

ОКИСЛЕНИЕ ЖИДКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СВИНЦА

Талашманова Ю.С., Антонова Л.Т., Денисов В.М.

Красноярский государственный университет

Красноярск, Россия

НИИЦ «Кристалл»

Красноярск, Россия

* email – antluba@mail.ru

Большое количество работ по окислению жидких металлов и сплавов выполнено для систем на основе висмута, олова и алюминия, в то время как для систем на основе свинца таких данных недостаточно.

Эксперименты по окислению жидких сплавов на основе Pb проводили на воздухе методом высокотемпературной гравиметрии с непрерывным взвешиванием. Предварительно сплавы Pb-Cu, Pb-Ag, Pb-Zn, Pb-Ge, Pb-Sn и Pb-Bi сплавляли в инертной атмосфере.

Окисление расплавов Pb-Cu изучали в интервале концентраций от 15,5 до 100 ат. % Pb, охватывающем, в том числе, и область расслоения. Температура экспериментов была равной 1223 К, что позволяло вести опыты до области расслаивания, внутри ее и после нее. Установлено, что окисление многих сплавов вначале идет по линейному закону, а при увеличении толщины слоя образующейся окалины происходит отклонение от данного закона. Найдено, что для данной системы наибольшее влияние на скорость окисления оказывает не состав металлического расплава, а образующаяся окалина и процессы, происходящее в ней.

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

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

Сплавы Pb-Sn, содержащие 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 и 90 ат. % Sn, окисляются по параболическому закону. Система Pb-Sn характеризуется сложной зависимостью скорости окисления от состава сплавов. Показано, что установленная закономерность окисления этих сплавов при 973 К обусловлена процессами, протекающими в образующейся окалине. Рентгенофазовым анализом установлено, что в окалине кремне индивидуальных оксидов свинца и олова имеется соединение Pb_2SnO_4 . При температуре ~1073 К максимальное значение $-\Delta G$ имеет SnO_2 по сравнению с PbO , поэтому преимущественно из расплава Pb-Sn должно окисляться олово. Но при такой оценке нужно учитывать зависимость $-\Delta G$ от соотношения компонентов в сплаве. Вследствие этого нельзя получить окалину, содержащую только одну примесь, а при большой концентрации в сплаве свинца в нее переходит также много PbO . Естественно, что все это также может сказываться на кинетике окисления расплавов свинец-олово.

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

Сплавы Pb-Zn окисляются при 973 К по параболическому закону.