

УДК 669.046:542.943.4

Окисление жидких тройных сплавов на основе свинца

Л.Т. Денисова*, В.М. Денисов
Сибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Received 10.02.2014, received in revised form 22.03.2014, accepted 30.03.2014

Методом высокотемпературной гравиметрии исследовано окисление тройных жидких сплавов Pb – Ge – Ag, Pb – Sn – Ag, Pb– Sn – Cu на воздухе. Определены составы оксидных слоев, образующихся при взаимодействии жидких сплавов с кислородом. Показано, что замена одного из компонентов тройного сплава существенным образом меняет как закон окисления, так и состав образующейся окалины.

Ключевые слова: расплав, окисление, свинец, серебро, олово, медь, германий.

Введение

При получении различных металлов довольно часто используют окислительное рафинирование [1]. В то же время многие вопросы взаимодействия жидких металлов и сплавов с кислородом до конца не выяснены [2]. Особенно это касается многокомпонентных сплавов, так как для бинарных сплавов на основе свинца такие сведения изложены в работе [3]. Поэтому рассмотрим взаимодействие тройных жидких сплавов на основе свинца Pb – Ge – Ag, Pb – Sn – Ag и Pb– Sn – Cu с кислородом в зависимости от состава сплавов.

Результаты и их обсуждение

Исследование окисления жидких сплавов на основе свинца проводили методом высокотемпературной гравиметрии подобно [4, 5], измеряя увеличение массы образца вследствие роста оксидной пленки во времени при постоянной температуре.

В тройной системе Pb – Ge – Ag окисление граничащих бинарных сплавов изучено ранее: Pb – Ag при температурах 1123 и 1273 К [3], Ag – Ge при 1273 К [6] и Ge – Pb при 1273 К [3, 7, 8]. Установлено, что все сплавы Pb – Ag при высокой температуре окисляются по линейно-параболическому закону. Полученные зависимости $v = f(C_{Ag})$ были связаны с высокой растворимостью кислорода в серебре [9, 10], т.е. увеличение содержания в сплаве Ag приводит к сни-

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: antluba@mail.ru

жению скорости окисления, одновременно с этим происходит ее увеличение вследствие роста вносимого с серебром кислорода. Следует отметить, что при окислении расплавов Pb – Ag в образующуюся окалину переходит достаточно большое количество серебра. При увеличении концентрации Ag в исходном сплаве от 20 до 70 ат. % содержание Ag в окалине растёт от 0,12 до 6,3 мас. % (содержание указано в мас. %, т.к. неизвестна форма нахождения в ней серебра). Тем не менее в окалине отсутствует соединение $Ag_{5-x}Pb_2O_{6-6x}$, имеющееся в системе Ag – Pb – O [11]. Не исключено, что это связано с тем, что нагрев этого соединения выше 700 К приводит к его разложению.

При окислении расплавов Ag – Ge защитная пленка не образуется. Такое поведение этих расплавов связано со свойствами компонентов сплава (как с высокой растворимостью кислорода в серебре и нестойкостью его оксидов, так и с наличием летучего оксида германия GeO).

Все сплавы Pb – Ge окисляются по линейному закону до $\tau \leq 1200$ с. При дальнейшем увеличении времени окисления с ростом толщины образующегося оксидного слоя происходит изменение закона окисления на параболический. В таких случаях скорость окисления описывают полным параболическим уравнением [12]

$$a\delta + \frac{1}{2}b\delta^2 + c = \tau \quad (1)$$

или уравнением Эванса

$$K_n q^2 + K^n q = K_n K_n \tau + c. \quad (2)$$

Здесь δ – толщина образующегося оксидного слоя (или изменение массы образца на единицу поверхности – $\Delta m/s$); τ – время; a, b, c – постоянные; q – изменение массы; K_n и K_n – константы скорости окисления по линейному и параболическим законам соответственно. Сравнительность уравнений (1) и (2), по мнению [13], свидетельствует о нестационарности процесса окисления и, следовательно, соизмеримости контроля скорости диффузии и межфазными реакциями. Рентгенофазовый анализ (X'Pert Pro фирмы Panalytical (Нидерланды)) образующейся окалины на расплавах Pb – Ge показал, что при наличии в исходных сплавах до 50 Pb ат. % в окалине находится только GeO₂ (при $C_{Pb} \geq 60$ ат. % в окалине появляются химические соединения на основе германия и свинца PbGeO₃, Pb₃GeO₅ и др.).

Принимая последнее во внимание, исследование окисления расплавов (Pb – Ge) + Ag проводили при концентрации германия ≤ 50 ат. % (состав образующегося оксидного слоя при изменении содержания германия и свинца должен быть одним и тем же, а это позволило определить влияние серебра на окисление таких расплавов). Установлено, что окисление расплавов, содержащих 20, 40 и 60 ат. % Ag, происходит, как и без серебра, по линейно-параболическому закону (исключение составляет сплав (50 % Pb – 50 % Ge) + 60 % Ag, который окисляется по паралинейному закону). Отметим, что при окислении расплавов (Pb – Ge) + Ag в чистом кислороде реализуется линейный закон роста окалины (исключением опять является сплав (50 % Pb – 50 % Ge) + 60 % Ag, для которого характерен линейно-параболический закон). В качестве примера некоторые данные по окислению тройных сплавов (Pb – Ge) + Ag показаны на рис. 1.

Найдено, что состав образующихся оксидных слоев на расплавах (Pb – Ge) + Ag зависит как от состава исходных сплавов, так и от окислительной атмосферы [14].

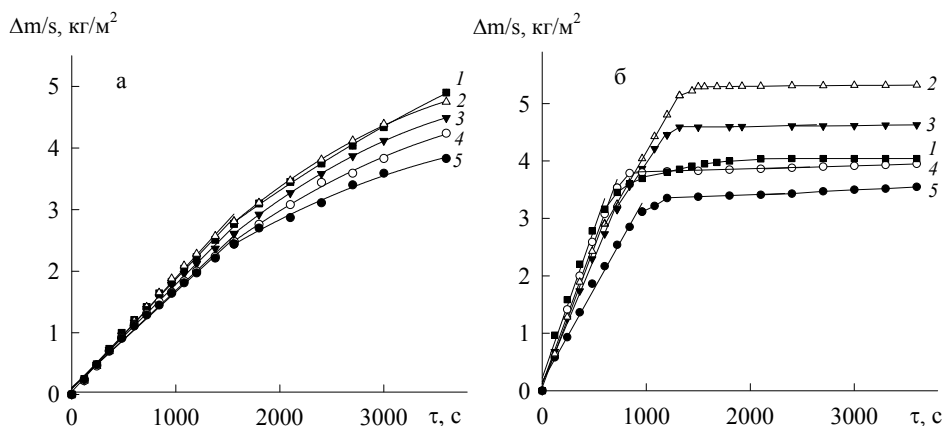


Рис. 1. Кинетика окисления расплавов (Pb-Ge) +Ag на воздухе (а) и в кислороде (б): 1 – (50-50)+20; 2 – (60-40)+20; 3 – (70-30)+20; 4 – (80-20)+20; 5 – (85-15)+20

В тройной системе Pb – Sn – Ag окисление граничащих бинарных жидких сплавов изучали в следующих работах: Pb – Ag (описано выше); Pb – Sn [2, 3, 15]; Ag – Sn [4, 6, 16, 17]. Отличительной особенностью данной системы является наличие для бинарных расплавов Ag – Sn катастрофического окисления [17]. Этот эффект наблюдается при содержании серебра в сплавах от 60 до 75 ат. %, что сопровождается образованием хрупкой смеси высокодисперсных кристаллов, которые состоят из SnO_2 и микрочастиц серебра, достаточно равномерно распределенных как по поверхности крупных оксидных кристаллов, так и в виде изолированных частиц. Показано, что катастрофическое окисление может наблюдаться в системах с электронными соединениями с электронной концентрацией $3/2$. В этой связи подобного явления не может быть в системах Ag – Pb, но должно наблюдаться в системах Ag – Zn и Ag – Cd. Действительно, наши эксперименты показали, что в бинарной системе Ag – Pb это явление отсутствует. Кроме того, и в тройной системе Pb – Ag – Sn оно не наблюдается (даже при наличии в системе Ag – Sn 1 ат. % Pb).

Установлено, что для всех расплавов Pb – Sn – Ag при 1273 К реализуются два последовательных линейных закона окисления (расплав Pb – Ag – Sn, содержащий 10, 80 и 10 ат. % каждого элемента, окисляется по линейному закону). Некоторые данные по окислению этих расплавов приведены на рис. 2. Обращает на себя внимание, что наименьшей скоростью окисления обладают сплавы с содержанием олова ≥ 40 ат.% и свинца менее 10 ат.%.

Такие результаты, по-видимому, могут быть связаны со структурой и составом образующейся окислы. Проведенный анализ показал, что практически на всех расплавах в окисле присутствует SnO_2 . Если в исходном сплаве содержится ≥ 30 ат. % Ag, то последнее содержится и в окисле. При содержании в сплавах ≤ 40 ат. % Sn в образующейся окисле имеется соединение SnPb_2O_4 . В то же время ни на одном из тройных сплавов Pb – Sn – Ag после окисления в окисле не обнаружено соединение Ag_2SnO_3 , образование которого возможно в системе Ag – Sn – O [18, 19].

Что происходит при замене в расплавах Pb – Sn – Ag серебра на другой металл, который сам способен хорошо окисляться при температуре эксперимента (1273 К), рассмотрим на при-

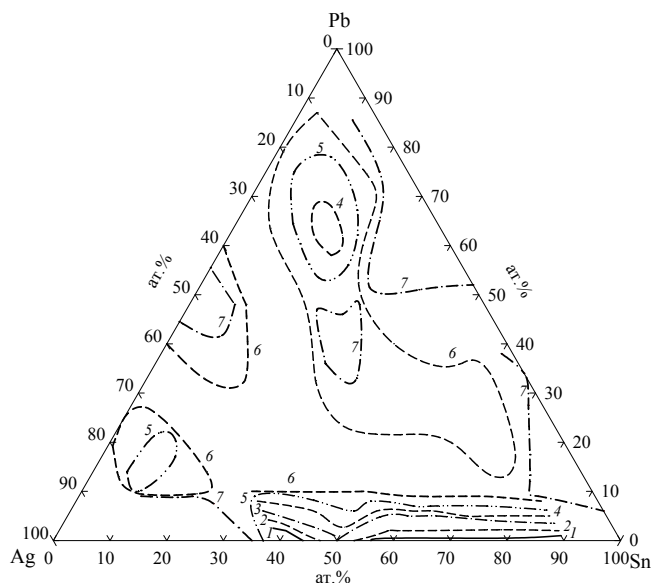


Рис. 2. Изохроны окисления расплавов системы Pb – Sn – Ag: 1 – 5; 2 – 6; 3 – 7; 4 – 8; 5 – 9; 6 – 10; 7 – 11, 10^{-4} кг/(м²·с). $\tau = 3600$ с

мере системы Pb– Sn – Cu. Окисление граничащих бинарных сплавов исследовали в работах: Pb – Sn [2, 3, 15], Pb – Cu [20], Sn – Cu [21].

Все расплавы Pb – Sn при $T = 973$ К окисляются по параболическому закону [2, 15], в то время как при $T = 1273$ К чистые Pb и сплавы, содержащие 10, 20 и 30 ат. % Sn, окисляются по линейно-параболическому закону. Для остальных расплавов при $C_{Sn} \geq 40$ ат. % характерен линейный закон окисления. В окалине на сплавах, содержащих 40 и 60 ат. % Sn, согласно рентгенофазовому анализу присутствуют SnO_2 и $SnPb_2O_4$. При содержании в исходных сплавах 80 и 90 ат. % Sn оксидная пленка состоит только из SnO_2 , а на всех других сплавах – из PbO и SnO_2 .

Следует особо отметить, что для системы Pb – Cu характерно наличие достаточно большой области несмешивающихся жидкостей от $\sim 15,5$ до ~ 65 ат. %. Учитывая это, а также то, что окисление систем с расслоением не изучено, в работе [20] исследовали окисление жидких сплавов Pb – Cu в большом интервале концентраций (от 15,5 до 100 ат. % Pb), охватывающем, в том числе и область расслоения. Установлено, что большинство сплавов Pb – Cu вначале окисляются по линейному закону, а с течением времени при увеличении толщины образующегося оксидного слоя происходит его нарушение. Данное явление было связано со следующими фактами: образование оксидов как различных степеней окисления, так и с отклонениями от стехиометрии; наличие сложных химических соединений; окисление на поверхности сплавов металлов в пропорциях, которые зависят от их сродства к кислороду и от их концентраций на этой поверхности, а сами условия образования оксидов определяются составом исходного сплава, температурой и парциальным давлением кислорода в окислительной атмосфере [12]. Рентгенофазовый анализ образующейся окалины показал, что ее состав на разных сплавах очень отличается. Тем не менее во всех случаях присутствуют оксиды свинца и меди.

Замечено, что наличие области расслоения не сказывается на взаимодействии этих сплавов с кислородом. Это послужило основанием считать, что в данной системе наибольшее влияние на скорость окисления оказывает не металлический расплав, а образующаяся окалина и процессы, протекающие в ней.

Для разных сплавов Sn – Cu реализуются разные законы окисления [21]. Данное явление было связано с различным составом и морфологией образующейся окислы на этих сплавах. Найдено, что во всех случаях в окалине присутствует SnO_2 , в то время как медь в зависимости от исходного состава сплавов находится в виде Cu_2O , CuO и Cu_4O_3 . На ряде сплавов Sn – Cu в образующейся окалине присутствовал азот (3 – 5 ат. %). Поскольку азот в расплавах Sn – Cu не растворяется, то его наличие в окалине было связано с взаимодействием его с образующейся окалиной.

Исследование взаимодействия тройных жидких сплавов Pb– Sn – Cu с кислородом воздуха показало, что при 1273 К расплавы с содержанием Sn 10 и 20 ат. % и Cu ~ 40 ат. % окисляются по линейно-параболическому закону, а остальные сплавы – по линейному. Установлено, что наличие области расслаивания не очень сказывается на кинетике окисления этих сплавов. Некоторые данные приведены на рис. 3. Видно, что наименьшей скоростью окисления обладают сплавы с высоким содержанием свинца и медно-оловянные сплавы, а наибольшую скорость окисления имеют сплавы с содержанием от 20 до 60 ат.% каждого компонента. Полученные результаты могут быть обусловлены сильным изменением состава образующихся на них окислов. Например, сплав 40 % Pb – 30 % Cu – 30 % Sn дает окалину, содержащую SnO_2 , PbO , SnPb_2O_4 , Cu_2O , CuO , тогда как на сплаве 30 % Pb – 60 % Cu – 10 % Sn она состоит из SnO_2 , SnPb_2O_4 , PbO , PbCu_2O_2 .

При окислении тройных расплавов медь присутствует в окалине только при содержании в исходном сплаве не более 30 ат. % Sn. В результате взаимодействия расплавов Pb– Sn – Cu

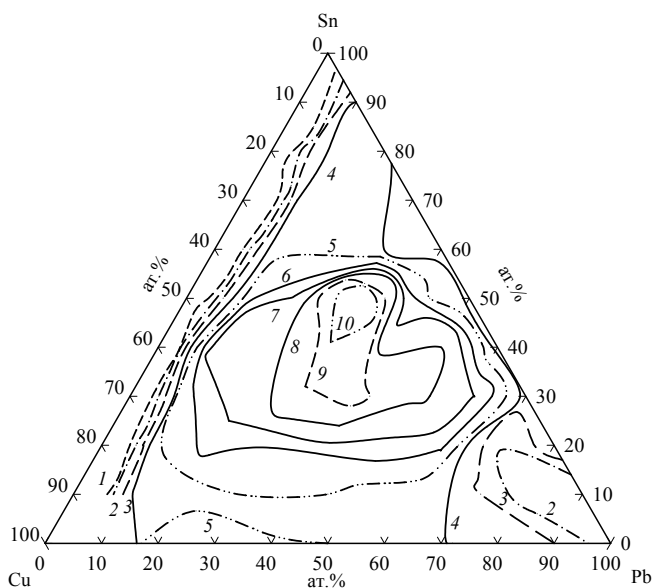


Рис. 3. Изохроны окисления расплавов Pb– Sn – Cu. Значения $v \cdot 10^4$, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$: 1 – 7; 2 – 8; 3 – 9; 4 – 10; 5 – 11; 6 – 12; 7 – 12,5; 8 – 13,5; 9 – 14; 10 – 15; 11 – 16; 12 – 16,5. $\tau = 3600$ с

с кислородом – в непосредственной близости к границе металл–оксид образуются три типа катионов, взаимное поведение которых в отношении ионов кислорода и определяет последующее развитие и морфологию образующейся окалины. Можно отметить, что замена в тройных сплавах серебра на медь изменяет кинетику взаимодействия расплавов с кислородом.

На основании этих результатов можно заключить, что как законы, так и механизмы окисления расплавов зависят в большей степени не от строения металлического расплава, а от образующегося оксидного слоя, свойства которого определяют механизмы окислительного процесса.

Список литературы

1. Смирнов М.П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М.: Metallurgy, 1977. 280 с.
2. Белоусова Н.В., Денисов В.М., Истомин С.А. и др. Взаимодействие жидких металлов и сплавов с кислородом. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 285 с.
3. Антонова Л.Т., Денисов В.М., Талашманова Ю.С. и др. Взаимодействие жидких сплавов на основе свинца с кислородом воздуха // Расплавы. 2006. № 4. С. 3-12.
4. Денисов В.М., Антонова Л.Т., Талашманова Ю.С. Окисление жидких сплавов олова с серебром // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2007. № 6. С. 430-432.
5. Антонова Л.Т., Денисов В.М., Кирик С.Д. и др. Окисление расплавов висмут – олово на воздухе и в атмосфере кислорода // Расплавы. 2009. № 1. С. 3-10.
6. Антонова Л.Т., Денисов В.М., Талашманова Ю.С. и др. Окисление жидких сплавов на основе серебра // Расплавы. 2005. № 4. С. 8-16.
7. Антонова Л.Т., Денисов В.М., Федоров В.А. и др. Получение $PbGeO_3$ окислением жидких сплавов свинец – германий // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. № 8. С. 163-165.
8. Талашманова Ю.С., Денисов В.М., Антонова Л.Т. и др. Окисление расплавов германий – свинец на воздухе // Расплавы. 2007. № 5. С. 9-12.
9. Малышев М.В., Румянцев Д.В. Серебро. М.: Metallurgy, 1976. 312 с.
10. Денисов В.М., Истомин С.А., Белоусова Н.В. и др. Серебро и его сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 368 с.
11. Iwasaki K., Yamane H., Kubota S. et al. Synthesis and characterization of $Ag_{5-x}Pb_2O_{6-\delta}$ // Physica C. 2002. V. 382. P. 263-268.
12. Окисление металлов. Т. 1 / Под ред. Ж. Бенара. М.: Metallurgy, 1968. 499 с.
13. Дьячков В.И. Роль диффузии и межфазных процессов в контроле скорости окисления титана и его сплавов // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2004. № 1. С. 81-87.
14. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Истомин С.А. и др. Окисление жидких сплавов (Pb-Ge)+Ag на воздухе и в атмосфере кислорода // Расплавы. 2011. № 3. С. 38-45.
15. Карлов А.В., Белоусова Н.В., Карлов Е.В. и др. Окисление жидких сплавов системы висмут – олово – свинец // Расплавы. 2002. № 4. С. 22-26.
16. Антонова Л.Т., Денисов В.М., Пастухов Э.А. и др. Об окислении жидких бинарных сплавов олово – серебро // Расплавы. 2008. № 2. С. 2-15.
17. Денисова Л.Т., Биронт В.С., Денисов В.М. и др. О катастрофическом окислении расплавов Ag-Sn // Журнал СФУ. Техника и технологии. 2009. № 3. С. 283-293.

18. Linke C., Jansen M. Über Ag_2SnO_3 , das erste Silberstannat // Z. anorg. All. Chem. 1997. V. 623. S. 1441-1446.

19. Feng J., Xiao B., Chem J.C. et al. Theoretical study on the stability and electronic property of Ag_2SnO_3 // Solid State Sci. 2009. № 11. P. 259-264.

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

21. Денисова Л.Т., Денисов В.М., Биронт В.С. и др. Окисление расплавов олово – медь и формирование окарины на этих сплавах // Журнал СФУ. Техника и технологии. 2010. Т. 3. № 3. С. 284-292.

Oxidation of Liquid Ternary Alloys of Lead

Liubov T. Denisova and Viktor M. Denisov,
Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia

The oxidation of ternary liquid Pb-Ge-Ag, Pb-Sn-Ag, Pb-Sn-Cu alloys in air was investigated by the high-temperature gravimetry method. The compositions of formed oxide layers were determined. It was shown that the change of one component of the ternary alloy varied essentially both the law of oxidation and the composition of formed scale.

Keywords: oxidation, melt lead, silver, tin, copper, germanium.
