройки</i> Threshold / Total	ипоискапи	ІКОВ	90% 17 / 22
		Списе	окпиков		
2-Theta	D-Spacing	Intensity	Width	Confidence	Matches
11.028	8.0163	116	0.076	99.5%	
11.523	7.6730		0.077	93.9%	
15.374	5./586	57	0.092	94.8%	Г
16.982	5.2168	48	0.076	91.4%	E
18.489	4.7949	42	0.072	90.1%	E
19.808	4.4785	51	0.104	95.7%	
20.983	4.2301	54	0.081	98.2%	
28.879	3.0890	25	0.072	91.9%	AE
31.015	2.8810	34	0.079	97.9%	A
31.521	2.8359	30	0.090	97.9%	AD
33.757	2.6530	30	0.080	97.6%	BE
34.884	2.5698	44	0.114	98.8%	CDE
41.761	2.1611	22	0.075	93.2%	AE
43.417	2.0825	23	0.089	95.4%	DE
44.673	2.0268	27	0.098	95.3%	E
47.818	1.9006	127	0.128	100%	ADE
49.740	1.8316	26	0.097	93.0%	AD
50.129	1.8183	41	0.086	99.6%	ACE
51.478	1.7737	38	0.104	98.4%	AD
52.798	1.7325	31	0.080	96.0%	AB
61.483	1.5070	171	0.132	100%	А
62.500	1.4848	903	0.125	100%	ABCDE