

УДК 669.45.018.8.24/884

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СВИНЦОВОГО БАББИТА БЛи (PbSb15Sn10Li), МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛИТИЕМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

©2023 г. И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, Х.О. Одиназода, Ф.К. Ходжаев

Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, Душанбе
E-mail: ganiev48@mail.ru

Поступила в редакцию 21 июля 2022 г.

После доработки 30 сентября 2022 г. принята к публикации 10 октября 2022 г.

Рассмотрены результаты исследования кинетики окисления модифицированного литием свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) в диапазоне температур 373—473 К. Выявлены образующиеся продукты окисления сплавов, исследована микроструктура сплавов. Эксперименты проводили термогравиметрическим методом на воздухе при атмосферном давлении в интервале температур 373—473 К. Установлено, что процесс окисления во всем исследованном диапазоне температур с высокой точностью может быть описан полиномом четвертой степени. В экспериментах отмечено периодическое изменение скорости окисления во времени. Определены кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов. Установлено, что в диапазоне температур 373—473 К добавки лития увеличивают окисляемость свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li). Показано также, что добавки легирующего компонента существенно измельчают его микроструктуру. Методом рентгенофазового анализа выявлено, что продукты окисления сплавов состоят из оксидов, в числе которых PbO, Li₂SnO₃, Pb₂Sb₂O₇, Sb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₄.

Ключевые слова: литий; кинетика окисления; модифицированный литием свинцовый баббит БЛи (PbSb15Sn10Li); энергия активации; скорость окисления; микроструктура.

Свинец и его сплавы относятся к наиболее используемым металлам в мире. Области их применения многообразны: свинцово-кислотные аккумуляторные батареи (в решетчатых пластинах, стойках и соединительных лентах), боеприпасы, оболочка кабелей, строительные материалы (листы, трубы, припой и т.д.), противовесы, аккумуляторные зажимы и такие литые изделия, как подшипники, прокладки, литой металл и фольга [1].

Свинец в разных формах и сочетаниях находит все более широкое применение в качестве материала для подавления звука и механических колебаний. Кроме того, он важен как защита от рентгеновских лучей, а в атомной промышленности от гамма-лучей. Свинец используется и в качестве легирующего элемента стали и медных сплавов для улучшения обрабатываемости и других характеристик, а в легкоплавких сплавах — для спринклерных систем пожаротушения [2—4].

Сплавы на основе свинца весьма перспективны для создания новых материалов. Для

их эффективной работы при высоких температурах необходимо знать кинетические параметры окисления, которые позволяют определить для каждого сплава наиболее оптимальные температурные режимы. Литературных сведений об этом крайне мало [5, 6]. В то же время имеются сведения о положительном влиянии щелочных металлов на коррозионную стойкость и микроструктуру баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) [7, 8].

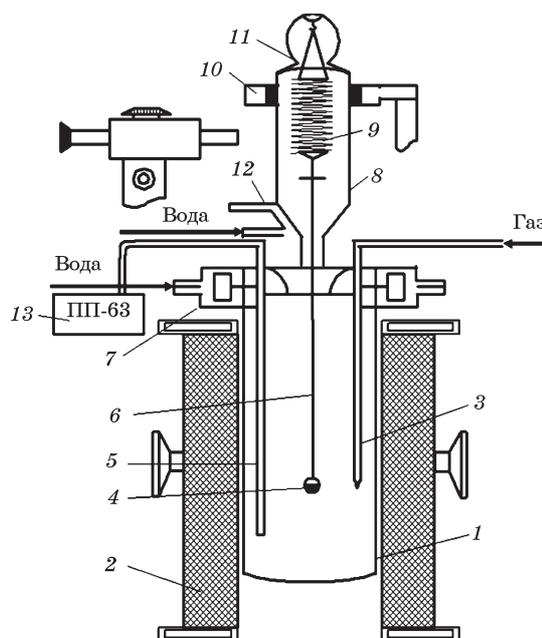
В настоящей работе исследовалось влияние разных добавок лития на кинетику окисления в твердом состоянии модифицированного свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10 Li) и его микроструктуру. Для решения поставленной задачи применяли метод термогравиметрии с непрерывным взвешиванием образцов.

Материалы и методики исследования. Для исследования влияния разных содержаний модифицирующего лития на кинетику окисления свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) в твердом состоянии его эк-

спериментальные образцы массой 10 г выплавляли в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16ИЗ в среде инертного газа при избыточном давлении 0,15 мПа в тиглях из оксида алюминия. Для шихты использовали свинец С1 (99,985% Pb, ГОСТ 3778—77), сурьму металлическую Су00 (99,9% Sb, ГОСТ 1089—82), олово ОВЧ-000 (99,999% Sn) и литий ЛЭ-1 (99,9% Li, ГОСТ 8774—75).

Кинетику окисления сплавов исследовали методом термогравиметрии в неизотермических условиях в атмосфере воздуха по методике, описанной в работах [9—15]. Схема установки для исследования кинетики окисления полученных сплавов приведена на фиг. 1. Основные части установки: печь Таммана 1 с внутренней трубкой 2 из оксида алюминия. При проведении экспериментов трубка в верхней части закрывается водоохлаждающими крышками 7. Крышки имеют отверстия для газопроводящей трубки 3, а также для образцов сплавов 4 и термодпары 5. Образец подвешивается на платиновой нити 6 к пружине 9. Пружина изготовлена из молибденовой проволоки. Пружину предварительно калибруют (служит в качестве весов) и вводят в емкость из молибденового стекла 8 с притертой крышкой 11. Емкость с пружиной закрепляют на подставке 10, которая для предотвращения вибрации не зависит от печи. Для защиты весов от теплового излучения печи на нижней части емкости используют охлаждаемое основание 12. По растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8 осуществляется фиксация изменения массы образца. В наших опытах использовали трубку из оксида алюминия диаметром 18—20 и высотой 25—26 мм. Перед опытом трубки прокаливали при 1273—1473 К в окислительной среде в течение 1,5 ч до постоянной массы. Окисление сплавов в твердом состоянии проводили на воздухе при постоянной температуре 373, 423 и 473 К в течение 1 ч.

Трубку с исследуемым цилиндрическим образцом 10×15 мм с шлифованной поверхностью взвешивали и помещали в изотермическую зону печи. Нагрев металла выполняли в атмосфере воздуха со скоростью повышения температуры 2—3 К/мин. Перед нагревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точку отсчета и в течение нагрева контролировали изменение массы.



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

Температуру измеряли платина-платинородиевой термодпарой, горячий спай которой находился на уровне поверхности образца. Точность измерения температуры ± 2 К. Термометр помещали в трубку из оксида алюминия. Для стабильности показаний температуры холодный спай термостатировали при 273 К с помощью нуля-термостата «Ноль-В». В качестве прибора, регистрирующего температуру, использовали потенциометр ПП-63 (см. 13 на фиг. 1). После окончания опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли изменение массы образцов в целом.

Погрешность эксперимента рассчитывали из исходной формулы истинной скорости окисления $r = m/(st)$ (здесь m — масса металла; s — поверхность реагирования; t — время).

Вычисленная относительная ошибка эксперимента складывается из суммы ошибок. Для исходного сплава PbSb15Sn10 она составила $\Delta r/r = (\Delta m/m)^2 + (\Delta s/s)^2 + \Delta t/t = (2,71)^2 + (1,5)^2 + 0,027 = 0,0962$.

Образовавшуюся оксидную пленку удаляли с поверхности образца и изучали ее фазовый состав методами ИК-спектроскопии и рентгенофазовым анализом (РФА) на микроскопе SEM серии Stereoscan 440 (Англия) и HITACHI 3600N (Япония).

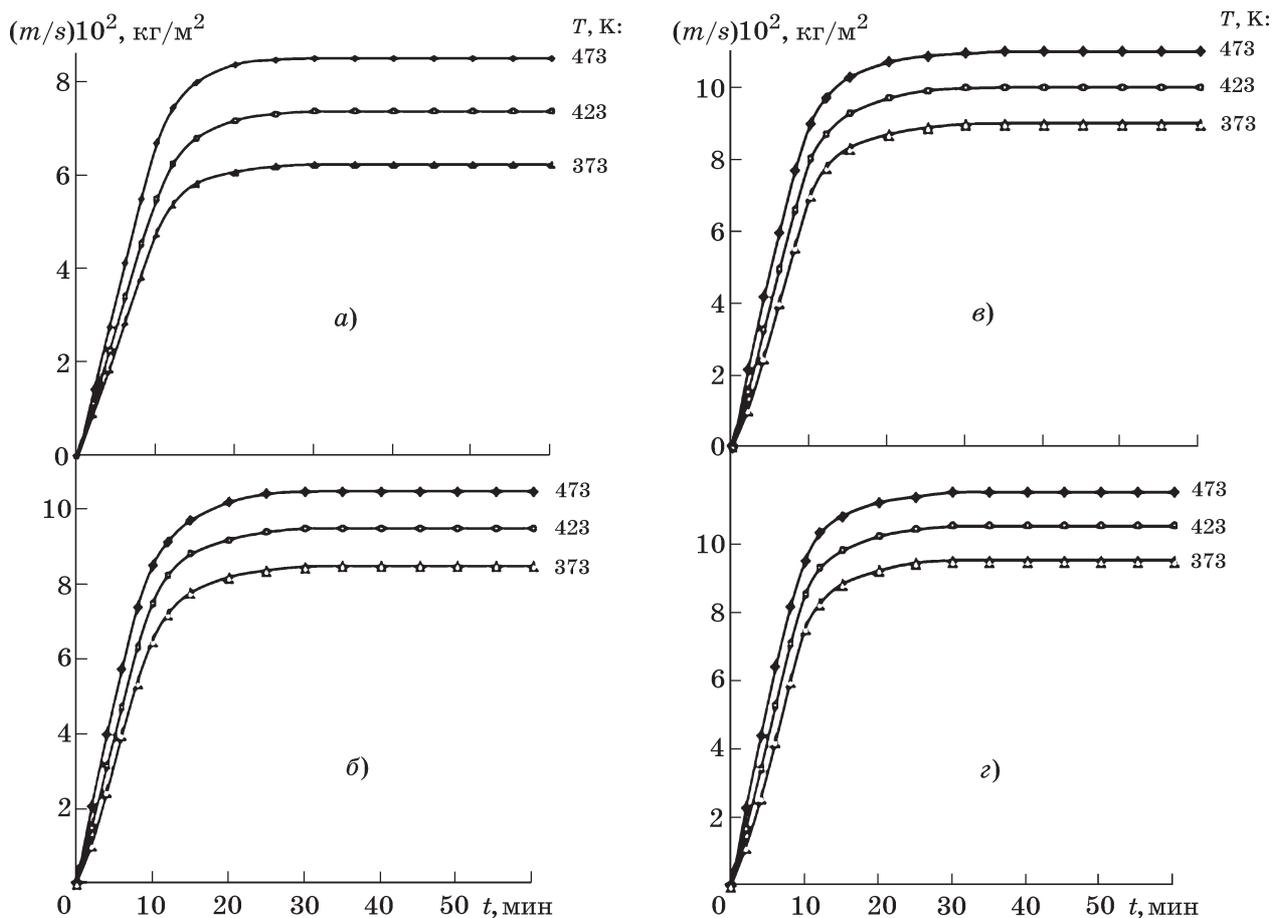
Микроструктуру легированного литием баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) изучали на оп-

тическом микроскопе БИОМЕД-1 (Украина). Для исследования микроструктуры образцов из полученных расплавов отливали цилиндрические образцы диаметром 10—16 и длиной 5—10 мм. Каждый образец предварительно шлифовали до зеркальной поверхности, обезжировали спиртом и травили в 20%-ном водном растворе азотной кислоты. Время травления составляло от 10 до 20 с. После травления шлиф промывали в проточной воде и тщательно высушивали фильтровальной бумагой.

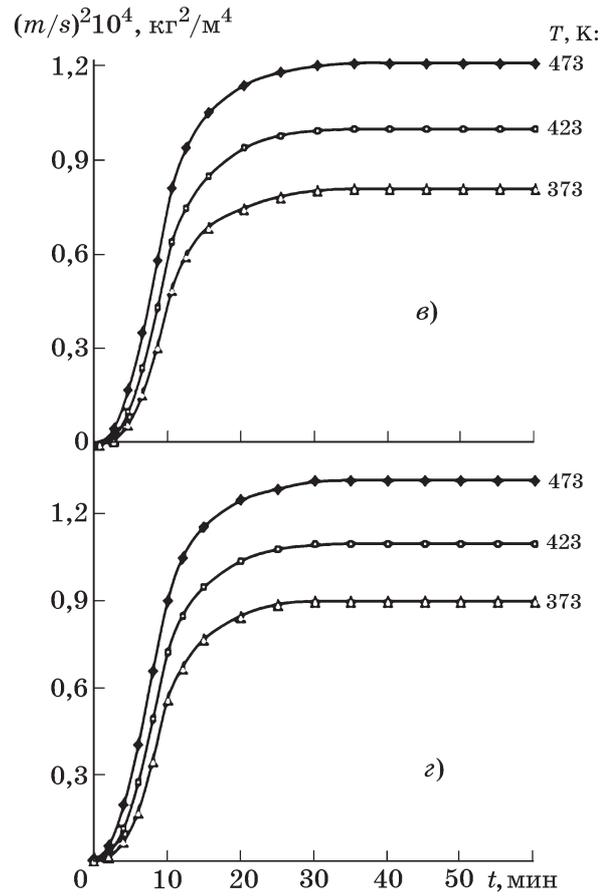
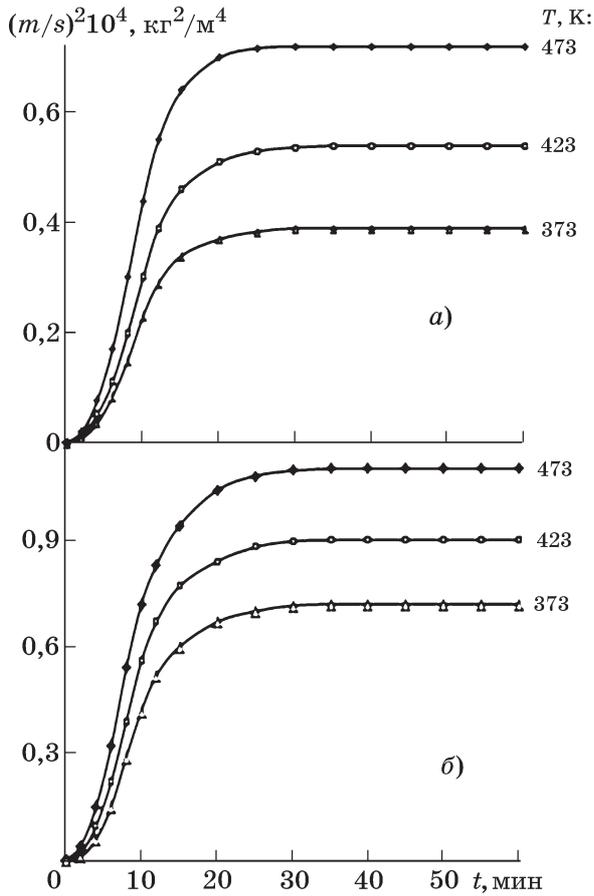
Результаты экспериментов и их обсуждение. Полученные данные по кинетике окисления свинцового баббита и легированного литием свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) представлены на фиг. 2—4 и в табл. 1, 2. В табл. 1 обобщены расчетные значения кинетических и энергетических характеристик процесса окисления свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li). Кривые окисления сплавов характеризуются увеличением массы образцов в первые 15—20 мин от начала окисления в процессе нагрева до

заданной температуры. По достижении заданной температуры процесс стабилизируется, что связано с формированием защитной оксидной пленки на поверхности образца (см. фиг. 2). Видно, что по мере увеличения добавки лития к свинцовому баббиту возрастает истинная скорость его окисления. Так, если у исходного сплава истинная скорость окисления при 373 и 473 К составляет соответственно $2,48 \cdot 10^{-4}$ и $2,60 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹, то для свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) с 1,0 мас.% Li при указанных температурах скорость окисления равна $2,83 \cdot 10^{-4}$ и $2,95 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹. При этом кажущаяся энергия активации окисления сплава снижается от 58,30 кДж/моль в исходном состоянии, например, до 42,50 кДж/моль для баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) с 1,0 мас.% Li.

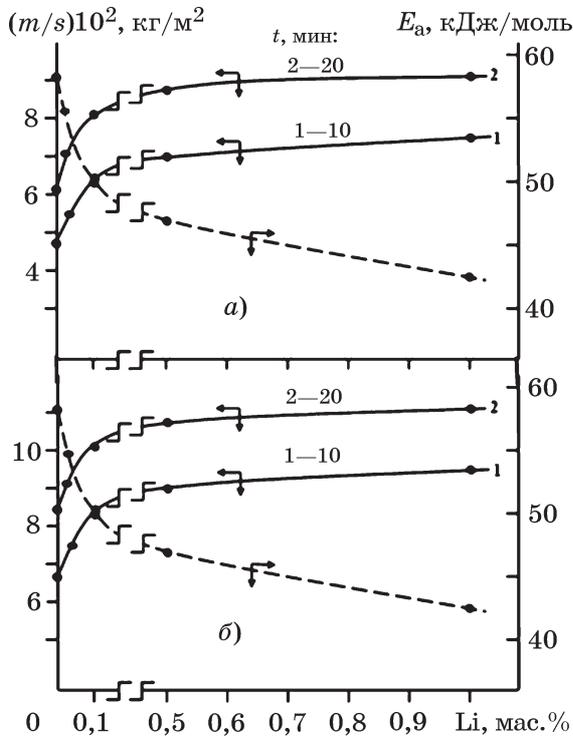
При определении механизма окисления сплавов кинетические кривые переводят в квадратичный масштаб, так как квадратичные кинетические кривые процесса окисления свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) с литием имеют непрямолинейный вид (см.



Фиг. 2. Кинетические кривые окисления свинцового баббита (а) и легированного литием свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), содержащего литий, мас. %: 0,1(б); 0,5(в); 1,0 (з)



Фиг. 3. Квадратичные кинетические кривые окисления в твердом состоянии свинцового баббита (а) и легированного литием свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), содержащего литий, мас. %: 0,1 (б); 0,5 (в); 1,0 (г)



Фиг. 4. Изохроны окисления и энергия активации окисления свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) с литием при 373 (а) и 473 К (б)

Таблица 1
Кинетические и энергетические параметры* процесса окисления свинцового баббита и легированного литием свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) в твердом состоянии

[Li], мас. %	T, К	$r \cdot 10^4, \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{ кДж/моль}$
0,0	373	2,48	58,30
	423	2,53	
	473	2,60	
0,01	373	2,70	53,79
	423	2,74	
	473	2,79	
0,1	373	2,72	50,00
	423	2,78	
	473	2,86	
0,5	373	2,77	46,99
	423	2,85	
	473	2,90	
1,0	373	2,83	42,50
	423	2,89	
	473	2,95	

* r — истинная скорость окисления при температуре T ; E_a — кажущаяся энергия активации.

Полиномы четвертой степени для описания процесса окисления свинцового баббита и легированного литием свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) в твердом состоянии

[Li], мас. %	T, К	Полиномы четвертой степени*	R**
0,0	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,5 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,670x$	0,990
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,9 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,777x$	0,992
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,7 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,955x$	0,993
0,01	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,0 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,825x$	0,989
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,9 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,996x$	0,993
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-6}x^4 + 0,9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,0 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,189x$	0,996
0,1	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,4 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,8999x$	0,989
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0,7 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,3 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,072x$	0,993
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-6}x^4 + 0,1 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,4 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,267x$	0,996
0,5	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,5 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,944x$	0,985
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,5 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,127x$	0,992
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-7}x^4 + 0,1 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,7 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,336x$	0,996
1,0	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,7 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,003x$	0,998
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,9 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,206x$	0,991
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-7}x^4 + 1,1 \cdot 10^{-3}x^3 - 6,1 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,418x$	0,995

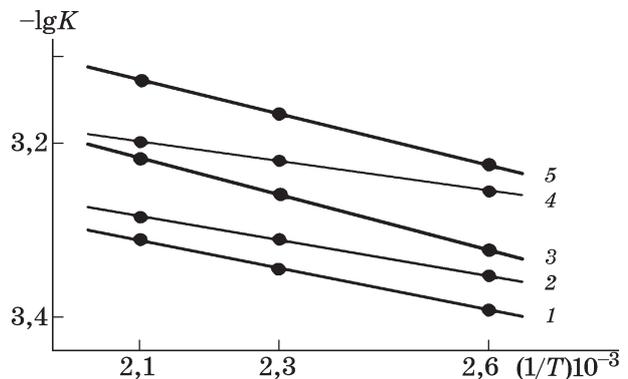
* y — увеличение массы образцов, кг/м²; x — продолжительность окисления, мин.

** R — коэффициент корреляции.

фиг. 3). В табл. 2 приведены полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов, которые описываются общим уравнением $y = rx^n$, в котором $n = 1—4$, т.е. квадратичные кинетические кривые описываются уравнением полинома четвертой степени.

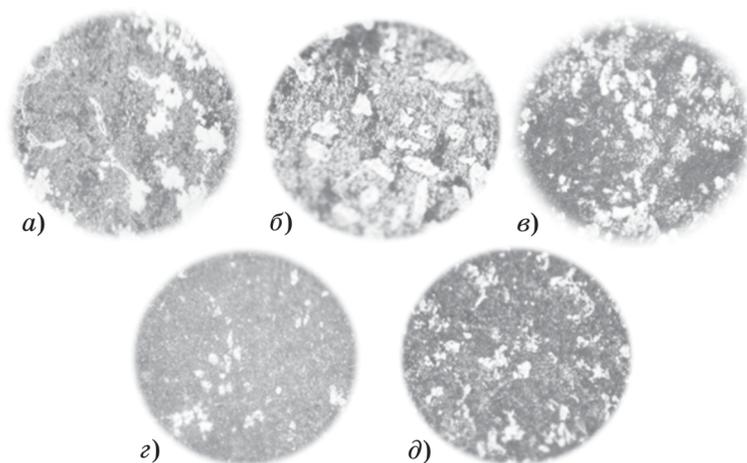
На изохронах окисления свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), легированного литием, при выдержке образцов в течение 10 и 20 мин в окислительной среде (см. фиг. 4). Видно, что с увеличением содержания лития в сплаве скорость окисления растет независимо от длительности выдержки образцов в окислительной среде (10 или 20 мин). Более четко эта закономерность выражена при температуре 473 К, о чем свидетельствует уменьшение кажущейся энергии активации окисления сплавов при увеличении содержания лития.

На фиг. 5 приведены графики зависимости $-\lg K = f(1/T)$ для свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), содержащего 0,01—1,0 мас. % Li. Их прямолинейный характер позволяет по тангенсу угла наклона определять величину кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов.



Фиг. 5. Графики зависимости $-\lg K = f(1/T)$ для свинцового баббита (1) и легированного литием свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), содержащего литий, мас. %: 0,01 (2); 0,1 (3); 0,5 (4); 1,0 (5)

Согласно диаграмме состояния системы Sn-Pb-Sb фазовыми составляющими структуры баббита являются: первичные кристаллы фазы (SnSb) и эвтектическая (частично перитектического происхождения) смесь кристаллов Pb-SbSn. Модифицирование литием, особенно в количестве 0,5 мас. %, в десятки раз измельчает структурные составляющие исходного сплава PbSb15Sn10 (фиг. 6),



Фиг. 6. Микроструктуры ($\times 500$) свинцового баббита (а) и легированного литием свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), содержащего литий, мас. %: 0,01(б); 0,1(в); 0,5(г); 1,0 (д)

что положительно влияет на его коррозионную стойкость [7, 8].

По результатам РФА установлено, что продуктами окисления легированного литием баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) являются следующие оксиды: PbO, Li_2SnO_3 , $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, Sb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_4 .

Образующиеся при окислении легированного литием свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) одинарные оксиды и оксиды типа шпинелей (Li_2SnO_3 , $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) не обладают достаточными защитными свойствами. Поэтому отмечается рост скорости окисления баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) по мере увеличения содержания легирующей добавки и повышения температуры.

Таким образом, добавки лития в пределах 0,01—1,0 мас. % к исходному свинцовому баббиту увеличивают его окисляемость на воздухе в диапазоне температур 273—473 К. Это следует учитывать при изготовлении из баббитов БЛи (PbSb15Sn10Li) деталей, предназначенных для конструкций, изделий и сооружений. Их рекомендуется эксплуатировать при температурах не выше 373 К.

Выводы. 1. Решение многих задач современной техники связано с использованием материалов, обладающих высоким сопротивлением окислению. В создании новых коррозионно-стойких 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 системати-

зации таких данных очевидна. Изложены экспериментальные результаты, относящиеся к поведению легированного литием свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) в атмосфере воздуха в диапазоне температур 373—473 К. Исследования влияния лития на окисляемость свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) показали, что добавка данного модификатора до 1,0 мас. % способствует увеличению окисления исходного сплава, приводит к образованию многокомпонентных оксидов типа шпинелей, которые не обеспечивают защиты исследуемых образцов от окисления.

2. Отмечено, что при содержании в баббите БЛи (PbSb15Sn10Li) до 0,5 мас. % Li его окисляемость незначительна, т.е. такие добавки лития можно считать целесообразными для работы изделий из них при невысоких температурах.

3. Ранее авторами было показано улучшение коррозионной стойкости баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), легированного литием и натрием, на 10—15% в водной среде, содержащей 3% NaCl. Изделия из данного баббита, вероятно, будут работать и в более агрессивных средах при невысоких температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров, В.М. *Материаловедение и технология конструкционных материалов* : учеб. пособ. / В.М. Александров. — Архангельск : Северный (Арктический) Федеральный университет, 2015. Ч.1. *Материаловедение*. 327 с.
2. Лужникова, Л.П. *Материалы в машиностроении* / Л.П. Лужникова. — М. : Машгиз, 1967. Т.1. *Цветные металлы и сплавы*. 287 с.

3. *Кубашевский, О.Я.* Окисление металлов и сплавов / О.Я. Кубашевский, Б.Э. Гопкинс ; пер. с англ. В.А. Алексеева. 2-е изд. — М. : Металлургия, 1965. 428 с.
4. *Зиновьев, В.Е.* Кинетические свойства металлов при высоких температурах : справочник / В.Е. Зиновьев. — М. : Металлургия, 1984. 200 с.
5. *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.
6. *Талашманова, Ю.С.* Окисление жидких сплавов на основе кремния, германия, олова и свинца / Ю.С. Талашманова. — Красноярск : [Б.и.], 2007. 130 с.
7. *Ганиев, И.Н.* Влияние добавок лития на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, Ф.К. Ходжаев, У.Ш. Якубов // Вестн. Казан. гос. техн. ун-та им. А.Н. Туполева. 2022. Т.78. №1. С.7—12.
8. *Ганиев, И.Н.* Потенциодинамическое исследование свинцового баббита БТ (PbSb15Sn10) с натрием в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, Ф.К. Ходжаев // Ползуновский вестн. Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова. 2022. №1. С.126—133.
9. *Назаров, Ш.А.* Кинетика окисления сплава Al+6% Li, модифицированного лантаном, в твердом состоянии / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Irene Calliari, А.Э. Бердиев, Н.И. Ганиева // Металлы. 2018. №1. С.34—40.
10. *Назаров, Ш.А.* Кинетика окисления сплава Al+6% Li, модифицированного церием / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Н.И. Ганиева // Металлы. 2018. №3. С.33—38.
11. *Муллоева, Н.М.* Кинетика окисления сплавов Pb-Sa в жидком состоянии / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // ЖФХ. 2013. Т.87. №11. С.1894—1897.
12. *Ганиев, И.Н.* Кинетика окисления сплавов Pb-Sr (Ba) в жидком состоянии / И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, Б.Б. Эшов // ЖФХ. 2015. Т.89. №10. С.1568—1572.
13. *Муллоева, Н.М.* Сплавы свинца с щелочноземельными металлами / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев. — Душанбе : ООО «Андалеб Р», 2015. 168 с.
14. *Умаров, М.А.* Влияние алюминия на кинетику окисления свинца в твердом состоянии / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев // Докл. АН Республ. Таджикистан. 2014. Т.57. №3. С.230—234.
15. *Умаров, М.А.* Кинетика окисления сплавов свинца с магнием в твердом состоянии / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев // Изв. СПб. гос. технол. ин-та (технич. ун-та). 2016. №35 (61). С.34—38.