

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 С_СУ₃ С ЛИТИЕМ,
НАТРИЕМ И КАЛИЕМ**

Специальность

2.6.17-Материаловедение (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

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

Душанбе-2024

Работа выполнена в лаборатории «Коррозионностойкие материалы» ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана».

Научный руководитель: **Ганиев Изатулло Наврузович** -доктор химических наук, профессор, академик Национальной академии наук Таджикистана

Официальные оппоненты: **Назаров Холмурод Марипович**-доктор технических наук, профессор, заместитель директора Филиала Агентства по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности Национальной академии наук Таджикистана в Согдийской области

Алихонова Сурайё Джамшедовна –кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры химии и биологии Российско-Таджикского (Славянского) университета

Ведущая организация: Кафедра «Общая физика и твердого тела» Худжанского государственного университета имени академика Бободжона Гафурова

Защита состоится «03» февраля 2025 года в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 73.1.002.02 при ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана» по адресу: Республика Таджикистан, 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана» www.chemistry.tj.

Автореферат разослан: « ____ » _____ 2025 года

**Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук**

Халикова Л.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Основные легирующие элементы свинцовых сплавов – это олово, сурьма, кальций, медь, никель, мышьяк и кадмий. Эти элементы вводят для повышения основных физико-химических характеристик конечного металла. Так, мышьяк увеличивает термическую устойчивость, медь минимизирует ликвацию в процессе литья, кадмий улучшает антикоррозионные свойства, никель придаёт структуре поверхности износостойкость. Особой популярностью пользуются свинцовые сплавы, легированные кальцием, так называемые кальциевые баббиты, обладающие высокой плотностью и термальной устойчивостью. По способу применения свинцовые сплавы условно подразделяются на типографские, аккумуляторные, пигментные, защитные, сплавы для изготовления боеприпасов и сплавы общего назначения. Благодаря химической пассивности свинцовые сплавы получили широкое распространение в химической промышленности в качестве основного материала для производства гальванических ванн и технических резервуаров.

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.

Система Pb-Sb простая эвтектическая, с небольшой взаимной растворимостью компонентов, например, максимальная растворимость сурьмы в свинце составляет 3.5 мас. %. Такие сплавы отличаются очень высокой прочностью (механической), а также, литейными свойствами. Они широко используются для литья аккумуляторных решёток. Кроме того, они могут быть применены для отливки анодов для электролиза сернокислых растворов кадмия, цинка, марганца.

В интернете и доступной литературе найти данные о физико-механические и химические свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 с щелочными металлами нам не удалось. Выяснилось, что теплофизический и термодинамический функции свинцово-сурьмяного сплава система SSu_3 с Li (Na и K) не изучены. Применения свинцово-сурьмяного сплава система SSu_3 с Li (Na и K) в литературе отсутствуют. О коррозионном поведении свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 с литием, натрием и калием в среде электролита 0.03; 0.3 и 3.0%-ного NaCl в научно-технической литературе отсутствует. Можно сделать вывод о том, что исследование коррозионно-электрохимических, термодинамических, теплофизических, кинетики окисления и механических свойства свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 с щелочными металлами для производства в качестве покрытий многожильных кабелей электропроводника являются актуальной задачей.

Целью 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.

В работе для достижения указанных целей были сформулированы следующие задачи:

- 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 методом наименьших квадратов и корреляции;

- изучить микроструктуры, механические свойства и построена модель кристаллическую решётку свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 с литием, натрием и калием;

- изучить температурную зависимость теплофизических свойств и термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 с литием, натрием и калием;

- изучить влияния щелочными металлами на анодное поведение, коррозионную стойкость свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 в средах 0.03; 0.3 и 3.0%-ного электролита NaCl;

- изучить кинетику окисления свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 с литием, натрием и калием в состоянии кислородом газовой фазы. Установить механизм окисления сплавов;

- изучить рентгенофазовым анализом продукты окисления свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 с литием, натрием и калием;

- оптимизировать составы многокомпонентных свинцово-сурьмяного сплавов для использования в кабельной технике как в защитной оболочке.

Методы исследования и использованная аппаратура.

В качестве объекта исследования использовались металлический свинец, сурьма, литий, натрий и калий, свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 .

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 свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 с щелочными металлами (микроскоп марки БИОМЕД-1);

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

- метод термогравиметрии для изучения кинетики процессов окисления свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 с щелочными металлами и рентгенофазовый анализ продуктов окислений сплавов (ДРОН-3);

- потенциостатический метод для изучения анодных свойств свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 с щелочными металлами (прибор ПИ 50-1.1).

Научная новизна работы:

- 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 наименьших квадратов и

корреляции;

- изучено микроструктуру, механические свойства и построить модель кристаллическую решётку свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 с литием, натрием и калием;

- данные по диаграммам состояний были получены автором при изучении зависимости температуры плавления интерметаллидов, эвтектических превращений и их концентрации в зависимости от порядкового номера второго компонента в периодическая таблица. Величины коэффициентов корреляции и выводы из уравнений показывают, что между искомыми параметрами и порядковым номером второго компонента в периодическая таблица имеется хорошая линейная корреляция. Исходя из этого положения, целесообразно вести дальнейший расчёт для точного определения значений y по x , 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, интерполяции, метода наименьших квадратов и расчёта коэффициента корреляции;

- в режиме «охлаждения» по известной теплоёмкости эталонного образца из свинца марки С00 определена удельная теплоёмкость свинцово-сурьмяного SSu_3 с литием, натрием и калием и установлены полиномы, описывающие его изменения. При переходе от сплава SSu_3 с литием, натрием и калием величина удельной теплоёмкости уменьшается. 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 щелочных металлов теплоёмкость, энтальпия и энтропия свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются. При переходе от сплавов с литием к сплаву с натрием и калием величины энтальпии и энтропии уменьшаются.

- методом металлографии показано, что добавки лития, натрия и калия до 1.0 мас. % значительно измельчают структурные составляющие свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 ;

- стандартными методами измерения (метод Бринелля) твёрдости металлов показано, что добавки от 0.05 до 1.0 мас.% щелочных металлов система SSu_3-Li (Na и K) уменьшают твёрдость и прочности свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 ;

- методом термогравиметрии показано, что с ростом температуры и содержания лития, натрия и калия в сплав скорость его окисления увеличивается. Установлены закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик процесса окисления сплавов, в твёрдом состоянии, в воздушной среде;

- методом рентгенофазового анализа определено, что при окислении исследованных сплавов образуются простые оксиды и оксиды типа шпинелей: $PbSb_2O_6$; Sb_2O_4 ; PbO ; $H_3OSb_5O_{13}$; Li_2PbO_3 ; Pb_3O_4 ; SbO_3 ; Na_6PbO_5 ; $NaSbO_3$, $Pb_2Sb_2O_7$; $K_3Sb_5O_{14}$; $Pb(Sb_2O_6)$; Sb_6O_{13} ; H_3OSb_5 ; K_5Sb_4 . Установлена роль легирующих элементов в формировании фазового состава продуктов окисления сплавов и механизме процесса их окисления;

- потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме (скорость развёртки потенциала 2мВ/с) показано, что добавки лития, натрия и калия на 25-30% повышают коррозионную стойкость свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 .

Установлены закономерности изменения основных коррозионно-электрохимических характеристик (потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации) сплавов от концентрации легирующих компонентов и хлорид-иона.

Практическая значимость работы. На основе проведённых исследований установлены оптимальные концентрации лития, натрия и калия в свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ в качестве покрытий многожильных кабелей электропроводника.

Выполненные научные исследования послужили основой для разработки состава новых сплавных покрытий, которые защищены малыми патентами Республики Таджикистан.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования процесса структурообразования в свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ , легированных литием, натрием и калием;

- результаты исследования коррозионно-электрохимического поведения свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ , легированных литием, натрием и калием, в среде электролита 0.03; 0.3 и 3.0%-ного электролита NaCl ;

- результаты исследования кинетики окисления свинцово – сурьмяного сплава ССуЗ , легированных литием, натрием и калием в твердом состоянии, кислородом газовой фазы и механизма окисления сплавов.

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

Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях, симпозиумах и форумах:

Международной научно-практической конференции «Развитие математических, точных и естественных наук в современных условиях: проблемы и перспективы»; Республиканской научно-теоретической 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 и перспективы развития естественных и точных наук».

Публикации. Результаты работы отражены в 30 научных публикациях, из которых 6 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерация: «Журнал Физической химии», «Материаловедение», «Неорганические материалы», «Вестник Казанского государственного технического университета им А.Н. Туполева», «Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна», и 24-статьи в материалах международных и республиканских конференций, а также получен малый патент Республики Таджикистан.

Объем и структура исследования. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и приложения, изложена на 176 страницах компьютерного набора, включает 76 рисунков, 58 таблиц, 106 библиографических наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, приведены защищаемые положения.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы по теме исследования. Описаны свинцовых сплавов и их теплофизические свойства; особенности окисления и коррозионно-электрохимического поведения свинцовых сплавов в различных средах. Однако в литературе отсутствует информация о термодинамических, кинетических и анодных характеристиках свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ с литием, натрием и калием.

ГЛАВА II. 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

Построение диаграммы состояния системы Sb-Fr методом корреляции

На представленном рис. 1 приведена впервые построенная расчётным путём диаграммы состояния системы Sb-Fr. Она характеризуется образованием четырёх химических соединений, из которых Fr_3Sb , FrSb и Fr_3Sb_7 плавятся конгруэнтно при температурах 686, 532 и 548°C, соответственно, а соединение FrSb_2 образуется по перитектической реакции при 440°C. 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.

Указанные данные по диаграмме состояния системы Sb-Fr были получены нами при изучении зависимости температур плавления интерметаллидов, эвтектических превращений и их концентрации в зависимости от порядкового номера второго компонента в ПТ. Методика этих расчётов приведена ниже. Исходные данные взяты из работы.

Связь между величинами выражалась в виде линейной функции, y (1)

$$y = ax + b \quad (1)$$

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

$$r = \frac{n \sum_i x_i y_i - \sum_i x_i \sum_i y_i}{\sqrt{[n \sum_i x_i - (\sum_i x_i)^2][n \sum_i y_i - (\sum_i y_i)^2]}} \quad (2)$$

где y – искомые параметры; x – порядковый номер второго компонента в ПТ. Расчеты выполнялись на электронно-вычислительной машине, результаты которых представлены в табл. 1. Оценка достоверности коэффициентов корреляции производилась преобразованием Фишера:

$$z = \frac{1}{2} \ln \frac{1+r}{1-r}, \quad (3)$$

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

$$r - t_q \frac{1-r^2}{\sqrt{n}} < r < r + t_q \frac{1-r^2}{\sqrt{n}}, \quad (4)$$

где t_q – значение q -процентного нормального отклонения. Проверка на нуль-гипотезу делалась по уравнению (4) построением критической области вида:

$$|r| = t_q \cdot \sigma_r, \quad (5)$$

где σ_r – величина дисперсии по z -преобразованию.

Известно, что коэффициент корреляции связан с коэффициентом регрессии y по x соотношением:

$$b = r \cdot \frac{\sigma_y}{\sigma_x}, \quad (6)$$

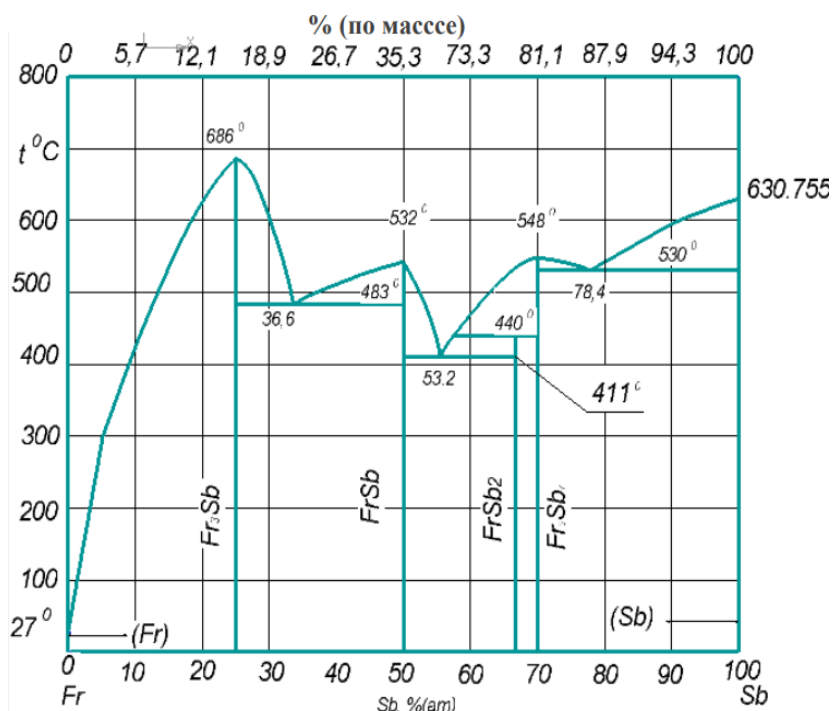


Рисунок 1. Диаграмма состояния Sb-Fr

где b – коэффициент регрессии, σ_y ; σ_x – величины дисперсий. Величина дисперсии по y определялась относительно среднего значения по формуле:

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{\sum_i y_i^2}{n} - \bar{y}^2}, \quad (7)$$

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

$$\sigma_x = 1, \quad (8)$$

Для точной оценки y по заданному x из соотношения (8) мы можем записать

$$y - \bar{y} = r \cdot \frac{\sigma_y}{\sigma_x} (x - \bar{x}), \quad (9)$$

где x, y – средние арифметические значения.

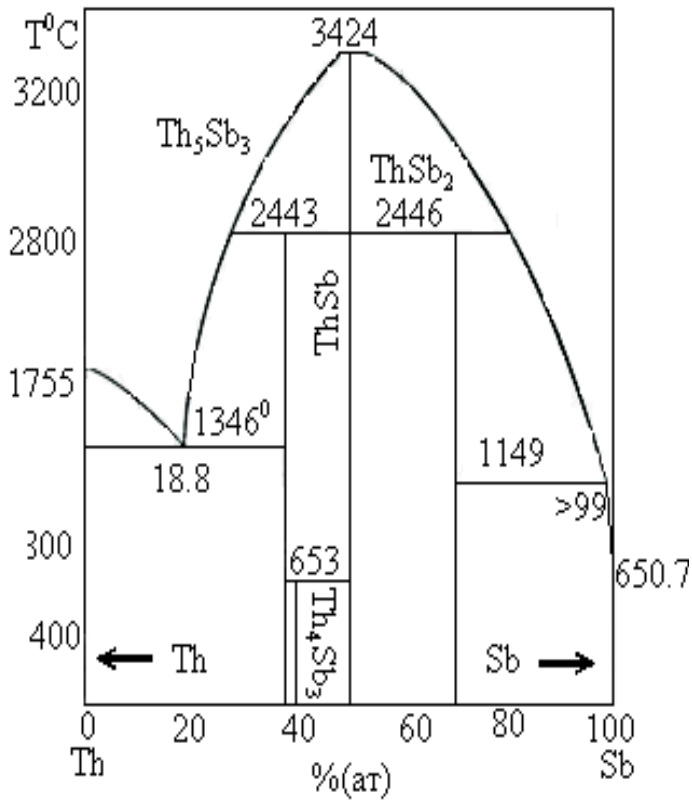
Величина коэффициентов корреляции (см. табл. 1) и выводы из уравнений показывают, что между искомыми параметрами и порядковым номером второго компонента в ПТ имеется хорошая линейная корреляция. Исходя из этого положения, мы считали целесообразным вести дальнейший расчёт для точного определения значений y по x , по которым была построена диаграмма состояния системы Sb-Fr (см. рис. 1).

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (2) и результаты расчёта коэффициента корреляции (r) для системы Sb-Fr

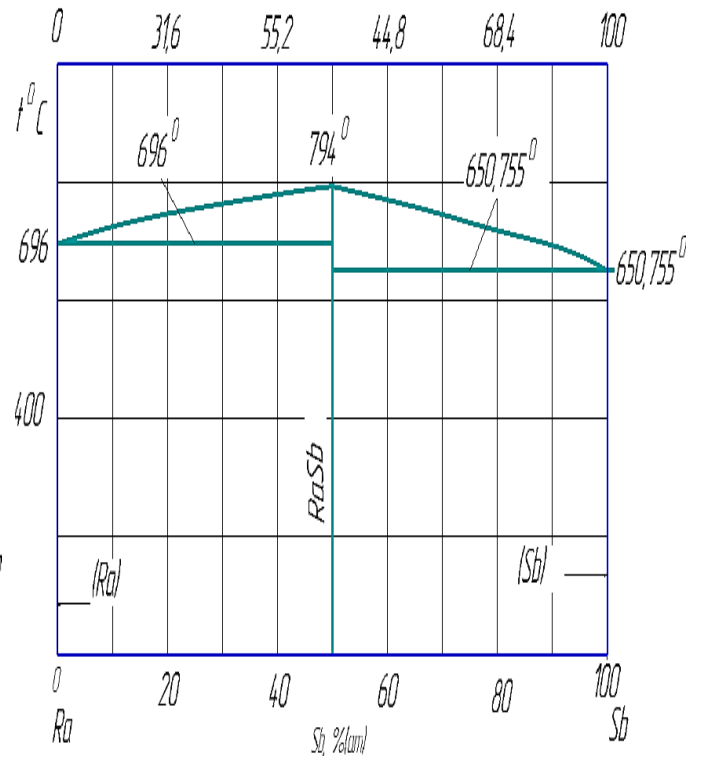
Искомые параметр	Коэффициенты уравнения		r
	<i>a</i>	<i>b</i>	
Для температуры плавления конгруэнтно плавящегося химического соединения Fr_3Sb^*	-1.8	842.5	-0.86
Для температуры плавления конгруэнтно плавящегося химического соединения $FrSb$	-1.36	650.6	-0.97
Для температуры плавления конгруэнтно плавящегося химического соединения Fr_3Sb_7	-1.74	396.4	0.99
Для температуры плавления инконгруэнтно плавящегося химического соединения $FrSb_2$	0.43	402.65	0.99
Для первой эвтектической концентрации со стороны Fr	-0.07	42.9	-0.7
Для второй эвтектической концентрации со стороны Fr	-0.13	64.6	-0.9
Для третьей эвтектической концентрации со стороны Fr	0.19	61.85	0.9
Для температуры 1-го эвтектического превращения со стороны Fr	0.58	431.8	0.83
Для температуры 2-го эвтектического превращения со стороны Fr	0.194	394.3	0.9
Для температуры 3-го эвтектического превращения со стороны Fr	1.76	376.99	0.99

$$*y = -1.8 \cdot 87(Fr) + 842.5 = 685.9 (Fr_3Sb)$$

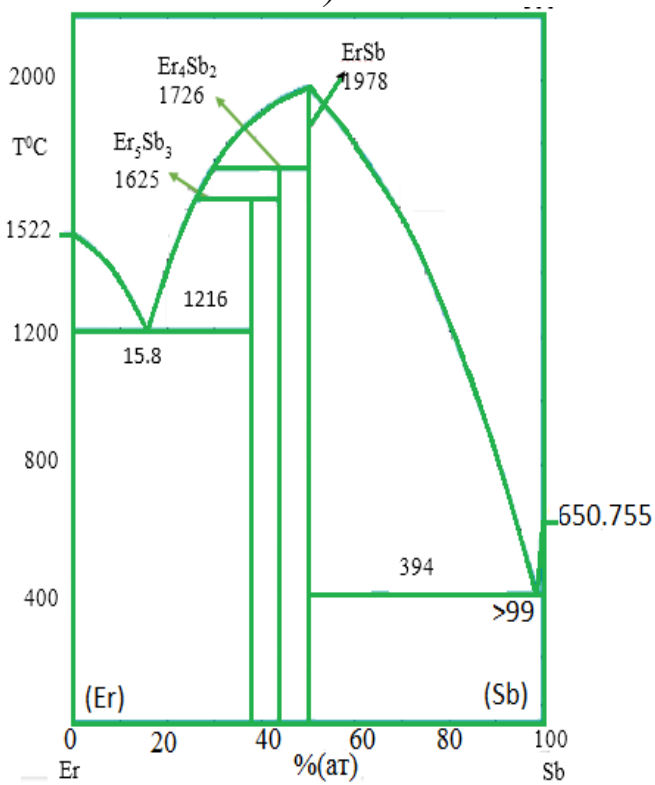
Таким образом на представленном рис. 2 приведена впервые построенная расчётным путём диаграммы состояний Sb-Fr, Sb-Th, Sb-Ra, Sb-Er, Sb-Pm, Sb-Eu Pb-Fr, Pb-Ra методами корреляции.



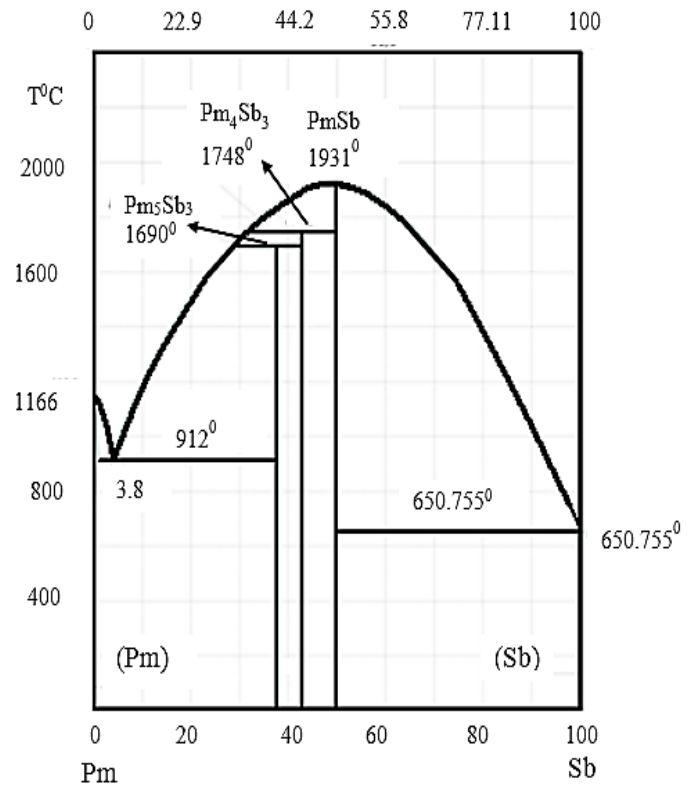
a)



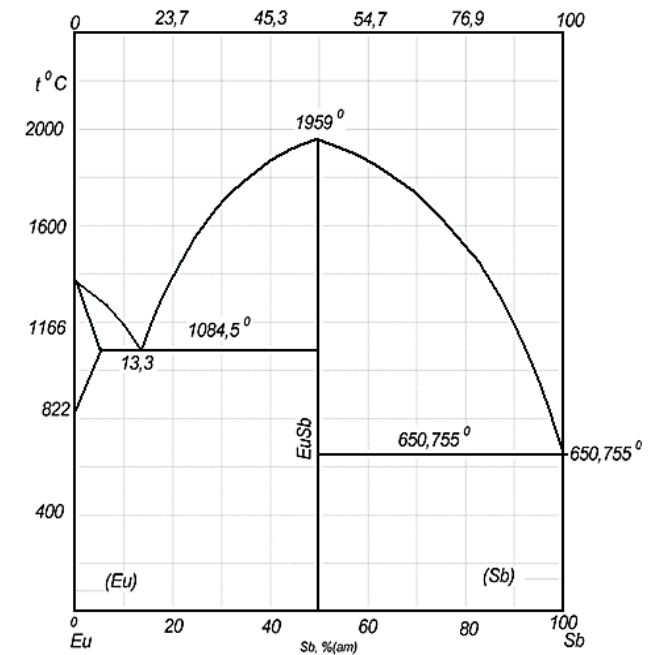
b)



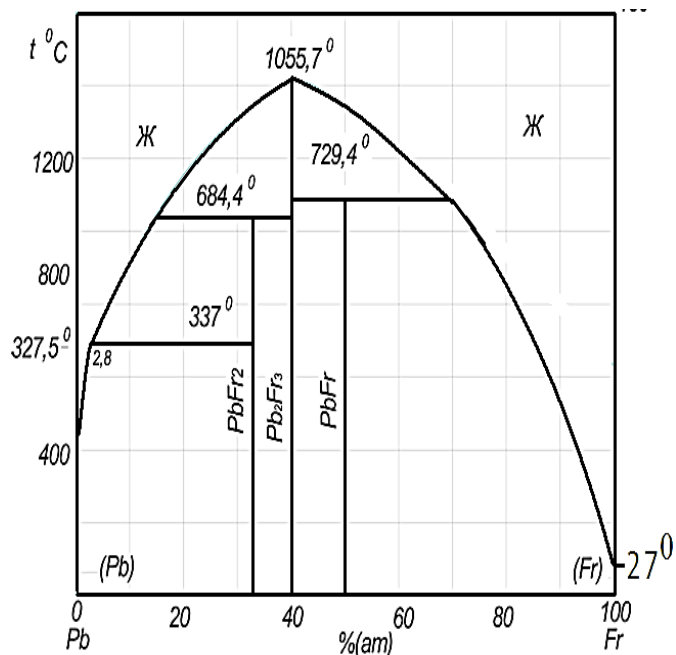
c)



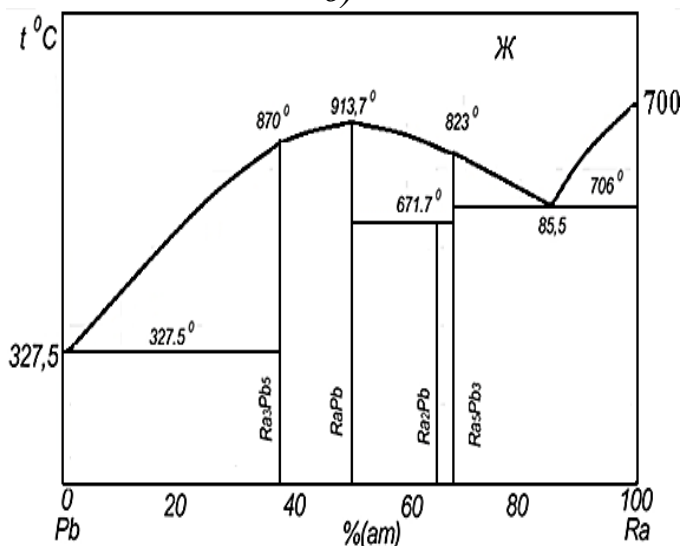
d)



d)



e)



e)

Рисунок 2. Диаграммы состояния Sb-Th (a), Sb-Ra (б), Sb-Er (в), Sb-Pm (г), Sb-Eu (д) Pb-Fr (e), Pb-Ra (е)

Синтез сплавов заключается в следующем: в нагретую при температура 550 °С расплав свинца (марки Рб 99.985 мас. %, ГОСТ 3778-77) первоначально вводят металлическую сурьму (марки Су00 99.9 мас. % ГОСТ 1089-82) из расчёта 3.0 мас. %, удаляют шлак, и после этого вводят, литий (марки ЛЭ-1 99.9 мас. %, ГОСТ 8774-75), (натрий Na 99.8 мас. %, ГОСТ 3273-75 и калий марки КМ 98.0 мас. %, ГОСТ 10588-75) из расчёта (0.05-1.0 мас. %), в завернутом в фольге на основе свинца (марки Рб 99.985 мас. %) вида с помощью сетчатого колокольчика в глуб расплава и перемешивают до полного расплавления. Снова удаляют шлак и отливают образцы для исследования сплавов. Плавка сплавов проводится в шахтных лабораторных печах типа СШОЛ.

Микроструктуру свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием, натрием и калием исследовали на световом микроскопе марки БИОМЕД-1.

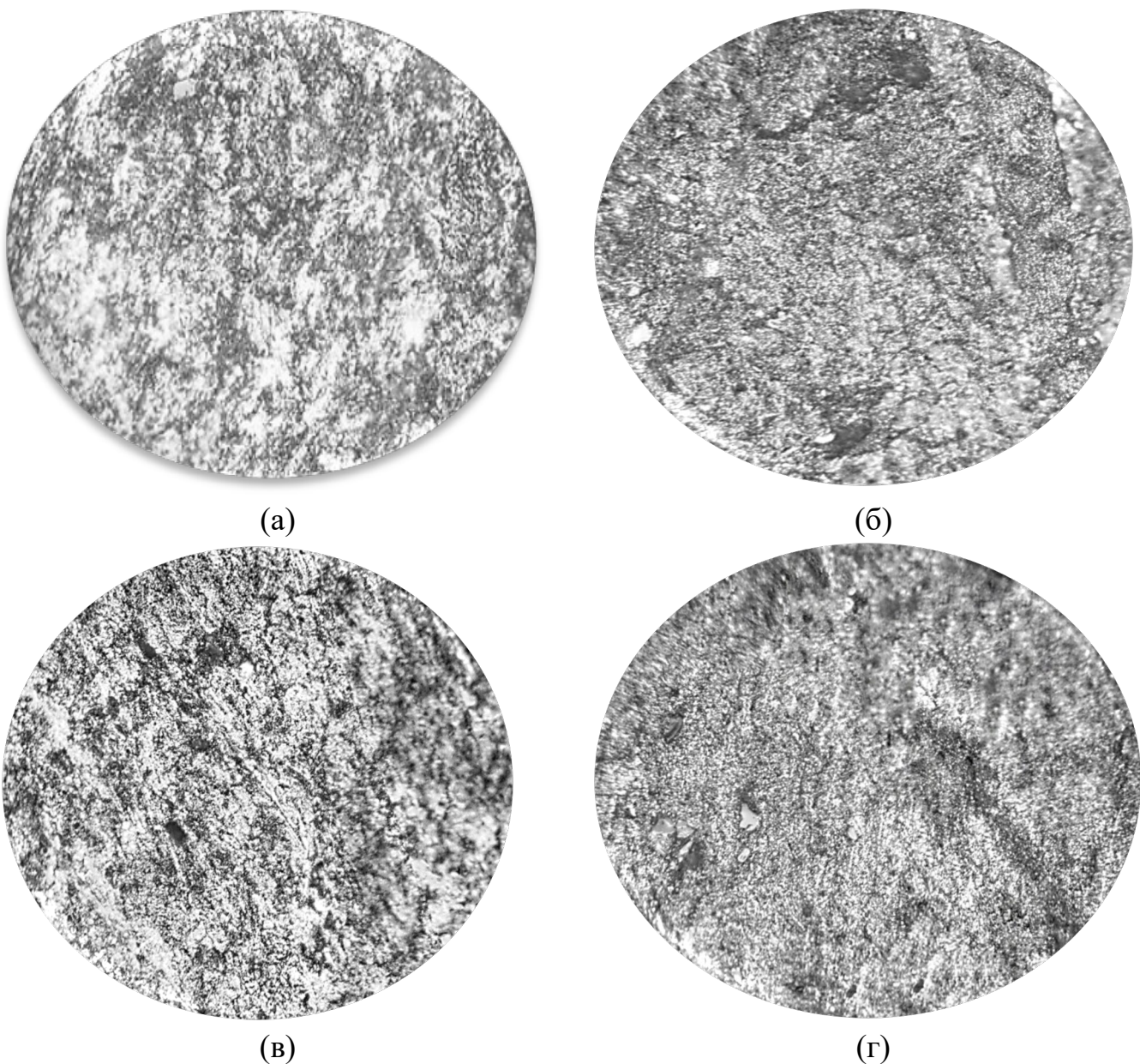


Рисунок 3. Микроструктура(х500) свинцово-сурьмяного (а) с 0,5 мас. % литием (б), натрием (в) и калием (г)

Микроструктуры свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 с литием, натрием и калием приведены на рис. 3. Изучение твёрдости и других механических свойства новых свинцовых сплавов на современных приборах. Видно кристаллы $PbSb$ на фоне двойная система с эвтектикой $Pb+Sb$, а также небольшое количество иглообразных кристаллов химического соединения $PbSb$, $PbLi$, $PbNa$, PbK . Добавки лития, натрия и калия значительно измельчают структурные составляющие исходного сплава SSu_3 .

Испытания на твёрдость производятся чаще, чем определение других механических характеристик металлов прочности, относительного удлинения и др. Твёрдость сплавов измерили по Бринеллю согласно стандартной методике на приборе твердомер «MODEL HBRV-187.5D». Изучено влияние легирующих добавок на твёрдость и другие механические свойства сплавов на

модернизированных приборах. Испытанию подвергались образцы толщиной 10мм, диаметром 16мм. Существует приближенная зависимость предела прочности металла и твёрдости по Бринеллю:

$$\sigma_B = k \cdot HB, \text{ МПа}, \quad (10)$$

Значение k для свинцовых сплавов равно 0.07. С учётом этого пересчитано значение σ_B сплавов. Результаты расчётов представлены в табл. 2.

Таблица 2. Твёрдость и прочность свинцово-сурьмяного сплава сплава $ССуЗ$ с литием, натрием и калием

Содержание лития, натрия и калия в сплаве, мас. %	*Твёрдость НВ, кгс/мм ²	*Твёрдость НВ, МПа	Расчётная прочность, МПа
<i>Сплав $ССуЗ+Li$</i>			
ССуЗ	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
<i>Сплав $ССуЗ+Na$</i>			
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
<i>Сплав $ССуЗ+K$</i>			
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

Как видно при добавке лития, натрия и калия от 0.05 до 1.0 мас. % твёрдость и прочность исходного сплава $ССуЗ$ уменьшается.

На рис. 4 приведена построенная 3-D модели расчётным путём кристаллическую решётку свинцово-сурьмяного сплава $ССуЗ$ с литием натрием и калием с помощью программа «Avogadro» и «Vesta».

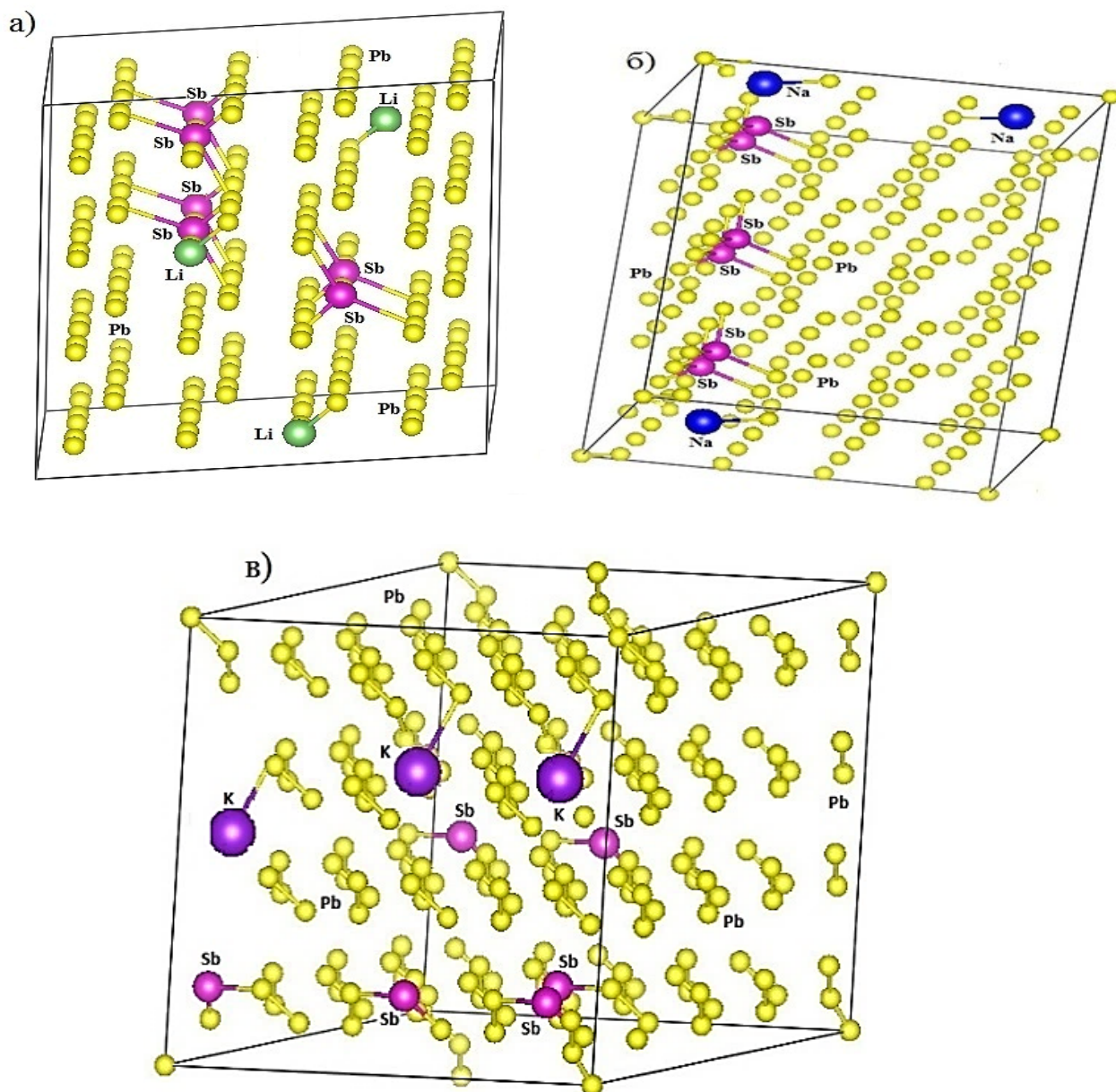


Рисунок 4. Модель кристаллическую решётку свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 с литием(а), натрием (б) и калием (в)

ГЛАВА III. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЁМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА SSu_3 С ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ

Одним из методов, позволяющих корректно установить теплоёмкость $C_p^0 = f(T)$ для металлов и сплавов, в области высоких температур является метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов, исследуемого и эталонного, по закону охлаждения Ньютона – Рихмана.

Образцы изготавливаются в виде цилиндра длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставляются термодатчики. Каждый из них нагревают до достаточно высокой температуры, а затем дают возможность остывать, записывая температуру через определённые отрезки

времени, т.е. снимая кривую охлаждения. Условия, в которых происходит остывание образцов, должны быть одинаковыми.

Для двух образцов одинакового размера при допущении площади их поверхности $S_1=S_2$ и коэффициенты теплоотдачи $\alpha_1=\alpha_2$, теплоёмкость определяется по формуле:

$$C_{p_2}^0 = C_{p_1}^0 \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (11)$$

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

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

$\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1, \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ - скорости охлаждения образцов из эталона и исследуемых сплавов при данной температуре.

Для определения скорости охлаждения строят кривые охлаждения исследуемых образцов. Кривая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его в неподвижном воздухе. Шаг измерения температуры составил 0.1 К. Временной интервал фиксации температуры составлял 10с. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 313 К до 673 К составляла $\pm 1\%$, а при более 673 К $\pm 2.5\%$. Погрешность измерения теплоёмкости по предлагаемой методике не превышает 4%. В нашем случае погрешность не превышал 1.0%. Вся обработка результатов производилась по программе MS Excel и графики строились с помощью программы Sigma Plot. Коэффициент корреляции составил не менее 0.999.

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из сплава свинцово-сурьмяного ССуЗ, легированного литием представлены на рис. 5а. Интервал измерения температуры составлял 0.1 К.

Полученные кривые охлаждения образцов из указанных сплавов (рис.5а) описываются уравнением вида:

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (12)$$

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

Дифференцируя уравнение (12) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплавов:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}, \quad (13)$$

Кривые зависимости скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ, легированного литием представлены на рис. 5б.

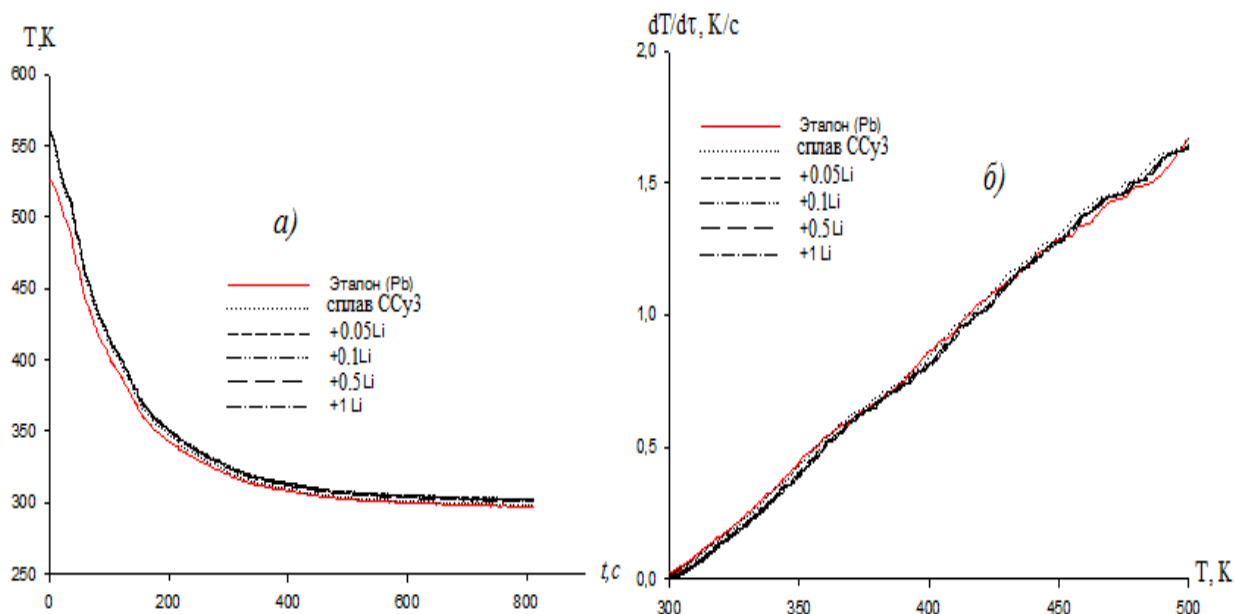


Рисунок 5. График зависимости температуры образца от времени охлаждения (а) и температурная зависимость скорости охлаждения (б) для образцов из свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием и эталона (Pb марки С00)

Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (13) для исследованных сплавов приведены в табл. 3.

Таблица 3. Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (13) для свинцово-сурьмяного ССу3, легированного литием и эталона (Pb марки С00)

Содержание лития в сплаве, мас. %	a, K	$b \cdot 10^{-2}, c^{-1}$	p, K	$k \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	$ab \cdot 10^{-1}, Kc^{-1}$	$pk \cdot 10^{-3}, Kc^{-1}$
ССу3	264.43	0.887	305.18	0.281	2.34	8.59
0.05	264.43	0.887	309.17	0.278	2.34	8.59
0.1	264.43	0.887	308.67	0.278	2.34	8.59
0.5	264.43	0.887	307.48	0.279	2.34	8.59
1.0	264.44	0.887	308.18	0.279	2.34	8.59
Эталон	238.24	0.867	303.60	0.268	2.07	8.14

Далее по рассчитанным значениям величин скорости охлаждения сплавов по уравнению (11) была вычислена удельная теплоёмкость свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием. Получено следующее общее уравнение температурной зависимости удельной теплоёмкости сплавов и эталона свинца (Pb марки С00).

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3, \quad (14)$$

Значения коэффициентов уравнения (14) для свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием, представлены в табл.4.

Таблица 4. Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (14) для свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ, легированного литием и эталона (Pb марки С00)

Содержание лития в сплаве, мас. %	a , Дж/кг·К	b , Дж/кг·К ²	$c \cdot 10^{-3}$, Дж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-5}$, Дж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции (R^2)
ССуЗ	-159.36	1.95	-4,16	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	0.09	-0.08	0.005	1.0000

Результаты расчёта C_p^0 для сплавов по формулам (11) и (14) через 100 К представлены в табл. 5 и на рис. 6а.

Таблица 5. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ, легированного литием и эталона (Pb марки С00)

Содержание лития в сплаве ССуЗ, мас. %	Т, К				
	300	350	400	450	500
ССуЗ	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

С использованием рассчитанных значений теплоёмкости и экспериментально полученных величин скоростей охлаждения образцов, нами был вычислен коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ для свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ с литием по формуле:

$$\alpha = \frac{C_p^0 \cdot m \cdot \frac{dT}{dt}}{(T - T_0) \cdot S}, \quad (15)$$

где T и T_0 - температура образца и окружающей среды, S и m - площадь поверхности и масса образца, соответственно.

На рисунке 6.б приведены результаты расчёта коэффициента теплоотдачи свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ с литием, в зависимости от температуры.

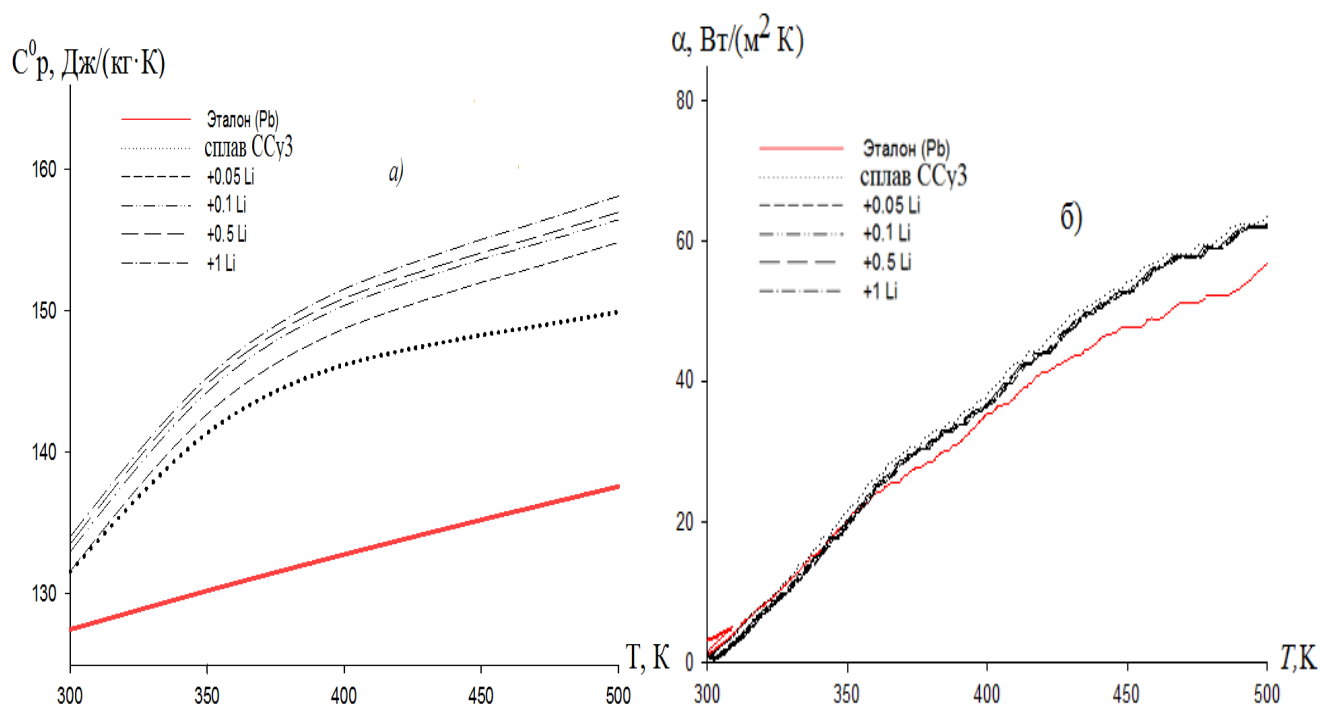


Рисунок 6. Температурная зависимость теплоёмкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием и эталона (Pb марки С00)

Для расчёта температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса были использованы интегралы от удельной теплоёмкости по уравнению (14):

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4), \quad (16)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{b}{3}(T^3 - T_0^3), \quad (17)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (18)$$

где $T_0 = 298,15 \text{ К}$.

В табл. 6 обобщены результаты исследования теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с 0.5 мас. % литием, натрием и калием.

Видно, что с ростом температуры теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается. При переходе от сплавов с литием к сплавам с натрием и калием теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов уменьшаются, значение энергии Гиббса имеет обратную зависимость. Это объясняется ростом степени гетерогенности структуры исходного сплава ССу3 при легировании литием, натрием и калием.

Таблица 6. Температурная зависимость удельной теплоёмкости и термодинамических функции свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ с 0.5 мас.% литием, натрием и калием

Т, К	Теплоёмкость сплавов, Дж/(кг·К)			
	Содержание щелочных металлов в сплаве ССуЗ, мас. %			
	ССуЗ	0.5Li	0.5Na	0.5K
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 сплава ССуЗ				
300	0.24628	0.24653	0.24729	0.245
350	7.20166	7.23351	7.23840	7.190
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
$[S^0(T) - S^0(T_0)]$, кДж/(кг·К) для сплава ССуЗ				
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
$[G^0(T) - G^0(T_0)]$, кДж/кг для сплава ССуЗ				
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

ГЛАВА 4. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА ССУЗ С ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl

Экспериментальное определение влияния легирующих добавок отечественного производства на анодные свойства новых свинцовых сплавов. Подбор перспективных легирующих добавок улучшающих коррозионную стойкость сплавов. 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 25⁰С с помощью термостата МЛШ-8. Воспроизводимость результатов на электродах одного и того же состава находилась в пределах ±10мВ. С помощью современных импульсных потенциостатов выполнены исследования электрохимических характеристик новых сплавов свинца.

Микролегирование сплава ССуЗ с 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. 7).

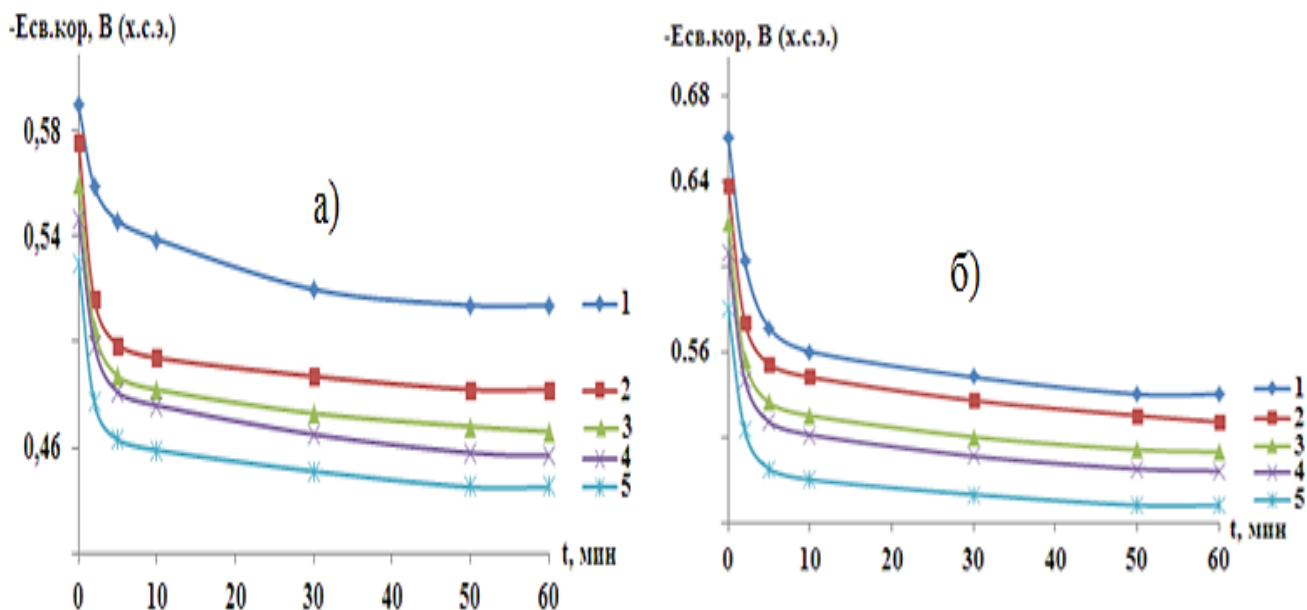


Рисунок 7. Временная зависимость потенциала свободной коррозии (-Е св. кор., В) свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ (1), содержащего литий, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5), в среде электролита 0,03% (а) и 3% - ного (б) NaCl

Коррозионно-электрохимические характеристики тройных сплавов, в среде электролита NaCl различной концентрации обобщены в табл. 7. Потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации с ростом концентрации лития в свинцово-сурьмяного сплава смещаются в положительную область. Такая зависимость особенно характерна для всех исследованных сред 0.03; 0.3 и 3.0 %-ного электролита NaCl.

Введение лития от 0.05 до 1.0 мас. % в сплаве ССуЗ в указанной среде повышает его коррозионную стойкость. Что касается свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ, модифицированного литием ввиду большей растворимости лития в твердом растворе свинца с сурьмой, коррозионная устойчивость исходного сплава при добавках лития от 0.05 до 1.0 мас. % продолжает повешаться, в нейтральной среде электролита NaCl.

Таблица 7. Коррозионно-электрохимические характеристики свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ с литием, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание лития в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{кор.} · 10 ² , А/м ²	K · 10 ³ , г/м ² ·час
0.03	ССуЗ	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
	0.1	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
0.3	ССуЗ	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
	0.1	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
3.0	ССуЗ	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
	0.1	0.513	0.650	0.331	0.442	0.87	16.79
	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 ССуЗ способствует уменьшению скорости его коррозии во всех исследованных средах. При этом повышение содержания хлорид-иона в электролите способствует росту скорости коррозии сплавов (рис. 8 а). Зависимость плотности тока коррозии свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ, модифицированного литием показан на рис. 8 б. Модифицирование литием снижает величину плотности тока коррозии исходного свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ.

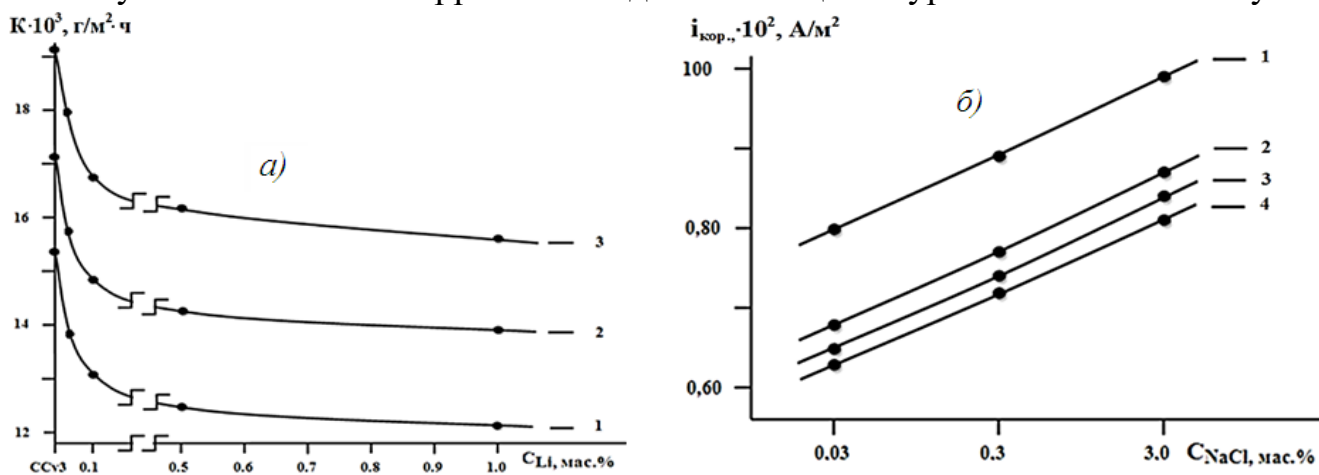


Рисунок 8. Зависимость скорости коррозии (а) и плотности тока коррозии (б) свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ от концентрации лития, в среде электролита 0.03% (1); 0.3% (2) и 3.0%-ного (3) NaCl

Потенциостатическое исследование электрохимических и коррозионных свойств новых свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ в среде электролите NaCl различной концентрации. На рис. 9 представлены анодные ветви потенциодинамических кривых сплава ССуЗ, 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 ССуЗ, легированного литием. При этом рост скорости коррозии сплавов коррелирует со сдвигом анодных кривых, в область положительных значений, в среде электролита NaCl.

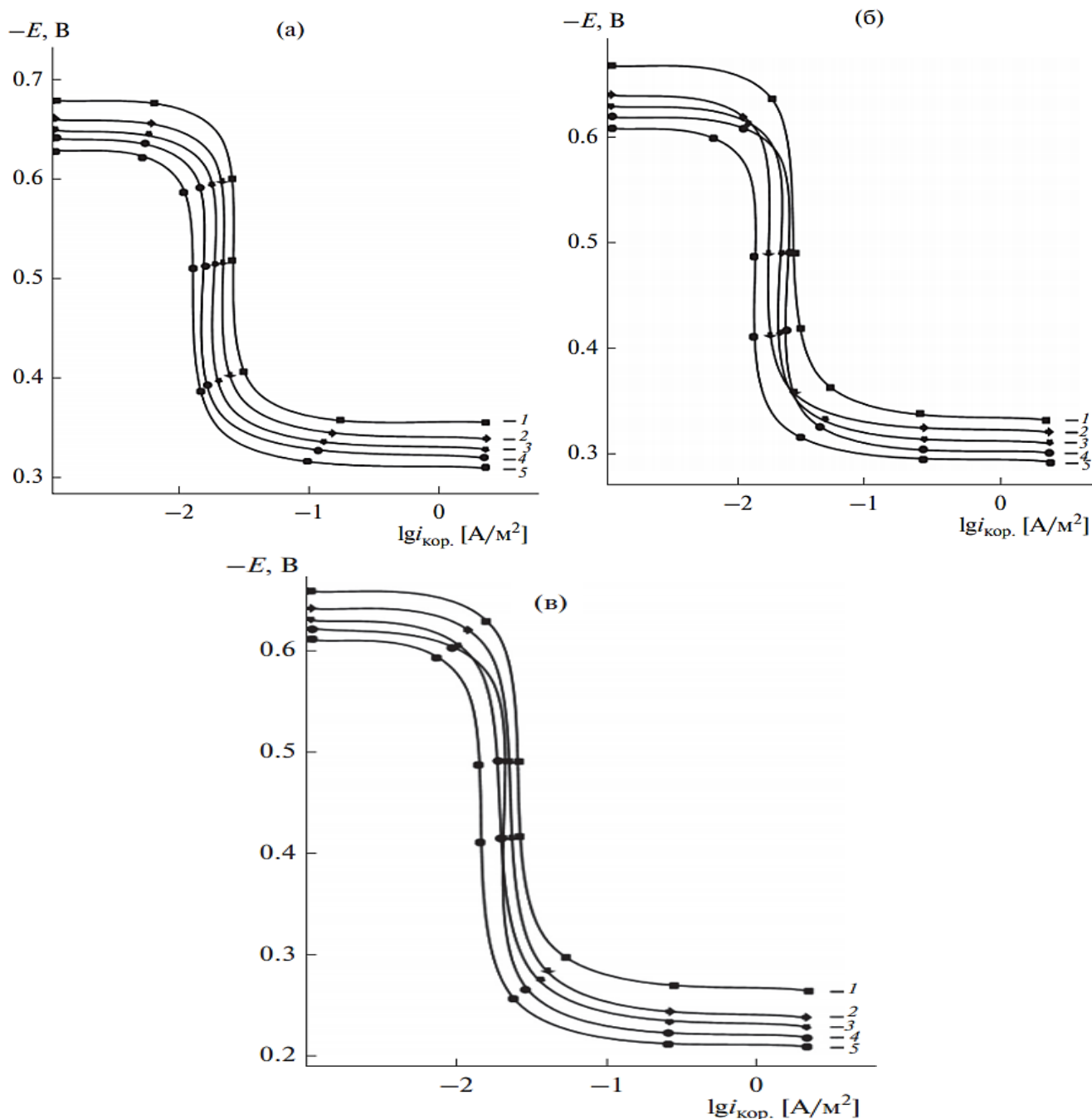


Рисунок 9. Анодные поляризационные (2мВ/с) кривые свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ (1), содержащего 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 мас. % лития (5), в среде 0.03 (а), 0.3 (б) и 3.0%-ного NaCl (в)

Обобщённые результаты исследований коррозионно-электрохимических свойств свинцово-сурьмяного сплава ССuЗ с литием, натрием и калием представлен в таблицах 8,9. Видно, что добавки лития, натрия и калия от 0.05 до 1.0 мас.% к исходному сплаву в трёх исследуемых средах NaCl сдвигают потенциалы свободной коррозии, репассивации и питтингообразования в положительную область значений и одновременно с этим повышают коррозионную стойкость свинцово-сурьмяного сплава ССuЗ.

Таблица 8. Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии и питтингообразования свинцово-сурьмяного сплава ССuЗ, легированного литием, натрием и калием в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание Li, Na и K в сплаве, мас. %	Сплавы с Li		Сплавы с Na		Сплавы с K	
		- E _{св.кор.}	- E _{п.о.}	- E _{св.кор.}	- E _{п.о.}	- E _{св.кор.}	- E _{п.о.}
0.03	ССuЗ	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
	0.1	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
0.3	ССuЗ	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
	0.1	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
3.0	ССuЗ	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
	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

Из приведённого в табл. 9 значений скорости коррозии свинцово-сурьмяного сплава ССuЗ следует, что добавки лития, натрия и калия в пределах 0.05÷1.0 мас. % способствуют снижению скорости коррозии и плотности тока коррозии сплавов на 25-30%.

Механизм действия щелочных металлов на рост коррозионной стойкости исходного сплава ССuЗ заключается в сдвиге всех электрохимических потенциалов сплавов в область положительных значений и снижении плотности тока коррозии.

Таблица 9. Зависимость скорости коррозии свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ, легированного литием, натрием и калием в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание Li, Na и K в сплаве, мас. %	Сплавы с Li		Сплавы со Na		Сплавы с K	
		$i_{кор.} \cdot 10^2, \text{ А/м}^2$	$K \cdot 10^3, \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$	$i_{кор.} \cdot 10^2, \text{ А/м}^2$	$K \cdot 10^3, \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$	$i_{кор.} \cdot 10^2, \text{ А/м}^2$	$K \cdot 10^3, \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$
0.03	ССуЗ	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
	0.1	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
0.3	ССуЗ	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
	0.1	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
3.0	ССуЗ	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
	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

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

Результаты термогравиметрического исследования кинетики окисления свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ, легированного литием, приведены в табл. 10. 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 473-573К имеет величину $2.50 \cdot 10^{-4} \div 3.25 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, а для сплава, с добавкой 1.0 мас. % лития достигает величины $2.65 \cdot 10^{-4} \div 3.40 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при тех же температурах. Экспериментально определены кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов. С помощью компьютерных программ получены уравнения квадратичных кинетических кривых окислений сплавов. 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.

Таблица 10. Кинетические параметры процесса окисления свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ с литием, в твёрдом состоянии

Содержание лития в ССуЗ, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
ССуЗ	473	2.50	38.32
	523	2.77	
	573	3.25	
0.05	473	2.53	37.01
	523	2.80	
	573	3.28	
0.1	473	2.57	35.50
	523	2.85	
	573	3.32	
0.5	473	2.61	32.90
	523	2.89	
	573	3.36	
1.0	473	2.65	30.10
	523	2.94	
	573	3.40	

В качестве примера на рис. 10. приведены кинетические кривые окисления, характеризующие изменение массы во времени для свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ, содержащего 1.0 мас. % лития, при температурах 473, 523 и 573К. Процесс окисления протекает с диффузионными затруднениями и заканчивается на 15-20-й минутах.

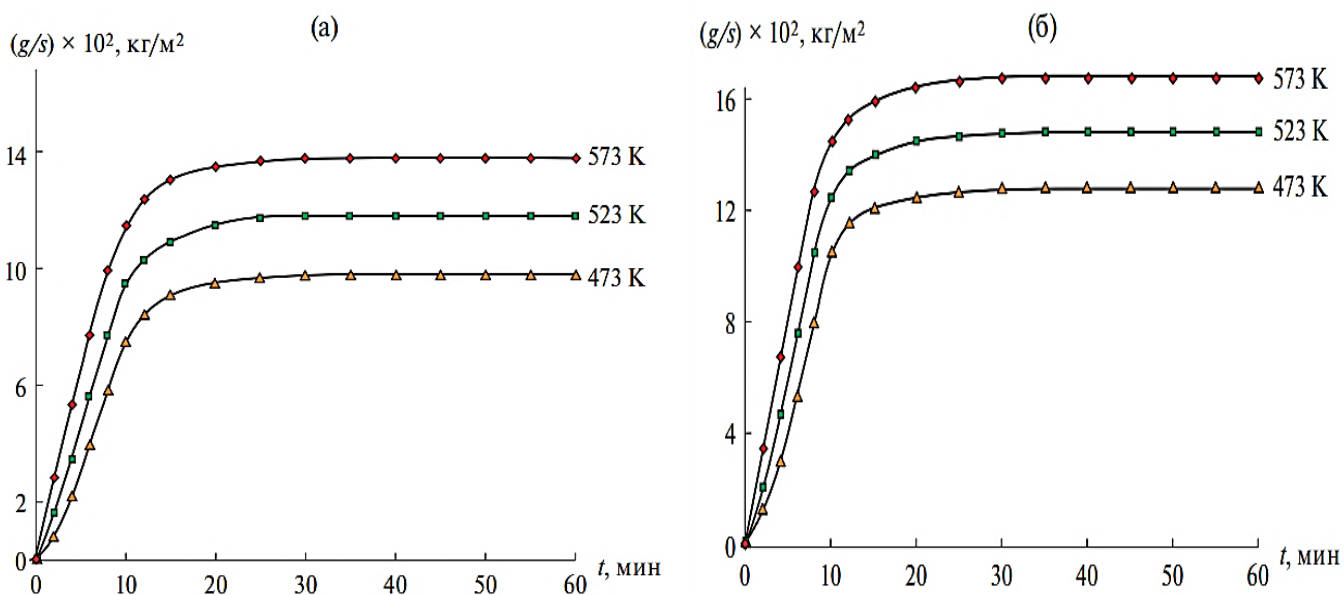


Рисунок 10. Кинетические кривые окисления свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ (а) с литием, 1.0 мас. % (б)

Квадратичные кинетические кривые окисления сплава SSu3 с 1.0 мас. % литием представлены на рис. 11.

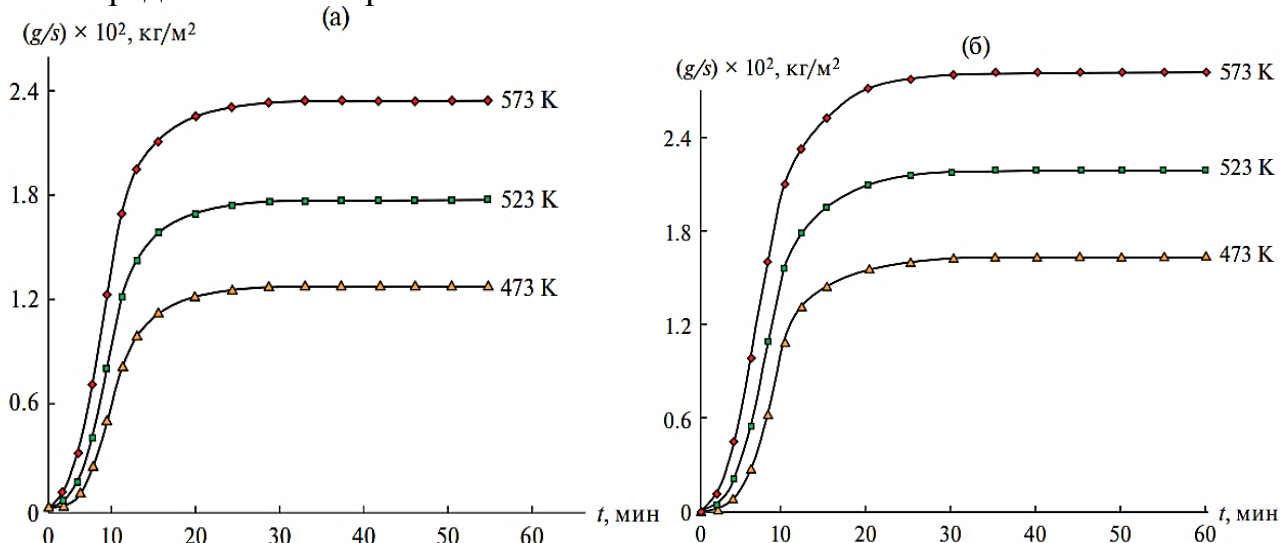


Рисунок 11. Квадратичные кривые окисления свинцово-сурьмяного сплава SSu3 (а) с литием 1.0 мас. % (б)

Результаты математической обработки квадратичных кинетических кривых окисления сплавов в координатах $(\text{g/s})^2$ - t обобщены в табл. 11.

Таблица 11. Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления свинцово-сурьмяного сплава SSu3 с литием, в твёрдом состоянии

Содержание лития в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R^2
SSu3	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0.7 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.045x^2 + 1.2074x$	0.977
	523	$y = -0.6 \cdot 10^{-6}x^4 + 0.1 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.0596x^2 + 1.4699x$	0.988
	573	$y = -0.6 \cdot 10^{-9}x^4 + 1.5 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.0792x^2 + 1.7884x$	0.995
0.05	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.042x^2 + 1.1729x$	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	$y = -0.5 \cdot 10^{-1}x^4 + 1.5 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.0843x^2 + 1.9264x$	0.993
0.1	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.7 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.0442x^2 + 1.2303x$	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	$y = -0.6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0.7 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.0466x^2 + 1.2915x$	0.972
	523	$y = -0.6 \cdot 10^{-7}x^4 + 1.2 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.0678x^2 + 1.6689x$	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	$y = -0.6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0.7 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.0486x^2 + 1.3453x$	0.971
	523	$y = -0.6 \cdot 10^{-8}x^4 + 1.2 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.0722x^2 + 1.7506x$	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

Полиномы кривых окисления сплавов свидетельствуют, что процесс окисления описывается гиперболическим уравнением $y = kx^n$, где значение $n=1 \div 4$ гиперболическим уравнением.

Добавка лития уменьшает кажущуюся энергию активации процесса окисления свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ в твёрдом состоянии. Константы истинной скорости окисления при одинаковых температурах у сплава ССуЗ с 0.05÷1.0 мас. % литием несколько больше, чем у исходного сплава ССуЗ. В целом с повышением температуры и увеличении содержания лития в сплаве ССуЗ скорость окисления сплавов повышаются.

Изохроны окисления сплавов, соответствующих температурам 473-573К приведены на рис.12. Отмечается тенденция роста скорости окисления исходного сплава ССуЗ по мере увеличения содержания лития до 1.0 мас. %, что сопровождается понижением кажущейся энергии активации процесса окисления.

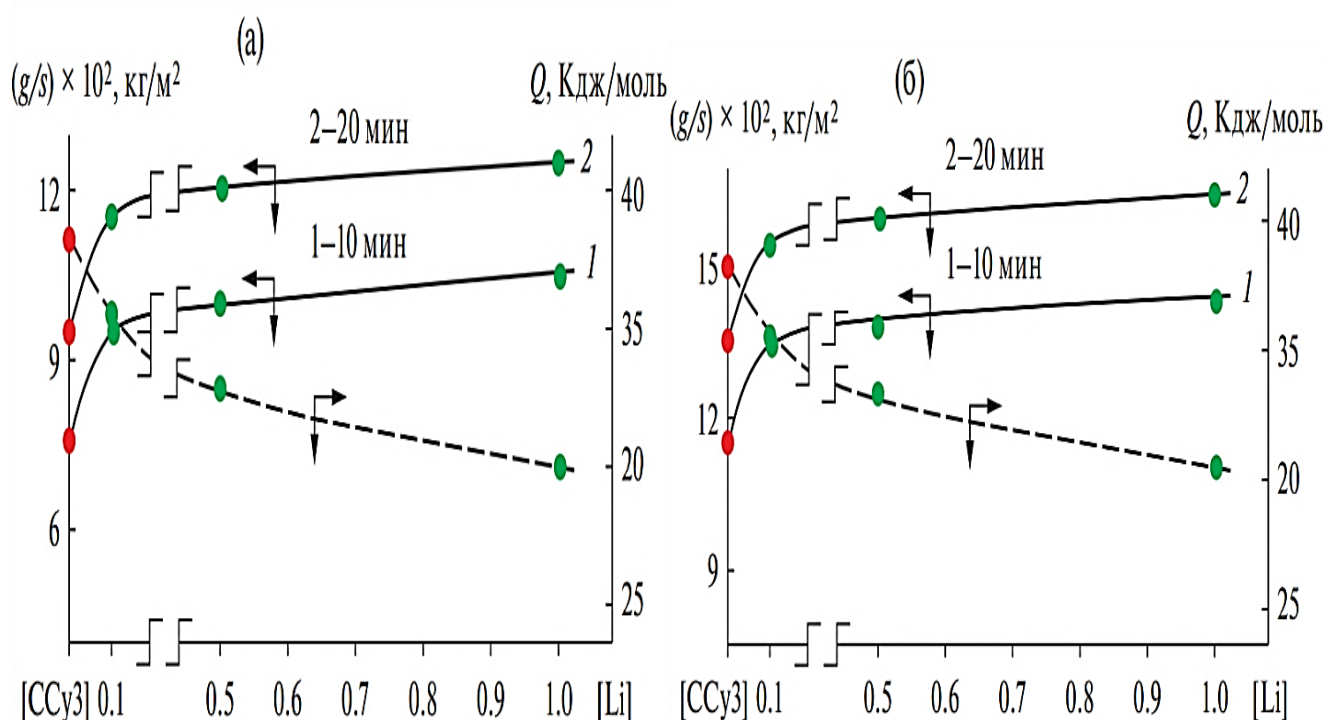


Рисунок 12. Изохроны окисления свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ с литием при 473 К (а) и 573 К (б)

На рис.13 приведены зависимости $-\lg K - 1/T$ для свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ с литием. Видно, что в целом в координатах $-\lg K - 1/T$ кривые имеют прямолинейный характер и линии, относящиеся к сплавам с литием, располагаются выше кривой для исходного сплава ССуЗ. По тангенсу угла наклона данных кривых определялось значение энергии активации сплавов.

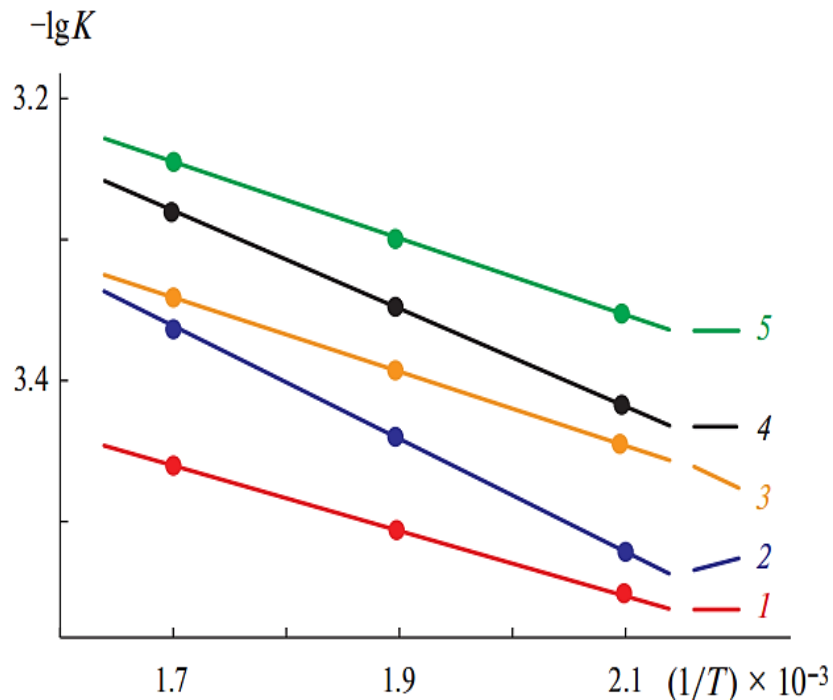
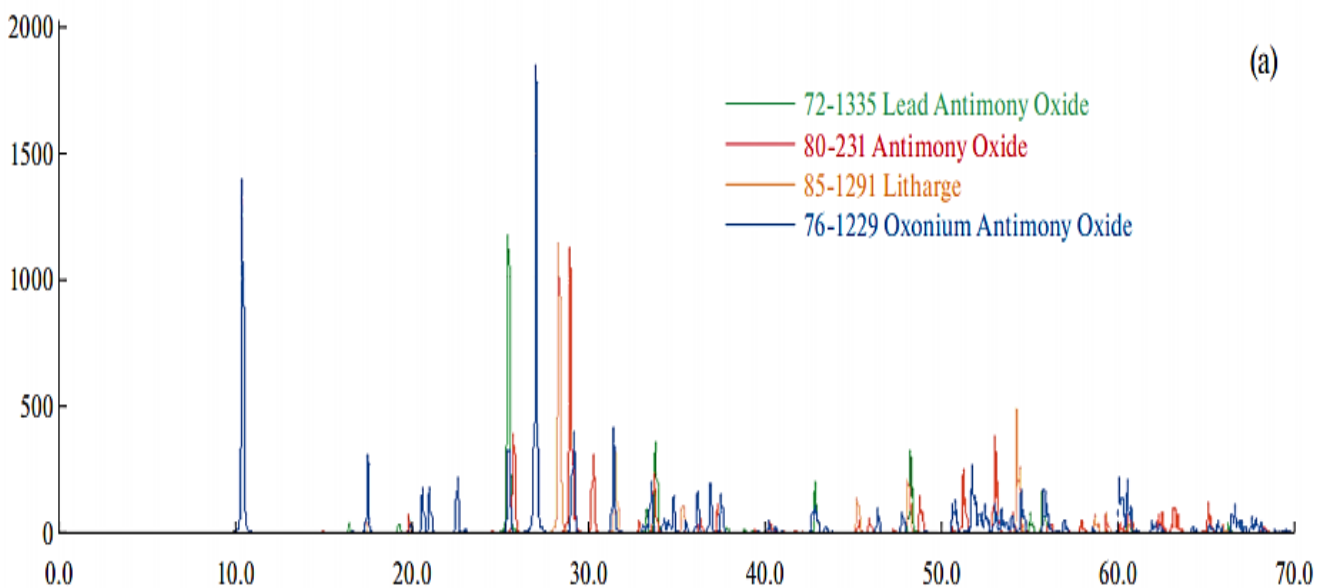


Рисунок 13. Зависимость $-\lg K$ от $1/T$ для свинцово-сурьмяного сплава SSu3(1) с литием мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5)

Результаты рентгенофазового анализа продуктов окислений сплавов выполнена на дифрактометре общего назначения типа ДРОН-3 (Россия) оснащённого компьютером. Качественный фазовый состав определялся сопоставлением штрих-кодов, соответствующих им межплоскостных расстояний d_{hkl} с подобных характеристик известных веществ. Съёмка проводилась в излучении $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,7902\text{Å}$), при напряжении анода 30кВ, силе тока 30мА и интервале углов 2θ от 5 до 150° . По результатам рентгенофазового анализа продуктов окислений свинцово-сурьмяного сплава SSu3 (рис. 4а) и сплава с литием (рис. 4б) установлено, что при окислении сплавов образуются: PbSb_2O_6 , Sb_2O_4 , PbO , Sb_5O_{13} (а); Li_2PbO_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 (б).



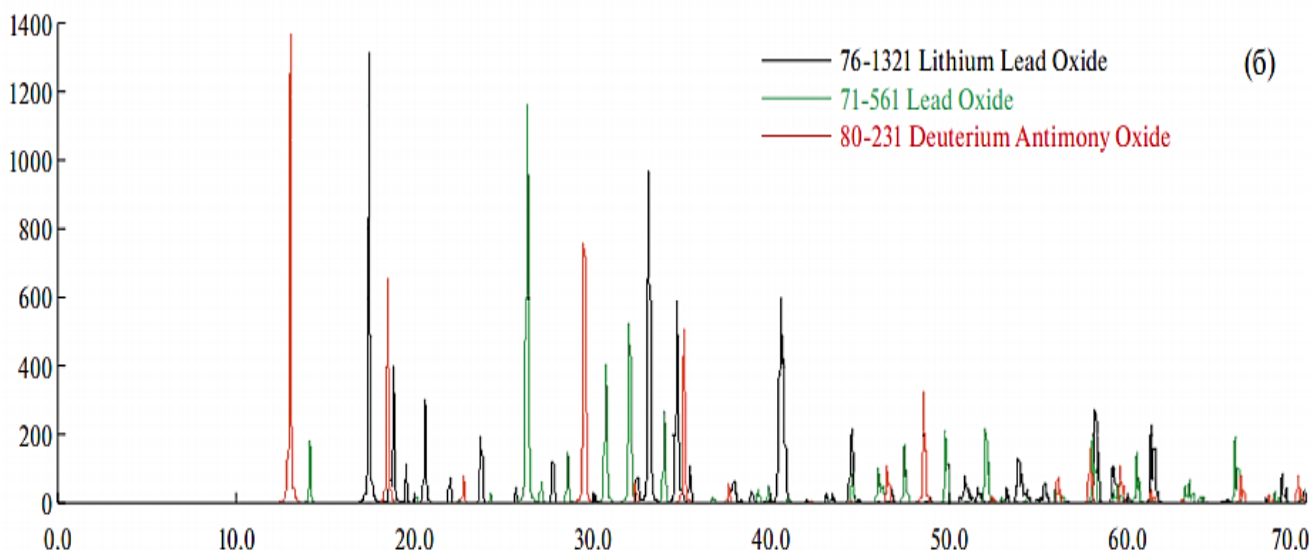


Рисунок 14. Штрихдифрактограммы продуктов окисления свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 (а) и сплава с 1.0 мас. % с литием (б)

По результатам проведённых исследований можно выявить некоторые закономерности изменения величины кажущейся энергии активации процесса окисления свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 с литием, натрием и калием. Из табл.12 видно, что при переходе от сплава SSu_3 с литием к сплаву с натрием и калием наблюдается уменьшение величины эффективной энергии активации процесса окисления.

Таблица 12. Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления сплава SSu_3 с литием, натрием и калием в твёрдом состоянии

Содержание Li, Na и K в SSu_3 , мас. %	SSu_3	0.05	0.1	0.5	1.0
Система SSu_3 -Li	38.32	37.01	35.50	32.90	30.10
Система SSu_3 -Na		34.00	32.05	27.50	24.97
Система SSu_3 -K		31.50	28.01	24.95	21.00

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа имеющихся в литературе сведений сделан вывод о необходимости синтеза нового свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 с литием, натрием и калием и проведения исследования коррозионно-электрохимических свойств высокотемпературного окисления, изучения температурных зависимостей теплоемкости и термодинамических функций данных сплавов и разработке состава новых сплавов для техники, работающей в особые условиях.

2. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоёмкости свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 с литием, натрием и калием. Установлено, что с ростом температуры и от содержания легирующего компонента теплоёмкость увеличивается. При переходе от сплавов с литием, к сплавам с натрием и калием теплоёмкость сплавов уменьшается.

3. Исследования термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава SSuZ с литием, натрием и калием показали, что при переходе от сплавов с литием к сплавам с натрием и калием 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 SSuZ . Показано, что значение твёрдости и прочности SSuZ при увеличении концентрации легирующего элемента уменьшается. Методом металлографии показано, что добавки лития, натрия и калия до 1.0 мас. % значительно измельчают структурные составляющие исходного свинцово-сурьмяного сплава SSuZ .

5. Исследование кинетики окисления новых свинцовых сплавов термогравиметрическими методами. Изучение продуктов окисления сплавов методами РФА и ИКС. Определение механизма окисления сплавов с помощью компьютерных программ.

6. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления свинцово-сурьмяного сплава SSuZ с литием, натрием и калием. Установлено, что окисление сплава SSuZ подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка $10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, выявлено, что максимальные значения кажущейся энергии активации имеет исходный свинцово-сурьмяного сплава SSuZ , а минимальные – относятся к сплаву, легированного литием, натрием и калием.

7. Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав продуктов окисления свинцово-сурьмяного сплава система SSuZ-Li (Na и K) и их роль в механизме процесса окисления. Определено, что при окислении сплавов образуются оксиды: PbSb_2O_6 ; Sb_2O_4 ; PbO ; $\text{H}_3\text{OSb}_5\text{O}_{13}$; Li_2PbO_3 ; Pb_3O_4 ; SbO_3 ; Na_6PbO_5 ; NaSbO_3 ; $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$; $\text{K}_3\text{Sb}_5\text{O}_{14}$; $\text{Pb}(\text{Sb}_2\text{O}_6)$; Sb_6O_{13} ; $\text{H}_3\text{OSb}_5\text{O}_{13}$; K_5Sb ;

8. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение свинцово-сурьмяного сплава SSuZ с литием, натрием и калием, в среде раствора хлорида натрия. Установлено, что легирование литием, натрием и калием от 0.05 до 1.0 мас. % свинцово-сурьмяного сплава SSuZ повышает его анодную устойчивость в среде электролита NaCl на 25-30%. При этом наблюдается смещение в положительную область электрохимических потенциалов. С ростом концентрации хлорид-иона в электролите NaCl происходит рост скорости коррозии сплавов, что сопровождается смещением электрохимических потенциалов в область отрицательных значений.

9. Разработка технологии синтеза, состава новых свинцовых сплавов на основе обобщении экспериментальных результатов, защита их малыми патентами РТ. На основе проведённых исследований разработаны составы новых сплавов на основе свинцово-сурьмяного сплава SSuZ с литием, натрием и калием, которые защищены малым патентом Республики Таджикистан (Патент №ТJ 1480 от №2301840; заявл. 30.05.2023г., опубл. 29.04.2024г.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

1. Выполненные исследования по установлению анодных характеристик свинцово-сурьмяного сплава SSuZ позволяют рекомендовать их в качестве

покрытий кабеле и получить при этом значительный экономический эффект за счёт снижения материалоёмкости единицы продукции, увеличения срок службы и надёжности.

2. Опытные партии новых сплавов могут производиться на базе Государственного учреждения «Центр по исследованию инновационных технологий Национальной академии наук Таджикистана» с целью поставки заинтересованным предприятиям и ведомствам.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Публикации в изданиях, входящих в базу цитирования Scopus и web of Science:

1. Ганиев И.Н., **Окилов Ш.Ш.**, Эшов Б.Б., Муллоева Н.М., Джайлоев Дж.Х. / Анодное поведение свинцового-сурьмяного сплава SSu_3 с калием, в среде электролита NaCl // **Материаловедение**. 2022. №12. С. 33-38 (**Scopus**).

Ganiev I.N., **Okilov Sh.Sh.**, Eshov B.B., Mulloeva N.M., Dzhaileev D.Kh. / Anode properties of potassium-doped lead antimony alloy $PbSb_3$ in NaCl electrolyte medium // **Inorganic Materials: Applied Research**. 2023. Т. 14. № 4. С. 1047-1051 (Scopus).

2. Ганиев И.Н., **Окилов Ш.Ш.**, Муллоева Н.М. / Анодное поведение свинцового-сурьмяного сплава SSu_3 с литием, в среде электролита NaCl // **Неорганические материалы**. 2023. Т.59. № 3. С.1-7 (**Scopus**).

Ganiev I.N., **Okilov Sh.Sh.**, Mulloeva N.M. / Anodic behavior of lithium-alloyed lead-antimony alloy SSu_3 in NaCl electrolyte // ISSN 0020-1685, **Inorganic Materials**, 2023, Vol. 59, No. 3, pp. 257–263. © Pleiades Publishing, Ltd., 2023. Russian Text © The Author(s), 2023, published in *Neorganicheskie Materialy*, 2023, Vol. 59, No. 3, pp. 366–272 (**Scopus**).

3. Ганиев И.Н., Аминбекова М.С., Муллоева Н.М., **Окилов Ш.Ш.**, Якубов У.Ш. / Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 , легированного кадмием // **Материаловедение**. 2023. № 1. С. 3-8 (**Scopus**).

Ganiev I.N., Aminbekova M.S., Mulloeva N.M., **Okilov Sh.Sh.**, Yakubov U.Sh. / Temperature dependence of heat capacity and the change in thermodynamic functions of cadmium-doped lead antimony alloy $PbSb_3$ // **Inorganic Materials: Applied Research**. 2023. Т. 14. № 4. С. 1059-1064 (**Scopus**).

4. **Окилов Ш.Ш.**, Ганиев И.Н., Джайлоев Дж.Х., Муллоева Н.М. / Кинетика окисления сплава свинца с сурьмой SSu_3 , модифицированного литием, в твердом состоянии // **Журнал физической химии**. 2024. Т.98. С. 62-68 (Scopus).

Okilov Sh.Sh., Ganiev I.N., Jayloev J.H., Mulloeva N.M. / Kinetics of Oxidation of Lithium-Modified Lead–Antimony Alloy SSu_3 in the Solid State // ISSN 0036-0244, **Russian Journal of Physical Chemistry A**, 2024. © Pleiades Publishing, Ltd., 2024. (**Scopus**).

Публикации в изданиях входящих в перечень ВАК РФ

5. Ганиев И.Н., **Окилов Ш.Ш.**, Эшов Б.Б., Муллоева Н.М., Якубов У.Ш. / Влияние добавок натрия на температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. 2021. №1. С. 89-94.

6. 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 SSu_3 с калием // Вестник Казанского государственного технического университета им А.Н. Туполева. 2021. Т77. №1. С. 24-30.

7. Ганиев И.Н., **Окилов Ш.Ш.**, Сафаров А.Г., Эшов Б.Б., Муллоева Н.М., Якубов У.Ш. / Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 , легированного литием // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. 2023. №4. С. 91-96.

Изобретения по теме диссертации

8. Малый патент Республики Таджикистан № **TJ 1480**. Свинцовый сплав / Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., **Окилов Ш.Ш.**, Муллоева Н.М., Исмоилов Р.А., Наврузов Х.П // №2301840; заявл.30.05.2023г., опубл. 29.04.2024г.

Статьи, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций:

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

10. **Окилов Ш.Ш.** / Систематизация видов взаимодействия свинца с элементами I-II *a* группы периодической системы Д.И. Менделеева // Материалы международной научно-практической конференции «Ускоренная индустриализация-основной фактор развития Таджикистана». Кушониён 2019. С.382-185.

11. **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. С.188-189.

12. **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. С.186-188.

13. **Окилов Ш.Ш.**, Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Эшов Б.Б., Муллоева Н.М. / Температурная зависимость удельной теплоёмкости свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 с литием // Материалы республиканской научно -практической конференции «инновационное развитие науки». Душанбе 2020. стр.45-47.

14. **Окилов Ш.Ш.**, Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Муллоева Н.М. Исмоилов Р.А. / Потенциостатическое исследование свинцового-сурьмяного сплава SSu_3 с литием, в среде электролита 0,03%-ного $NaCl$ // Республиканской научно-практической конференции «Фундаментальная наука - основа совершенствования технологий и материалов». Душанбе. 2020. стр. 75-78.

15. Ганиев И.Н., **Окилов Ш.Ш.**, Эшов Б.Б., Муллоева Н.М. / Влияние добавок калия на температурную зависимость теплоемкости свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 // Мат. всероссийской научно-прак. конф. (с международным участием) «Химия. экология. урбанистика» Пермского национального исследовательского политехнического университета (г.Пермь, 22-23 апреля) 2021. С. 396-400.

16. **Окилов Ш.Ш.**, И.Н. Ганиев., Б.Б. Эшов., Н.М. Муллоева. / Влияние добавок натрия на изменение термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 // XVI Нумоновские чтения Посвящённое 75-летию Института химии имени В.И. Никитина и 40 летию лаборатории «Коррозионостойкие материалы». Душанбе 2021. стр. 96-98.

17. **Окилов Ш.Ш.**, И.Н. Ганиев., Б.Б. Эшов., Н.М. Муллоев. / Влияние добавок лития на коррозионно-электрохимическое поведение свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 , с литием, в среде электролита $NaCl$ // Роль Российско-Таджикского (Славянского) университета в становлении и развитии науки и инновационного образования в Республике Таджикистан «Материалы международной научно-практической конференции, посвящённой 30-летию независимости РТ и 25-летию РТСУ». Душанбе 2021, стр. 59-63.

18. **Окилов Ш.Ш.**, Ганиев И.Н., Амаков С.Б., Эшов Б.Б. Влияние добавок натрия на температурную зависимость теплоёмкости свинцово -сурьмяного сплава SSu_3 // Вестник педагогического университета (Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддина Айни). 2021. № 1 (10-11). стр. 178-181.

19. **Окилов Ш.Ш.**, И.Н. Ганиев., Б.Б. Эшов., Н.М. Муллоева. / Влияние лития на анодное поведение свинцового сурьмяного сплава SSu_3 , в среде электролита 0,3%-ного $NaCl$ // Материалы международной научно-практической конференции на тему: «Современные проблемы металлургической промышленности», посвящённой провозглашению четвертой общенациональной цели - индустриализации страны и 25-летию кафедры «Металлургия». Душанбе. 2021. стр. 118-122.

20. **Окилов Ш.Ш.**, Джайлоев Дж. Х., Сафаров А.Г. / Синтез, микроструктура свинцового сурьмяного сплава SSu_3 с натрием и фазовый состав продуктов их окисления // XVII Нумановские чтения. «Развитие современной химии её теоретические и практические аспекты». Душанбе 2023. С. 273-276.

21. **Окилов Ш.Ш.**, Ганиев И.Н., Джайлоев Дж. Х., Муллоева Н.М. / Микроструктуры свинцового сурьмяного сплава SSu_3 с калием и фазовый состав продуктов их окисления // Современные проблемы физики материалы IX международной научной конференции». Душанбе 2024. С. 149-151.

Сдано в печать ____ . ____ .2025г.
Подписано в печать ____ . ____ .2025г.
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии ТТУ им. М.С. Осими
г. Душанбе, ул. академик Раджабовых-10