

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 669.45

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НАТРИЯ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ СВИНЦОВОГО БАББИТА $\text{PbSb}_{15}\text{Sn}_{10}\text{Na}$ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

© 2023 г. И. Н. Ганиев^a, Х. М. Ходжаназаров^{a,*}, Ф. К. Ходжаев^a

^aТаджикский технический университет им. академика М.С. Осими, Душанбе, Республика Таджикистан

*e-mail: khayrullo.khodzhanazarov@bk.ru

Поступила в редакцию 26.04.2022 г.

После доработки 04.08.2022 г.

Принята к публикации 05.08.2022 г.

Термогравиметрическим методом исследована кинетика окисления свинцового баббита, содержащего до 1.0 мас. % натрия, в интервале температур 373–473 К. Определены кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов. Установлено, что привес сплавов в течение первых 15–20 мин окисления интенсивно растет, а затем приобретает почти постоянное значение; оксидные пленки, сформировавшиеся в начале процесса окисления, не обладают защитными свойствами, о чем свидетельствует рост скорости окисления сплавов от температуры в первоначальный период. Выявлено, что добавки легирующего компонента натрия при концентрациях 0.01–1.0 мас. % увеличивают окисляемость исходного сплава, а также существенно измельчают его микроструктуру. Методом РФА выявлено, что продукты окисления сплавов состоят из оксидов: $(\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_{8.47})_{6.4}$, PbO ; Pb_3O_4 , $\text{Pb}_{0.828}\text{O}_2$, Sb_2O_4 , Na_3SbO_3 , NaSbO_3 , PbSb_2O_6 .

Ключевые слова: свинцовый баббит, натрий, термогравиметрический метод, кинетика окисления, температура, скорость окисления, энергия активации, микроструктура

DOI: 10.31857/S004445372302005X, **EDN:** DRIVCQ

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы интерес исследователей к проблемам окисления металлов и сплавов возрос, что объясняется большим практическим значением таких реакций. 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 [1–3].

Развитие современной техники предъявляет все новые и более жесткие требования к конструкционным материалам, работающим в условиях высоких температур, нагрузок, давлений и агрессивных сред [4–7]. В связи с тем, что чистые металлы редко используют в качестве конструкционных материалов, актуальны вопросы окисления сплавов и методы повышения их сопротивления окислению [8–14]. В настоящее время имеются сведения о положительном влиянии

щелочных металлов на коррозионную стойкость свинцовых баббитов [15, 16], поэтому исследование поведения сплавов при высоких температурах представляется задачей, требующей детального рассмотрения.

Цель данной работы – исследование влияния добавок натрия на кинетику окисления свинцового баббита (BNa , $\text{PbSb}_{15}\text{Sn}_{10}\text{Na}$) в твердом состоянии. Данные о влиянии добавок натрия на кинетику окисления свинцового баббита BNa на сегодняшний день в литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования влияния добавок натрия в диапазоне 0.01–1.0 мас. % на кинетику окисления свинцового баббита BNa в твердом состоянии сплавы с натрием массой 10 г получали при температурах 723–773 К в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ в тиглях из оксида алюминия. Шихтовку сплавов проводили с учетом угара металлов. Сплавы для исследования получали из свинца марки С1 (99.985% Pb) (ГОСТ 3778-77), сурьмы металлической марки Су00 (99.9% Sb) (ГОСТ 1089-82), олова марки ОВЧ-000 (99.999%

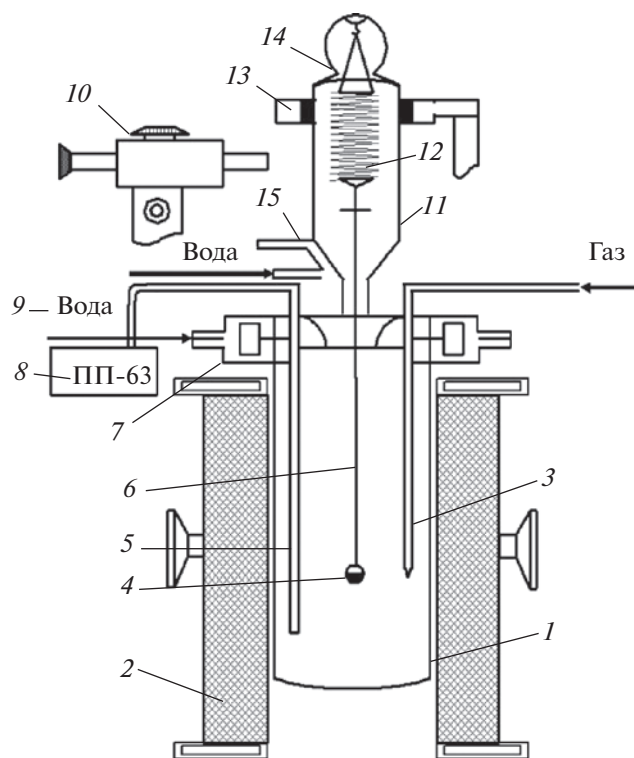


Рис. 1. Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов.

Sn) и металлического натрия чистотой 99.8% Na (ГОСТ 3273-75).

Кинетику окисления сплавов исследовали методом термогравиметрии в неизотермических условиях в атмосфере воздуха по методике, описанной в работах [17–19]. Схема установки приведена на рис. 1. Основные части установки: печь Таммана (1) и ее чехол из оксида алюминия (2). При проведении экспериментов чехол в верхней части закрывают водоохлаждающими крышками (7). Крышки имеют отверстия для газопроводящей трубки (3), тигля (4), для образцов сплавов и термопары (5). Образец подвешивают на платиновой нити (6) к пружине (12), изготовленной из молибденовой проволоки. Пружину калибруют предварительно и вводят в баллон из молибденового стекла (11) с притертой 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 массы образца. В данной работе использовали тигли из оксида алюминия диаметром 18–20 и высотой 25–26 мм. Перед опытом тигли прокаливали при 1273–1473 К в

окислительной среде в течение 1.5 ч до постоянной массы. Окисления сплавов в твердом состоянии проводили на воздухе при постоянной температуре (373, 423 и 473 К).

Тигель с исследуемым металлом помещали в изотермическую зону печи. Разогрев металла выполняли в атмосфере воздуха. Подъем температуры проводили со скоростью 2–3 К/мин. Перед разогревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точку отсчета и в течение нагрева контролировали изменение массы. При достижении заданного режима записывали новую точку отсчета.

Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находился на уровне поверхности образца. Точность измерения температуры составляла ± 2 К. Термометр помещали в чехол из оксида алюминия. Для стабильности показаний температуры холодный спай термостатировали при 273 К с помощью нуля-термостата марки “Ноль-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 рассчитывали из исходной формулы константы скорости окисления (K):

$$K = g/st, \quad (1)$$

где g — изменение массы металла, s — поверхность реагирования, t — время.

Относительная ошибка в оценке складывается из суммы относительных ошибок:

$$\Delta K/K = (\Delta g/g)^2 + (\Delta s/s)^2 + \Delta t/t. \quad (2)$$

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

$$\Delta T/T = 2.100/900 = 0.22\%. \quad (3)$$

Вычисленная относительная ошибка эксперимента по уравнению (2) составляет:

$$\Delta g/g = (2.71)^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9.62\%.$$

Образовавшуюся оксидную пленку снимали с поверхности образца и изучали ее структуру методом рентгенофазового анализа на приборе ДРОН-3М.

Микроструктуру баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием исследовали на световом микроскопе марки БИОМЕД-1 (Украина). Для исследования микроструктуры исследуемых образцов из полу-

ченного расплава отливали 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.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты термогравиметрического исследования кинетики процесса окисления свинцового баббита БНа, легированного натрием, в твердом состоянии приведены в табл. 1. Видно увеличение средней скорости окисления исходного сплава в зависимости от температуры и состава в пределах концентрации добавки 0.01–1.0 мас. % натрия. Так, средняя скорость окисления исходного сплава при 373 и 473 К составляет 2.48×10^{-2} и $2.60 \times 10^{-2} \text{ кг м}^{-2} \text{ с}^{-1}$, соответственно, а для сплава с добавкой 1.0 мас. % натрия достигает 2.86×10^{-2} и $2.98 \times 10^{-2} \text{ кг м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ при тех же температурах. Эффективная энергия активации процесса окисления указанных сплавов при этом уменьшается, соответственно от 58.3 до 39.2 кДж/моль. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов зависят от структуры образующей оксидной пленки. Если образующаяся на образцах оксидная пленка рыхлая, то процесс переноса кислорода через нее облегчается и, соответственно, увеличивается скорость окисления. Образование плотной пленки затрудняет транспорт кислорода через нее, что приводит к снижению скорости процесса.

В качестве примера на рис. 2 приведены процессы окисления, характеризующие изменение массы во времени для свинцового баббита БНа, содержащего 0.1, 0.5 и 1.0 мас. % натрия, при температурах 373, 423 и 473 К. Процесс окисления протекает с диффузионными затруднениями и заканчивается через 15–20 мин.

Изохроны окисления сплавов, соответствующие температуре 473 К, приведены на рис. 3. Отмечается тенденция к увеличению начальной скорости окисления по мере роста содержания натрия в сплаве до 1.0 мас. %, что сопровождается уменьшением кажущейся энергии активации процесса окисления.

На рис. 4 приведены зависимости $-\lg K = f(1/T)$ для окисления свинцового баббита с натрием. Видно, что в целом в указанных координатах зависимости имеют линейный характер, а относящиеся к легированному натрием сплавам линии располагаются выше линий для исходного свинцового баббита. Сплавы с натрием характеризуются более высоким значением истинной

Таблица 1. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления свинцового баббита БНа с натрием в твердом состоянии

C , мас. %	T , К	$K \times 10^4$, $\text{кг м}^{-2} \text{ с}^{-1}$	E_a , кДж/моль
0.0	373	2.48	58.3
	423	2.53	
	473	2.60	
0.01	373	2.73	50.0
	423	2.77	
	473	2.82	
0.1	373	2.76	47.5
	423	2.81	
	473	2.89	
0.5	373	2.80	43.0
	423	2.88	
	473	2.93	
1.0	373	2.86	39.2
	423	2.92	
	473	2.98	

Обозначения: C — содержание натрия в сплаве, T — температура окисления, K — истинная скорость окисления, E_a — кажущаяся энергия активации.

скорости окисления по сравнению с исходным свинцовым баббитом. Этого и следует ожидать, так как суммарная скорость окисления определяется рядом процессов, различных по своей природе. Тем не менее, можно проследить некоторые закономерности, характерные для окисления сплавов данной системы в твердом состоянии.

Прежде всего, скорость окисления сплавов растет с ростом температуры. Добавки натрия увеличивают окисляемость исходного сплава, что сопровождается падением кажущейся энергии активации процесса окисления свинцового баббита БНа в твердом состоянии. Константы истинной скорости окисления при одинаковых температурах у свинцового баббита БНа с 0.01, 0.1, 0.5 и 1.0 мас. % натрия несколько больше, чем у исходного сплава, и составляют $\sim 10^{-4}$. Для определения факторов, влияющих на скорость окисления легированных сплавов, был проведен анализ их морфологии и структуры.

Как известно [3, 4], легирующие элементы и примеси существенно влияют на кинетику окисления сплавов, состав оксидной пленки, что определяется физико-химическими свойствами элементов и их концентрацией в сплаве. Окисляемость сплавов увеличивают элементы с соотношением Пиллинга и Бедворса: $V_{\text{ок}}/V_{\text{ме}} < 1$, где $V_{\text{ок}}$ — молекулярный объем оксида; $V_{\text{ме}}$ — объем

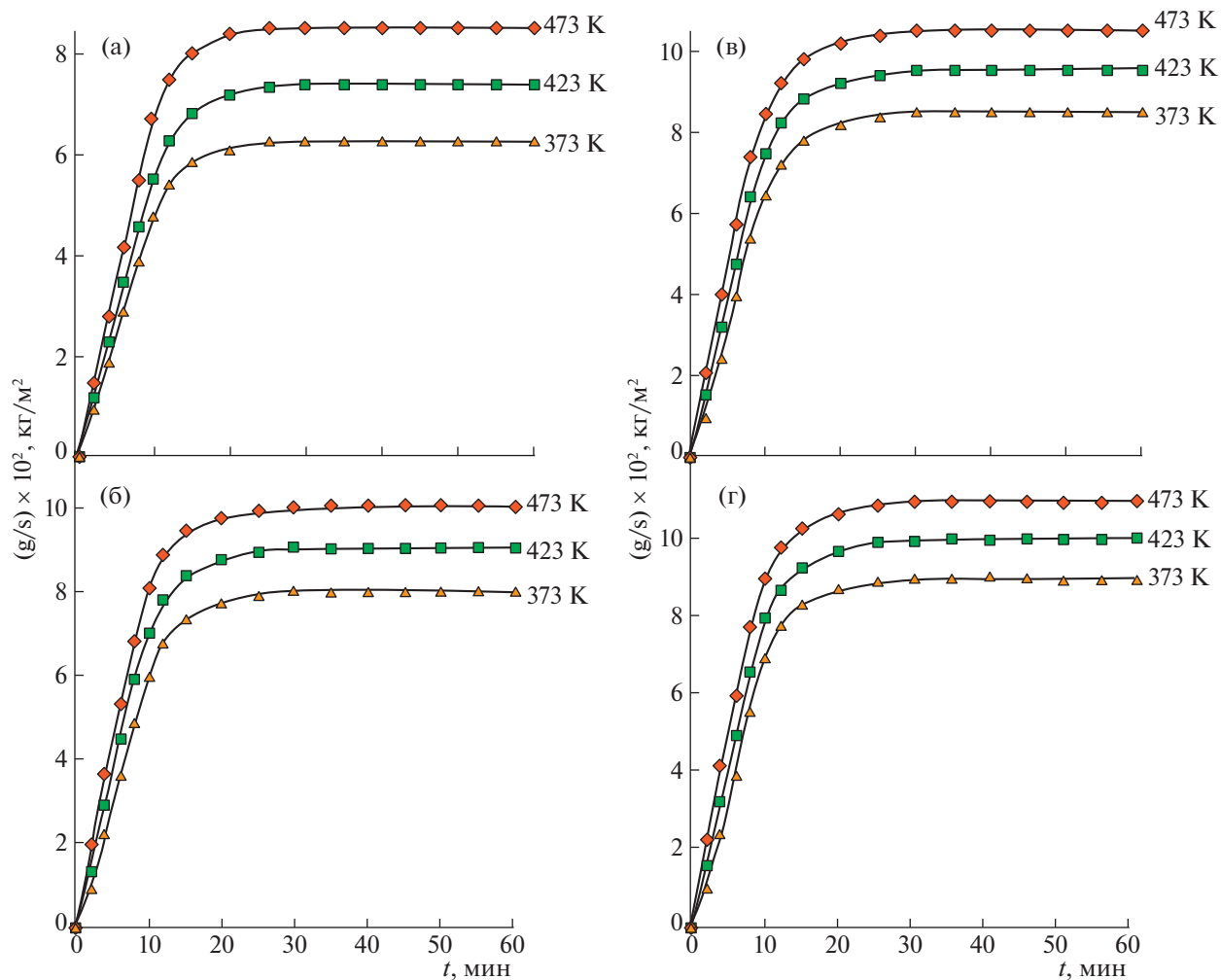


Рис. 2. Кинетические кривые окисления свинцового баббита Бна с различным содержанием натрия: 0.0 (а), 0.1 (б), 0.5 (в) и 1.0 мас. % (г).

металла, затраченного на образование оксида. Особенно это заметно проявляется, если элемент поверхностно-активный, обладает высоким давлением пара и большим сродством к кислороду. На состав оксидной пленки сильно влияют металлы со свободной энергией образования оксидов, большей соответствующей энергии оксида сплавообразующего элемента, отнесенной к молю кислорода. К таким металлам относятся щелочные и щелочно-земельные металлы, которые имеют соотношение Пиллинга–Бедворса меньше 1 и являются поверхностно-активными.

В нашем случае оксид натрия, входя в состав продуктов окисления баббита, нарушает сплошность оксидной пленки основного металла — свинца. Через образующиеся каналы кислород воздуха свободно поступает к поверхности реагирования. Согласно литературным данным система Pb–Na является эвтектической с образованием интерметаллида NaPb_4 [20–22], который нахо-

дится в эвтектическом равновесии с твердым раствором на основе свинца с оловом. Образование интерметаллида NaPb_4 в составе баббита, с одной стороны, способствует улучшению его коррозионной стойкости в растворе NaCl [15] и серной кислоты [21], с другой стороны, — ухудшению устойчивости исходного баббита при окислении при высоких температурах вследствие образования рыхлой защитной оксидной пленки. Снижение скорости коррозии у сплавов на основе свинца при их легировании натрием происходит лишь в области твердого раствора натрия в свинце (до 1.5–2.0 ат. %) [21].

По результатам рентгенофазового анализа (на приборе ДРОН-3М) продуктов окисления баббита установлено, что при окислении образуются оксиды следующих составов: $(\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_{8.47})_{6.4}$, PbO , Pb_3O_4 , $\text{Pb}_{0.828}\text{O}_2$, Sb_2O_4 , Na_3SbO_3 , NaSbO_3 , PbSb_2O_6 (рис. 5).

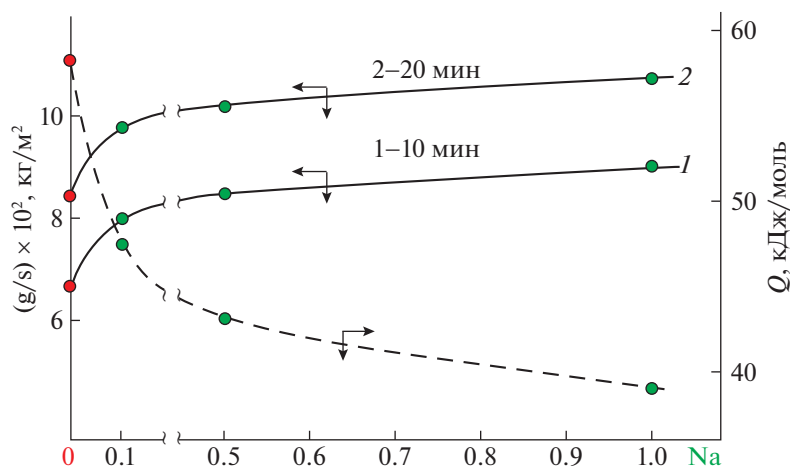


Рис. 3. Изохроны окисления свинцового баббита БНа с натрием при 473 К.

Результаты исследования микроструктуры сплавов приведены на рис. 6. Добавки натрия к свинцовому баббиту способствуют измельчению его структурных составляющих. Согласно диаграмме состояния системы Sn–Pb–Sb, структура баббита состоит из следующих фазовых составляющих: первичные кристаллы (SnSb)-фазы, эвтектическая (или частично перитектического происхождения) смесь кристаллов Pb–SbSn [20–22]. Эти шпинелеобразные оксиды сложного состава не отличаются высокими защитными свойствами и являются причиной роста скорости окисления баббита при его легировании натрием.

В целом добавки натрия в пределах 0.01–1.0 мас. % к исходному свинцовому баббиту БНа увеличивают его окисляемость. Детали из таких сплавов при изготовлении из них конструкций, изделий и сооружений, не рекомендуется использовать при работе с высокими температурами.

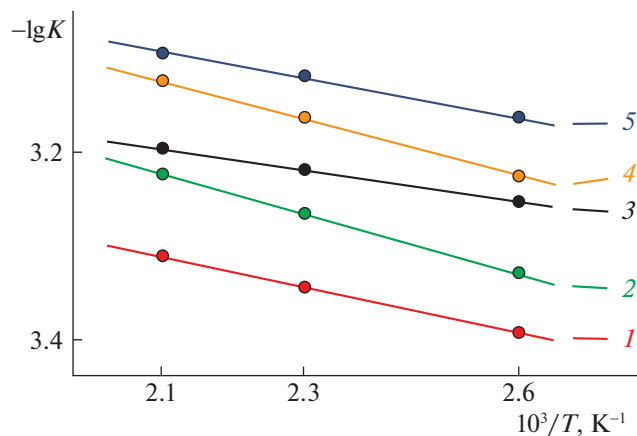


Рис. 4. Зависимости $-\lg K = f(1/T)$ для свинцового баббита БНа с различным содержанием натрия: 0.0 (1), 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4) и 1.0 мас. % (5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оксиды легирующих компонентов (натрий), входя в состав оксидов защищаемого металла, затрудняют или облегчают диффузию ионов данного металла, тем самым влияя на общий процесс окисления. Если при этом скорость окисления определяется скоростью диффузии, то процесс подчиняется временному параболическому закону [4, 5].

Показано влияние концентрации легирующего элемента в исходном сплаве на его окисление. В этом случае происходит образование интерметаллических фаз с более прочной связью и другой температурой плавления. Необходимо учесть также так называемый объемный фактор, т.е. если объем образующего оксида меньше, чем объем металла, тогда можно ожидать получения пористой, не сплошной пленки оксида. Именно такой механизм имеет место при легировании свинцового баббита натрием. Образующиеся с участием натрия как активного металла оксиды являются пористыми и увеличивают доступ кислорода к поверхности реагирования, в результате чего растет скорость окисления сплавов. Таким образом,

1) методом термогравиметрии исследовано влияние добавок натрия на кинетику высокотемпературного окисления свинцового баббита БНа PbSb15Sn10Na при температурах 373, 423 и 473 К;

2) установлены основные кинетические и энергетические параметры окисления сплавов, с их помощью показано, что с ростом температуры и добавки натрия скорость окисления исходного сплава увеличивается;

3) методом РФА продуктов окисления сплавов установлено, что основными фазами ($\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_{8.47}$)_{6.4}, PbO, Pb_3O_4 , $\text{Pb}_{0.828}\text{O}_2$, Sb_2O_4 , Na_3SbO_3 , NaSbO_3 , PbSb_2O_6 ;

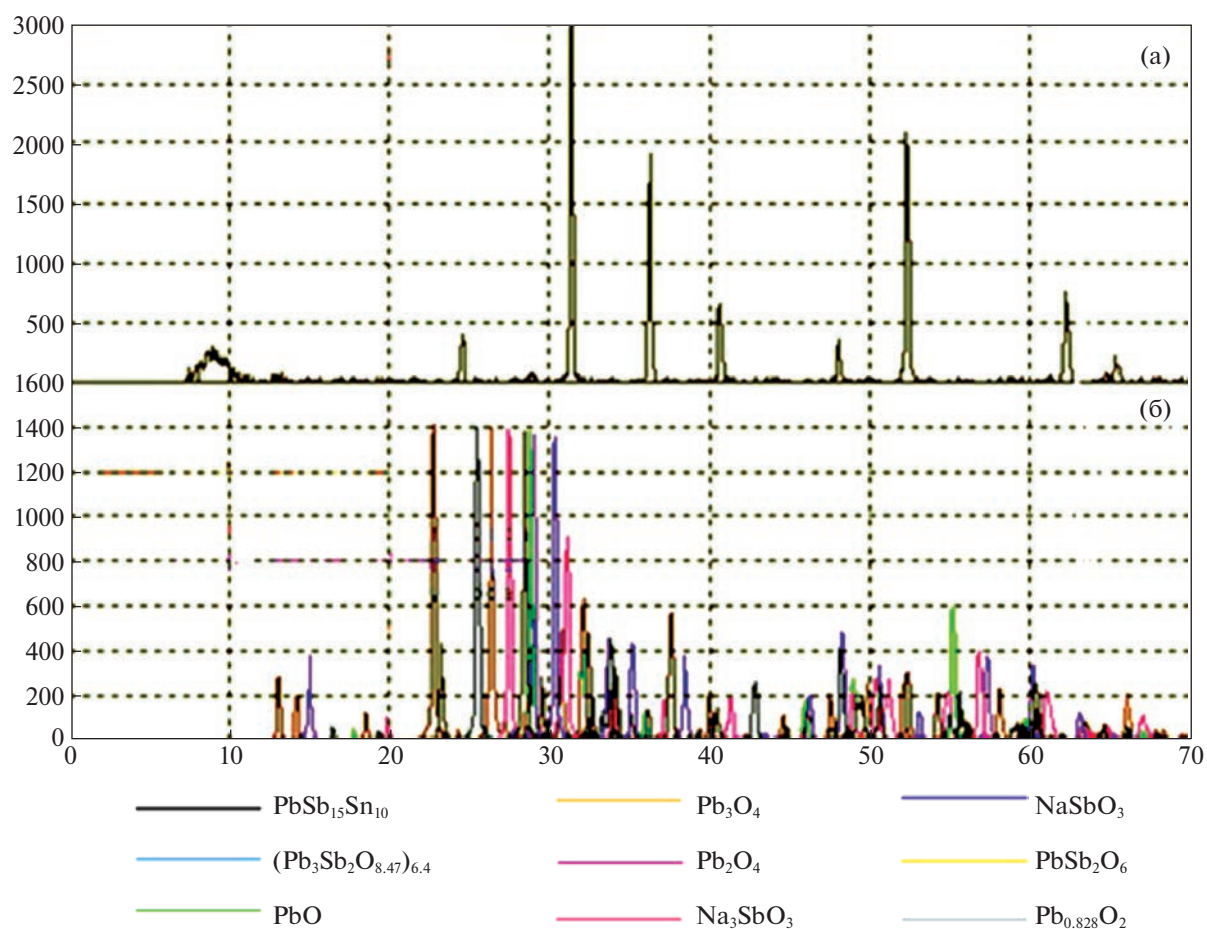


Рис. 5. Дифрактограммы продуктов окисления исходного свинцового баббита (а) и сплава с 1.0 мас. % натрием (б).

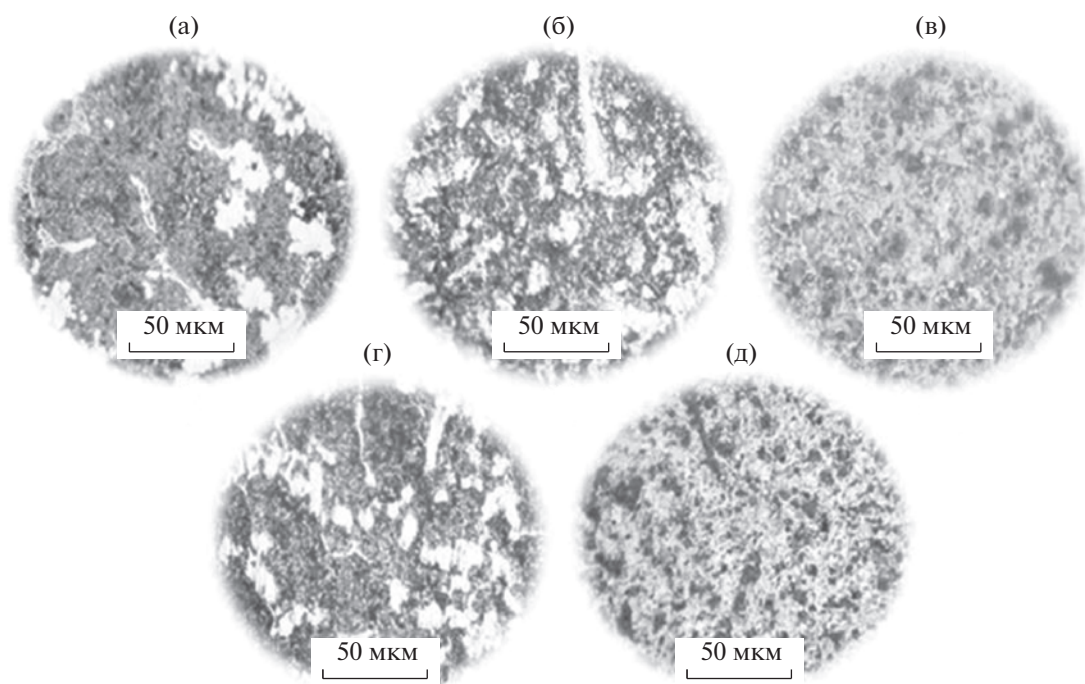


Рис. 6. Микроструктуры ($\times 500$) свинцового баббита БН с различным содержанием натрия: 0.0 (а), 0.01 (б), 0.1 (в), 0.5 (г) и 1.0 мас. % (д).

4) анализ морфологии показал, что измельчение микроструктуры исходного сплава при легировании его натрием тем больше, чем больше содержание добавок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фетисов Г.П.* Материаловедение и технология металлов. М.: Высшая школа, 2007. 861 с.
2. *Резай Б.* // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 4. С. 401–405.
3. *Войтович Р.Ф., Головкин Э.И.* Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1980. 292 с.
4. *Кубашевский О., Гопкинс Б.* Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1968. 428 с.
5. *Лепинских Б.М., Киташев А.А., Белоусов А.А.* Окисление жидких металлов и сплавов. М.: Наука, 1979. 116 с.
6. *Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С.* Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983. 239 с.
7. *Талашманова Ю.С., Антонова Л.Т., Денисов В.М.* Окисление жидких сплавов на основе свинца // Матер. конф. “Современные проблемы науки и образования”, 2006. № 2. С. 75–76.
8. *Антонова Л.Т., Денисов В.М., Талашманова Ю.С. и др.* // Расплавы. 2006. № 4. С. 3.
9. *Талашманова Ю.С., Денисов В.М., Антонова Л.Т. и др.* // Там же. 2007. № 5. С. 9–12.
10. Окисление металлов. Т. 1 / Под ред. Ж. Бенара. М.: Металлургия, 1968. 499 с.
11. *Белоусова Н.В., Денисов В.М., Истомин С.А. и др.* Окисление жидких металлов и сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 285 с.
12. *Антонова Л.Т., Денисов В.М., Федоров В.А. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. № 8. С. 163.
13. *Карлов А.В., Белоусова Н.В., Карлов Е.В. и др.* // Расплавы. 2002. № 4. С. 22.
14. *Денисова Л.Т., Денисов В.М.* // Журн. Сибирск. федерального ун-та. 2014. № 2. С. 264.
15. *Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К.* // Ползуновский вестн. Алтайский гос. техн. ун-т им. И.И. Ползунова. 2022. № 1. С. 126.
16. *Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К., Якубов У.Ш.* // Вестн. Казанск. гос. техн. ун-та им. А.Н. Туполева. 2022. Т. 78. № 1. С. 7.
17. *Муллова Н.М., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 11. С. 1894.
18. *Муллова Н.М., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Махмадуллоев Х.А.* // Там же. 2015. Т. 89. № 10. С. 1568.
19. *Обидов З.Р., Амонова А.В., Ганиев И.Н.* // Там же. 2013. Т. 87. № 4. С. 717.13.
20. *Захаров А.М.* Диаграммы состояния двойных и тройных систем / Учебное пособие для вузов. М.: Металлургия, 1990. 240 с.
21. *Дунаев Ю.Д.* Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. Алма-Ата, Наука, 1978. 316 с.
22. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 томах: Т. 3. Кн. 1. 872 с.