

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ГНУ «ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА»

На правах рукописи

ХОДЖАНАЗАРОВ Хайрулло Махмудхонович
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦОВОГО
БАББИТА Б(PbSb15Sn10) С ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ

Специальность

2.6.17 – Материаловедение (технические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук,
академик НАН Таджикистана,
профессор,
Ганиев Изатулло Наврузович

Душанбе – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	6
ГЛАВА 1. ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СВИНЦА (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	11
1.1. Теплоемкости свинцовых сплавов и щелочных металлов.....	11
1.2. Особенности окисления свинцовых сплавов с различными металлами.....	16
1.3. Анодное поведение свинца и его сплавов.....	23
1.4. Влияние легирующих элементов на коррозионно- электрохимическое поведение свинцовых сплавов.....	31
1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи исследований.....	39
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВИНЦОВОГО БАББИТА Б(PbSb15Sn10) С ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ	42
2.1. Установка и методика исследования механических и теплофизических свойств металл и сплавов.....	42
2.2. Влияние добавок лития, натрия и калия на микроструктуру и механические свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10)	49
2.3. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного литием	55
2.4. Теплоёмкость и термодинамические функции свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием	63
2.5. Теплоёмкость и термодинамические свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с калием	70
2.6. Заключение по главе 2.....	77

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ СВИНЦОВОГО БАББИТА Б(PbSb15Sn10), В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ.....	80
3.1. Установка и методика исследования кинетики окисления металлов и сплавов.....	80
3.2. Кинетика окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, в твердом состоянии.....	86
3.3. Влияние натрия на кинетику окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в твердом состоянии.....	93
3.4. Кинетика окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного калием, в твердом состоянии.....	101
3.5. Заключение к главе 3.....	109
ГЛАВА 4. ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОСТИ СВИНЦОВОГО БАББИТА Б(PbSb15Sn10) ЛЕГИРОВАНИЕМ ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ.....	112
4.1. Установка и методика исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов.....	112
4.2. Влияние добавок лития на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в среде электролита NaCl.....	116
4.3. Потенциодинамическое исследование свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием, в среде электролита NaCl.....	123
4.4. Влияние добавок калия на анодную устойчивость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).....	130
4.5. Заключение по 4 – ой главе.....	138
ВЫВОДЫ.....	141
ЛИТЕРАТУРА.....	143
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	162

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Среди широко используемых материалов часто встречаются материалы, о которых у пользователей нет достаточной информации. Одним из таких материалов являются баббиты, которые представляют собой металлические сплавы на основе свинца и содержат небольшое количество легирующих веществ. Как в промышленности, так и в повседневной жизни они занимают очень важное место, их обуславливает уникальные сферы и области использования. Также, легированные свинцовые сплавы обладают высокими антифрикционными свойствами, что дает возможность использовать их в производстве деталей и механизмов, работающих в критериях трения и скольжения. Основное преимущество свинцовых баббитов – это невысокая стоимость, которая часто является характеризующим критерием при выборе материала для решения определенных целей. Отличная устойчивость к коррозии позволяет использовать эти виды баббитов в условиях высокой влажности и даже в воде [1].

Баббит марки БТ(PbSb15Sn10Te0.2) имеет состав примерно такой же, как и баббит БН, но вместо никеля он содержит около 0,2 % теллура. Баббит БТ обладает большей вязкостью, чем баббит Б16 и поэтому может быть применен в подшипниках, испытывающих ударные нагрузки (в автомобильных и тракторных двигателях). Несмотря на высокий коэффициент трения, баббиты БТ нашли широкое применение благодаря своему свойству хорошо прирабатываться и удовлетворительной пластичности. После термической обработки пластичность баббита БТ значительно увеличивается, а твердость уменьшается [2].

В связи с активным развитием современной техники существует потребность в создании материалов, надежно работающих в сложной комбинации силовых и температурных полей, при воздействии агрессивных сред и высоких давлений. Одним из эффективных путей решения этой задачи является создание конструкционных материалов, с повышенной

коррозионно-стойкостью благодаря чему эти материалы приобретают качественно новые, зачастую уникальные свойства. Следует отметить, что разработка новых конструкционных материалов является, в настоящее время, ключевым направлением развития современного материаловедения [3,4].

Проблема борьбы с коррозией автомобилестроительных конструкций, технологического оборудования и других различных предметов потребления является актуальной во всех цивилизованных странах. В последнее время растет спрос на эксплуатационные и устойчивые к коррозии конструкционные материалы. Поэтому разработка и производство этого типа материалов вынуждает исследователей использовать другие элементы в качестве структурного модификатора для повышения коррозионных свойств материала. Одним из самых известных материалов сегодня являются сплавы на основе свинца, которые широко используются в народном хозяйстве для различных целей.

Баббиты на основе свинца, предназначены для изготовления антифрикционного слоя в многослойных подшипниках скольжения для двигателей внутреннего сгорания, шатунных подшипников, вкладышей, упорных подшипников и другое. Данный сплав обладает недостаточным уровнем коррозионной стойкости в агрессивных средах, что ограничивает области его использования. Поэтому в нашу задачу входило повышение коррозионной стойкости свинцовых баббитов, содержащих сурьму и олова, при сохранении усталостной прочности.

Комплексное легирование свинцового баббита литием, натрием и калием в оптимальных концентрациях позволило получить высокоэффективные сплавы для защитных слоев подшипников. Среди легирующих элементов важное место отводится щелочными металлам, так как они значительно улучшают коррозионную стойкость баббитов [4-6].

В литературе нет сведений о физико-химических и теплофизических свойствах свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием. Традиционно, теплофизическими свойствами являются такие свойства, как

теплопроводность, термическое расширение и теплоемкость. При различных внешних воздействиях физико-химические свойства материалов определяются закономерностями их поведения в различных материалах. В связи широким применением свинцовых баббитов в различных отраслях промышленности ведутся систематические научно-исследовательские работы по улучшению их эксплуатационных характеристик. В связи с отсутствием в литературе сведений о влиянии щелочных металлов на свойство свинцового баббита нами он был выбран в качестве объекта исследования и подвергнулся модифицированию литием, натрием и калием. Подобные сведения пополняют страницы соответствующих справочников и являются ценной информацией при выборе материала конструкций из баббитов.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью работы является исследование температурных зависимостей теплоёмкости и изменения термодинамических функции свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными металлами (Li, Na, K), кинетики и механизма процесса окисления, электрохимического поведения, и разработка новых коррозионностойких сплавов на их основе для различных отраслей машиностроения.

Задачи исследования:

- изучение температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббс) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием;
- изучение влияния добавок лития, натрия и калия на изменение структура и механических свойств свинцового баббита Б(PbSb15Sn10);
- исследование кинетики окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием, в твёрдом состоянии и определении механизма их окисления;

- изучение фазового состава продуктов окислений сплавов методом рентгенофазового анализа;

- изучение концентрационной зависимости изменений анодных характеристик свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием и выявление влияния концентрации хлорид-иона на коррозионную стойкость сплавов, в среде водного раствора NaCl.

Научная новизна заключается в том, что в работе впервые:

- установлены основные закономерности изменения теплоёмкости и термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в зависимости от количества легирующего элемента. Показано, что с ростом температуры теплоёмкость, энтальпия, энтропия свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. С повышением концентрации лития, натрия и калия теплоёмкость, энтальпия и энтропия увеличиваются, а значение энергии Гиббса свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) уменьшается;

- методом металлографии показано, что добавки лития, натрия и калия, особенно от 0,5 до 1,0 мас. % значительно измельчают структурные составляющие свинцового баббита Б(PbSb15Sn10);

- стандартными методами измерения (метод Бринелля) твёрдости металлов показано, что добавки до 1,0 мас.% щелочных металлов (Li, Na, K) уменьшают твёрдость и прочности свинцового баббита Б(PbSb15Sn10);

- методом термогравиметрии показано, что с ростом температуры и содержания лития, натрия и калия в баббите Б(PbSb15Sn10) скорость его окисления незначительно 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 PbO , Li_2SnO_3 , $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$; Sb_2O_3 ; Pb_3O_4 ; Sb_2O_4 , $(\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_{8,47})_{6,4}$; Pb_3O_4 ; $\text{Pb}_{0,828}\text{O}_2$; Sb_2O_4 ; Na_3SbO_3 ; NaSbO_3 ; PbSb_2O_6 , $\text{Pb}_{0,986}\text{O}_2$, $\text{Pb}_2(\text{SnSb})\text{O}_{6,5}$, Sb_2O_5 , PbSb_2O_6 , Pb_2SnO_4 , $\text{K}_4(\text{PbO}_3)$, $\text{K}_3\text{Sb}_5\text{O}_{14}$. 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 (0.01-1,0 мас.%) лития, натрия и калия на 10-15% повышают коррозионную стойкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10). 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 выполненных экспериментальных исследований установлены оптимальные концентрации лития, натрия и калия в свинцовом баббите Б(PbSb15Sn10), повышающих его коррозионную стойкость. Сплавы могут использоваться для механизмов и машин строительного-дорожного и сельскохозяйственного оборудования, работа которых связана с высокой влажностью и даже в воде. Выполненные научные исследования послужили основой для разработки состава новых материалов для изготовления антифрикционного слоя в многослойных подшипниках скольжения для двигателей внутреннего сгорания, шатунных подшипников, вкладышей, упорных подшипников и другое, которые защищены малым патентом Республики Таджикистан ТЖ №1327.

Методы исследования и использованная аппаратура:

- метод исследования теплоёмкости сплавов в режиме «охлаждения» с использованием автоматической регистрации температуры образца от времени охлаждения;
- метод металлографии для проведения микроструктурного анализа сплавов (микроскоп марки БИОМЕД-1);

- метод Бринелля для определения твёрдости металлов (ТШ-2);
- метод термогравиметрии для изучения кинетики процессов окисления металлов и сплавов;
- рентгенофазовый анализ продуктов окислений сплавов (ДРОН-3);
- потенциостатический метод для изучения анодных свойств баббита (прибор ПИ 50-1.1);

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования температурных зависимостей теплоёмкости и изменений термодинамических функции свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием;
- результаты микроструктурного анализа и механических свойств свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием;
- закономерности изменения энергетических и кинетических параметров процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием;
- результаты исследований продуктов окисления сплавов, установление роли продуктов окисления сплавов в процессе окисления и определении механизма окисления сплавов в твёрдом состоянии;
- зависимости анодных характеристик и скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием в среде электролита NaCl;
- установленные оптимальные концентрации лития, натрия и калия как легирующего компонента, улучшающие коррозионную стойкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).

Личный вклад автора обеспечена современными методами исследования, качественным соответствием полученных результатов с известными имеющимся в литературе экспериментальными данными и теоретическими представлениями. Опыты проводились на приборы прошедших аттестацию.

Степень достоверности и апробация результатов. Основные положения диссертации обсуждались на: VIII Межд. конференции «Современные проблемы физики», ГНУ «Физико-технический институт им. С.У. Умарова НАН Таджикистана» (Душанбе, 2022); Межд. научной конференции «Инновационное развитие науки», Центр по исследованию инновационных технологий НАН Таджикистана (Душанбе, 2022); Межд. научно-практической конференции «Современные проблемы металлургической промышленности» (Душанбе, 2021); Межд. научно – практической конференции «Энергетика: состояние и перспективы развития» (Душанбе, 2021); Межд. научно-практической конференции «Современные проблемы металлургической промышленности» (Душанбе, 2021); Респ. научно-теоретической конференции «Проблемы современной химии и состояния ее внедрения в учебный процесс» (Дангара, 2022); Респ. научно-практической конференции «Актуальные проблемы и перспективы развития естественных и точных наук», Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в городе Душанбе (Душанбе, 2022); XVII Нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке», ГНУ «Институт химии имени В.И. Никитина НАН Таджикистана» (Душанбе, 2022);

Публикации. По результатам исследований опубликовано 20 научных работ, из них 9 в журналах, рекомендованных ВАК Министерства науки и образования Российской Федерации, получен малый патент Республики Таджикистан (№ТJ1327).

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав и приложения, изложена на 187 страницах компьютерного набора, включает 62 рисунков, 50 таблиц, 155 библиографических наименований.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦА И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

(Обзор литературы)

1.1. Области использования свинцового баббита

Свинец обладает гранцентрированной кубической кристаллической решеткой. Температура плавления его 327 °С, температура кипения 1750 °С, плотность при комнатной температуре 11,34 г/см³. Чистый свинец коррозионностоек в растворах серной, фосфорной и плавиковой кислот и неустойчив в азотной, уксусной, лимонной и винной кислотах. Его используют для футеровки аппаратов сернокислотного производства, для защитных оболочек электрических кабелей, для изготовления литых пластин электрических аккумуляторов, в военном деле, для производства различных сплавов. Наиболее вредными примесями свинца, снижающими коррозионную стойкость, являются медь, олово и цинк [7-9].

В технике используют три группы свинцовых сплавов: подшипниковые (антифрикционные), типографские и припои.

В основе большинства свинцовых подшипниковых сплавов лежит система Pb-Sb. Из диаграммы состояния этой системы (рис. 1.1) следует, что структурой подшипникового материала обладают заэвтектические сплавы, в которых мягкой основой служит эвтектика (Pb+Sb), а в качестве твердых включений - кристаллы сурьмы. Поскольку плотность сурьмы меньше плотности свинца, кристаллы ее в процессе кристаллизации сплавов всплывают (ликвируют). Для предотвращения ликвации в двойные сплавы вводят 1,5...2%Cu. Образуя разветвленные кристаллы Cu₂Sb, медь затрудняет всплывание кристаллов сурьмы. Сплавом этого типа является баббит БС [10].

Баббит - металлический сплав, в основе которого лежит олово или свинец в различных пропорциях. Баббит является антифрикционным материалом. Это значит, что он обладает невероятно низким коэффициентом

трения, а потому повсеместно используется в целях стабилизации при воздействии высоких нагрузок [10].

В качестве легирующих веществ используются такие металлы как медь, сурьма, кадмий, натрий, мышьяк и некоторые другие. Имеет невысокую температуру плавления – от 280°C до 400°C в зависимости от составляющих сплава. Чтобы понять, какими техническими характеристиками обладает баббит, нужно рассмотреть виды и марки баббита.

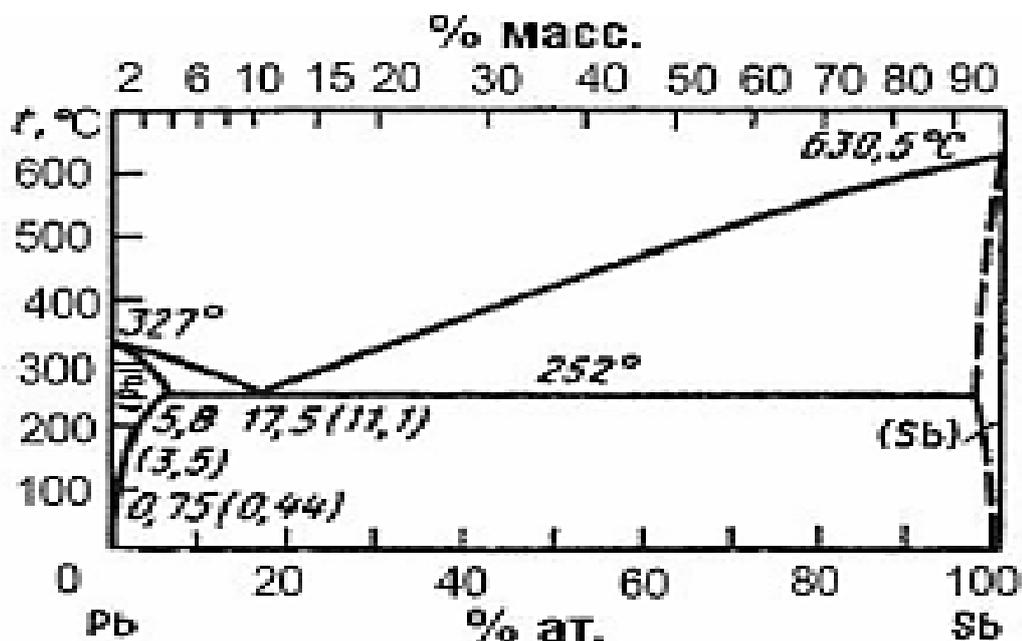


Рисунок 1.1. Диаграмма состояния системы Pb-Sb [11].

Добавка олова к свинцово-сурьмяным сплавам повышает их твердость и антифрикционные свойства. Сплавы свинца с сурьмой и оловом успешно заменяют дорогие оловянные баббиты. Эти сплавы ликвируют так же сильно, как и двойные сплавы Pb-Sb и Sn-Sb. Поэтому для уменьшения ликвации в них так же вводят 1,5...2 % Cu [11].

ГОСТ 1320-74 предусматривает три марки свинцовых баббитов: Б16, БН и БС6. Кроме стандартных сплавов широко применяют свинцовые баббиты с мышьяком и кадмием (Бб) и теллуrom (БТ). Присадки кадмия и мышьяка образуют между собой твердое химическое соединение, которое

снижает содержание хрупкой сурьмы. Теллур вводят для упрочнения свинцовой основы баббита [11].

Химический состав и свойства свинцовых баббитов приведены в табл. 1.1 и 1.2. Как следует из диаграммы состояния Pb-Sn-Sb (рис. 1.2), основными структурными составляющими сплава Б16, без учета добавки меди, являются первичные кристаллы $3(\text{SnSb})$ - фазы и эвтектическая (или частично перитектического происхождения) смесь кристаллов $5\text{Pb} + \text{p}(\text{SnSb})$ или $8\text{Pb} + \text{p}'(\text{SnSb})$. Кристаллизация баббита Б16 с медью начинается с выделения первичных кристаллов $(\text{Cu}^{\text{Бп}} \text{Э-фазы})$, затем кристаллизуется двойная эвтектика $\text{p}(\text{SnSb}) + \gamma | (\text{Cu}_6\text{Sn}_5)$, состоящая в основном из кристаллов $\text{p}(\text{SnSb})$ - фазы и тройная эвтектика $8\text{Pb} + \text{p}(\text{SnSb}) + \gamma | (\text{Cu}_8\text{Pb}_5)$, в которой относительное количество γ (Cu_8Pb_5)-фазы очень мало. Не исключено, что в неравновесных условиях кристаллизации возможна не перитектическая реакция $\text{Жр} + \text{p}(\text{SnSb}) \rightarrow 8\text{Pb} + \text{P}'(\text{SnSb}) + \text{тф Cu б гц}$ с появлением в структуре тройной эвтектики и кристаллов $\text{p}'(8\text{п8Б})$ -фазы. Сильно разветвленные кристаллы $\gamma | (\text{Cu}_8\text{п5})$ -фазы в сплаве Б16 затрудняют всплывание более легких кристаллов $\text{P}(8\text{п8Б})$ -фазы [7].

Таблица 1.1

Химический состав свинцовых баббитов

Марка	Sn	Sb	Cu	Pb	прочие	Примеси, не более
Б83	Основа	10-12	5,5-6,5	-	-	0,55
Б89	Основа	7,25-8,25	2,5-3,5	-	-	0,55
Б6	5-6	14-16	2,5-3,0	Основа	1,75-2,25 Cd	0,4
БТ	9-11	14-16	0,7-1,1	Основа	0,05-0,20 Te	0,6
БН	9-11	13-15	1,5-2,0	Основа	0,5-0,9 As 0,75-1,25 Ni	0,35
					1,25-1,75 Cd	
Б16	15-17	15-17	1,5-2,0	Основа		0,6
БС	-	16-18	1,0-1,5	Основа		0,5
БК	-	-	-	Основа	0,85-1,15 Ca 0,6-0,9 Na	- 0,7

Примечание. Pb – остальное.

Структура баббита БТ аналогична структуре баббита БН, за исключением того, что в ней отсутствует мышьяковистая составляющая. В отличие от других баббитов кристаллизация сплава БС6 начинается с выделения мягких брь-кристаллов, вслед за которыми кристаллизуется эвтектика $5Pb + 3(SnSb)$. В результате мягкие кристаллы оказываются окруженными более твердой эвтектической смесью [11].

Сплавы системы Pb-Sb-Sn используют и для типографских целей - изготовления шрифтов, литья набора на монотипе, литья газетных стереотипов. В отличие от припоев они содержат больше сурьмы и меньше олова. Состав некоторых типографских сплавов по ГОСТ 29.110-86 приведен в табл. 1.3 [11].

Таблица 1.2

Свойства свинцовых баббитов [11].

Свойства	Б16	Б6	БС'6	БТ	БН	БС	БКА
$\sigma_{в}$, МПа, не менее	78	68	67	60	70	42	100
НВ, МПа	300	320	169	243	290	200	320
Интервал кристаллизации, °С	410-240	416-232	280-247	-	400-240	410-240	440-320
ρ при 20 °С, кг/м ³	9290	9600	10050	9600	9550	10010	10500
Линейная усадка, %	0,55	0,55	-	-	0,5	0,5	0,75
Жидко текучесть, мм	540	-	-	-	630	790	-
Температура литья, °С	480-500	480-490	450-470	450-470	480-5СХ)	450-460	470-480

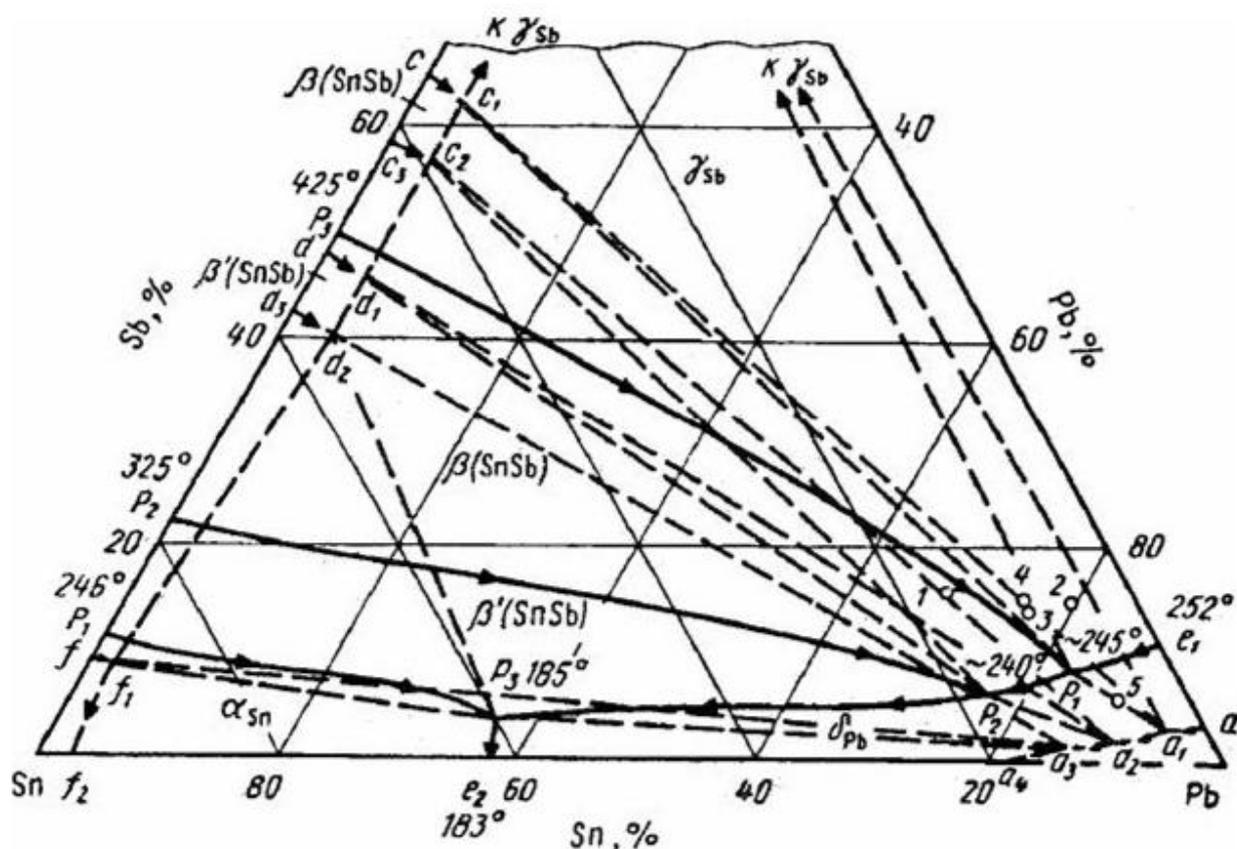


Рисунок 1.2. Диаграмма состояния системы Sn-Pb-Sb (по А.М.Захарову).

Сплавы: Б16 (1); Б6(2); БН (3); БТ (4); БС (5)

Баббит марки БТ имеет состав примерно такой же, как и баббит БН, но вместо никеля он содержит около 0,2 % теллура. Баббит БТ обладает большей вязкостью, чем баббит Б16 и поэтому может быть применен в подшипниках, испытывающих ударные нагрузки (в автомобильных и тракторных двигателях). Несмотря на высокий коэффициент трения, баббиты БТ нашли широкое применение благодаря своему свойству хорошо прирабатываться и удовлетворительной пластичности. После термической обработки пластичность баббита БТ значительно увеличивается, а твердость уменьшается [12, 13].

Поскольку баббит на основе свинца обладает высокой коррозионной стойкостью, он идеально подходит для высоких уровней влажности или тепла. Этот тип баббита также полезен из-за его высокой теплопроводности, конформности и заделываемых качеств [14].

По сравнению с оловянными баббитами материалы на основе свинца менее дороги и имеют меньшую склонность к задирам на валу. Благодаря быстрому охлаждению для получения тонкой микроструктуры, тонким поверхностным слоям для повышения усталостной прочности и тщательному склеиванию свинцовый баббит отлично служит и используется в гораздо больших объемах, чем оловянный баббит [15-17].

Свинцовые баббиты мягче, чем оловянные, обычно состоят из свинца и сурьмы в соотношении 75 % к 15 %, и обладают сравнительно низкими прочностными характеристиками. Температура заливки 480-500 °С; температура начала расплавления 240 °С. Баббиты на основе свинца – марок Б16, БН, БСб, БКА, БК2, БК2Ш, БТ (зарубежные марки SAE13, SAE14, ASTM7, SAE15, ASTM15) обладают более высокой рабочей температурой, чем баббиты на основе олова. Помимо олова, другие элементы, такие как сурьма и медь, также добавляются в определенных количествах для упрочнения свинцовых сплавов и образования твердых частиц [18, 19].

Свинцовый баббит производится под строгим металлургическим контролем, чтобы обеспечить достаточную мягкость, отличную приспособляемость и способность заливки, тем самым предлагая хорошие свойства текучести. Они легко отливаются, могут быть жестко связаны с чугуном, сталью или бронзой, удовлетворительно работают со стальным валом и демонстрируют отличную коррозионную стойкость [20, 21].

1.2. Теплоёмкости свинцовых сплавов и щелочных металлов

Свинец и его сплавы являются важнейшими материалами аккумуляторной и кабельной промышленности. Авторами [18, 19] показана положительная роль кальция в улучшении коррозионной устойчивости свинца в кислой и нейтральной средах.

В литературе имеются сведения о теплофизических свойствах чистого свинца, в частности о его теплоемкости. Сообщается, что теплоемкость свинца имеет обычную для простых металлов зависимость. Пересекая

классическое значение $3R$ в области θ_D , она далее лишь слабо возрастает с повышением температуры вследствие влияния агармонического и электронного вкладов, а вблизи точки плавления достигает значения $1.21 3R$. Коэффициент электронной теплоемкости свинца $\gamma_e = 3,13$ мДж/(моль·К²) [18, 19]. Имеющиеся в литературе данные о теплофизических свойствах свинца получены в режиме «нагрева». По чисто физическим соображениям соблюдение достаточно монотонного изменения температуры объекта в режиме «нагрев» крайне сложно из – за наличия целой цепочки внешних факторов (напряжение в сети печи, теплопроводность окружающей среды и пр.), то есть из – за многофакторностью эксперимента. Наиболее удобным и простым, с этой точки зрения, является режим «охлаждения» [18].

Как следует из таблицы 1.3 у сплавов свинца с щелочноземельными металлами с ростом температуры теплоемкость увеличивает. Однако при переходе от кальция к стронцию и барию с ростом число электронных оболочек, и соответственно количество электронов в атоме величина теплоемкости уменьшается.

Таблица 1.3

Температурная зависимость удельной теплоёмкости сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) [10, 11].

Т, К	Pb	Pb+0,5Ca	Pb+0,5Sr	Pb+0,5Ba	ЩЗМ [13]		
	Теплоёмкость, (Дж/(кг · К))				Ca	Sr	Ba
300	119,12	202,67	131,26	128,91	647,40	305,70	206,11
400	128,43	241,81	140,36	138,01	670,39	313,60	258,70
500	140,83	285,66	152,54	150,20	710,79	327,10	284,50

Для металлического свинца и его сплавов с ЩЗМ указанная закономерность также сохраняется, т.е. с ростом температуры теплоёмкость увеличивается. Что касается сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) здесь с ростом содержания щелочноземельного металла наблюдается увеличение величины теплоемкости. В таблице 1.3 в качестве примера приведены данные для

свинца и его сплавов с 0,5 мас.% ЩЗМ, где видно, что легирование свинца щелочноземельными металлами повышает его теплоемкость, однако у сплавов при переходе от кальция к барию наблюдается уменьшение теплоемкости, что коррелируется с данными для чистых ЩЗМ. Величина теплоемкости для сплавов в целом превышает теплоемкость чистого свинца [20, 21].

Выполненные с авторами [22-24] исследования показывают увеличение удельной теплоёмкости свинца и его сплавов с ЩЗМ с ростом температуры и с ростом содержания ЩЗМ. Однако, при переходе от кальция к стронцию и барию удельная теплоёмкость уменьшается, что коррелируется с данными по теплоемкости сплавов свинца с 0,5 мас. % ЩЗМ близка к таковым для чистого свинца [20, 21].

В таблице 1.5 обобщены значения термодинамических функций сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) в зависимости от температуры и состава. Видно, что с ростом температуры величины энтальпии и энтропии увеличиваются.

Таблица 1.5

Температурная зависимость энтальпии энтропия и энергия Гиббса для сплавов систем Pb-Ca(Sr, Ba) [22-21].

Т, К	Pb	Pb+0,5 Ca	Pb+0,5 Sr	Pb+0,5 Ba
	Энтальпия (кДж/(моль·К),			
300	10,20	16,51	11,70	11,55
400	12,19	21,07	14,52	14,32
500	14,29	26,55	17,61	17,36
Энтропия, (Дж/(моль·К)				
300	298,17	453,15	319,05	316,27
400	303,88	466,21	329,23	326,31
500	308,54	478,39	339,58	336,56
Энергия Гиббса, (Дж/(моль·К)				
300	-74,99	-119,44	-84,50	-83,81
400	-95,90	-165,42	-118,69	-117,71
500	-107,11	-212,66	-155,86	-154,59

При легировании свинца щелочноземельными металлами энтальпия и энтропия сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) в целом увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается, что объясняется ростом степени гетерогенности структуры при легировании свинца ЩЗМ. При переходе от кальция к стронцию и барию величины энтальпии и энтропии уменьшаются. Однако, величины указанных функции только для сплавов с 0,5 мас.% барием близки к таковым для чистого свинца [20, 21].

В работах [25-27] исследована температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функции сплава SSu_3 с щелочноземельными металлами. Результаты исследования (таблицах 1.6, 1.7) термодинамических и теплофизических свойств сплава Pb-Ca (Ba, Sr) обобщены в. У сплавов с 0.5 % содержанием третьего компонента, наблюдается рост теплоемкости, энтальпии, энтропии, а также уменьшение энергии Гиббса.

Таблица 1.6

Зависимость удельной теплоёмкости (Дж (кг · К)) сплава SSu_3 с кальцием, стронцием и барием от температуры и эталона (Cu).

Содержание легирующего компонента в сплаве, мас.%	Т, К				
	300	350	400	450	500
SSu_3	204,31	352,80	391,10	397,91	453,91
0.5Ca	129,01	239,59	422,19	581,11	741,41
0.5Sr	120,10	235,80	386,41	390,39	416,50
0.5Ba	119,81	230,89	372,01	360,51	389,59
Эталон	385,90	391,71	397,60	403,10	408,11

Сравнением полученные характеристик теплофизическим свойств и изменений термодинамических функций свинцовых сплавов систем SSu_3 -Ca (Ba, Sr). Установлено, что с ростом температуры увеличивается теплоемкость. Таким же образом изменяются энтальпия и энтропия. Энергия Гиббса, наоборот, уменьшается [27].

Таблица 1.7

Зависимость энтальпии, энтропии (кДж/(кг·К)), энергии Гиббса сплава ССуЗ с кальцием, стронцием и барием от температуры [27].

Содержание легирующего компонента в сплаве, мас.%	Т, К				
	300	350	400	450	500
$[H^0(T) - H(T_0^*)]$, Дж/кг для сплавов					
0,0	0,222	11,535	30,722	55,123	83,207
0.5Ca	0,039	6,481	22,823	48,216	81,659
0.5Sr	0,306	13,582	31,982	51,453	71,418
0.5Ba	0,381	14,939	33,232	51,540	69,932
$[S^0(T) - S^0(T_0)]$, кДж (кг·К) для сплавов					
Сплав ССуЗ (1)	0,0008	0,0385	0,0938	0,1566	0,2225
(1)+0.5Ca	0,0001	0,0196	0,0629	0,1226	0,1928
(1)+0.5Sr	0,0010	0,0416	0,0907	0,1365	0,1786
(1)+0.5Ba	0,0013	0,0458	0,0947	0,1378	0,1766
$[G^0(T) - G^0(T_0)]$, кДж/кг для сплавов					
Сплав ССуЗ (1)	-0,030	-1,945	-6,795	-15,347	-28,039
(1)+0.5Ca	-0,0001	-0,374	-2,355	-6,938	-14,789
(1)+0.5Sr	-0,0009	-0,987	-4,294	-9,996	-17,882
(1)+0.5Ba	-0,0012	-1,121	-4,649	-10,491	-18,357

* $T_0 = 298,15 \text{ K}$

Теплофизические свойства лития. По сравнению с другими металлами литий имеет наименьшую плотность и наибольшую высокую массовую удельную теплоемкость (3390 Дж/(кг·К)) при обычных температурах. При нагревании теплоемкость твердого лития увеличивается. Удельная теплоемкость лития не изменяется при плавлении, что характерно и для жидкого лития.

В ряду щелочных металлов литий имеет относительно среднюю величину теплопроводности, он имеет больший коэффициент теплопроводности по сравнению с калием и менее теплопроводный, чем

натрий. При комнатной температуре теплопроводность лития составляет величину 85 Вт/(м·к), она снижается при нагревании и становится равной 42,8 Вт/(м·к.) по достижении температуры плавления.

В таблице 1.8 приведены теплофизические свойства особо чистого лития.

Таблица 1.8

Теплофизические свойства особо чистого лития [28]

Температура, t, °С	Плотность d , кг/м ³	Удельная теплоёмкость, C , Дж/(кг·К)	Коэффициент температуропроводности, a , 10 ⁶ , м ² /с	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м·К)	Удельное электрическое сопротивление $\rho \cdot 10^8$, Ом·м
-223	542	-	713	-	0,162
-173	540	1869	104	105	1,73
-73	537	3105	55,3	92,2	5,71
27	536,8	3585	45,4	86,7	9,55
127	527,9	3974	38,2	78,9	13,4
180,7	513,4	4376	19,2	42,8	24,9
227	513,6	4332	20,3	44,4	26,3
327	503,4	4262	22,7	47,9	29,3
527	483	4181	27,1	54,4	34,7
727	462,6	4149	31,2	59,9	39,7
927	442,2	4154	34,7	64,9	44,6
1227	411,5	4226	39,7	69,0	53,2

С повышением температуры для твердого лития и других щелочных металлов наблюдается быстрое уменьшение температуропроводности. При комнатной температуре теплопроводность лития составляет около $45 \cdot 10^{-6}$ м/с. При нагревании также уменьшается температуропроводность лития в жидком состоянии [28].

Теплофизические свойства натрия. Натрий-химический элемент первой группы с атомным номером 11 в периодической системе элементов, при нормальных условиях – серебристо-белый металл, пластичен, свежий срез натрия блестит, мягок и легко режется ножом.

Теплофизические свойства жидкого натрия в зависимости от температуры представлены в таблице 1.9.

Таблица 1.9

Теплофизические свойства особо чистого натрия [28]

Температура $t, ^\circ\text{C}$	Плотность $d, \text{кг}/\text{м}^3$	Удельная теплоёмкость $C, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot^\circ\text{C})$	Коэффициент температуро- проводности $\alpha \cdot 10^6,$ $\text{м}^2/\text{с}$	Коэффициент теплопроводности $\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$	Удельное электрическое сопротивление $\rho \cdot 10^8, \text{Ом}\cdot\text{м}$
100	928	1385	67,0	86,1	1,15
200	903	1325	68,2	81,6	0,74
300	878	1280	67,2	75,7	0,59
400	854	1270	63,5	68,8	0,52
500	829	1270	60,3	63,9	0,48
600	805	1275	58,5	60,6	0,44
700	780	1275	59,4	59,1	0,39

Теплопроводность натрия уменьшается при повышении температуры (таблица 1.9.). Натрий в жидком состоянии наиболее теплопроводный. Теплопроводность жидкого натрия имеет величину 60-86 Вт/(м·К). По сравнению с другими жидкими металлами натрий обладает высокой теплопроводностью [28].

Теплофизические свойства калия. Калий очень мягкий металл, который легко разрезать обычным ножом. Его твердость по Бринеллю составляет 400 НВ/м² (или 0,04 кгс/мм²). Он имеет объемно - центрированную кубическую кристаллическую решетку ($\gamma=5,33 \text{ \AA}^0$). Его плотность составляет 0,862 г/см³ (20°C). Вещество начинает плавиться при температуре 63,55°C, закипать - при 760°C. Имеет коэффициент термического расширения, который равняется $8,33 \cdot 10^{-5}$ (0-50°C). Его удельная теплоемкость при температуре 20°C составляет 741,2 Дж/(кг·К) или же 0,177 кал/(г·°C). При той же температуре имеет удельное электросопротивление, равное $7,118 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Температурный коэффициент электросопротивления металла составляет $5,8 \cdot 10^{-15}$. Калий

образует кристаллы кубической сингонии, пространственная группа $I m\bar{3}m$, параметры ячейки $a = 0,5247$ нм, $Z = 2$ [28].

В таблице 1.10 представлены теплофизические свойства жидкого калия в зависимости от температуры.

Таблица 1.10

Теплофизические свойства особо чистого калия [28]

Температура, °C	Плотность d , кг/м ³	Удельная теплоёмкость C , Дж/(кг·K)	Коэффициент температуропроводности $\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м·K)	Удельное электрическое сопротивление $\rho \cdot 10^8$, Ом·м
100	818	817	69,5	46,50	0,81
200	795	792	73,0	46,00	0,59
300	773	775	73,5	43,11	0,49

За исключением натрия и калия, теплопроводность которых имеет обратную зависимость, теплопроводность жидких металлов увеличивается при повышении их температуры. Натрий - наиболее теплопроводный жидкий металл, с теплопроводностью 60-86 Вт/(м·град.).

По сравнению с другими жидкими металлами щелочные металлы (литий, натрий и калий) обладают высокой теплопроводностью.

1.3. Особенности окисления свинцовых сплавов с различными металлами

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.

Авторами [29] было проведено эксперименты по окислению жидких сплавов на основе свинца на воздухе методом высокотемпературной гравиметрии с непрерывным взвешиванием образцом. Предварительно сплавы Pb-Cu, Pb-Ag, Pb-Zn, Pb-Ge, Pb-Sn и Pb-Bi сплавляли в инертной атмосфере.

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 кремнеиндивидуальных оксидов свинца и олова имеется соединение Pb_2SnO_4 . При температуре ~ 1073 К максимальное значение $-DG$ имеет SnO_2 по сравнению с PbO , поэтому преимущественно из расплава Pb-Sn должно окисляться олово. Но при такой оценке нужно учитывать зависимость $-DG$ 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 [29].

Авторами [30] 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.

При получении различных металлов довольно часто используют окислительное рафинирование [31]. В то же время многие вопросы взаимодействия жидких металлов и сплавов с кислородом до конца не выяснены [32]. Особенно это касается многокомпонентных сплавов, так как для бинарных сплавов на основе свинца такие сведения изложены в работе [33]. 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.

Исследование окисления жидких сплавов на основе свинца проводили методом высокотемпературной гравиметрии подобно [34, 35], измеряя увеличение массы образца вследствие роста оксидной пленки во времени при постоянной температуре.

Авторы [36] отмечают, что в тройной системе Pb – Ge – Ag окисление граничащих бинарных сплавов изучено ранее: Pb – Ag при температурах 1123 и 1273 К [31], Ag – Ge при 1273 К [33] и Ge – Pb при 1273 К [34-36]. Установлено, что все сплавы Pb – Ag при высокой температуре окисляются по линейно-параболическому закону. 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 [34]:

$$a\delta + \frac{1}{2}b\delta^2 + c = \tau \quad (1.1)$$

или уравнением Эванса:

$$K_{\text{л}}q^2 + K_{\text{п}}q = K_{\text{л}}K_{\text{п}} + c. \quad (1.2)$$

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; $K_{\text{л}}$ и $K_{\text{п}}$ – константы скорости окисления по линейному и параболическим законам соответственно. Справедливость уравнений (1) и (2), по мнению [37], свидетельствует о нестационарности процесса окисления и, следовательно, соизмеримости контроля скорости диффузии и межфазными реакциями. Рентгенофазовый анализ (X'Pert Pro фирмы Panalytical (Нидерланды)) образующейся окарины на расплавах Pb – Ge

показал, что при наличии в исходных сплавах до 50 Рb ат. % в окалине находится только GeO_2 (при $\text{CPb} \geq 60$ ат. % в окалине появляются химические соединения на основе германия и свинца PbGeO_3 , Pb_3GeO_5 и др.)

Принимая последнее во внимание, исследование окисления расплавов (Pb – Ge) + Ag проводили (с авторами [36]) 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 % Рb – 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 % Рb – 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.1.3.

Найдено, что состав образующихся оксидных слоев на расплавах (Pb – Ge) + Ag зависит как от состава исходных сплавов, так и от окислительной атмосферы [49].

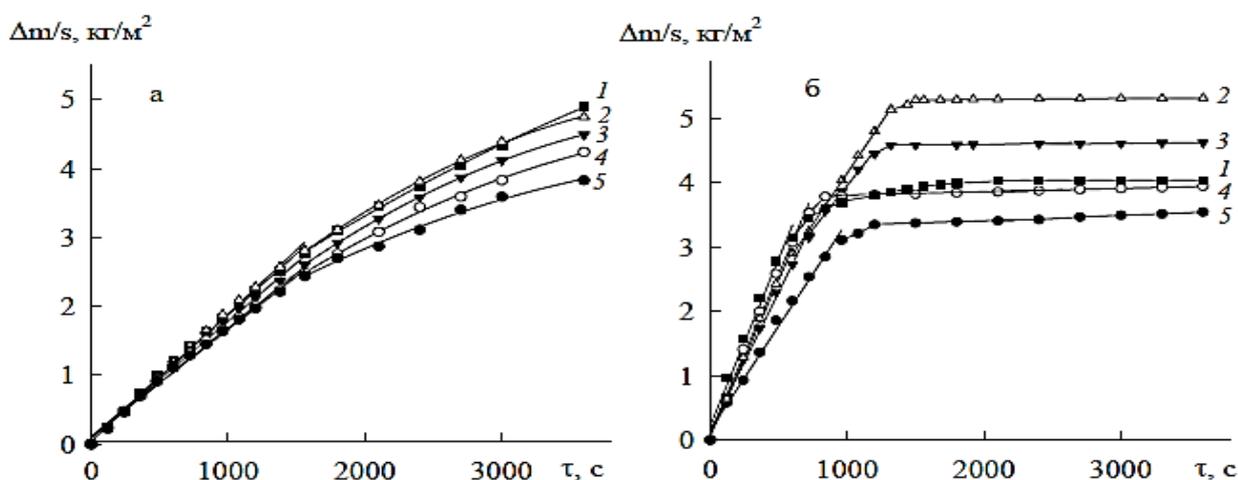


Рисунок 1.3. Кинетика окисления расплавов (Pb-Ge) + Ag на воздухе (а) и в кислороде (б): 1 – (50-50)+20; 2 – (60-40) +20; 3 – (70-30) +20; 4 – (80-20) +20; 5 – (85-15) +20 [36]:

В тройной системе Pb–Sn–Ag окисление граничащих бинарных жидких сплавов изучали в следующих работах: Pb – Ag (описано выше); Pb – Sn [29, 33, 37]; Ag – Sn [38, 39]. Отличительной особенностью данной системы является наличие для бинарных расплавов Ag – Sn катастрофического окисления [40]. Этот эффект наблюдается при содержании серебра в сплавах от 60 до 75 ат. %, что сопровождается образованием хрупкой смеси высокодисперсных кристаллов, которые состоят из SnO₂ и микрочастиц серебра, достаточно равномерно распределенных как по поверхности крупных оксидных кристаллов, так и в виде изолированных частиц.

Авторами [35] показываемо, 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, экспериментально показано, 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 (расплавы Pb – Ag – Sn, содержащие 10, 80 и 10 ат. % каждого элемента, окисляются по линейному закону). Некоторые данные по окислению этих расплавов приведены на рис. 1.4. 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 окалины. Проведенный анализ показал, что практически на всех расплавах в окалине присутствует SnO₂. Если в исходном сплаве содержится ≥ 30 ат. % Ag, то последнее содержится и в окалине. При содержании в сплавах ≤ 40 ат. % Sn в образующейся окалине имеется соединение SnPb₂O₄. В то же время ни на одном из тройных

сплавов Pb – Sn – Ag после окисления в окалине не обнаружено соединение Ag_2SnO_3 , образование которого возможно в системе Ag – Sn – O [41, 42].

Что происходит при замене в расплавах Pb – Sn – Ag серебра на другой металл, который сам способен хорошо окисляться при температуре эксперимента (1273 К), рассмотрено на примере системы Pb–Sn–Cu. Окисление граничащих бинарных сплавов исследовалось в работах: Pb – Sn [37, 38], Pb – Cu [39], Sn – Cu [43].

Все расплавы Pb – Sn при $T = 973$ К окисляются по параболическому закону [37, 43], в то время как при $T = 1273$ К чистые свинец и сплавы, содержащие 10, 20 и 30 ат. % Sn, окисляются по линейно-параболическому закону. Для остальных расплавов 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 ~ 15,5 до ~ 65 ат. %. Учитывая это, а также то, что окисление систем с расслоением не изучено, в работе [36-38] 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 [32, 33]. Рентгенофазовый анализ образующейся окалины показал, что ее состав на разных сплавах очень отличается. Тем не менее во всех случаях присутствуют оксиды свинца и меди.

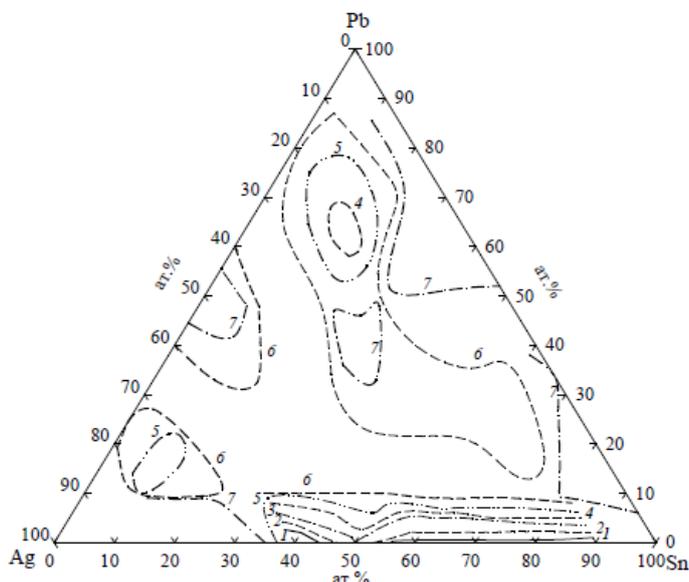


Рисунок 1.4. Изохроны окисления расплавов системы Pb – Sn – Ag: 1 – 5; 2 – 6; 3 – 7; 4 – 8; 5 – 9; 6 – 10; 7 – 11, 10^{-4} кг/(м² · с). $\tau = 3600$ с [43, 44]:

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.

Исследование взаимодействия тройных жидких сплавов Pb–Sn –Cu с кислородом воздуха показало, что при 1273 К расплавам 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. 1.5. 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 окалин. Например, сплав 40 % Pb – 30 % Cu – 30 % Sn дает окалину, содержащую SnO₂, PbO, SnPb₂O₄, Cu₂O, CuO, тогда как на сплаве 30 % Pb – 60 % Cu – 10 % Sn она состоит из SnO₂, SnPb₂O₄, PbO, PbCu₂O₂.

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 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.

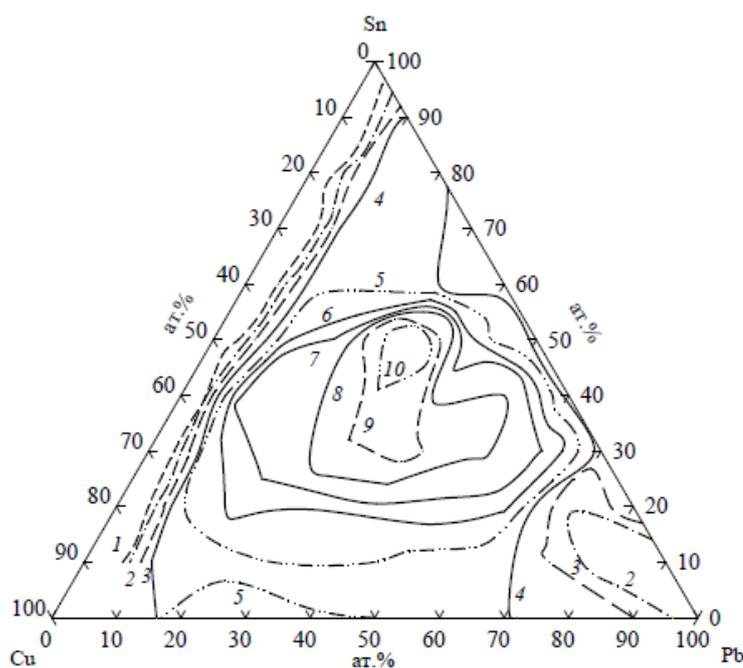


Рисунок 1.5. Изохроны окисления расплавов Pb– Sn – Cu. Значения $v \cdot 10^4$, кг/(м² · с): 1 – 7; 2 – 8; 3 – 9; 4 – 10; 5 – 11; 6 – 12; 7 – 12,5; 8 – 13,5; 9 – 14; 10 – 15; 11 – 16; 12 – 16,5. $\tau = 3600$ с [45]:

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.

1.4. Влияние легирующих элементов на коррозионно-электрохимическое поведение свинцовых сплавов

Свинец — один из самых древних металлов, известных человечеству. Он достаточно распространен в земной коре - его содержание составляет $1,6 \cdot 10^{-3}$ % по массе. Свинец чрезвычайно мягок и пластичен (режется ножом), легко плавится и, в связи с этим, его добыча и обработка не вызывают затруднений. Свинец относится к группе тяжелых металлов, имеет огромную плотность - $11,3 \text{ г/см}^3$. При нормальных условиях свинец покрыт толстым слоем оксидов, со многими химическими реагентами образует нерастворимые соединения [46].

Свинцовые аноды являются одними из самых востребованных нерастворимых анодов в гальванике, эксплуатируя во многих серноокислых, хромовокислых и фосфорнокислых электролитах. Реже свинец применяется в качестве растворимых анодов в процессах свинцевания и электроосаждения двух/трехкомпонентных сплавов, легированных свинцом [47].

В сплавах, легированных сурьмой или серебром, скорость ионизации значительно замедляется, тем самым уменьшается количество поступающих в раствор катионов свинца. Легирующие элементы заметно изменяют механизм образования фазовых слоев на свинцовом аноде, что, в свою очередь, влияет на перенапряжение выделения кислорода. Так в сплаве Pb-Sb 6% сурьма легко окисляется в составе сплава, а продукты окисления оказывают деполяризующее действие на основной электродный процесс [48].

Анодное поведение сплавов Pb-Bi исследовано в работах [49-57]. Авторы работы [49] измерили поляризацию свинцового анода в эквимолярной смеси KCl-NaCl, эвтектическом расплаве KCl-LiCl, а также при добавлении 1,0 и 10,0 мас. % PbCl₂ к смеси KCl-LiCl. Установлено, что при добавлении в электролит ионов свинца, поляризационная кривая смещается в положительную сторону. Делимарский Ю.К. с соавторами исследовали разделение сплавов свинца с висмутом [55]. В своей работе они подтвердили результаты, полученные в работе [49], и показали, что при

пропускании через ячейку электрического тока, анодная поляризация через 90 минут от начала электролиза при $i_a=0,2 \text{ A/cm}^2$ достигает постоянного значения, равного 45-50 мВ. Авторы предположили, что источником анодной поляризации являются концентрационные изменения, происходящие во время электролиза на границе солевой и металлической фаз.

Анодное растворение свинцово-сурьмяных сплавов изучено в работах [51]. Исследуя электрохимическое разделение сплавов Pb-Sb (10,0 мас. % свинца) в интервале температур 973-1073 К в эвтектическом расплаве KCl-NaCl, содержащем 7,0 мас. % PbCl_2 , авторы работ [55, 56] показали, что при снижении содержания свинца в анодном сплаве с 10,0 до 0,03 мас. % процесс протекает со 100 %-ным анодным выходом по току [57], который уменьшается до 30-40 % при содержании свинца в сплаве менее 0,03 мас. % [56]. При анодном растворении сплавов Pb-Sb в расплаве (48 мол. %) PbCl_2 - (35 мол.%) KCl-(17 мол.%) NaCl при температуре 773 К максимальная поляризация анода, содержащего 0,7-46,0 мас. % свинца, при плотности тока $0,5 \text{ A/cm}^2$ составляет соответственно 80-90 мВ [58, 59]. В работах [60, 61] изучены анодные процессы сплавов Pb-Sb [60] и Pb-Bi [61]. Из анализа поляризационных кривых вытекает, что растворение сплавов протекает в условиях диффузионного режима. Лимитирующей стадией является доставка электроотрицательного компонента из объема жидкого сплава к поверхности электрода [61].

Анодное растворение сплавов изучили методом отключения поляризующего тока из стационарного состояния в гальваностатическом режиме, используя гальвано-потенциостат IPC-Pro [62]. В первой серии опытов проведены измерения анодной поляризации сурьмы, висмута и двойных сплавов Pb-Sb, Pb-Bi, Sb-Bi. Состав рабочих электродов приведен в таблице 1.11 [62].

Для удобства анализа результатов значения поляризации пересчитаны относительно хлорного электрода сравнения Cl_2/Cl^- по уравнению [63]:

$$E_{Pb^{2+}/Pb} = 0,523 \cdot T - 1734,0 \text{ мВ.} \quad (1.3)$$

Таблица 1.11.

Составы рабочих электродов, мол. % [62].

№	висмут	сурьма	свинец
1	0,0	0,0	100,0
2	0,0	75,0	25,0
3	80,0	0,0	20,0
4	99,5	0,0	0,5
5	0,0	100,0	0,0
6	80,0	20,0	0,0
7	94,0	6,0	0,0
8	96,0	4,0	0,0
9	100,0	0,0	0,0

На рисунке 1.6 представлены результаты измерений анодной поляризации сплавов и металлических свинца, сурьмы и висмута в расплаве $KCl-PbCl_2$.

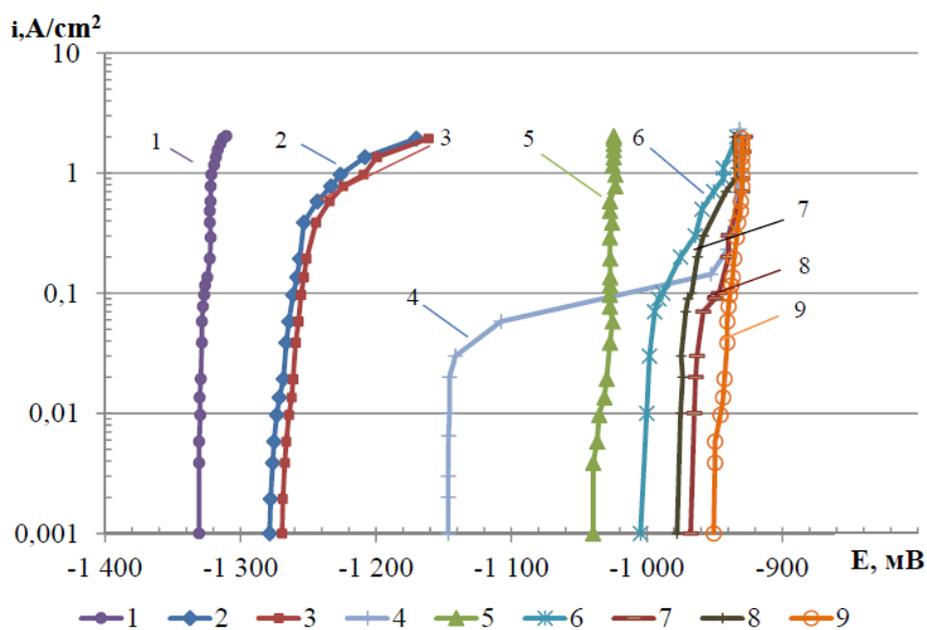


Рисунок 1.6. Анодная поляризация свинца, сурьмы, висмута и двойных сплавов при 773 К, мол. %: 1 – Pb; 2 – Pb-Sb(25-75); 3 – Pb-Bi(25-80); 4 – Pb-Bi(0,5-99,5); 5 – Sb; 6 – Sb-Bi(25-80); 7 – Sb-Bi(4-94); 8 – Sb-Bi(1-96); 9 – Bi [63].

Автором [61] во второй серии опытов проведены измерения анодной поляризации тройных сплавов Pb-Sb-Bi. Состав рабочих электродов приведен в таблице 1.12. Результаты измерения анодной поляризации электродов на основе тройных сплавов при температуре 773 К представлены на рисунке 1.7.

Таблица 1.12.

Составы рабочих электродов, мол. %

№	висмут	сурьма	свинец
1	68,0	25,0	7,0
2	86,0	12,0	2,0
3	73,5	25,0	1,5
4	87,0	12,0	1,0
5	0,0	100,0	0,0
6	97,5	2,0	0,5
7	100,0	0,0	0,0

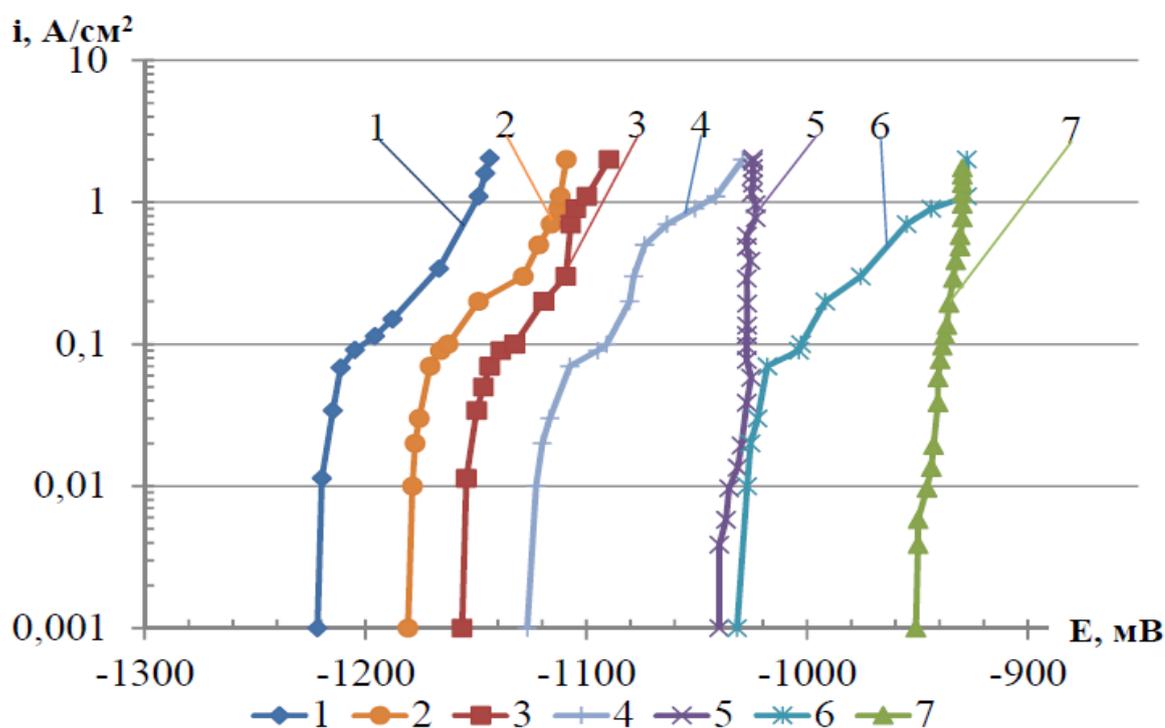
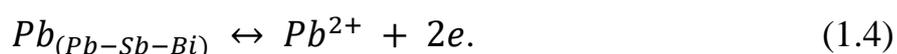


Рисунок 1.7. Анодная поляризация тройных сплавов при 773 К, мол. %:
 1 – Pb-Sb-Bi(7-25-68); 2 – Pb-Sb-Bi(2-12-86); 3 – Pb-Sb-Bi(1,5-25-73,5);
 4 – Pb-Sb-Bi(1-12-87); 5 – Sb; 6 – Pb-Sb-Bi(0,5-2-97,5); 7 – Bi [61].

На поляризационных кривых для тройных сплавов можно выделить два характерных участка. На первом участке при увеличении плотности тока от 0,001 до 0,1 А/см² (кривая 1), до 0,07 А/см² (кривая 2) и до 0,05 А/см² (кривая 3) растворение сплава протекает с незначительным отклонением потенциала от его равновесного значения. На втором участке кривых видно, что при увеличении плотности тока до 2,0 А/см², потенциал анода сдвигается в положительную область и достигает значений -1,143, -1,109 и -1,090 В, соответственно, для кривых 1, 2, 3 [61].

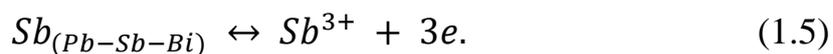
На поляризационной кривой для сплава Pb-Sb-Bi (1-12-87) потенциал на втором участке достигает потенциала, соответствующего потенциалу выделения сурьмы -1,025 В (кривая 4), а для сплава Pb-Sb-Bi (0.5-2-97.5) потенциал на втором участке достигает потенциала, соответствующего потенциалу выделения висмута -0,930 В (кривая 5) [61].

Из анализа литературных данных и общего вида поляризационных кривых можно сделать предположение о диффузионном характере протекания анодного процесса на исследуемых жидкометаллических сплавах в расплаве KCl-PbCl₂ (50-50 мол. %). Механизм растворения может быть следующим. При малых отклонениях потенциала от равновесных значений происходит растворение металлического свинца по реакции:

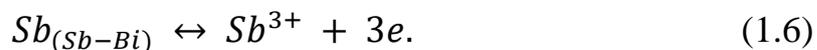


При увеличении величины поляризующего тока наблюдается сдвиг потенциала в положительную сторону. Увеличение анодной поляризации обусловлено дефицитом свинца в диффузионном слое со стороны сплава, возникающем из-за недостаточной скорости доставки электроотрицательного компонента сплава Pb-Sb-Bi в зону реакции из глубины жидкометаллического электрода.

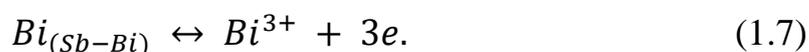
В результате происходит возрастание содержания сурьмы и висмута на границе металлический электрод – солевой расплав. Величина потенциала анода сдвигается в положительную сторону, что создает условия, при которых возможно растворение сурьмы по реакции:



Для двойного сплава висмут-сурьма при малых отклонениях потенциала от равновесных значений происходит растворение металлической сурьмы по реакции:



Увеличение анодной поляризации обусловлено дефицитом сурьмы в диффузионном слое со стороны сплава. Возрастает содержание висмута на границе металлический электрод – солевой расплав. Значение потенциала анода сдвигается в положительную сторону, что приводит к растворению висмута по реакции:



Полученные данные по поляризации сплавов показывают, что эффективное удаление свинца из сплавов возможно даже при потенциалах, достаточно близких к потенциалу выделения электроположительного компонента [61].

Эффективность добавок щелочноземельных металлов к свинцу и его сплавам в кислой среде серной кислоты показан авторами [1], а в нейтральной среде NaCl в работах [62-69].

Изучены электрохимические свойства легированных щелочноземельными металлами сплава ССуЗ, (таблицы 1.13, 1.14). Видно, что добавление щелочноземельных металлов способствует смещению потенциала свободной коррозии (стационарный потенциал) в положительную область. Такое же оказывают ЩЗМ на установлено потенциал питтингообразования сплавов во всех трёх исследованных средах NaCl. Рост потенциалов коррозии и питтингообразования сплавов свидетельствует об улучшении устойчивости сплавов к общей и питтинговой коррозии [70-75].

С ростом концентрации хлорид-иона наблюдается уменьшение величин потенциалов свободной коррозии и питтингообразования

независимо от содержания легирующего компонента, что в целом отрицательно влияет на коррозионную устойчивость сплавов (таблица 1.13). В исследованном ряду сплавов с щелочноземельными металлами от кальция к стронцию и барию отмечается возрастание потенциала свободной коррозии. При легировании ЦЗМ сплава ССуЗ от кальция к стронцию уменьшается потенциал питтингообразования, и к барию - растёт (таблица 1.13).

Таблица 1.13

Влияние количества щелочноземельных металлов на изменение потенциалов свободной коррозии и питтингообразования сплава ССуЗ, в среде электролита NaCl [69, 70].

Среда NaCl, мас. %	Содержание ЦЗМ в сплаве, мас. %	Сплавы с Са		Сплавы со Sr		Сплавы с Ва	
		-E _{св.корр.}	-E _{п.о.}	-E _{св.корр.}	-E _{п.о.}	-E _{св.корр.}	-E _{п.о.}
0,03	0.0	0.442	0.290	0.442	0.290	0.442	0.290
	0.01	0.420	0.250	0.410	0.260	0.404	0.230
	0.05	0.415	0.240	0.407	0.250	0.400	0.220
	0.1	0.410	0.220	0.404	0.235	0.396	0.212
	0.5	0.404	0.210	0.400	0.225	0.392	0.200
3,0	0.0	0.540	0.318	0.540	0.318	0.540	0.318
	0.01	0.534	0.316	0.530	0.350	0.525	0.310
	0.05	0.532	0.306	0.526	0.330	0.523	0.300
	0.1	0.530	0.290	0.525	0.320	0.520	0.290
	0.5	0.527	0.280	0.522	0.310	0.517	0.280

С повышением содержания щелочноземельного металла, как показывают результаты, на 70 – 90 % уменьшается скорость коррозии сплава ССуЗ во всех трёх исследованных средах электролита NaCl. На 75 – 85 %

возрастает скорость коррозии сплавов при росте концентрации Cl-иона (таблица 1.14).

Анодные ветви потенциодинамических кривых, у легированных сплавов смещаются в положительную область значений.

Если проследить изменение скорости коррозии сплава ССуЗ с ЩЗМ от порядкового номера последнего следует заметить, что от сплавов с кальцием к сплавам со стронием скорость коррозии возрастает на 20 – 30%, а к сплавам с барием снова уменьшается на 25 – 30%. Сравнение данных таблицы 1.14 показывает, что среди ЩЗМ наиболее эффективными в плане улучшения коррозионной устойчивости являются добавки бария. Наименьшее значение скорости коррозии характерно для сплава ССуЗ с 0,5 мас. % барием, в среде электролита 0,03%-ного NaCl (8,48 г/м²·час).

Таблица 1.14

Зависимость скорости коррозии сплава ССуЗ от содержания щелочноземельных металлов, в среде электролита NaCl [70-75].

Среда NaCl, мас. %	Содержание ЩЗМ в сплаве, мас. %	Скорость коррозии					
		сплавов с Ca		сплавов со Sr		сплавов с Ba	
		$i_{корр.}$ А/м ²	К · 10 г/м ² ·час	$i_{корр.}$ А/м ²	К · 10 г/м ² ·час	$i_{корр.}$ А/м ²	К · 10 г/м ² ·час
0.03	0.0	0.79	15.43	0.79	15.43	0.79	15.43
	0.01	0.70	13.32	0.75	14.65	0.61	11.57
	0.05	0.65	12.36	0.69	13.50	0.56	10.60
	0.1	0.61	11.57	0.64	12.50	0.48	9.44
	0.5	0.56	11	0.61	11.95	0.43	8.47
3,0	0.0	0.98	19.09	0.98	19.09	0.98	19.09
	0.01	0.77	15.06	0.94	18.32	0.71	13.88
	0.05	0.76	14.46	0.91	17.74	0.66	12.92
	0.1	0.72	13.71	0.86	16.78	0.61	11.57
	0.5	0.66	12.74	0.81	15.81	0.55	10.79

Когда диспергируют продукты коррозии, они перекрывают межкристаллитную прослойку. При этом усиливается пассивность металла. Таким свойством обладают *s* и *p* – элементы. ЩЗМ относятся к таковым. Авторами [73, 74] установлено влияние ЩЗМ на повышение коррозионной сплава $SSu3$ (таблица 1.14), что можно объяснить их кристаллогеометрической структурой, которая достигается добавлением малого количества элементов. Фазовый состав сплавов не изменяется, но можно достичь значительного защитного эффекта [74].

1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи исследований

Среди широко применяемых материалов зачастую есть такое, о которых рядовой потребитель мог и не слышать. Одним из таких материалов является баббит – сплав металлов на свинцовой или оловянной основе с незначительным количеством легирующих веществ. Как в промышленности, так и в повседневной жизни он занимает важное место, что обуславливает его уникальные сферы и области применения. Свинцовый баббит хоть и не эластичен, но хорошо переносит высокие температуры, от чего повсеместно используется в качестве составляющих двигателя.

Из года в год применение свинцовых сплавов в различных областях промышленности возрастает. Поэтому интерес исследователей к свинцу и сплавов на его основы увеличивается. К сожалению, в интернете и доступной литературе до настоящего времени найти данные о физико-химических свойствах свинцового баббита с щелочными металлами нам не удалось.

Согласно литературным сведениям указывает, что изучены теплофизические, термодинамические и тепловые свойства сплавов свинца с ЩЗМ, сплава $SSu3$ с ЩЗМ, что нельзя сказать о свинцовых баббитах $B(PbSb15Sn10)$, т.е. об указанных сплавах имеются лишь краткие отрывочные сведения. В такой ситуации именно экспериментальное

исследование их теплофизических и физико-химических, кинетических свойств, свинца и его сплавов, особенностей окисления и коррозионных свойств сплавов с ЩМ (литий, натрий и калий), выходит на первый план.

Из анализа литературный по теплофизическим и термодинамическим свойствам свинцового баббиту можно сделать следующие основные выводы:

- выяснилось, что теплофизический и термодинамический функции свинцового баббита в зависимости от температуры и массовой концентрации щелочных материалов (литий, натрий, калий) вообще не изучены;

- сведения о применения свинцового баббита с щелочными металлами (литий, натрий, калий) в литературе отсутствуют;

Также на сегодняшний день, в научно-технической литературе отсутствует какая-либо информация о коррозионном поведении свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными металлами (литий, натрий, калий) в среде электролита NaCl, механизмах коррозионных процессов в данных средах.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что исследование термодинамических, теплофизических, коррозионно-электрохимических, а также кинетики окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием для производства подшипников скольжения деталей и механизмов, работающих в критериях трения и скольжения, являются актуальной задачей, имеющей фундаментальный и прикладной характер.

ГЛАВА II. ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВИНЦОВОГО БАББИТА Б(PbSb15Sn10) С ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ

2.1. Установка и методика исследования механических и теплофизических свойств металлов

Свойства материалов зависят не только от свойств атомов и других, более крупных структурных элементов, образующих данную систему, но и от того, как эти элементы располагаются в пространстве. Другими словами, в формировании свойств материалов существенную роль играет не только их химический (элементный) состав, но и структура (строение). По этой причине, структурным исследованиям, проводимым на различных масштабных уровнях, в материаловедении придают особое значение.

Изучение микроструктуры является одним из главных средств исследования сплавов. Это дает возможность определять влияние различных деформационных и термических обработок на свойства готовых баббитовый изделий, а также анализировать причины ее брака. Микроструктуру баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием исследовали на световом микроскопе марки БИОМЕД-1 (рис. 2.1).



Рисунок 2.1. Микроскоп БИОМЕД-1 (Украина)

Приготовление микрошлифа для изучения микроструктуры обычно начинается с вырезания образца из определённого участка изучаемого объекта. Этот участок определяется целью проводимого исследования (например, ближе к излому или трещине на изделии). Наиболее удобными для приготовления микрошлифов являются образцы цилиндрического или квадратного сечения диаметром или стороной квадрата от 10 до 20 мм и высотой от 10 до 30 мм.

Одной из наиболее распространенных характеристик, определяющих качество металлов и сплавов, возможность их применения в различных конструкциях и при различных условиях работы, является твердость. Испытания на твердость производятся чаще, чем определение других механических характеристик металлов: прочности, относительного удлинения и др.

Твердость по методу Бринелля (ГОСТ 9012 – 59) измеряют вдавливанием в испытываемый образец стального шарика определенного диаметра D (2,5; 5; 10мм) под действием заданной нагрузки F в течение определенного времени (рис. 2.2.).

Число твердости по Бринеллю, обозначаемое HB (H – начальная буква слова *Hardness* – твердость; B – начальная буква названия метода определения твердости *Brinell*), представляет собой отношение нагрузки F к площади поверхности сферического отпечатка S и измеряется в кгс/мм² или МПа:

$$HB = \frac{F}{S}. \quad (2.1)$$

Твердость, выраженная через диаметр шарика D и диаметр отпечатка d , характеризуется формулой:

$$HB = \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}. \quad (2.2)$$

Твердость сплавов измерили по Бринеллю согласно стандартной методике на приборе ТШ-2 (рис. 2.3.). Испытанию подвергались образцы толщиной 10мм, диаметром 16мм [11].

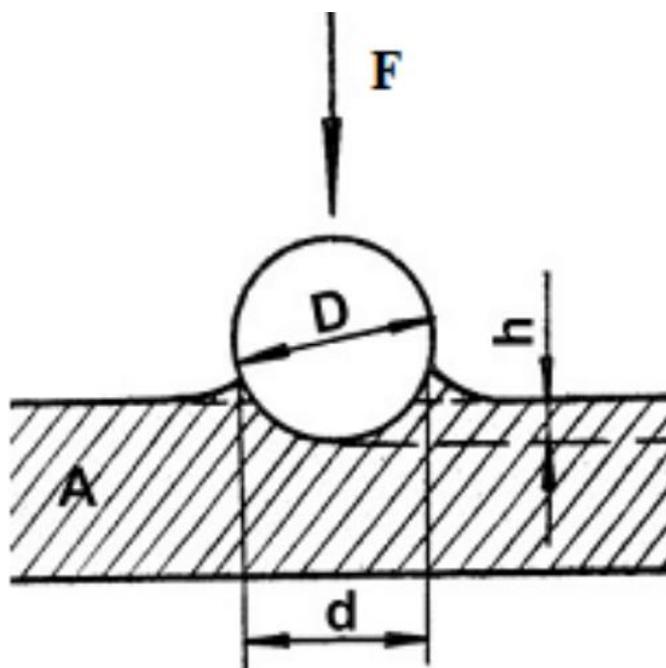


Рисунок 2.2. Схема испытания на твердость по методу Бринелля (ГОСТ 9012 – 59).



Рисунок 2.3. Твердомер ТШ-2

Существует много методов измерения теплоемкости твердого тела. В данной работе используется метод сравнения кривых охлаждения эталонного и исследуемого образца. Измеряемый образец, нагретый до температуры, превышающей температуру окружающей среды, будет охлаждаться. При медленном естественном охлаждении образцов из разных материалов в равных условиях скорости их охлаждения обратно пропорционально их теплоемкостям, а теплота кристаллизации пропорциональна времени кристаллизации. Для калибровки и перехода к абсолютным значениям теплоемкостей и теплоты плавления используется эталонный образец из материала известной теплоемкости. Скорость охлаждения зависит от теплоёмкости материала образца. Сравнивая кривые охлаждения – термограммы двух образцов, один из которых служит эталоном (его теплоемкость известна), можно определить теплоемкость другого [91].

Количество теплоты, теряемое элементарным объемом dV металла за время $d\tau$, равна:

$$dQ = c \cdot m \cdot dT = c \cdot \rho \cdot dV \cdot \frac{dT}{d\tau}, \quad (2.3)$$

где c – удельная теплоемкость металла; ρ - его плотность; T – температура образца (принимается одинаковой во всех точках образца, поскольку линейные размеры тела малы, а теплопроводность металла большая) [92, 93].

Значение dQ можно подсчитать, кроме того, по закону Ньютона:

$$dQ = \alpha(T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau \quad (2.4)$$

где α – коэффициент теплоотдачи; T_0 - температура окружающей среды; dS – элементарная поверхность.

Сравнивая формулы (2.3) и (2.4), получаем:

$$dQ = c \cdot \rho \cdot dV \cdot d\tau \cdot \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau. \quad (2.5)$$

Общее количество теплоты, которое теряет весь объем образца, равно:

$$Q = \int c \cdot \rho \cdot dV \cdot d\tau \cdot \frac{dT}{d\tau} = \int \alpha(T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau. \quad (2.6)$$

Считая, что $\frac{dT}{d\tau}$, c и ρ не зависят от координат точек объема, а α, T, T_0 – от координат точек поверхности образца, можно записать:

$$c \cdot \rho \cdot V \cdot dt \cdot \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T - T_0) \cdot S \cdot d\tau, \quad (2.7)$$

где V – объем образца; S – площадь его поверхности [94].

Запишем выражение (2.7) для двух образцов одинаковой формы и размеров, но из разных металлов ($V_1 = V_2, S_1 = S_2, T_1 = T_2$). В этом случае их коэффициенты теплоотдачи будут одинаковы $\alpha_1 = \alpha_2$.

Разделив одно выражение на другое, после простых преобразований получим

$$C_1 = C_2 \frac{m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}{m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}, \quad (2.8)$$

где $m_1 = \rho_1 \cdot V_1, m_2 = \rho_2 \cdot V_2$ - массы соответственно первого и второго образцов, $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1, \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ – скорости их охлаждения, C_2 теплоемкость эталона [95].

Исследование теплоемкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными металлами (литий, натрий, калий) проводили по методике, описанной в работах [92-101].

Определение удельной теплоемкости металла производилось на установке, схема которой приведена на рис. 2.4. Схема установки для измерения теплоёмкости твёрдых тел, включает узлы: электропечь (3), смонтированная на стойке (6), по которой она может перемещаться вверх и вниз. Образец (4) и эталон (5) (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндрические образцы с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары. Концы термопар подведены к цифровому термометру «Digital Multimeter DI9208L» (7, 8 и 9).

Электропечь запускается через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) (1), установив нужную температуру с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифровых термометров фиксируется значение начальной

температуры. Вдвигаем образец и эталон в электропечь, и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показания цифровых термометров на компьютере (10). Образец и эталон одновременно выдвигаем из электропечи и с этого момента фиксируем температуру. Записываем показания цифрового термометра на компьютер через каждый 10с, до охлаждения температуры образца и эталона ниже 35 °С.

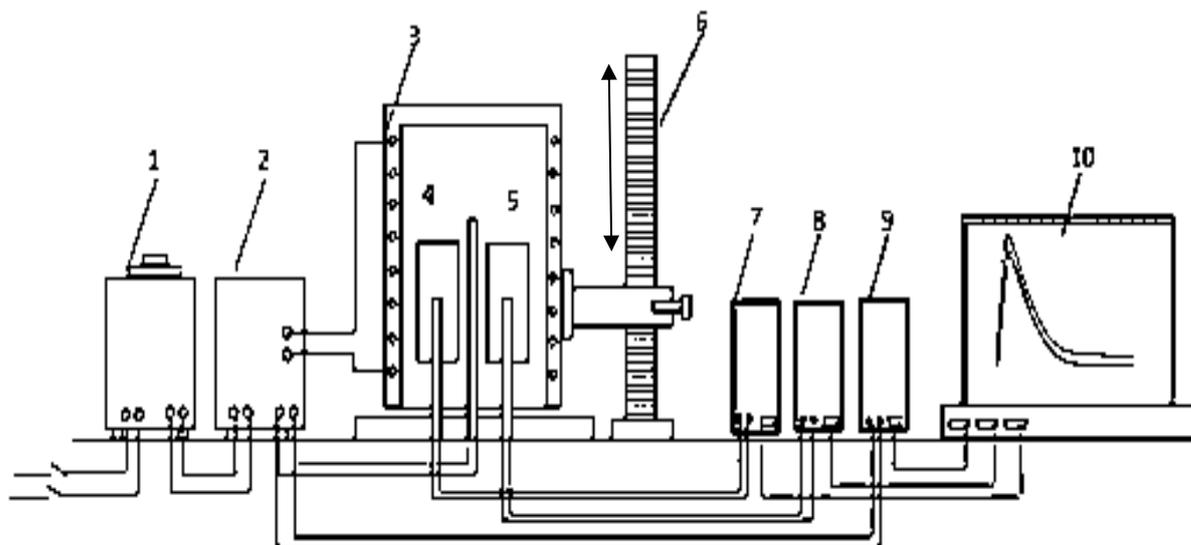


Рисунок 2.4. Схема установка для определения теплоёмкости твёрдых тел в режиме «охлаждения»

Предварительно для определения погрешности метода измерялась теплоемкость меди марки М00 по отношению к алюминию марки А7, а также теплоемкость алюминия относительно меди. Результаты измерения для трех параллельных экспериментов представлены в табл. 2.1 и 2.2. Установленное значение погрешности измерений теплоёмкости меди марки М00 не превышает 1,5%. Далее в качестве эталона взята медь марки М00. В этом плане именно медь является более надежным металлом, поскольку она характеризуется более высокой температурой плавления и достоверными значениями теплоемкости, определенными многими авторами разными параллельными методами [96-101].

Таблица 2.1

Экспериментальные значения скорости охлаждения $\left(\frac{dT}{dt}, \text{K/c}\right)$ образцов
из меди марки М00 и эталона (Al марки А7)

T, К	Cu марки М00			Эталон (Al марки А7)		
	первое измерение	второе измерение	третье измерение	первое измерение	второе измерение	третье измерение
300	0,028967	0,00632	0,01414	0,5911	0,034538	0,0442
400	0,223664	0,07284	0,111668	0,8817	0,013025	0,0124
500	0,393825	0,1852	0,218325	0,9975	0,027545	0,0262
600	0,544436	0,34436	0,305212	1,0033	0,044371	0,0896
700	0,680403	0,55128	0,371711	0,9639	0,063968	0,1956
800	0,806652	0,80692	0,417204	0,9441	0,086800	0,3628

Таблица 2.2

Теплоемкость (кДж/(кг × К)) меди марки М00 и эталона
(Al марки А7)

T, К	Cu марки М00 по данным [17]	Cu марки М00			Эталон (Al марки А7) по данным [17]
		первое измерение	второе измерение	третье измерение	
300	0,385	0,376	0,369	0,368	0,903
400	0,397	0,388	0,382	0,380	0,947
500	0,408	0,398	0,392	0,389	0,988
600	0,417	0,407	0,401	0,398	1,031
700	0,425	0,415	0,408	0,406	1,080
800	0,434	0,423	0,416	0,415	1,142

Сравнение экспериментально полученных значений теплоемкости меди по отношению к алюминию марки А7 показывает почти 99%-ную сходимость с данными, приведенными в справочнике [17].

Свинцовый баббит с литием, натрем и калием получали в шахтной лабораторной печи СШОЛ при температуре 450–500 °С путём плавки свинца марки С1 (99,985 % Pb) (ГОСТ 3778-77), олова марки ОВЧ – 000 (99,999 % Sn) (ГОСТ 860-75), сурьмы металлический марки Су00 (99,9 % Sb) (ГОСТ 1089-82), литий марки ЛЭ – 1 (99,9 % Li) (ГОСТ 8774-75), калий марки КМ (98,0 % K) (ГОСТ 10588-75) и металлического натрия чистотой 99,8%Na (ГОСТ 3273-75). Содержание литий, натрий, калий в сплавах составило 0,01; 0,1; 0,5; 1,0 мас. %. Из полученных сплавов отливались цилиндрические образцы диаметром 16 мм, длиной 30 мм, в графитовую изложницу заданной формы, для исследования теплоемкости. Состав полученных сплавов контролировалось взвешиванием шихты и полученных сплавов. В случае отклонения массы образцов более чем на 2% синтез сплавов проводился заново [96-101].

В связи широким применением свинцовых баббитов в различных отраслях промышленности ведут систематические научно-исследовательские работы по улучшению их эксплуатационных характеристик. В связи с отсутствием в литературе сведений о влиянии щелочных металлов на свойство свинцового баббита нами он был выбран в качестве объекта исследования и подвергался модифицированию литием [102-104].

Данные о теплофизических и термодинамических свойствах свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием от температуры в литературы отсутствуют.

Для широко применения данной группы баббитов в промышленности необходимы сведения о влиянии нагрева на их физико-технические свойства.

В данном разделе представлены результаты изучения влияния добавок литием, натрием и калием на теплофизические свойства и термодинамические функции свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) по

известной удельной теплоемкости эталонного образца из свинца марки С00. Подобные сведения пополняют страницы соответствующих справочников и являются ценной информацией при выборе материала конструкций из баббитов.

2.5. Влияние добавок лития, натрия и калия на микроструктуру и механические свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) [111]

Свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) применяют для вкладышей подшипников таких агрегатов как мельницы самоизмельчения, сушильные барабаны, бутары, трубные мельницы и другие крупногабаритные агрегаты, используемые в горнорудной промышленности. По статистике до 32% отказов турбокомпрессорных агрегатов, эксплуатирующихся в газовой промышленности, происходят по причине нарушения работы баббитовых подшипников скольжения, чаще всего это связано с разрушением и изнашиванием антифрикционного слоя вкладышей подшипников, что приводит к динамической неустойчивости работы оборудования. Выход из строя подшипников скольжения при нормальных условиях эксплуатации является следствием различных видов износа: кавитация, абразивный износ, изнашивание вследствие пластической деформации, усталостное изнашивание. В связи с этим проблема повышения рабочих характеристик и ресурса работы баббитовых подшипников скольжения является важной и актуальной.

Свойства материалов зависят не только от свойств атомов и других, более крупных структурных элементов, образующих данную систему, но и от того, как эти элементы располагаются в пространстве. Другими словами, в формировании свойств материалов существенную роль играет не только их химический (элементный) состав, но и структура (строение). По этой причине, структурным исследованиям, проводимым на различных масштабных уровнях, в материаловедении придают особое значение [112].

Изучение микроструктуры является одним из главных средств исследования свинца и свинцовых сплавов. Это дает возможность определять влияние различных деформационных и термических обработок на свойства готовой свинцовой продукции, а также анализировать причины ее брака. Исследования позволяют точно определить протяженность границы гомогенных и гетерогенных областей, наблюдать изменения микроструктуры в зависимости от состава и температуры, а также наличие интерметаллидных фаз в системе [111].

Для исследования микроструктуры исследуемых образцов из полученного расплава отливались 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.

Материалом исследования служил литой промышленный свинцовый баббит, содержащий, мас. %: Sb-15 и Sn-10; остальное - Pb. Для изучения влияния добавок лития, натрия и калия на микроструктуру свинцового баббита B(PbSb15Sn10) были получены серии сплавов с содержанием указанных металлов в диапазоне 0,01-1,0 мас. %.

Добавки лития, натрия и калия 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. Добавка олова к свинцово-сурьмяным сплавам повышает их твердость и антифрикционные свойства. Сплавы свинца с сурьмой и оловом успешно заменяют дорогие оловянные баббиты. Эти сплавы ликвируют так же сильно, как и двойные сплавы Pb-Sb и Sn-Sb. Поэтому для уменьшения ликвации в них так же вводят 1,5...2 % Cu.

Микроструктуры свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием приведены на рис. 2.5-2.7. Видно кристаллы SbSn на фоне тройной эвтектики Pb+SbSn+ γ , а также небольшое количество иглообразных кристаллов химического соединения CuSn и химического соединения PbTe. Структура баббита Б(PbSb15Sn10) аналогична структуре баббита БН, за исключением того, что в ней отсутствует мышьяковистая составляющая. Баббит Б(PbSb15Sn10) лежит на линии Pb-SnSb, поэтому его кристаллизация закончится образованием двойной эвтектики $\alpha(\text{Pb}) + \beta(\text{SnSb})$. Добавки лития, натрия и калия особенно от 0,5 до 1,0 мас. % значительно измельчает структурные составляющие исходного сплава Б(PbSb15Sn10).

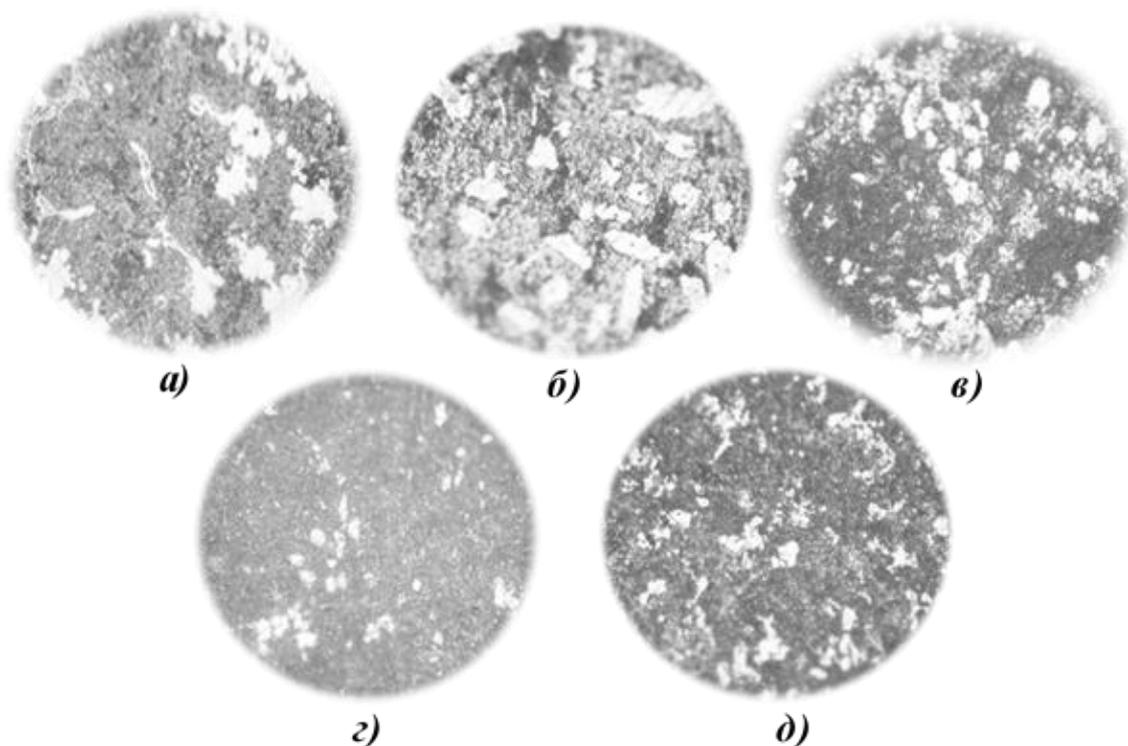


Рисунок 2.5. Микроструктуры (x500) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего литий, мас. %: 0,01(б); 0,1(в); 0,5(г); 1,0(д).

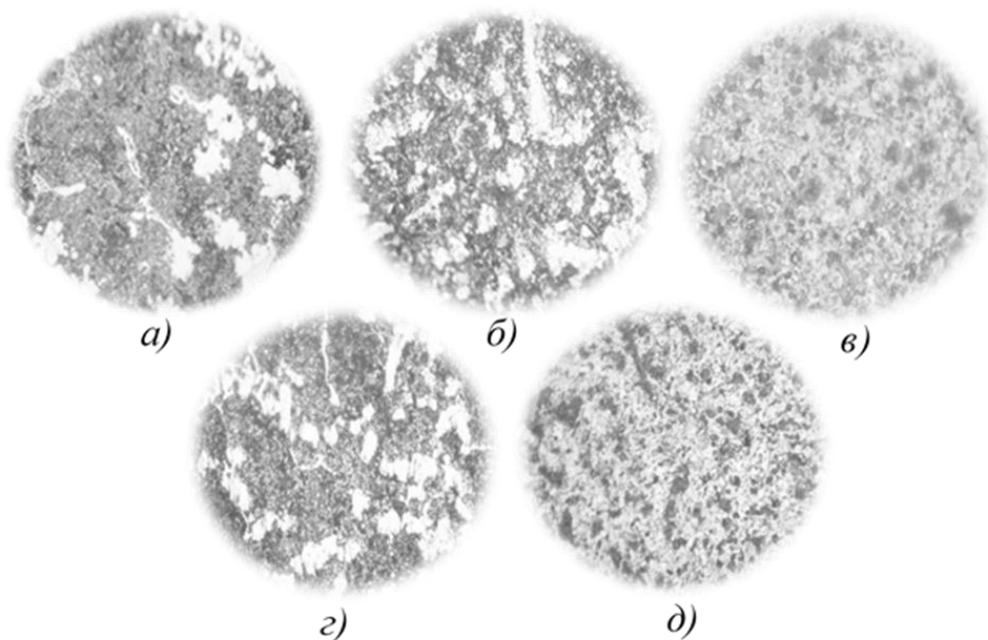


Рисунок 2.6. Микроструктуры (x500) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), содержащего натрий, мас. %: 0,0(а); 0,01(б); 0,1(в); 0,5(г); 1,0(д).

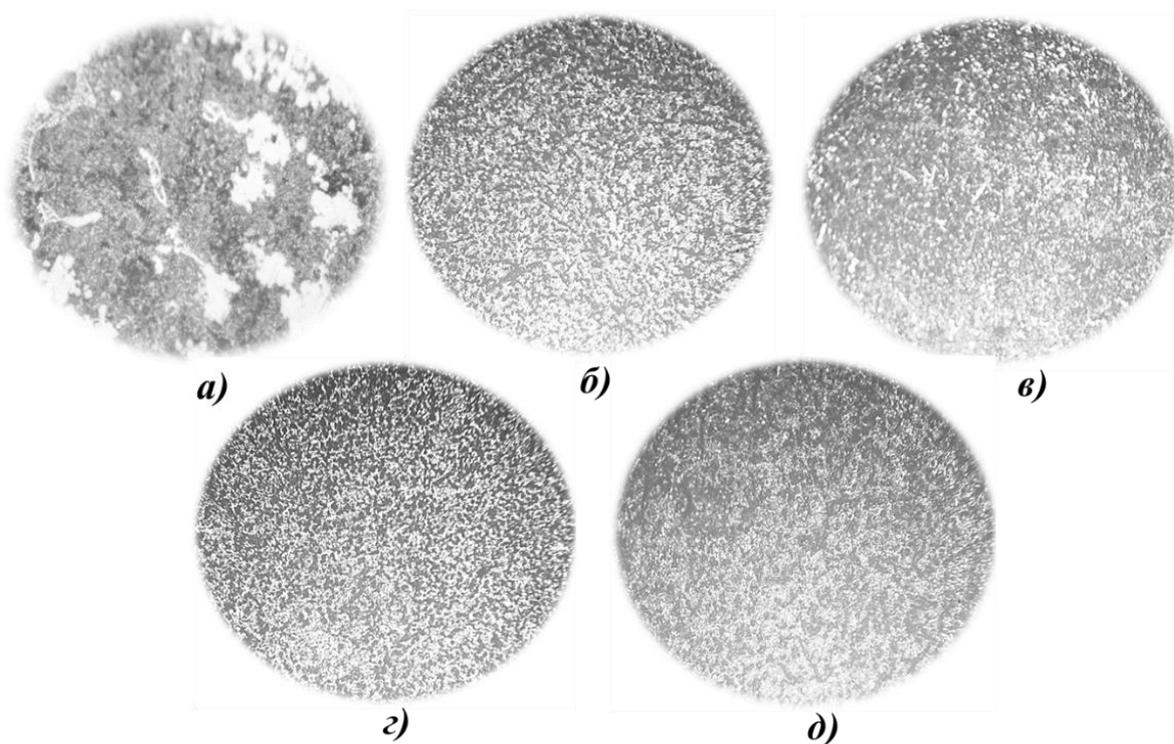


Рисунок 2.7. Микроструктуры (x500) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), содержащего калий, мас. %: 0,0(а); 0,01(б); 0,1(в); 0,5(г); 1,0(д).

Методом микроструктурного анализа, при увеличении 500 крат установлено влияние добавок лития, натрия и калия на микроструктуру свинцового баббита Б(PbSb15Sn10). В результате проведенных исследований установлено, что структура изученных сплавов однотипная и состоит из твердого раствора свинца и других фаз.

Установлено, что добавки до 1,0 мас.% лития, натрия и калия как модификаторы структуры значительно измельчают микроструктуру исходного сплава и она становится однородной и мелкозернистой. Среди щелочных металлов наиболее эффективной модифицирующей добавкой является калий (рис. 2.7).

Одним из широко распространенных видов механических испытаний металлов является измерение твёрдости. Так как большинство свойств металлов и сплавов определяется его структурой, по значению твёрдости можно сделать предварительные выводы о других механических свойствах металла (сплава). Измерение твёрдости позволяет сделать выводы о наличии или отсутствии в деталях упрочненных поверхностей в результате различных видов термической обработки сплавов, связанной с изменением структуры по сечению детали.

Исследование проведено нами на приборе ТШ-2 при нагрузке $P = 250$ кг и диаметром шарика $D = 10$ мм. Испытанию подвергались образцы сплавов толщиной более 6 мм, диаметром 16 мм.

Существует приближенная зависимость предела прочности металла и твердости по Бринеллю.

$$\sigma_B = k \cdot HB, \text{ МПа.} \quad (2.9)$$

Значение k для свинцовых сплавов равно 0,07. С учётом этого пересчитано значение σ_B сплавов. Результаты расчетов представлены в таблице 2.3. Как видно из табл. 2.3 и рис. 2.8, 2.9 при добавке лития, натрия и калия до 1,0 мас. % твердость и прочность исходного сплава понижается.

Твёрдость и прочность свинцового баббита (PbSb15Sn10),
легированного литием, натрием и калием.

Содержание лития, натрия и калия в баббите, мас. %	*Твёрдость НВ, кгс/мм ²	*Твёрдость НВ, МПа	Расчетная прочность, МПа
0,0	22,86	224,18	15,70
0,01Li	21,87	214,47	15,01
0,1Li	19,43	190,54	13,33
0,5Li	17,72	173,77	12,14
1,0Li	16,29	159,75	11,18
0,01Na	22,36	219,27	15,34
0,1Na	20,94	205,35	14,37
0,5Na	18,46	181,03	12,67
1,0Na	17,54	172,01	12,04
0,01K	22,12	216,92	15,18
0,1K	20,27	198,72	13,91
0,5K	18,00	176,51	12,35
1,0K	16,86	165,34	11,57

*-среднее значение определено по результатам 3 измерений.

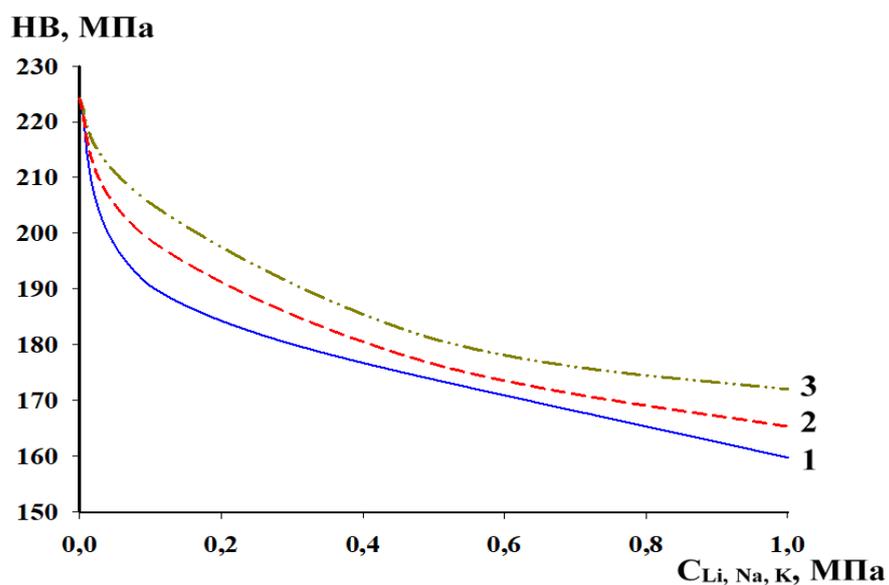


Рисунок 2.8. Зависимость влияния лития, натрия и калия на твердость свинцового баббита (PbSb15Sn10).

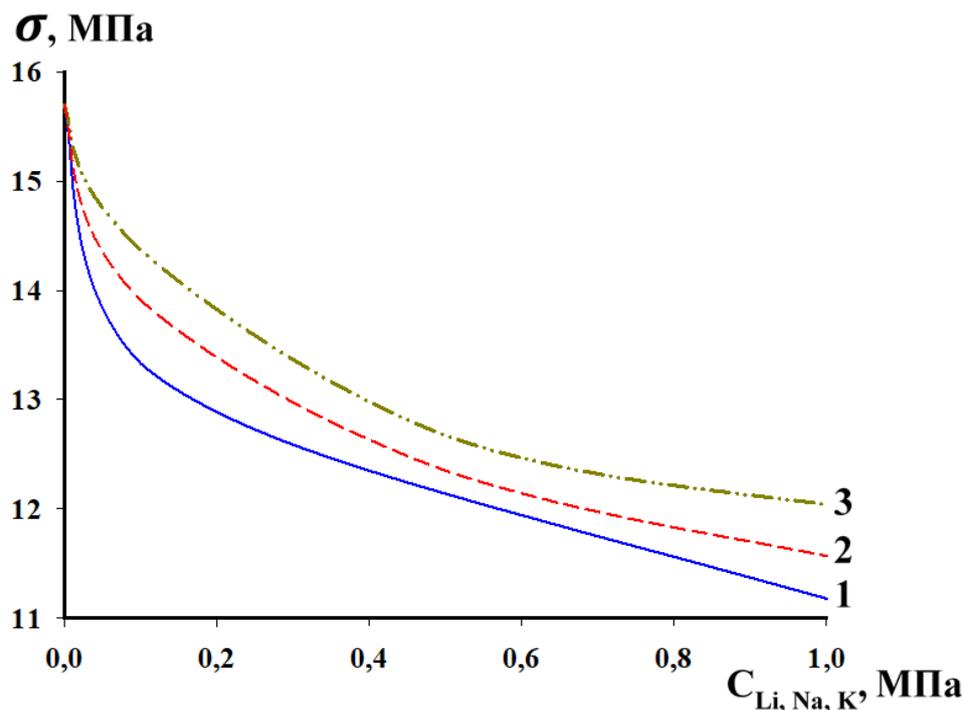


Рисунок 2.9. Влияние лития, натрия и калия на расчётную прочность свинцового баббита Б (PbSb15Sn10).

Как видно из табл. 2.3 при добавке щелочных элементов (Li, Na, K) до 1,0 мас. % твердость и прочность исходного сплава уменьшается. Среди изученных щелочных элементов наибольшее положительное воздействие оказывают добавки натрия.

2.2. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б (PbSb15Sn10), легированного литием [105, 106]

Одним из важнейшим физическим свойством свинцового баббита является теплоёмкость. В данном разделе приведены результаты исследования температурной зависимости удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б (PbSb15Sn10), легированного литием в режиме «охлаждения» в диапазоне 298,15–550 К.

Для определения скорости охлаждения строят кривые охлаждения исследуемых образцов. Кривая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его в неподвижном воздухе. Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного литием представлены на рис. 2.2а. Шаг измерения температуры составил 0,1 К. Временной интервал фиксации температуры составлял 10 с. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 298,15 К до 673 К составляла $\pm 1\%$, а в интервале более 673 К $\pm 2,5\%$. Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 4%. В нашем случае погрешность не превышал 1%. Вся обработка результатов производилась по программе MS Excel и графики строились с помощью программы Sigma Plot 10.0. Коэффициент корреляции составил не менее 0,999.

Полученные кривые охлаждения образцов из полученных сплавов (рис. 2.10) описываются уравнением вида

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (2.10)$$

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

Дифференцируя уравнение (2.10) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов из сплавов

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (2.11)$$

Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (2.11) для исследованных образцов приведены в таблице 2.4. Кривые зависимости скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием представлены на рис. 2.11.

Далее по рассчитанным значениям величин скоростей охлаждения образцов из сплавов по уравнению (2.11) была вычислена удельная теплоёмкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием. Получено следующее общее уравнение температурной зависимости удельной теплоемкости сплавов и эталона (Pb марки С00)

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (2.12)$$

Таблица 2.4

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.11) для свинцового баббита с литием Б(PbSb15Sn10) и эталона (Pb марки С00)

Содержание лития в баббите, мас.%	a , К	$b \cdot 10^{-2}$, c^{-1}	p , К	$k \cdot 10^{-4}$, c^{-1}	$a \cdot b$, Kc^{-1}	$pk \cdot 10^{-3}$, Kc^{-1}
0,0	264,4375	0,887	303,1807	0,283	2,34	8,59
0,01	264,4435	0,887	304,8877	0,282	2,35	8,60
0,1	264,4437	0,887	306,2875	0,281	2,35	8,60
0,5	264,4400	0,887	307,1825	0,280	2,35	8,60
1,0	264,4382	0,887	308,0800	0,279	2,34	8,59
Эталон	264,4373	0,886	302,1809	0,284	2,34	8,59

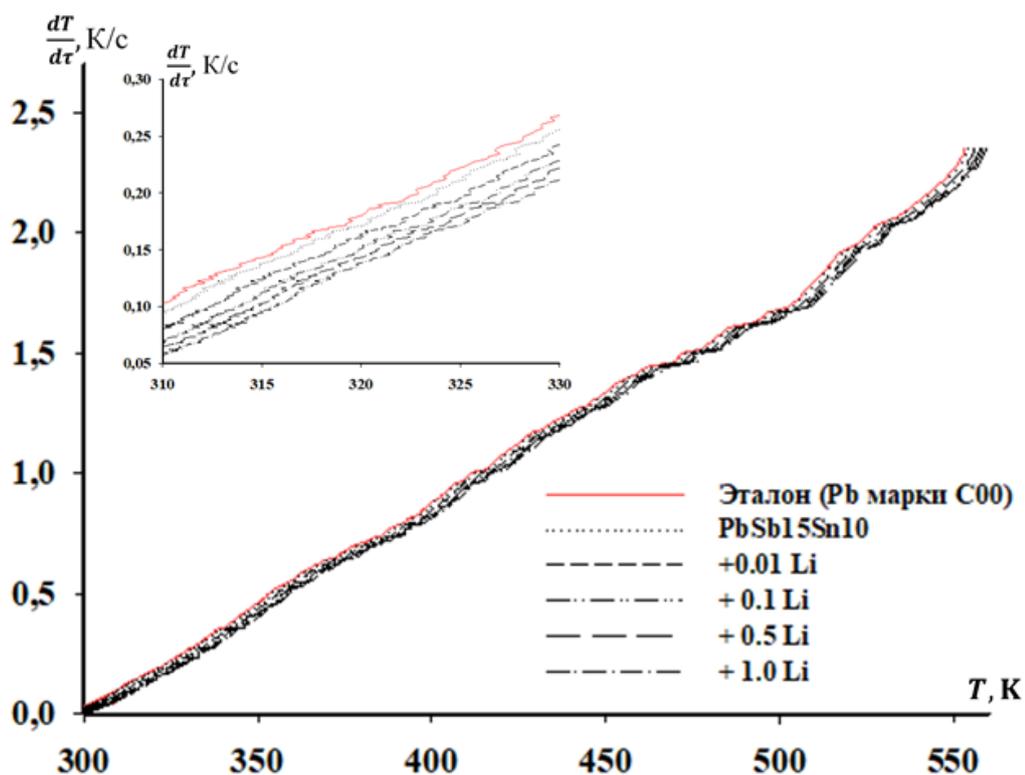


Рисунок 2.10. Термограммы свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием и эталона (Pb марки С00)

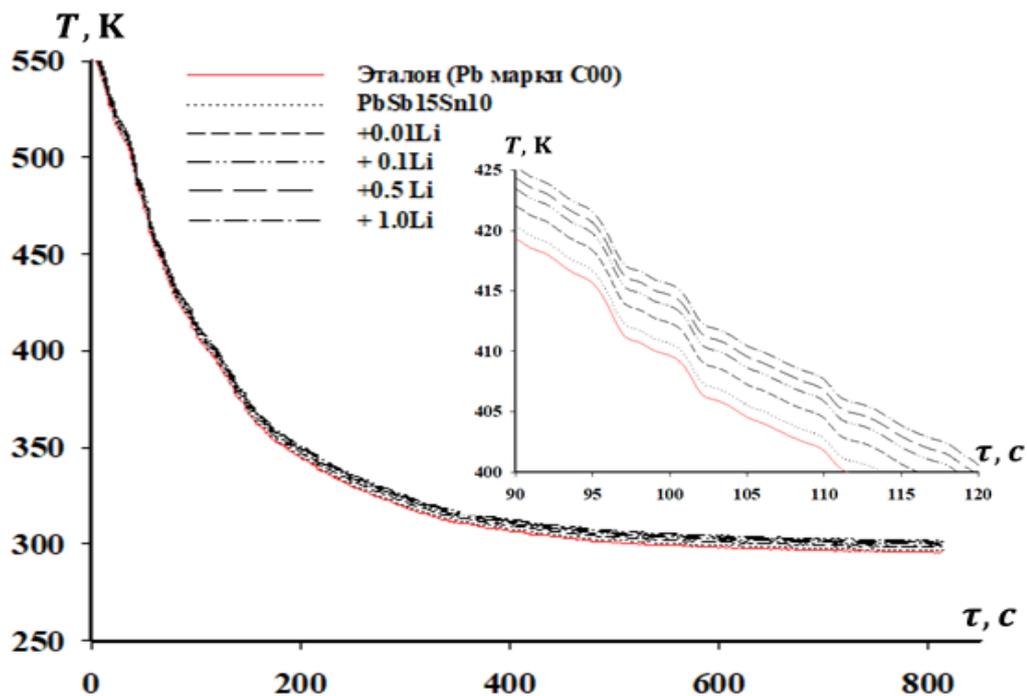


Рисунок 2.11. График скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием и эталона (Pb марки С00)

Значения коэффициентов уравнения (2.12) температурной зависимости теплоёмкости для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного литием, представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5

Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.12) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием и эталона (Pb марки С00)

Содержание лития в баббите, мас.%	a , $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	b , $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^2)$	$c\cdot 10^{-3}$, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^3)$	$d\cdot 10^{-5}$, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^4)$	Коэффициент корреляции R
0,0	150,5740	-0,0852	0,365	-0,0297	0,999
0,01	151,0247	-0,0866	0,700	-0,0302	0,999
0,10	154,9641	-0,0995	0,417	-0,0346	0,999
0,5	172,5639	-0,1570	0,626	-0,0542	0,999
1,0	194,5256	-0,2285	0,887	-0,0786	0,999
Эталон	105,60	0,0940	-0,085	0,005	1,0

Результаты расчёта температурной зависимости теплоемкости для баббита Б(PbSb15Sn) с литием по формулам (2.8) и (2.12) через 50 К представлены на рис. 2.12 и таблице 2.6. Как видно с ростом температуры и содержание лития теплоемкость сплавов растёт.

Таблица 2.6

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием и эталона (Pb марки С00)

Содержание лития в баббите, мас.%	Т, К					
	300	350	400	450	500	550
0,0	149,84	152,73	155,89	159,08	162,09	164,71
0,01	150,19	153,09	156,26	159,46	162,47	165,07
0,1	153,30	156,39	159,74	163,10	166,21	168,82
0,5	167,13	171,02	175,19	179,25	182,77	185,36
1,0	184,41	189,33	194,57	199,52	203,60	206,22
Эталон	127,50	130,23	132,80	135,24	137,60	139,91

С использованием рассчитанных значений теплоемкости и экспериментально полученных величин скоростей охлаждения образцов, нами был вычислен коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием по формуле

$$\alpha = \frac{C_p^0 \cdot m \cdot \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}, \quad (2.13)$$

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

На рисунке 2.12 приведены результаты расчета коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, в зависимости от температуры. Добавки лития и температура увеличивают коэффициент теплоотдачи баббита Б(PbSb15Sn10).

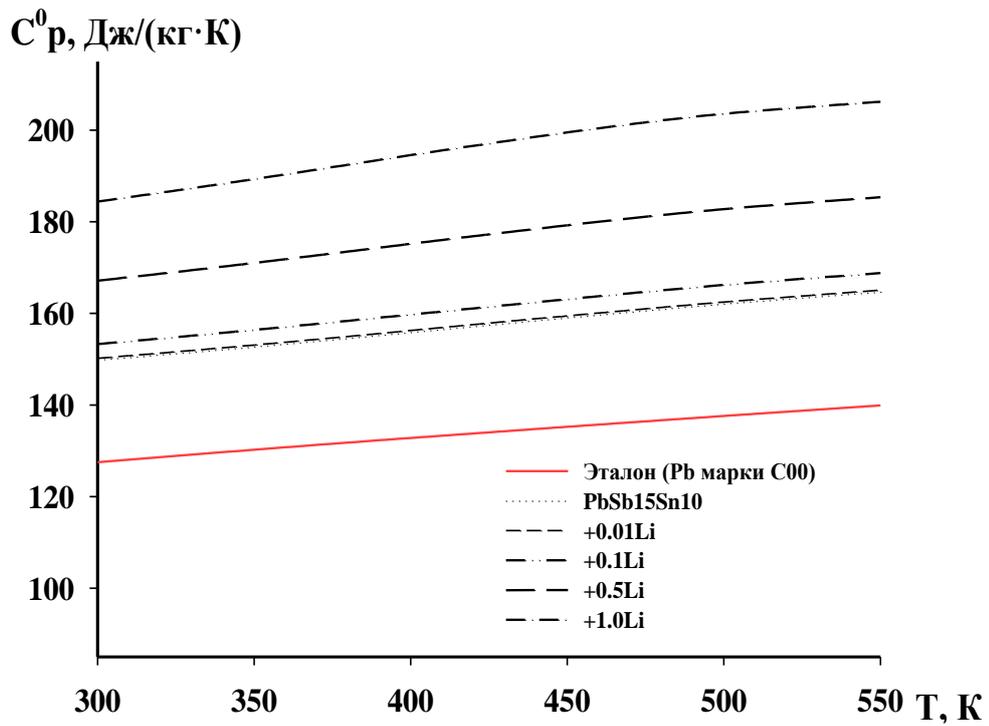


Рисунок 2.11. Температурная зависимость теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием и эталона (Pb марки С00)

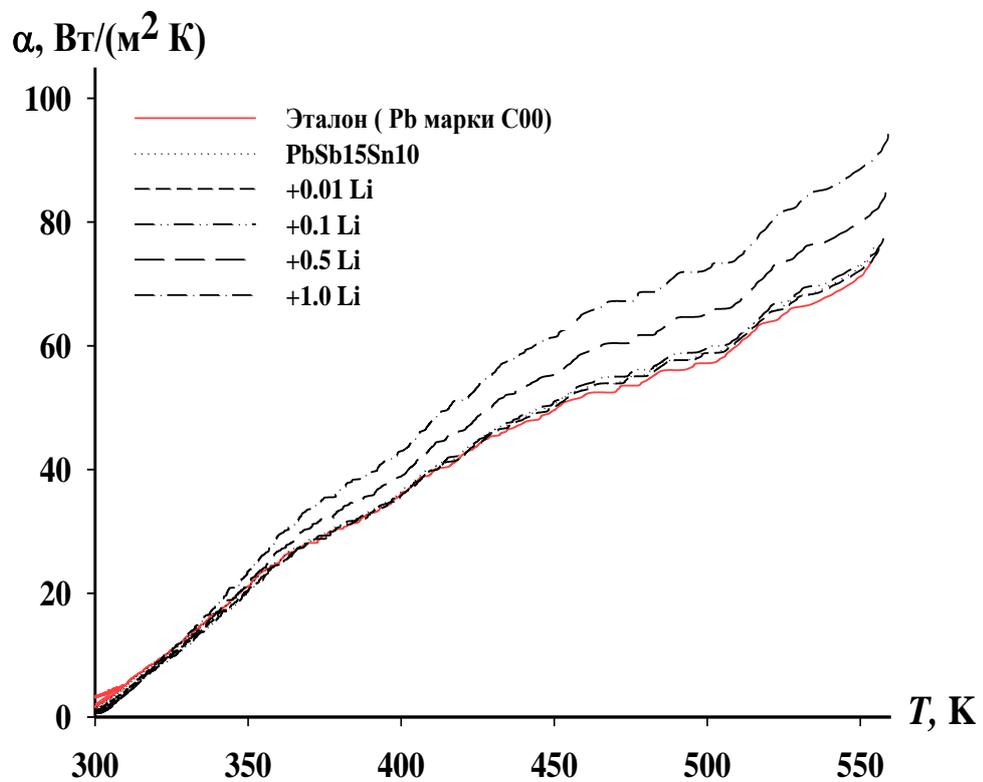


Рисунок 2.12. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием и эталона (Pb марки С00)

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием были использованы интегралы от удельной теплоёмкости по уравнению (2.12):

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = \alpha(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{2}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{2}(T^4 - T_0^4); \quad (2.14)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{b}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (2.15)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (2.16)$$

где $T_0 = 298,15$ К.

Результаты расчёта изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием представлены на рис. 2.13 и таблице 2.7.

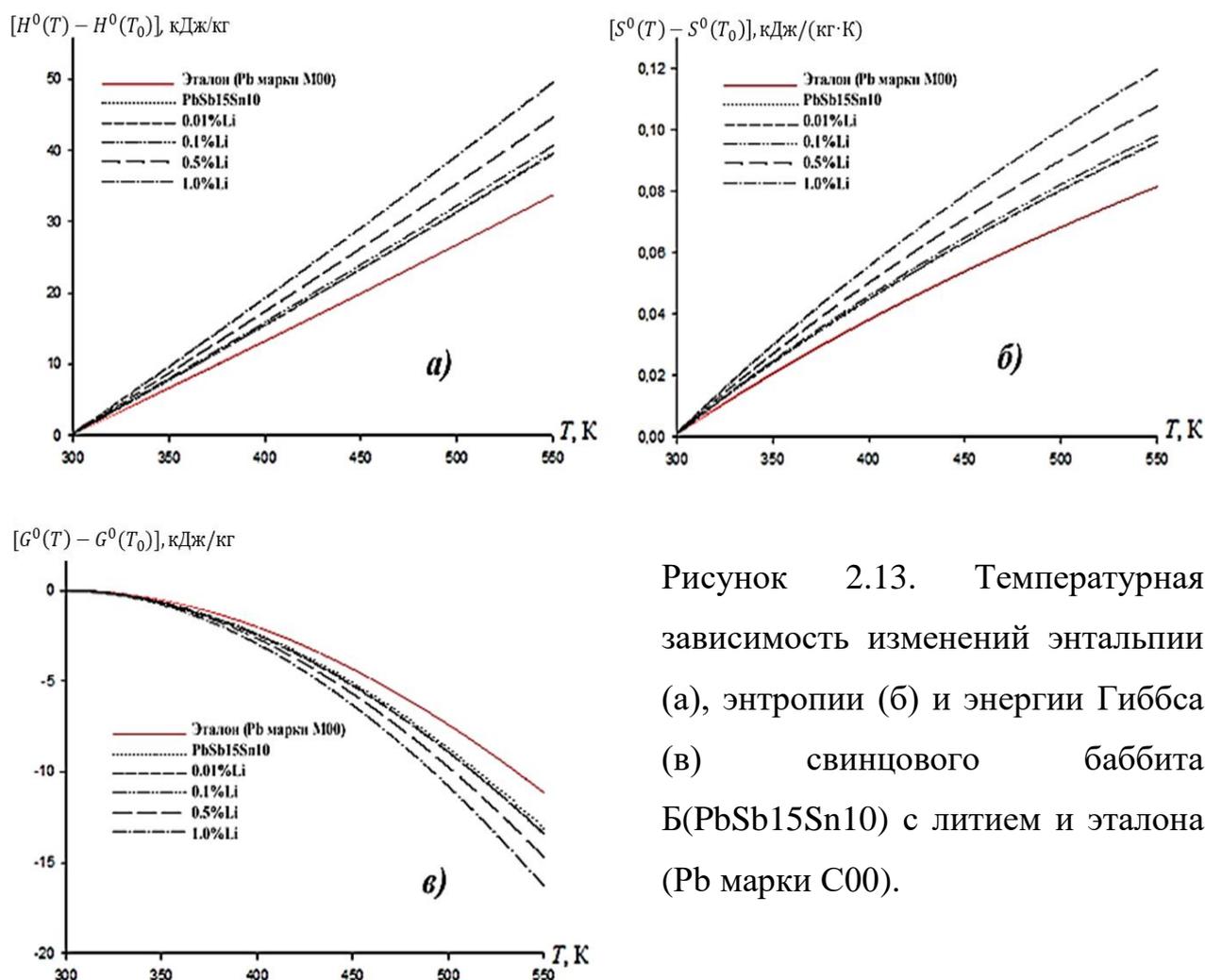


Рисунок 2.13. Температурная зависимость изменений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием и эталона (Pb марки С00).

Таблица 2.7.

Температурная зависимость изменений термодинамических функций
свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием и эталона
(Pb марки С00)

Т, К	Эталон	Содержание лития в баббите, мас.%				
		0,0	0,01	0,1	0,5	1,0
	[$H^0(T) - H^0(T_0)$], кДж/кг для сплавов					
300	0,236	0,277	0,277	0,284	0,309	0,342
350	6,679	7,856	7,855	8,025	8,766	9,728
400	13,256	15,593	15,586	15,927	17,429	19,386
450	19,957	23,497	23,478	23,993	26,301	29,321
500	26,779	31,572	31,529	32,218	35,367	39,511
550	33,717	39,800	39,724	40,581	44,592	49,902
[$S^0(T) - S^0(T_0)$], кДж/(кг·К) для баббитов						
300	0,0008	0,0009	0,0009	0,0009	0,0010	0,001
350	0,0206	0,0242	0,0243	0,0248	0,0271	0,0301
400	0,0382	0,0449	0,0449	0,0459	0,0502	0,0556
450	0,0539	0,0635	0,06351	0,0649	0,0711	0,0792
500	0,0684	0,0804	0,0805	0,0822	0,0902	0,1007
550	0,0816	0,0961	0,0962	0,0982	0,1078	0,1205
[$G^0(T) - G^0(T_0)$], кДж/кг для баббитов						
300	-0,0007	-0,0008	0,0008	-0,0009	-0,0001	-0,0011
350	-0,5477	-0,6443	-0,6443	-0,6582	-0,7185	-0,7966
400	-2,0275	-2,3846	-2,3842	-2,4360	-2,6622	-2,9560
450	-4,3391	-5,1048	-5,1027	-5,2141	-5,7042	-6,3425
500	-7,4033	-8,7142	-8,7086	-8,8988	-9,7446	-10,849
550	-11,156	-13,1399	13,1279	-13,4144	-14,7013	-16,3869

Результаты исследования теплоемкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$ показывают, что легирующий компонент в изученном концентрационном интервале (0,01 - 1,0 мас. %) увеличивает теплоёмкость, энтальпию и энтропию исходного сплава. При этом значение энергии Гиббса сплавов уменьшается. Получены полиномы температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) для свинцового баббита БЛи ($PbSb15Sn10Li$) с литием, которые с коэффициентом корреляции $R_{кор.} = 0,999$ описывают их изменения.

2.3. Теплоёмкость и термодинамические функции свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$ с натрием [107, 108]

Термодинамические и теплофизические свойства свинца и его сплавов являются предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Имеющиеся экспериментальные данные включают измерения теплоемкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при нормальном давлении в диапазоне температуры 300–550 К.

В этом разделе представлены результаты экспериментального определения теплоёмкости свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$ с натрием и расчет температурной зависимости изменений термодинамических функций данных сплавов.

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$ с натрием представлены на рис. 2.14. Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.11) для исследуемых образцов приведены в таблице 2.8. Кривые зависимости скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$ с натрием представлены на рис. 2.15.

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.8) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием и эталона (Pb марки С00)

Содержание натрия в баббите, мас.%	a , К	$b \cdot 10^{-2}$, c^{-1}	p , К	$k \cdot 10^{-4}$, c^{-1}	ab , Kc^{-1}	$pk \cdot 10^{-3}$, Kc^{-1}
0,0	264,4375	0,887	303,1807	0,283	2,34	8,59
0,01	264,4431	0,887	301,8882	0,285	2,35	8,61
0,1	264,4433	0,887	303,2880	0,284	2,35	8,60
0,5	264,4395	0,887	304,1830	0,283	2,35	8,60
1,0	264,4375	0,887	303,4807	0,283	2,34	8,59
Эталон	105,60	0,0940	-0,085	0,005	1,0	105,60

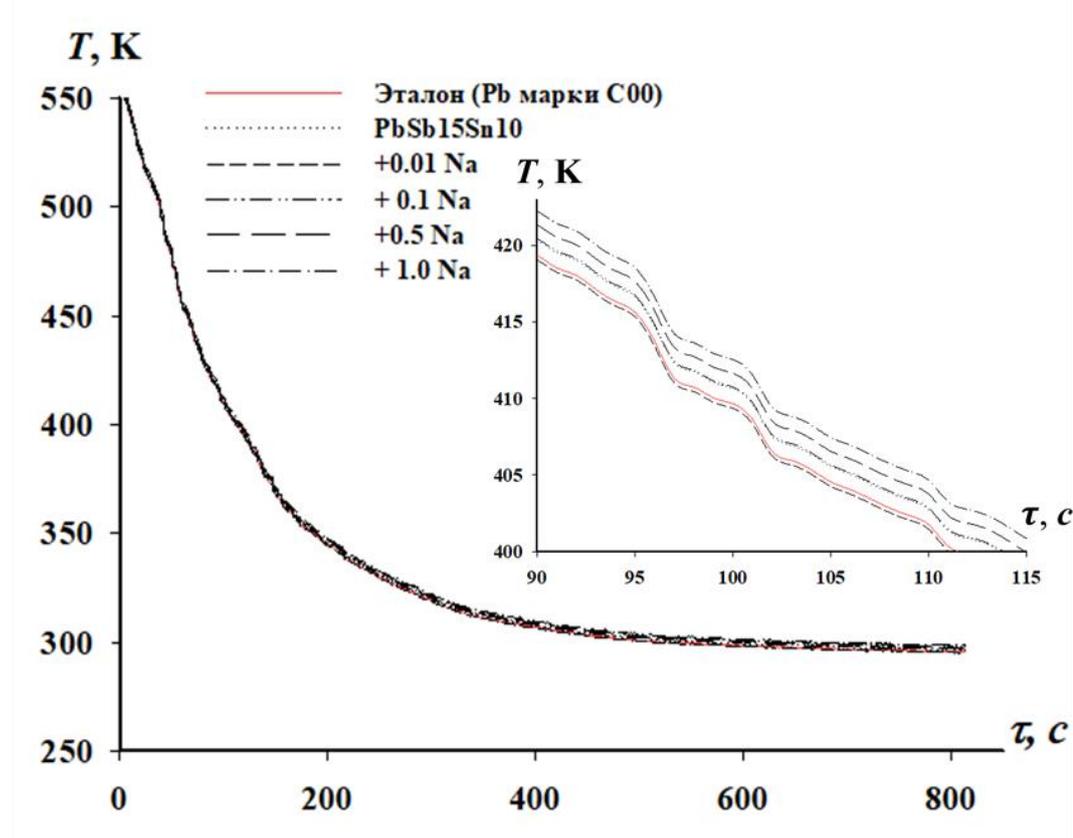


Рисунок 2.14. Термограммы свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием и эталона (Pb марки С00)

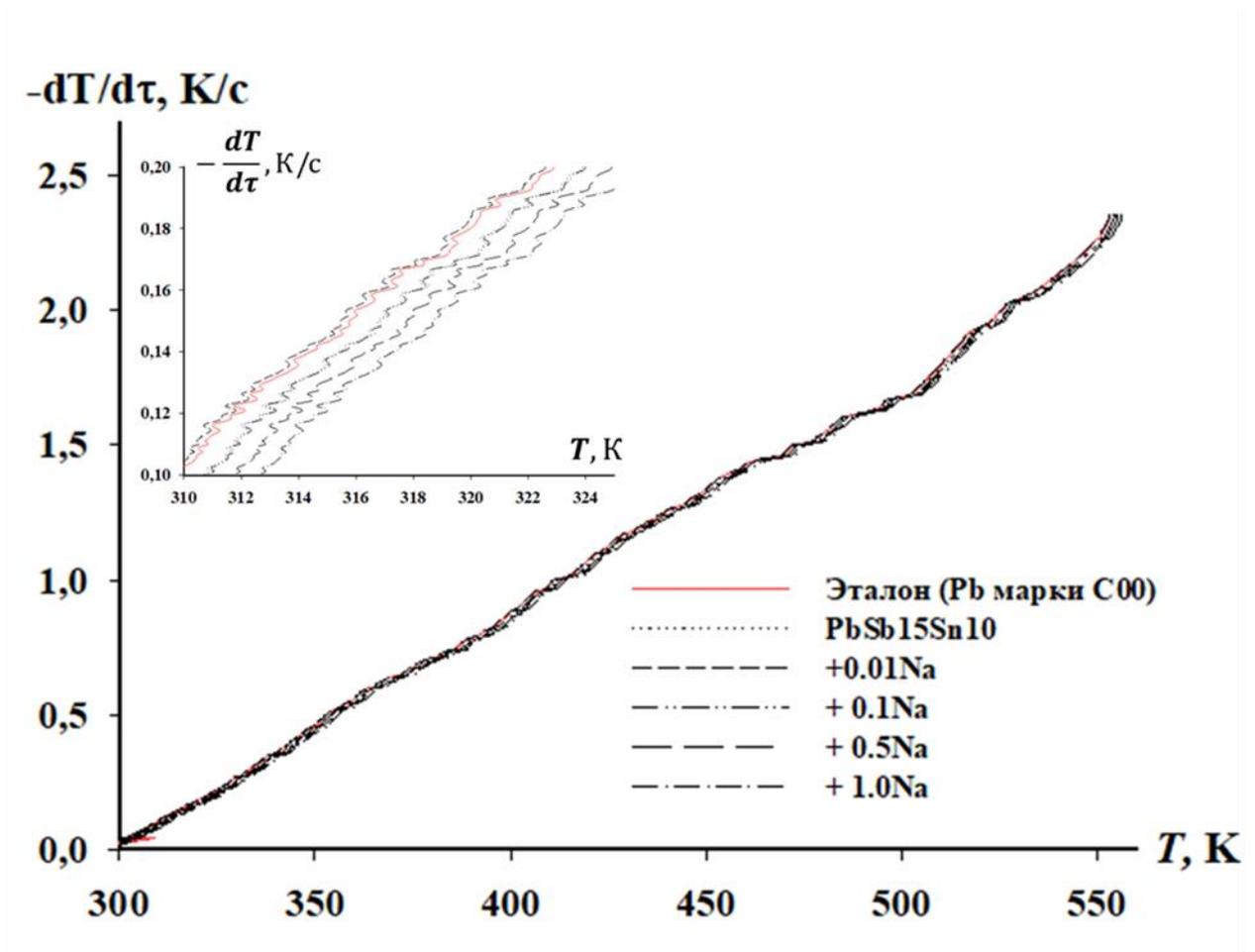


Рисунок 2.15. График скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием и эталона (Pb марки C00)

Далее по рассчитанным значениям величин скоростей охлаждения образцов из сплавов по уравнению (2.11) была вычислена удельная теплоёмкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием.

Значения коэффициентов уравнений (2.11) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием представлены в таблице 2.9.

Результаты расчёта температурной зависимости теплоемкости для баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием по формулам (2.8) и (2.13) через 50 К представлены в таблице 2.10 и на рис. 2.16. Как видно с ростом температуры и содержание натрия теплоемкость исходного сплава растёт.

С использованием рассчитанных значений теплоемкости и экспериментально полученных величин скоростей охлаждения образцов,

нами был вычислен коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием. Результаты расчета коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием, в зависимости от температуры представлен на рис. 2.17. Добавки натрия и температура увеличивают теплоемкость и коэффициент теплоотдачи баббита Б(PbSb15Sn10).

Таблица 2.9

Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.13) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием и эталона (Pb марки С00)

Содержание натрия в баббите, 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
0,0	150,574	-0,085	0,365	-0,0297	0,999
0,01	151,132	-0,081	0,356	-0,0291	0,999
0,1	151,494	-0,081	0,560	-0,0287	0,999
0,5	153,956	-0,045	0,273	-0,0230	0,999
1,0	156,003	-0,045	0,273	-0,0230	0,998
Эталон	105,60	0,094	-0,085	0,005	1,0

Таблица 2.10

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием и эталона (Pb марки С00)

Содержание натрия в баббите, мас. %	Т, К					
	300	350	400	450	500	550
0,0	149,84	152,73	155,89	159,08	162,09	164,71
0,01	150,95	153,84	156,98	160,16	163,15	165,74
0,1	151,88	154,84	158,09	161,38	164,52	167,28
0,5	158,54	161,42	164,43	167,42	170,20	172,61
1,0	160,86	163,83	166,96	170,08	173,00	175,57
Эталон	127,50	130,23	132,80	135,24	137,60	139,91

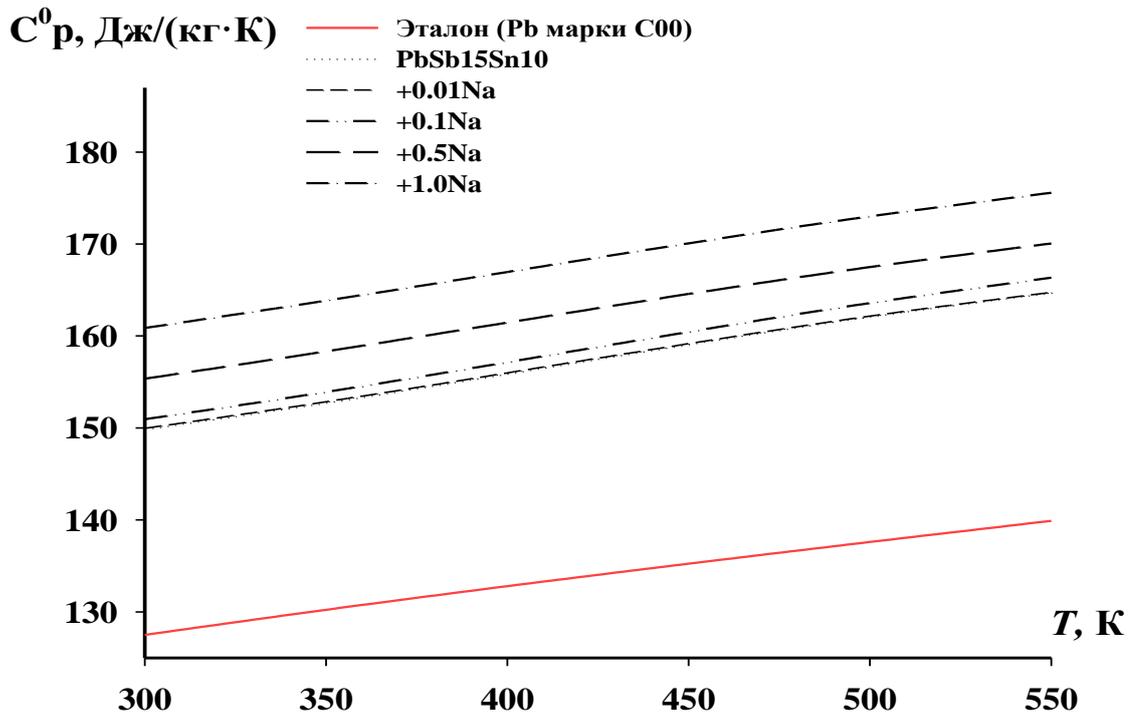


Рисунок 2.16. Температурная зависимость теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием и эталона (Pb марки C00)

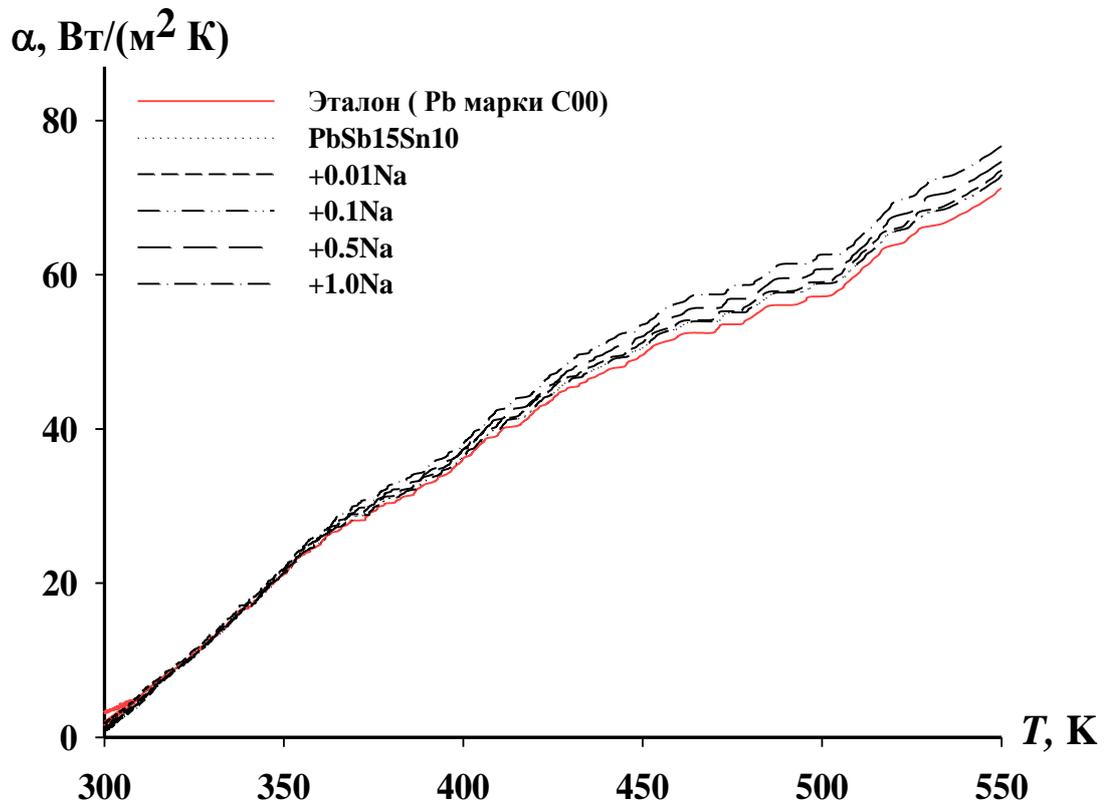


Рисунок 2.17. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием и эталона (Pb марки C00)

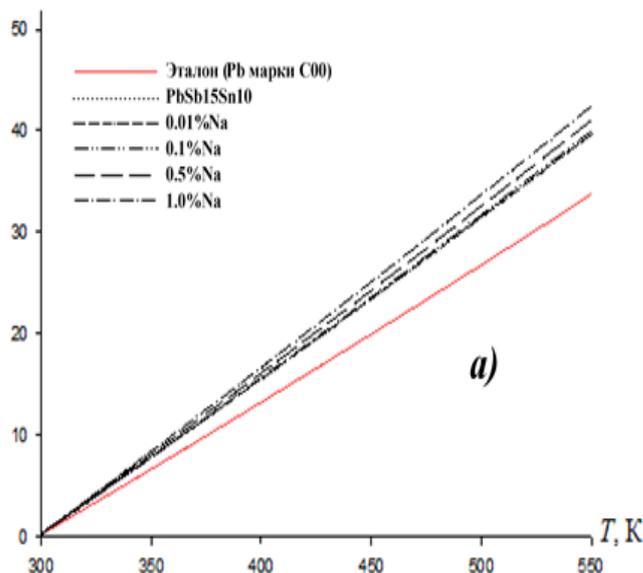
Для расчёта температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по (2.14) – (2.16) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием были использованы интегралы от удельной теплоёмкости по уравнению (2.12). Результаты расчёта изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием представлены в таблице 2.11 и на рис. 2.18.

Таблица 2.11

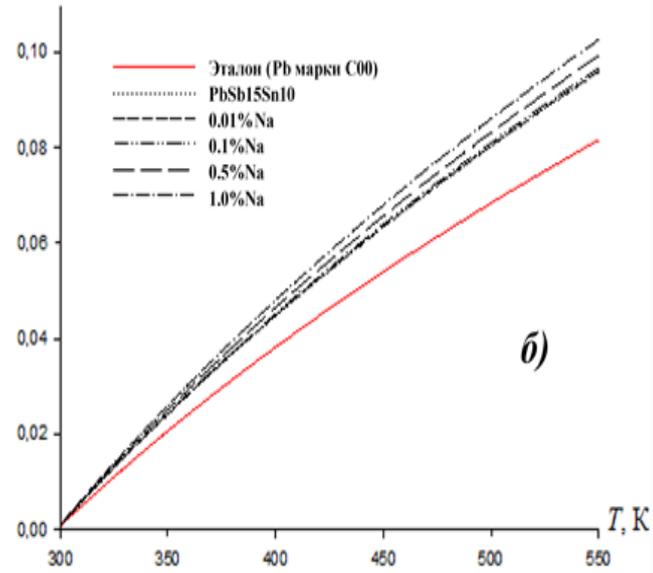
Температурная зависимость изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием и эталона (Pb марки С00)

Т, К	Эталон	Содержание натрия в баббите, мас.%				
		0,0	0,01	0,1	0,5	1,0
$[H^0(T) - H^0(T_0)]$, кДж/кг для бабитов						
300	0,236	0,277	0,277	0,281	0,293	0,297
350	6,679	7,856	7,858	7,947	8,291	8,413
400	13,256	15,593	15,668	15,770	16,437	16,683
450	19,957	23,497	23,597	23,757	24,734	25,109
500	26,779	31,572	31,683	31,906	33,176	33,688
550	33,717	39,800	39,906	40,203	41,748	42,404
$[S^0(T) - S^0(T_0)]$, кДж/(кг·К) для бабитов						
300	0,0008	0,0009	0,0009	0,0009	0,0010	0,0010
350	0,0206	0,0242	0,0244	0,0245	0,0256	0,0260
400	0,0382	0,0449	0,0451	0,0445	0,0473	0,0481
450	0,0539	0,0635	0,0638	0,0642	0,0669	0,0679
500	0,0684	0,0804	0,0808	0,0814	0,0847	0,0860
550	0,0816	0,0961	0,0965	0,0972	0,1010	0,1026
$[G^0(T) - G^0(T_0)]$, кДж/кг для бабитов						
300	-0,0007	-0,0008	-0,0009	-0,0009	-0,0010	-0,0010
350	-0,5477	-0,6443	-0,6478	-0,6518	-0,6802	-0,6902
400	-2,0275	-2,3846	-2,3970	-2,4123	-2,5160	-2,5533
450	-4,3391	-5,1048	-5,1296	-5,1630	-5,3819	-6,4623
500	-7,4033	-8,7142	-8,7534	-8,8117	-9,1794	-9,3177
550	-11,1560	-13,1399	-13,1940	-13,2840	-13,8290	-14,0392

$[H^0(T) - H^0(T_0)], \text{кДж/кг}$



$[S^0(T) - S^0(T_0)], \text{кДж/(кг·К)}$



$[G^0(T) - G^0(T_0)], \text{кДж/кг}$

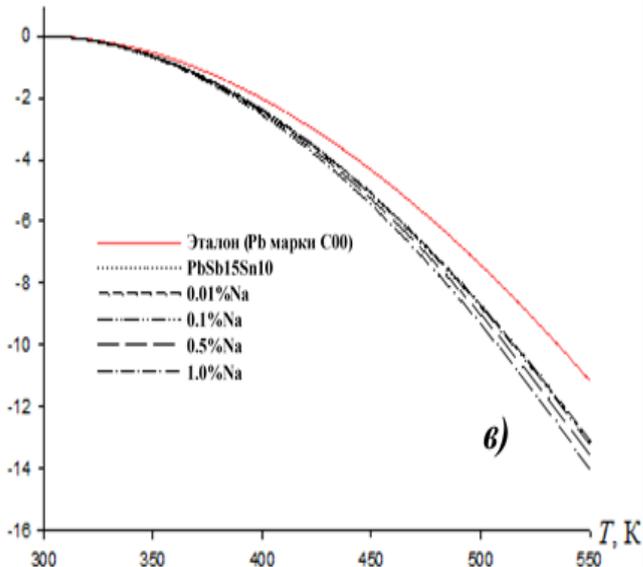


Рисунок 2.18. Температурная зависимость изменений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием и эталона (Pb марки C00).

Получены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) для свинцового баббита с натрием Б(PbSb15Sn10), которые с коэффициентом корреляции $R_{\text{кор.}} = 0,999$ описывают их изменений.

Результаты исследования теплоемкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) показывают, что легирующий компонент в изученном концентрационном интервале (0,01 - 1,0 мас. %) и температура увеличивают теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпию и энтропию исходного сплава. При

этом значение энергии Гиббса сплавов от температуры и содержания натрия уменьшается.

2.5. Теплоемкость и термодинамические свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с калием [109, 110]

Основными теплофизическими свойствами материалов являются их теплоемкость и теплопроводность при изменении температурного режима (нагрев или охлаждении). Эти свойства зависят от температуры, и определяются прямыми измерениями с использованием специальных приборов [109].

Данные о термодинамических свойствах свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с калием от температуры в литературе отсутствуют. В настоящей работе впервые измерена теплоемкость свинцового баббита, с калием в области температуры 300-550К. Полученные экспериментальные данные позволили вычислить термодинамические функции (энтальпия, энтропия, энергия Гиббс) данных сплава.

В этом разделе представлены результаты экспериментального определения теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с калием и расчета температурной зависимости изменений термодинамических функций данных сплавов.

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с калием представлены на рис. 2.19. Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.11) для исследованных образцов приведены в таблице 2.12. Кривые зависимости скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с калием представлены на рис. 2.20.

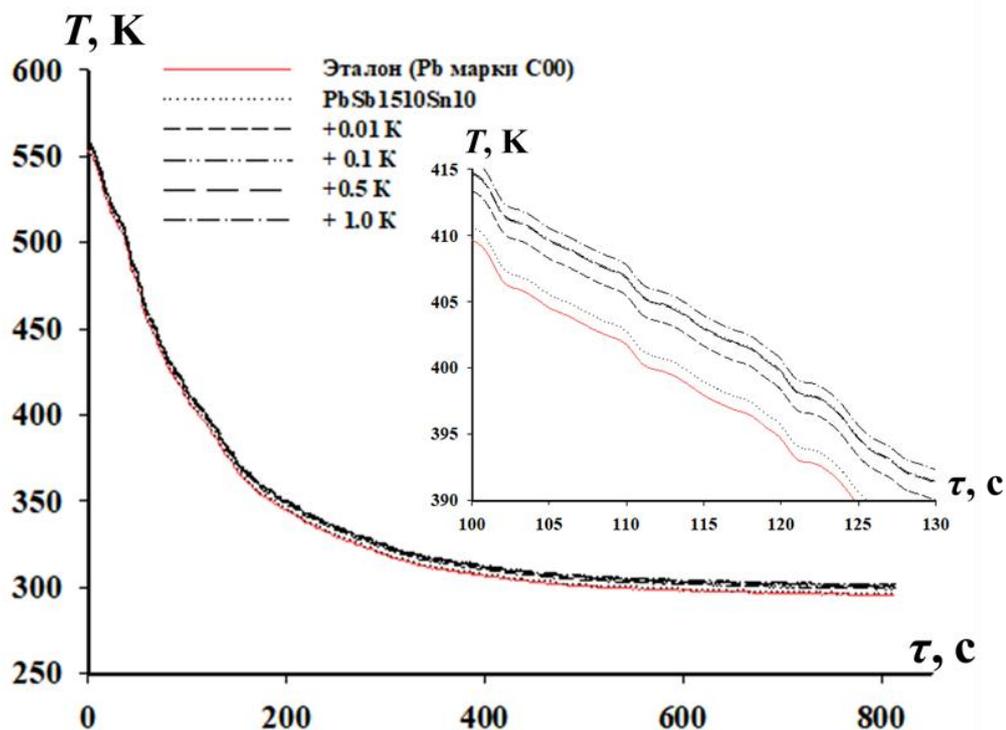


Рисунок 2.19. Термограммы образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10K) с калием и эталона (Pb марки С00)

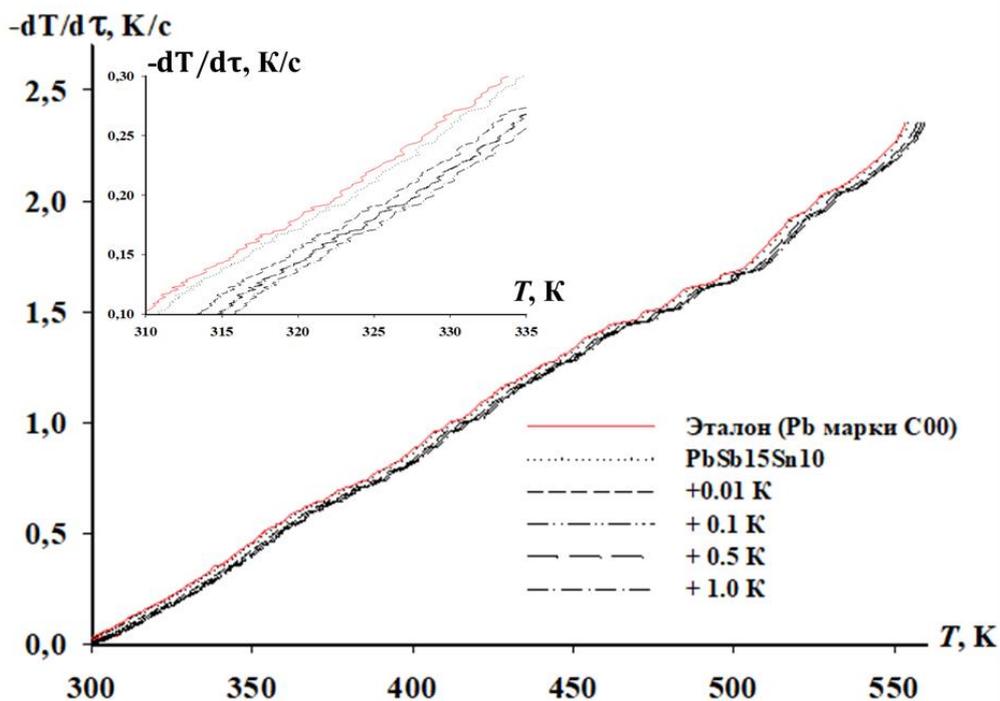


Рисунок 2.20. График скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10)с калием и эталона (Pb марки С00)

Таблица 2.12.

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.11) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с калием и эталона (Pb марки С00)

Содержание калия в баббите, мас.%	a , К	$b \cdot 10^{-2}$, c^{-1}	p , К	$k \cdot 10^{-4}$, c^{-1}	ab , Kc^{-1}	$pk \cdot 10^{-3}$, Kc^{-1}
0,0	264,43	0,88	303,18	0,28	2,32	8,49
0,01	264,44	0,88	303,18	0,28	2,33	8,49
0,1	264,44	0,89	305,88	0,28	2,35	8,56
0,5	264,44	0,89	307,18	0,28	2,35	8,60
1,0	264,44	0,89	307,28	0,28	2,35	8,60
Эталон	264,44	0,88	302,18	0,28	2,34	8,46

Далее по рассчитанным значениям величин скоростей охлаждения образцов из сплавов по уравнению (2.11) была вычислена удельная теплоёмкость свинцового баббита с калием БК (PbSb15Sn10К). При температуре выше комнатной температурная зависимость теплоемкостей сплавов описывается эмпирическим уравнением (2.12).

Значения коэффициентов уравнения температурной зависимости теплоёмкости (2.12) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с калием, представлены в таблице 2.13.

Таблица 2.13

Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.12) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с калием и эталона (Pb марки С00)

Содержание калия в баббите, 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
0,0	150,57	-0,08	0,36	-0,03	0,999
0,01	150,71	-0,08	0,36	-0,23	0,999
0,1	150,77	-0,08	0,36	-0,29	0,999
0,5	151,24	-0,07	0,33	-0,28	0,999
1,0	151,87	-0,05	0,30	-0,26	0,998
Эталон	105,60	0,09	-0,08	0,01	1,00

Результаты расчёта температурной зависимости теплоемкости для баббита Б(PbSb15Sn10) с калием по формулам (2.8) и (2.12) через 50К представлены на рис. 2.21 и в таблице 2.14. Как видно с ростом температуры и содержание калия теплоемкость сплавов растёт.

Таблица 2.14

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10)с калием и эталона (Pb марки С00)

Содержание калия в баббите, мас.%	Т, К					
	300	350	400	450	500	550
0,0	149,84	152,73	155,89	159,08	162,09	164,71
0,01	149,98	152,86	155,98	159,15	162,14	164,72
0,1	150,48	153,36	156,49	159,66	162,64	165,21
0,5	153,00	155,97	159,15	162,34	165,32	167,88
1,0	156,16	159,22	162,43	165,61	168,55	171,08
Эталон	127,50	130,23	132,80	135,24	137,60	139,91

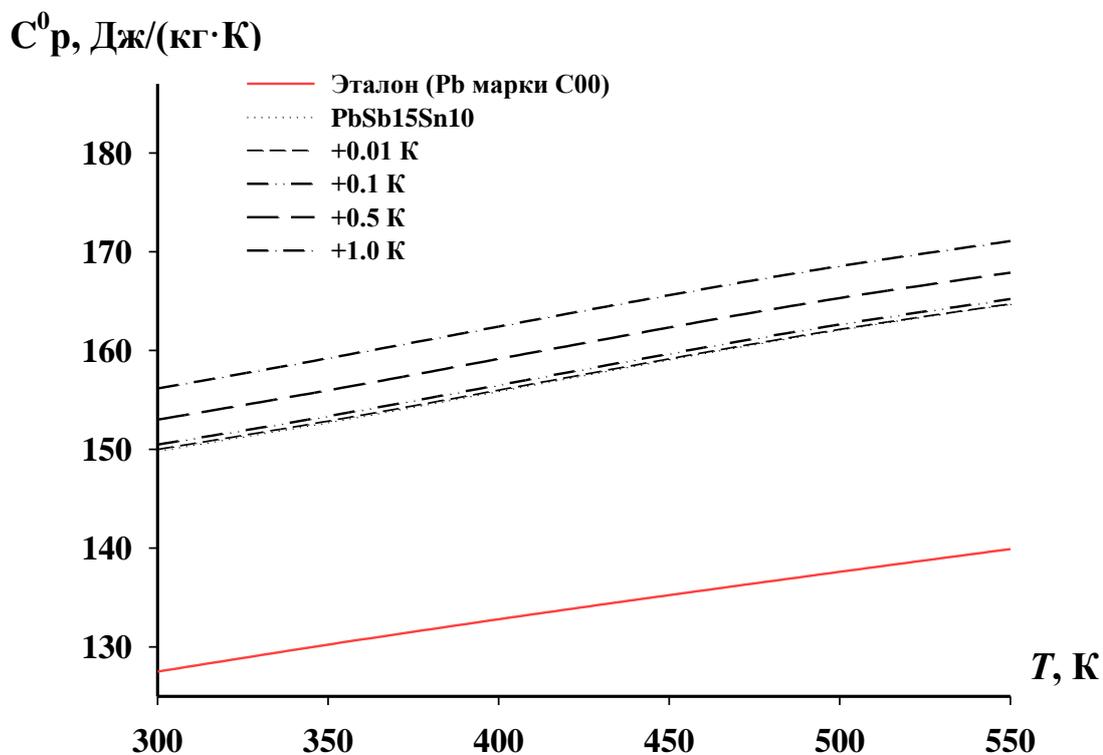


Рисунок 2.21. Температурная зависимость теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с калием и эталона (Pb марки С00)

С использованием рассчитанных значений теплоемкости и экспериментально полученных величин скоростей охлаждения образцов, нами был вычислен коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с калием по формуле (2.13).

На рисунке 2.22 приведены результаты расчета коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с калием, в зависимости от температуры. Добавки калия и температура увеличивают коэффициент теплоотдачи баббита Б(PbSb15Sn10).

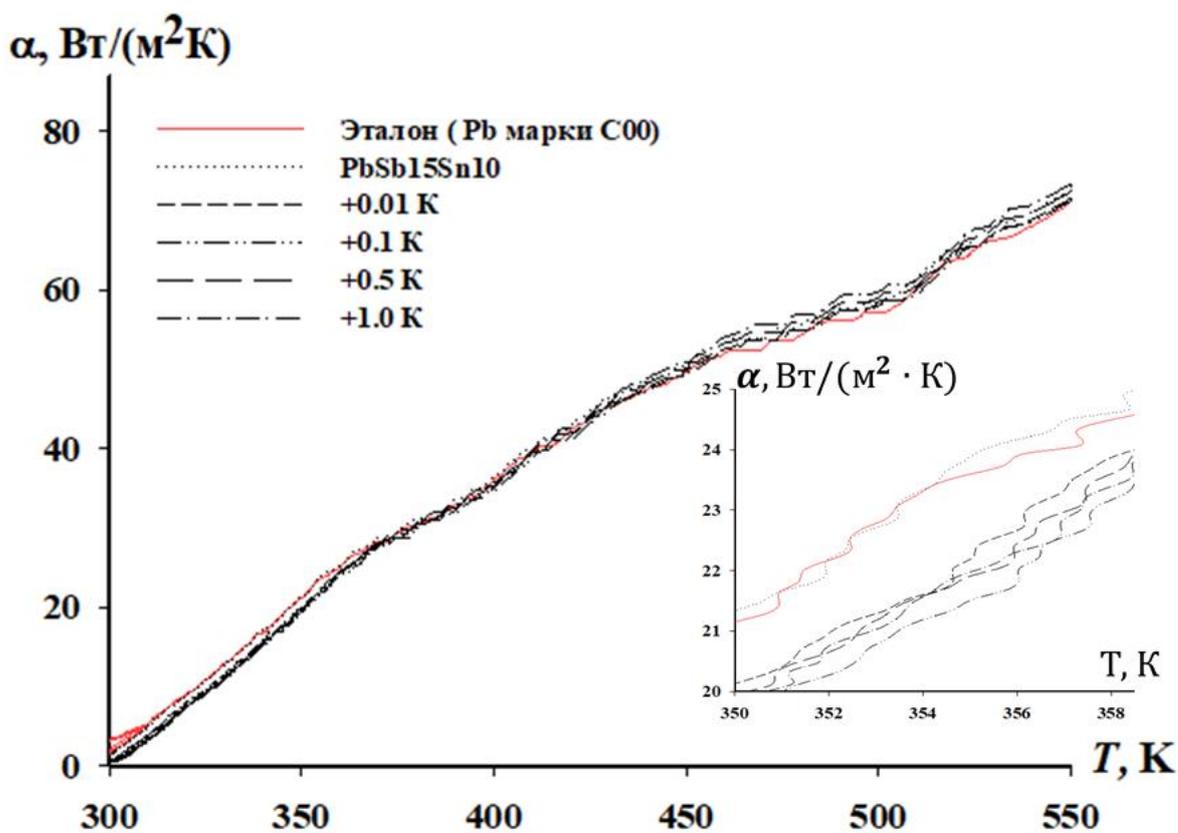


Рисунок 2.22. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с калием и эталона (Pb марки С00)

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по (2.14) – (2.16) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с калием были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (2.12).

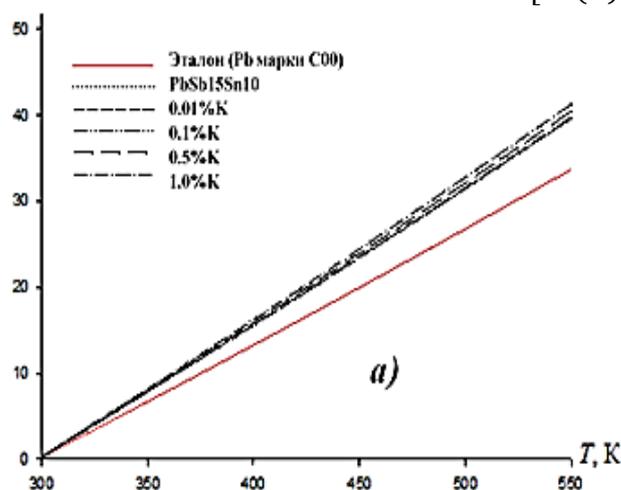
Результаты расчёта изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с калием представлены в табл. 2.15 и на рис. 2.23.

Таблица 2.15

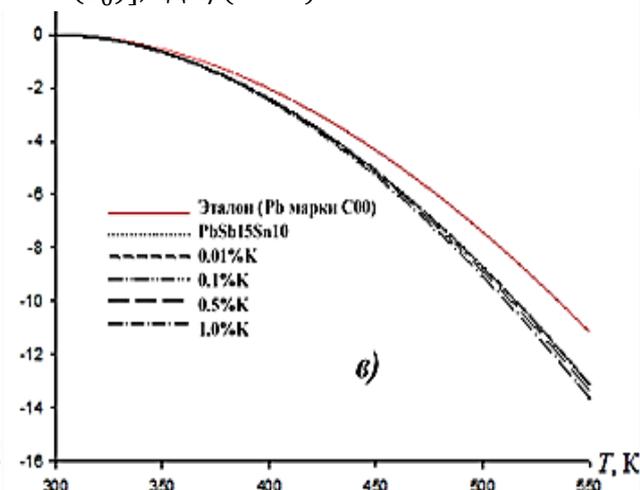
Температурная зависимость изменений термодинамических функций свинцового баббита калием Б(PbSb15Sn10) и эталона (Pb марки С00)

Т, К	Эталон	Содержание калия в сплаве, мас.%				
		0,0	0,01	0,1	0,5	1,0
	$[H^0(T) - H^0(T_0)]$, кДж/кг для баббитов					
300	0,236	0,277	0,277	0,278	0,283	0,289
350	6,679	7,856	7,846	7,873	8,006	8,172
400	13,256	15,593	15,567	15,618	15,884	16,213
450	19,957	23,497	23,446	23,523	23,921	24,414
500	26,779	31,572	31,480	31,582	32,114	32,769
550	33,717	39,800	39,653	39,780	40,446	41,263
$[S^0(T) - S^0(T_0)]$, кДж/(кг·К) для баббитов						
300	0,0008	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009	0,0010
350	0,0206	0,0242	0,0242	0,0243	0,0247	0,0253
400	0,0382	0,0449	0,0448	0,0450	0,0458	0,0467
450	0,0539	0,0635	0,0634	0,0636	0,0647	0,0661
500	0,0684	0,0804	0,0803	0,0806	0,0819	0,0836
550	0,0816	0,0961	0,0960	0,0962	0,0978	0,0998
$[G^0(T) - G^0(T_0)]$, кДж/кг для баббитов						
300	-0,0007	-0,0008	-0,0008	-0,0009	-0,0009	-0,0009
350	-0,5477	-0,6443	-0,6436	-0,6457	-0,6567	-0,6703
400	-2,0275	-2,3846	-2,3816	-2,3895	-2,4299	-2,4804
450	-4,3391	-5,1048	-5,0967	-5,1135	-5,2002	-5,3078
500	-7,4033	-8,7142	-8,6974	-8,7259	-8,8736	-9,0568
550	-11,156	-13,1399	-13,1097	-13,1525	-13,3747	-13,6496

$[H^0(T) - H^0(T_0)], \text{кДж/кг}$



$[S^0(T) - S^0(T_0)], \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$



$[G^0(T) - G^0(T_0)], \text{кДж/кг}$

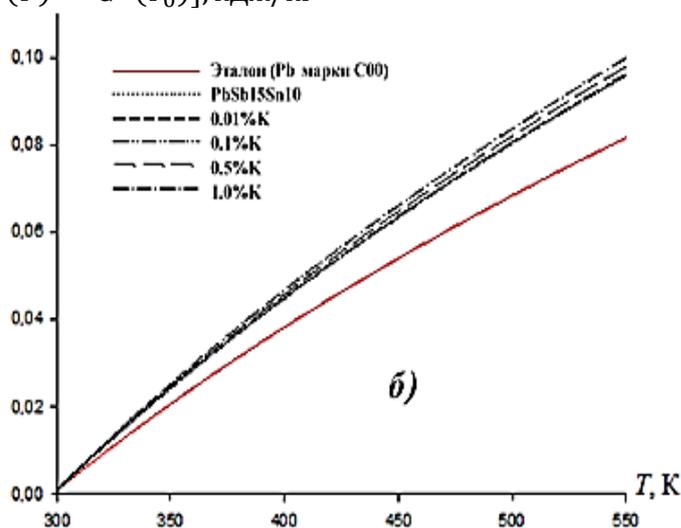


Рисунок 2.23. Температурная зависимость изменений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с калием и эталона (Pb марки С00).

В режиме «охлаждения» по известной теплоёмкости эталонного образца из свинца марки С00 определена удельная теплоёмкость и термодинамические функции (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) свинцового баббита с калием Б(PbSb15Sn10) и установлены полиномы, описывающие их изменений.

Результаты исследования теплоемкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) показывают, что легирующий компонент в изученном концентрационном интервале (0,01 - 1,0 мас. %) увеличивает теплоемкость, энтальпию и

энтропию исходного сплава, при этом значение энергии Гиббса сплавов уменьшается.

2.6. Заключение по главе 2

В таблицах 2.16, 2.17 и на рис. 2.24, 2.25 обобщены результаты исследования теплоемкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными металлами (литий, натрий, калий) на примере сплавов, содержащих 1,0 мас. % добавки. Видно, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается.

В общем, удельная теплоёмкость и изменений термодинамических функции свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) показали, что добавки лития, натрия и калия в изученном концентрационном интервале (0,01-1,0 мас. %) увеличивают указанные характеристики исходного сплава.

Следует отметить, что по мере перехода от сплавов с литием к сплавам, с натрием и калием, удельная теплоёмкость и термодинамические функции сплавов уменьшаются (табл. 2.16). Это объясняется ростом степени гетерогенности структуры исходного сплава при легировании литием, натрием и калием.

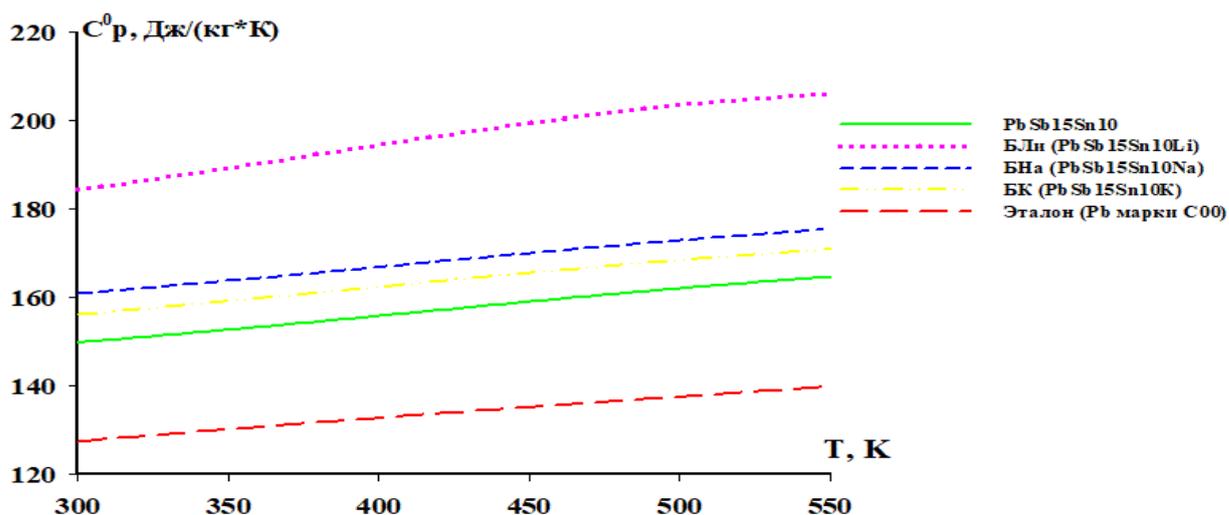


Рисунок 2.24. Температурная зависимость удельной теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием, калием и эталона (Pb марки C00)

Таблица 2.16

Температурная зависимость удельной теплоёмкости свинцового баббита
Б(PbSb15Sn10) с 1 мас.% литием, натрием и калием

Т, К	Теплоемкость сплавов, Дж/(кг·К)			
	Содержание щелочных металлов в баббите, мас.%			
	0,0	1,0Li	1,0Na	1,0K
300	149,84	184,41	160,86	156,16
350	152,73	189,33	163,83	159,22
400	155,89	194,57	166,96	162,43
450	159,08	199,52	170,08	165,61
500	162,09	203,60	173,00	168,55
550	164,71	206,22	175,57	171,08

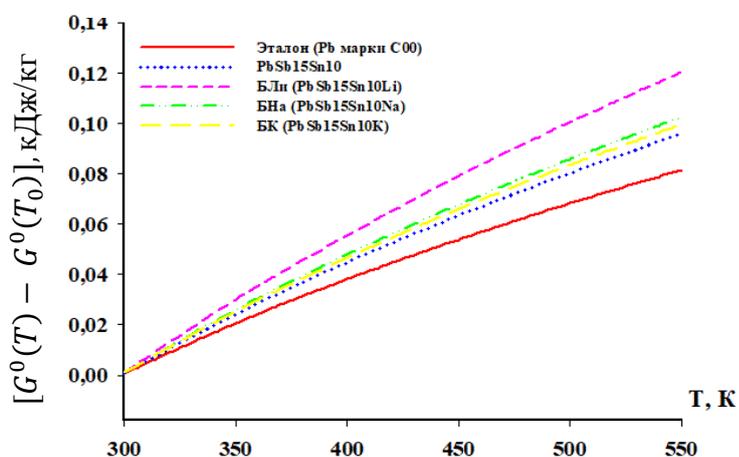
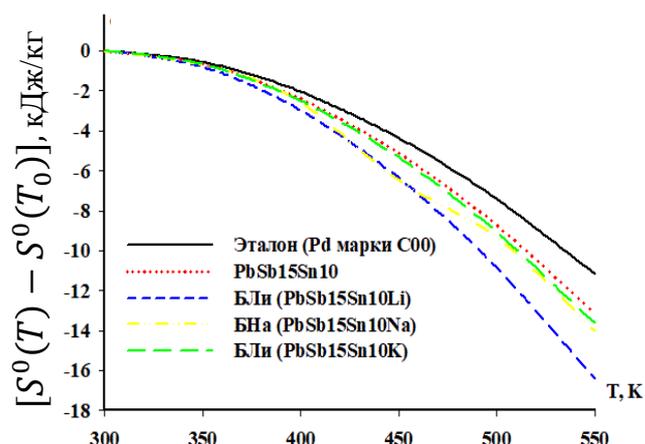
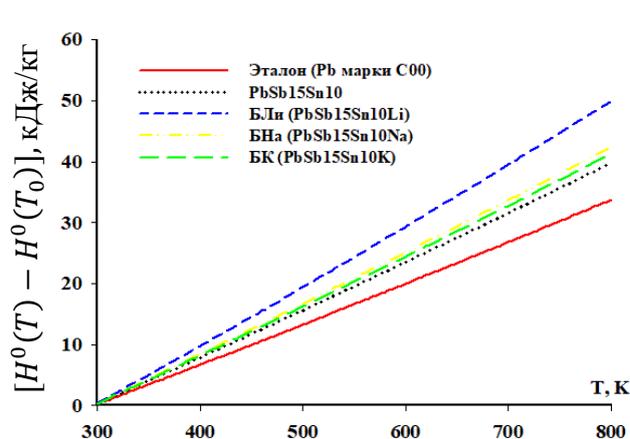


Рисунок 2.25. Температурная зависимость изменений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с 1,0 мас.% литием, натрием, калием и эталона (Pb марки С00).

Таблица 2.17

Температурная зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием

Т, К	$[H^0(T) - H^0(T_0)]$, кДж/кг для баббитов			
	Содержание щелочными металлами в баббите, мас.%			
	0,0	1,0Li	1,0Na	1,0К
300	0,277	0,342	0,297	0,289
350	7,856	9,728	8,413	8,172
400	15,593	19,386	16,683	16,213
450	23,497	29,321	25,109	24,414
500	31,572	39,511	33,688	32,769
550	39,800	49,902	42,404	41,263
$[S^0(T) - S^0(T_0)]$, кДж/(кг·К) для баббитов				
300	0,0009	0,0010	0,0010	0,0010
350	0,0242	0,0301	0,0260	0,0253
400	0,0449	0,0556	0,0481	0,0467
450	0,0635	0,0792	0,0679	0,0661
500	0,0804	0,1007	0,0860	0,0836
550	0,0961	0,1205	0,1026	0,0998
$[G^0(T) - G^0(T_0)]$, кДж/кг для баббитов				
300	-0,0008	-0,0011	-0,0010	-0,0010
350	-0,6443	-0,7966	-0,6902	-0,6703
400	-2,3846	-2,9560	-2,5533	-2,4804
450	-5,1048	-6,3425	-6,4623	-5,3078
500	-8,7142	-10,849	-9,3177	-9,0568
550	-13,1399	-16,3869	-14,0392	-13,6496

Малые добавки растворимых в свинцовых баббитов Б(PbSb15Sn10) щелочных элементов приводят к незначительному изменению механических свойств. При этом более выраженное влияние оказывает калий, что связано, по видимому, с электронным строением калия, размерным фактором. Оптимальные концентрации литий, натрий и калий в свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) составляют 0,01-1,0 мас.%.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ СВИНЦОВОГО БАББИТА Б(PbSb15Sn10), В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

3.1. Установка и методика исследования кинетики окисления металлов и сплавов

В последние годы интерес исследователей к проблемам окисления металлов и сплавов возрос, что объясняется большим практическим значением реакций окисления. 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 [113, 114].

Развитие современной техники предъявляет все новые и более жесткие требования к конструкционным материалам, работающим в условиях высоких температур, нагрузок, давлений и агрессивных сред [115, 116].

В связи с тем, что чистые металлы редко используются в качестве конструкционных материалов, вопросы окисления сплавов и методы повышения их сопротивления окислению являются важными и актуальными [117-119].

Для исследования влияния добавок щелочных металлов (Li, Na, K) на кинетику окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в твердом состоянии сплавы с литием, натрием и калием весом 10г получены в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ - 1.3.1/16ИЗ в атмосфере инертного газа под избыточным давлением 0,15 МПа в тиглях из оксида алюминия.

Методика получения образцов для исследования кинетики окисления металлов при высоких температурах приведен в разделе 2.1. Кинетику окисления сплавов исследовали методом термогравиметрии в неизотермических условиях в атмосфере воздуха по методике, описанной в работах [120-127]. Схема установки для исследования кинетики окисления сплавов приведен на рис. 3.1. Основные части установки: печь Таммана (1) и её чехол из оксида алюминия (2). При проведении экспериментов чехол в верхней части закрывается водоохлаждающими крышками (7). Крышки имеют отверстия, для газопроводящей трубки (3), тигля (4) для образцов из сплавов и термопары (5). Образец подвешивается на платиновой нити (6) к пружине. Пружина (12) изготовлена из молибденовой проволоки. Пружину калибруют предварительно и вводят в баллон из молибденового стекла (11) с притёртой 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 масса образца. В наших опытах применены тигли из оксида алюминия диаметром 18-20 и высотой 25-26 мм. Перед опытом тигли прокаливались до постоянной массы при 1273-1473 К в окислительной среде в течение 1,5 часов до постоянной массы. Окисления сплавов в твердом состоянии проводили на воздухе при постоянной температуре 373 К, 423 К и 473 К [120-127].

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

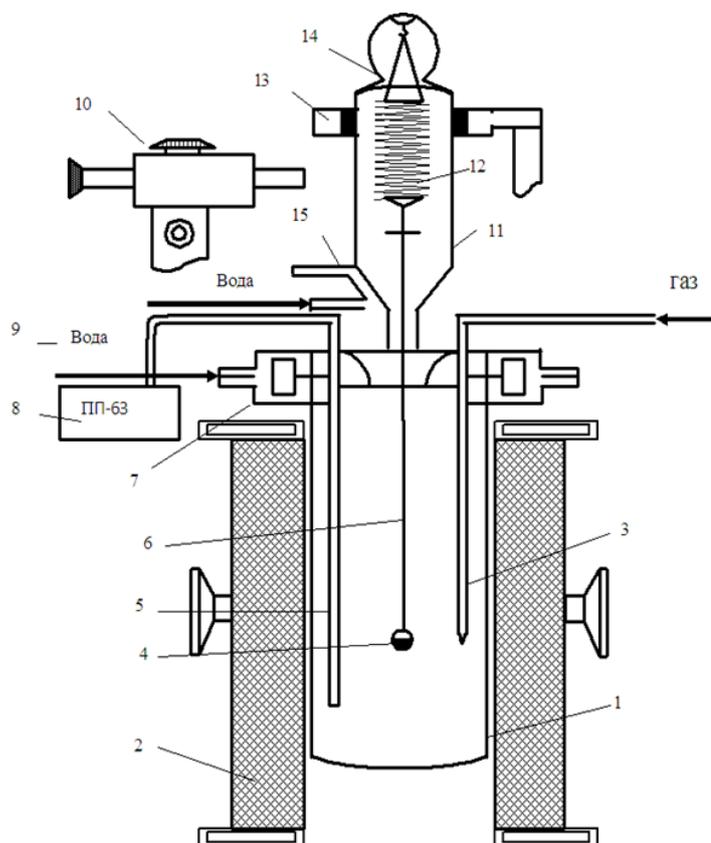


Рисунок 3.1. Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов.

Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находился на уровне поверхности образца. Точность измерения температуры составлял $\pm 2\text{K}$. Термометр помещали в чехол из оксида алюминия. Для стабильности показаний температуры холодный спай термостатировали при 273K с помощью нуль-термостата марки «Нуль-В». В качестве регистрирующего прибора температуры использовали потенциометр ПП-63. После окончания опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность [123-125].

Погрешность эксперимента может быть рассчитана из исходной формулы константы скорости окисления (K):

$$K = g/(s \cdot t), \quad (3.1)$$

где g - масса образца; s - поверхность реагирования; t - время.

Относительная ошибка в оценке складывается из суммы относительных ошибок:

$$\Delta K/K = (\Delta g/g)^2 + (\Delta s/s)^2 + \Delta t/t. \quad (3.2)$$

Рассмотрим каждое слагаемое в отдельности. Точность взвешивания определяли по формуле:

$$\frac{\Delta g}{g} = \frac{\Delta G}{9,0} \cdot 100 + \frac{0.0001_{ТВ}}{9,0} \cdot 100 + \frac{0.0001_{ТВ}}{100} + \Delta L. \quad (3.3)$$

Величина $0.0001_{ТВ}$ - числитель второго и третьего слагаемого, представляет ошибку при взвешивании образца до и после опыта на аналитических весах, Δg - точность взвешивания пружинных весов в процессе эксперимента или их чувствительность, определяемая путём калибровки весов вместе с подвеской, платиновой нитью и тиглем с навеской. Одновременно весы проверяли на постоянство модуля упругости пружин (число витков $W = 20$).

Схема калибровки:

$$\begin{cases} m + a \\ m + a + k\Delta h \end{cases} \quad (3.4)$$

$$\begin{cases} m + 3a \\ m + 3a - k\Delta h \end{cases} \quad (3.5)$$

$$\begin{cases} m + na \\ m + na - k\Delta h, \end{cases} \quad (3.6)$$

где: m - масса всей системы; k - постоянная добавка ($0.020 \cdot 10^{-3}$ кг); Δh - увеличение длины пружины, которая фиксируется с помощью катетометра КМ-8 с ценой деления $0.10 \cdot 10^{-3}$ м. Отсчёт производили по перемещению указателя, укрепленного на нижнем конце пружины. Чувствительность (ΔG) отградуированных весов по приведённой схеме для нагрузок до $15 \cdot 10^{-3}$ кг составила $0.0001 \cdot 10^{-3}$ кг; ΔL - ошибка, учитывающая испарение металла в процессе эксперимента. Для каждого металла она имеет свою величину и оценивалась следующим образом: металл нагревался до нужной температуры и выдерживался в атмосфере очищенного от кислорода и влаги инертного

газа, а затем по разности веса металла до и после нагрева определяли потерю веса (массы) металла [123-125].

Вычисление поверхности реагирования производилось с помощью катетометра КМ-8, имеющего пределы измерения 0.0 – 0.5 м. При точности измерений ± 0.000030 м и с учётом шероховатости погрешность составляет ± 1.9 %. Следующий член $\Delta t/t$ мал по величине:

$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{1}{3600} \cdot 100 = 0.027\% \quad (3.7)$$

и может при расчётах не учитываться.

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

$$\Delta T/T = 2.100/900 = 0.22\% \quad (3.8)$$

Вычисленная относительная ошибка эксперимента по уравнению (3.2) составляет:

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

Исследования фазового состава продуктов окисления сплавов. Для определения вида и состава кристаллических фаз, присутствующих в природных и синтезированных материалах, широкое распространение находят рентгеновские методы исследования. С помощью рентгенофазового анализа (РФА) исследуется качественный и количественный состав материалов, определяются параметры элементарной ячейки кристаллических веществ, рассматриваются твердые растворы и превращения, которые происходят в материалах под влиянием температуры и давления. Фазовый рентгеновский анализ осуществлялся при помощи дифрактометра ДРОН-3, оснащенного компьютером. Качественный фазовый состав определялся сопоставлением штрих-кодов, соответствующих им межплоскостным расстоянием d_{hkl} подобных характеристик известных веществ. Съёмка проводилась в излучении $CoK\alpha$ ($\lambda=1,7902\text{Å}$), при напряжении анода 30кВ,

силе тока 30мА и интервале углов 2θ от 5 до 150°. Исследование фазового состава продуктов окислений проводилось на установке, схема которой представлена на рисунке 3.2.

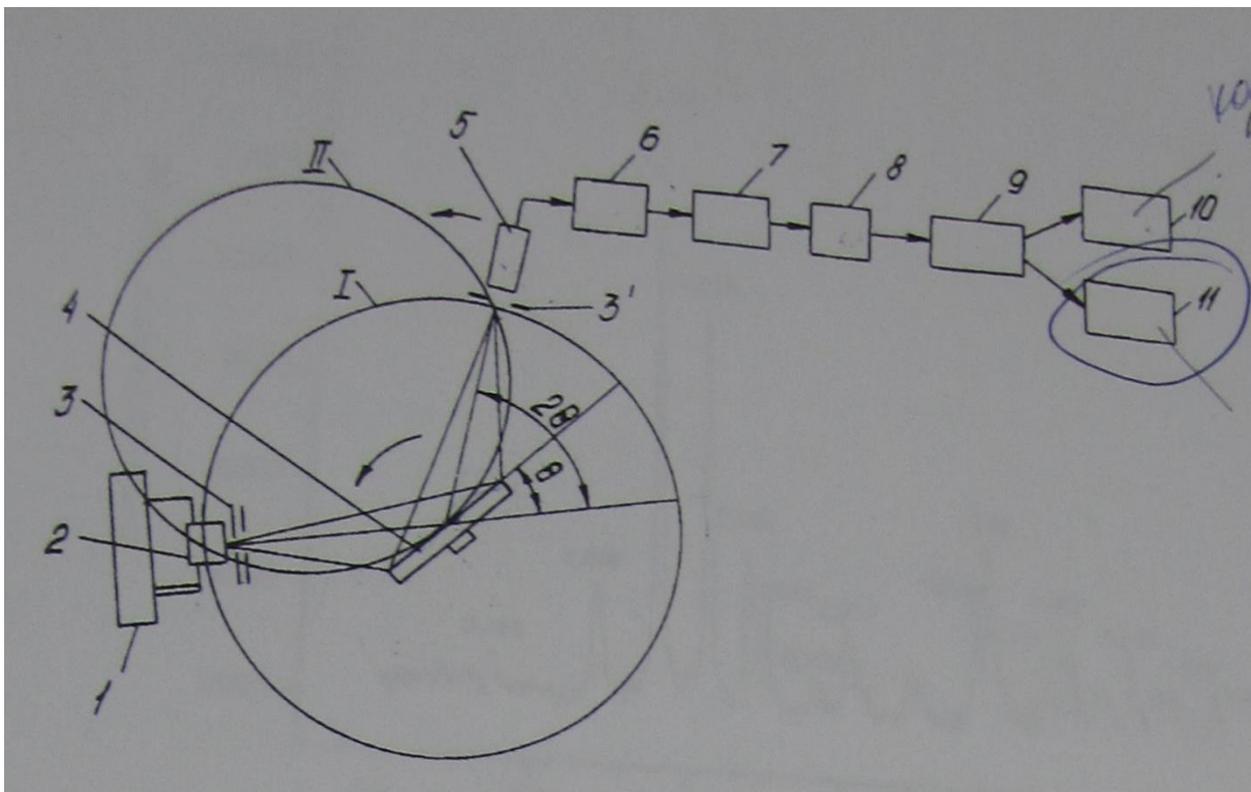


Рисунок 3.2. Принципиальная схема дифрактометра ДРОН–3

Образец 4 находится в центре окружности I, по которой движется счетчик 5 и на которой также находится рентгеновская трубка. Он вращается одновременно со счетчиком таким образом, чтобы его поверхность все время была касательной к окружности фокусировки II, на которой находится фокус рентгеновской трубки, центр образца и входная щель счетчика [121].

Разность потенциалов между электродами рентгеновской трубки 2 создается с помощью генераторного устройства 1. Рентгеновское излучение, пройдя через две диафрагмы 3 и 3* и отразившись от образца 4, попадает в счетчик 5, где преобразуется в излучение видимой области. После преобразования светового сигнала в электрический и его усиления, осуществляемых с помощью фотоэлектронного умножителя 6 и усилителя 7, в дискриминаторе 8 отделяются импульсы, не отвечающие

характеристическому излучению. Прошедшие дискриминатор импульсы регистрируются пересчетной схемой 9 и записываются с помощью АЦП и компьютера 10 (самописца на диаграммную ленту). С помощью интенсиметра 11 показывается также значение интенсивности отраженного рентгеновского излучения, пропорциональное количеству его квантов.

Целью метода является получение дифракционной картины путем изменения ориентировки кристалла или падающего пучка, или же с помощью сплошного спектра.

В рамках настоящей диссертационной работы использовали метод порошка. Исследуемые порошкообразные образцы готовились в агатовой ступке. Далее для снятия дифрактограммы исследуемый порошок засыпали на поверхность каретки тонким равномерным слоем. Фазовый состав продуктов окисления определялся на основе сопоставления экспериментальных значений межслоевого расстояния, а также интенсивности и Береговских углов с теоретически рассчитанными.

Для исследования влияния щелочных металлов (Li, Na, K) на кинетику окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в твердом состоянии, были синтезированы серия сплавов с содержанием Li, Na, K от 0.01 до 1,0 мас. %.

3.2. Кинетика окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, в твердом состоянии [128]

Результаты исследования кинетики окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) представлены на рисунках 3.3-3.5 и в таблицах 3.1, 3.2. В таблице 3.1 обобщены рассчитанные значения кинетических и энергетических характеристик процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).

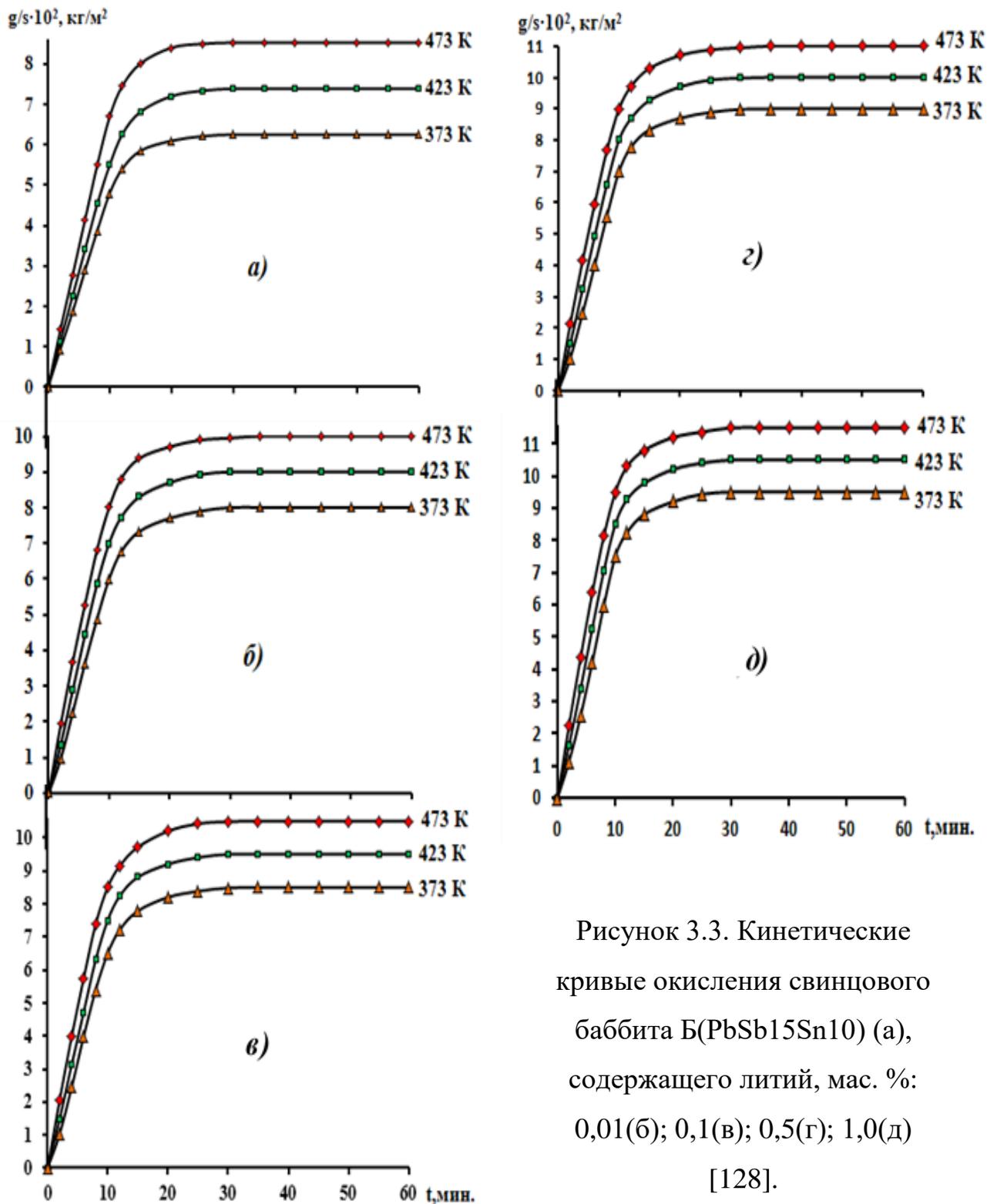
Кривые окисления сплавов характеризуются ростом привеса образцов в первые 15-20 минут от начала окисления. Затем наступает стабилизация процесса, что связано с формированием защитной оксидной плёнки на поверхности реагирования (рис. 3.3). Видно, что добавки лития к свинцовому

баббиту Б(PbSb15Sn10) несколько увеличивают его истинную скорость окисления. Так, если у исходного сплава истинная скорость окисления при 373 К и 473 К составляет $2,48 \cdot 10^{-4}$ и $2,60 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹, соответственно, то для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с 1,0 мас. % литием при вышеуказанных температурах скорость окисления равняется $2,83 \cdot 10^{-4}$ и $2,95 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹. При этом кажущаяся энергия активации окисления для исходного сплава равна 58,30 кДж/моль, тогда как для баббита Б(PbSb15Sn10) с 1,0 мас. % литием указанный показатель составляет 42,50 кДж/моль [128].

Таблица 3.1

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в твердом состоянии [128]

Содержание лития в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления К·10 ⁴ , кг·м ⁻² ·с ⁻¹	Кажущаяся энергия активации, 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	



Квадратичные кинетические кривые процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием имеют не прямолинейный вид, что свидетельствует о не параболическом характере процесса окисления сплавов (рис. 3.4). В таблице 3.2 приведены полиномы квадратичных кинетических

кривых окисления сплавов, которые описываются общим уравнением $y = k \cdot x^n$, где значения $n = 1 \div 4$. Видно, что квадратичные кинетические кривые описываются уравнением полиномов четвертой степени [128].

Таблица 3.2

Полиномы четвертой степени для кинетического кривого окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, в твёрдом состоянии [128].

Содержание лития в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы кинетического кривого окисления сплавов	Коэффициент регрессии 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

Примечание: y^* - привес массы образцов, ($\text{кг}/\text{м}^2$);

x^{**} - продолжительность времени окисления, (t, мин.).

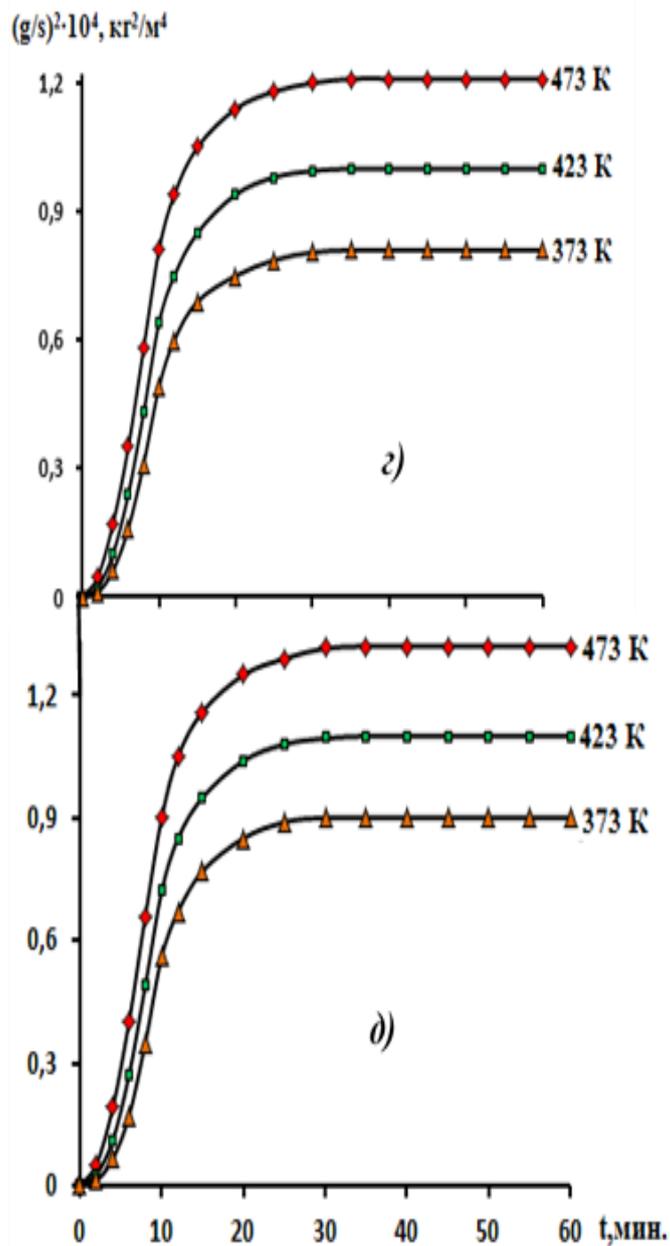
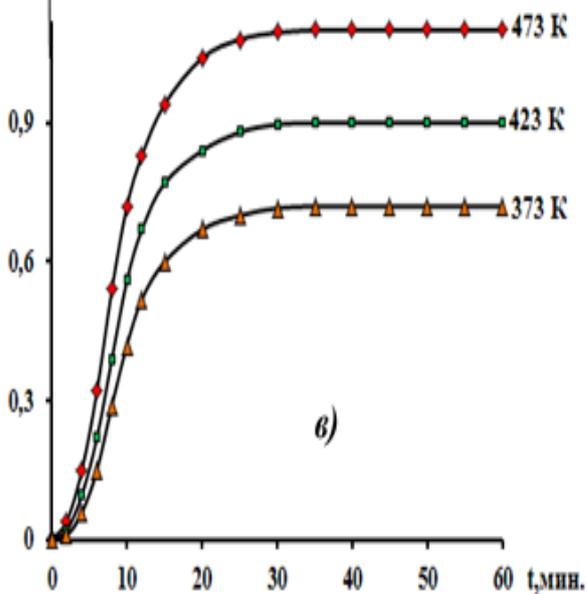
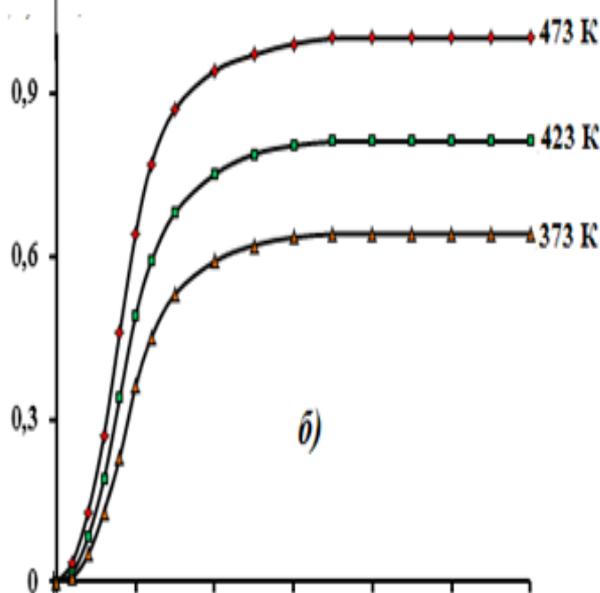
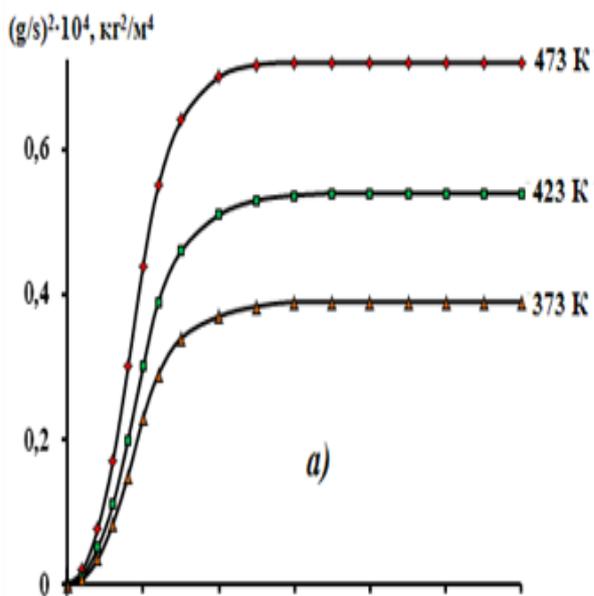


Рисунок 3.4. Квадратичные кинетические кривые окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего литий, мас. %: 0,01(б); 0,1(в); 0,5(г); 1,0(д), в твердом состоянии

Изохроны окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного литием, представлены на рис. 3.5. Видно, что с увеличением концентрации лития в сплаве скорость окисления растёт, как при 10 минутной выдержке образцов в окислительной атмосфере (кривая 1), так и при 20-минутной выдержке (кривая 2). Эта закономерность более четко выражается при 473К, о чем свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации окисления сплавов с ростом концентрации лития [128].

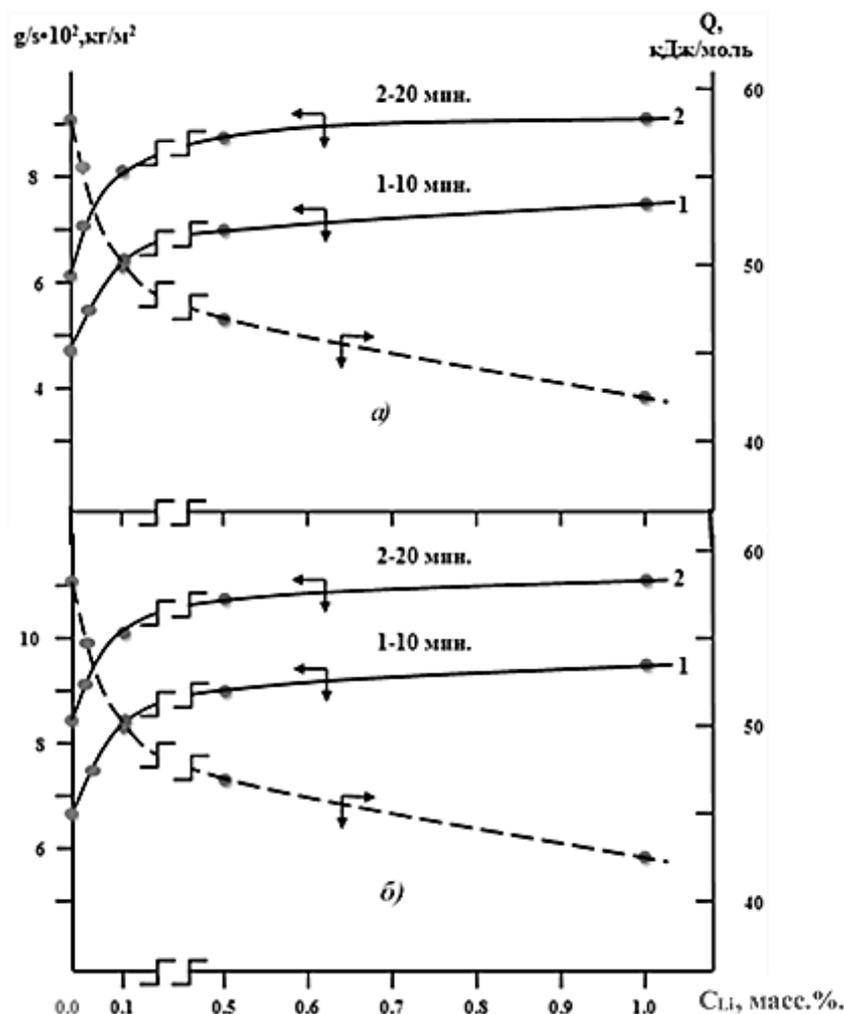


Рисунок 3.5. Изохроны окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием при 373 К (а) и 473 К (б) [128].

На рис. 3.6 изображена зависимость $-\lg K=f(1/T)$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), содержащего 0,01 – 1,0 мас. % лития, которые имеют прямолинейный характер. По тангенсу угла наклона данных прямых были

определены величины кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов [128].

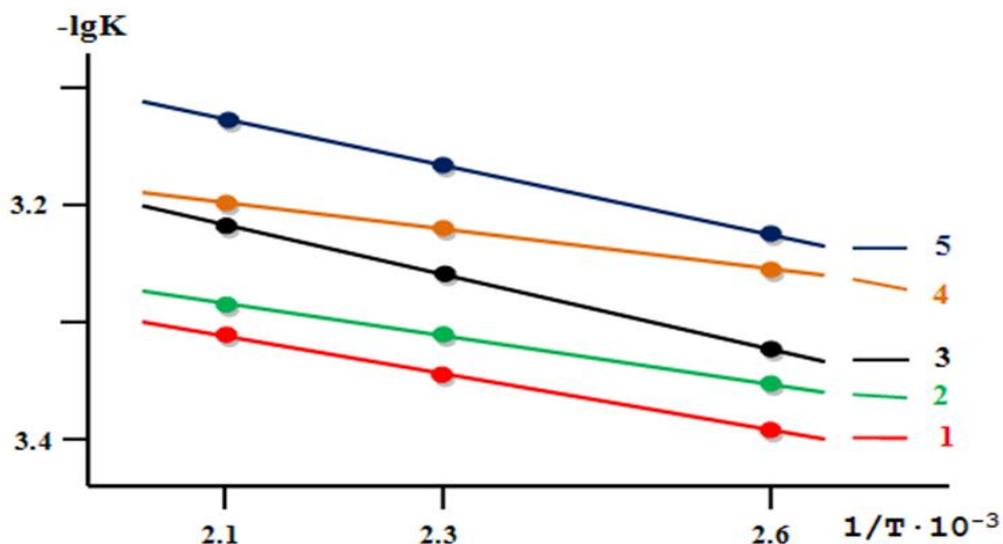


Рисунок 3.6. Зависимость $-\lg K=f(1/T)$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием (1), мас. %: 0,01(2); 0,1(3); 0,5(4); 1,0(5) [128].

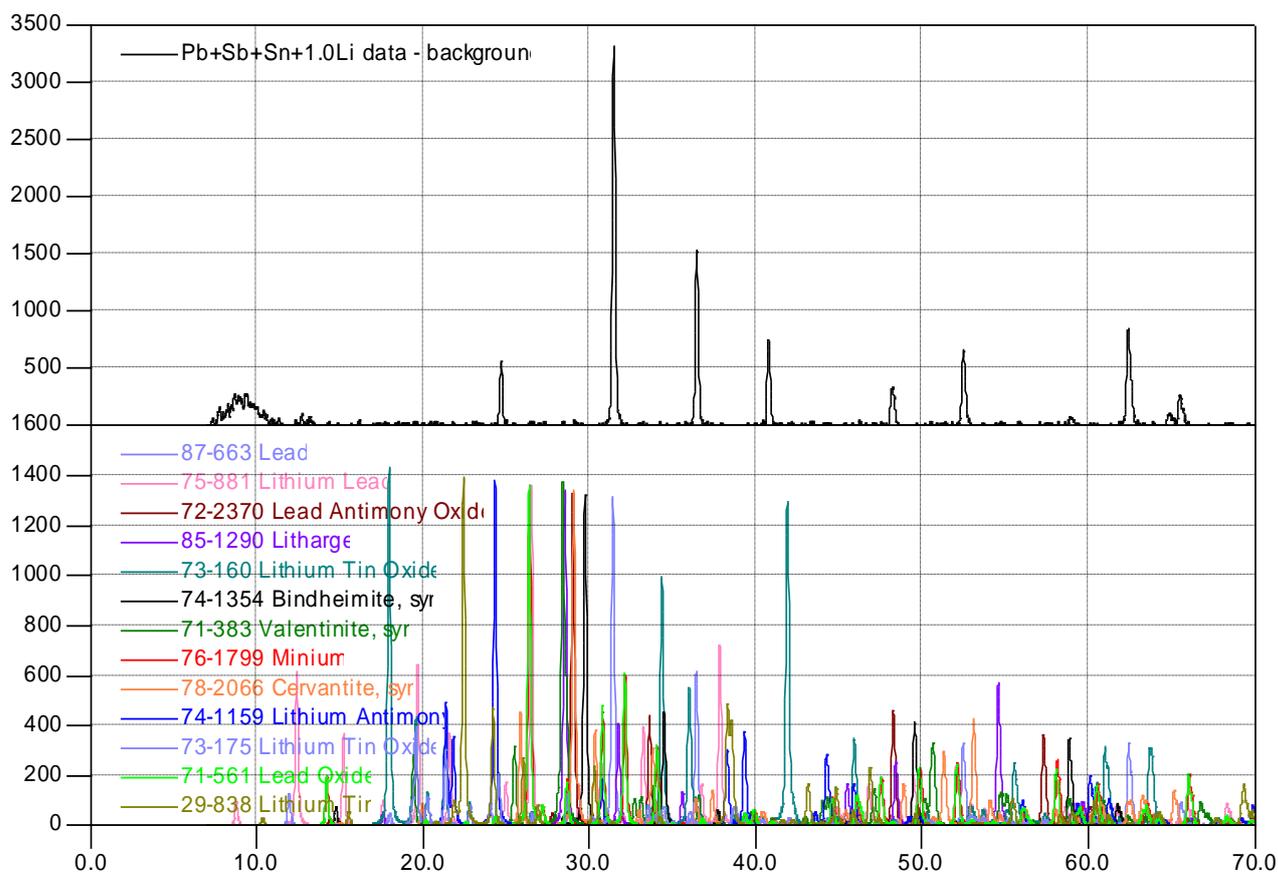


Рисунок 3.7. Дифрактограммы продуктов окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием

По результатам рентгенофазового анализа продуктов окислений баббита Б(PbSb15Sn10) с литием (рис. 3.7) установлено, при окислениях сплавов образуются: PbO; Li₂SnO₃; Pb₂Sb₂O₇; Sb₂O₃; Pb₃O₄; Sb₂O₄ [128].

Обязующиеся при окислении свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием одинарные оксиды и оксиды типа шпинелей (Li₂SnO₃, Pb₂Sb₂O₇) не обладают достаточным защитными свойствами и поэтому отмечается рост скорости окисления от содержания легирующей добавки и температуры [128].

В целом добавки лития в пределах 0,01 – 1,0 мас. % к исходному свинцовому баббиту Б(PbSb15Sn10) увеличивает его окисляемость. Детали, из таких сплавов, при изготовлении из них конструкций, изделий и сооружений, не рекомендуются эксплуатировать при высоких температурах.

Исследования влияния лития на окисляемость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) показывают, что легирующая добавка лития до 1,0 мас. % увеличивает окисление исходного сплава по механизму образования многокомпонентных оксидов типа шпинелей, которые не обладают достаточными защитными свойствами. При условии, что небольшие концентрации лития в баббите Б(PbSb15Sn10) приводят к незначительному росту окисления сплавов, такие соотношения можно считать целесообразными для относительно работы изделий из них при невысоких температурах [128].

3.3. Влияние натрия на кинетику окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в твердом состоянии [129]

Результаты термогравиметрического исследования кинетики процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного натрием, в твердом состоянии приведены в таблице 3.3. 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 температурах 373 К и 473

К имеет величину $2,48 \cdot 10^{-2}$ и $2,60 \cdot 10^{-2}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно, а для сплава с добавкой 1,0 мас. % натрия достигает величины $2,86 \cdot 10^{-2}$ и $2,98 \cdot 10^{-2}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при тех же температурах. Эффективная энергия активации процесса окисления вышеуказанных сплавов при этом уменьшается, соответственно от 58,30 до 39,20 кДж/моль [129].

Таблица 3.3

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием в твердом состоянии [129].

Содержание натрия в сплаве, 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
0,0	373	2,48	58,30
	423	2,53	
	473	2,60	
0,01	373	2,73	49,98
	423	2,77	
	473	2,82	
0,1	373	2,76	47,50
	423	2,81	
	473	2,89	
0,5	373	2,80	43,00
	423	2,88	
	473	2,93	
1,0	373	2,86	39,20
	423	2,92	
	473	2,98	

В качестве примера на рисунках 3.8 и 3.9 приведены обычные кинетические кривые и квадратичные кинетические кривые процесса окисления, характеризующие изменение массы во времени для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), содержащего 0,01, 0,1, 0,5 и 1,0 мас. % натрия, при

температурах 373, 423 и 473 К. Процесс окисления протекает с диффузионными затруднениями и заканчивается на 15-20-й минутах [129].

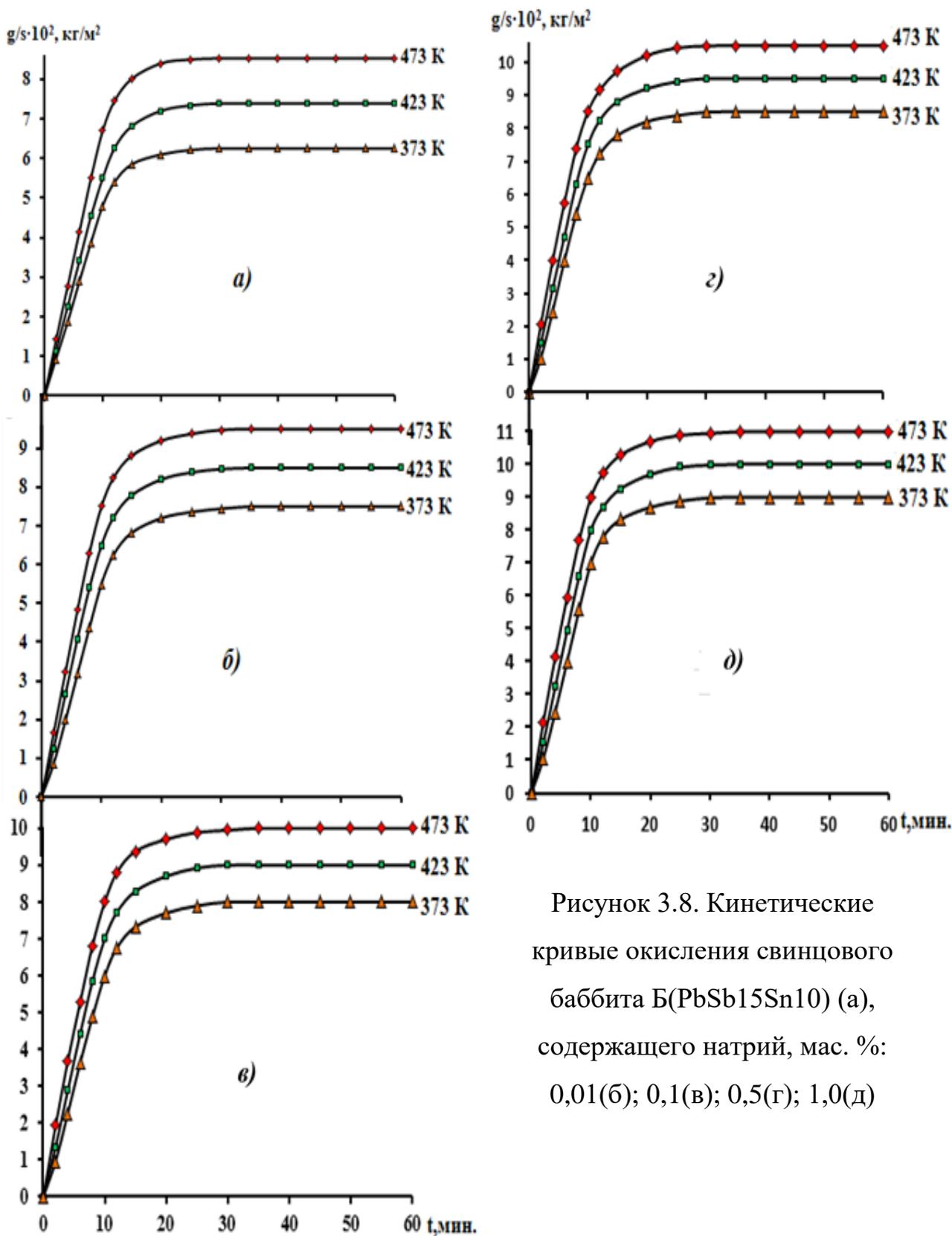


Рисунок 3.8. Кинетические кривые окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего натрий, мас. %: 0,01(б); 0,1(в); 0,5(г); 1,0(д)

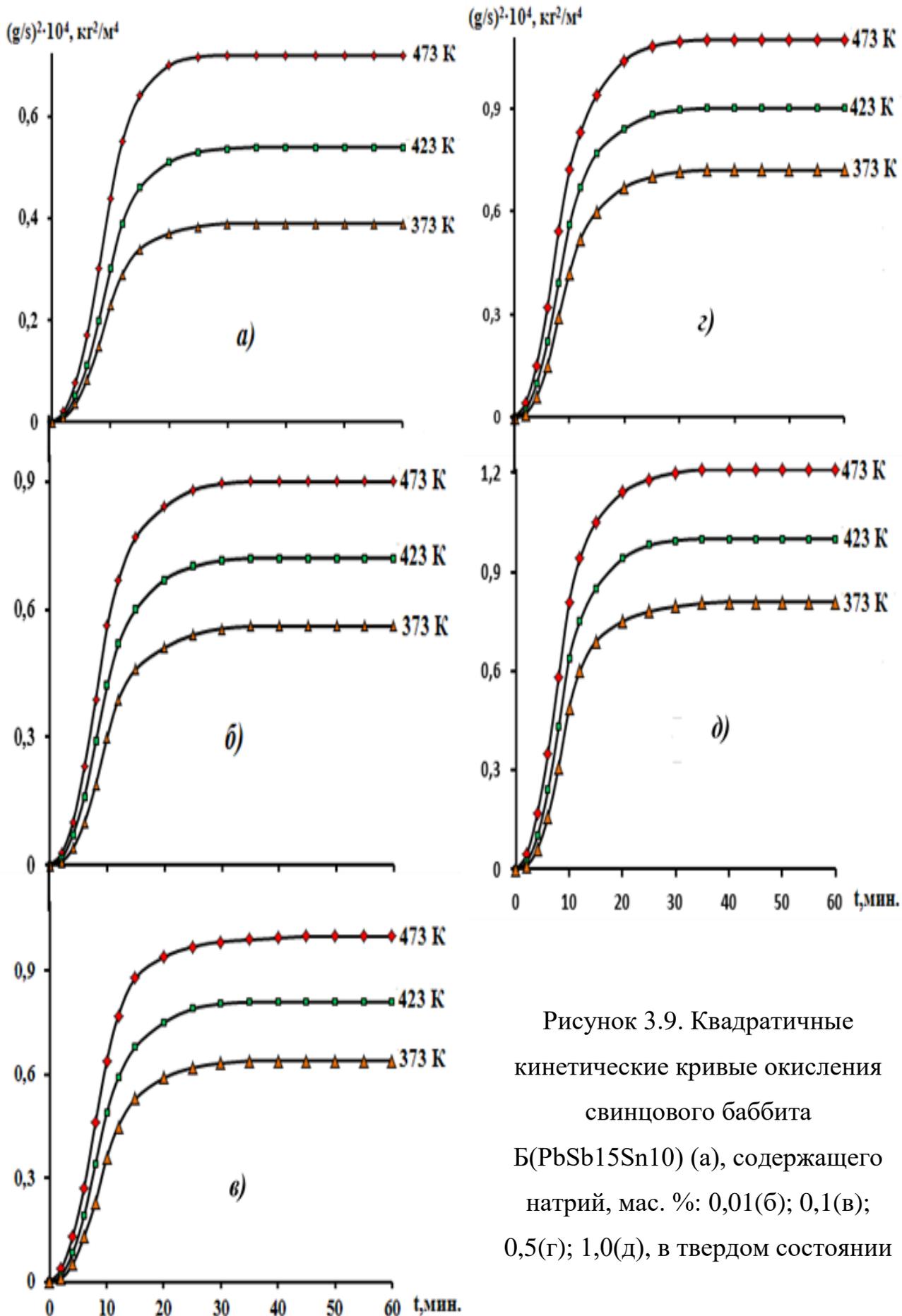


Рисунок 3.9. Квадратичные кинетические кривые окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего натрий, мас. %: 0,01(б); 0,1(в); 0,5(г); 1,0(д), в твердом состоянии

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов зависят от структуры образующей оксидной плёнки. Если образующаяся на образцах оксидная плёнка рыхлая, то процесс переноса кислорода через неё облегчается и, соответственно, увеличивается скорость окисления. Образование плотной пленки затрудняет транспорт кислорода через нее, что приводит к снижению скорости процесса. Результаты математической обработки кинетических кривых окисления сплавов обобщены в таблице 3.4. [129].

Таблица 3.10

Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием в твёрдом состоянии

Содержание натрия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R
0,0	373	$y^* = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,52 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,670x^{**}$	0,990
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,88 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,777x$	0,992
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,75 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,955x$	0,993
0,01	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,56 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,739x$	0,987
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,54 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,919x$	0,993
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,41 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,086x$	0,995
0,10	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,825x$	0,989
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,91 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,996x$	0,993
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-6}x^4 + 0,9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,01 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,189x$	0,996
0,5	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,37 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,899x$	0,989
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0,7 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,28 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,072x$	0,993
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-6}x^4 + 0,1 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,41 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,268x$	0,996
1,0	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,47 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,944x$	0,985
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,5 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,128x$	0,992
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-7}x^4 + 0,1 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,73 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,337x$	0,996

Примечание: y^* - привес массы образцов, ($\text{кг}/\text{м}^2$);

x^{**} - продолжительность времени окисления, (t , мин.).

Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления свинцового баббита с натрием в твёрдом состоянии свидетельствуют, что процесс окисления подчиняется гиперболическому уравнению типа $y = k \cdot x^n$, где значение $n = 1 \div 4$ (табл. 3.4). В данном уравнении y – это привес массы образцов ($\text{кг}/\text{м}^2$), x – продолжительность процесса окисления в минутах [129].

Изохроны окисления сплавов, соответствующей температуре 473К, приведен на рисунке 3.10. Отмечается тенденция к увеличению скорости окисления по мере роста содержания натрия в сплаве до 1.0 мас. %, что сопровождается уменьшением величина кажущейся энергии активации процесса окисления [129].

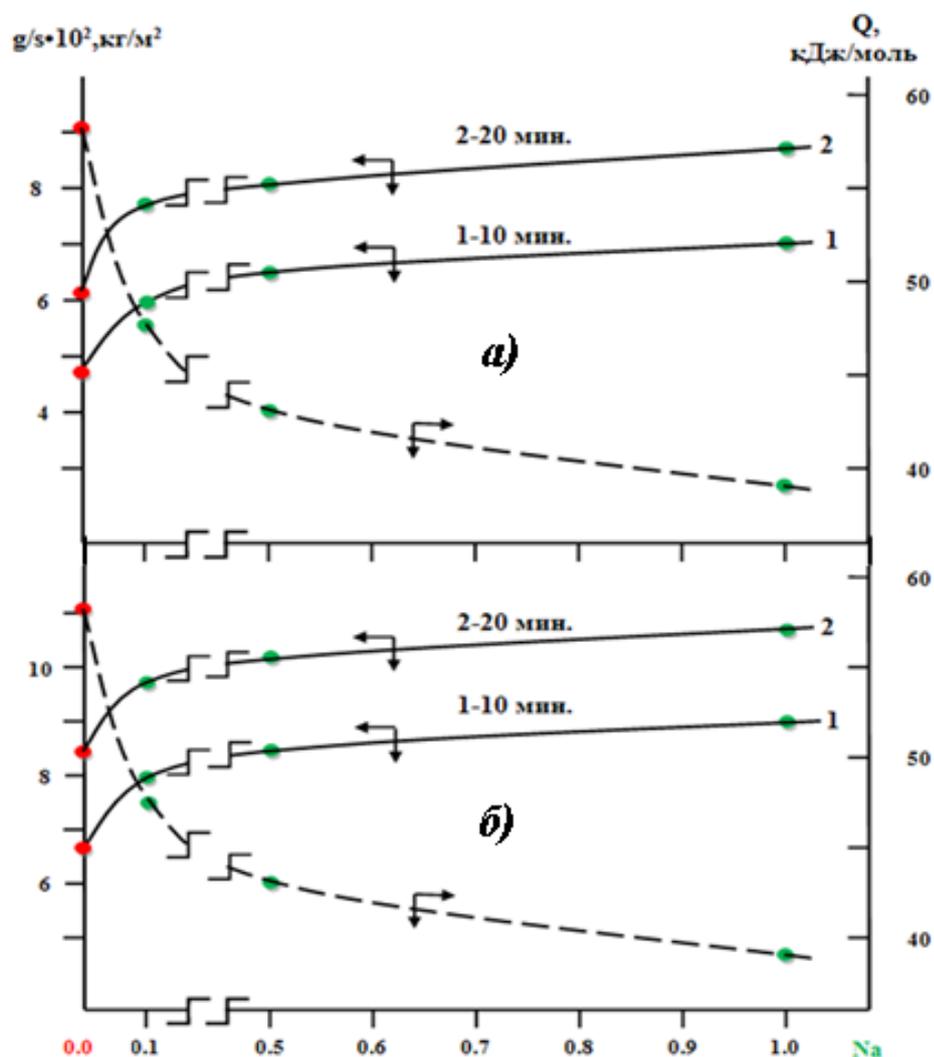


Рисунок 3.10. Изохроны окисления свинцового баббита Б (PbSb15Sn10) с натрием при 373 К (а) и 473 К (б)

На рисунке 3.11 приведены зависимости $-\lg K=f(1/T)$ для свинцового баббита с натрием. Видно, что в целом в координатах $-\lg K=f(1/T)$ кривые имеют прямолинейный характер и относящиеся к легированным натрием сплавам кривые располагаются выше для исходного свинцового баббита. Сплавы с натрием характеризуются более высоким значением истинной скорости окисления по сравнению с исходным свинцовым баббитом. Этого и следует ожидать, так как суммарная скорость окисления складывается из целого ряда процессов, различных по своей природе. Тем не менее, можно проследить некоторые закономерности, характерные для окисления сплавов данной системы в твердом состоянии.

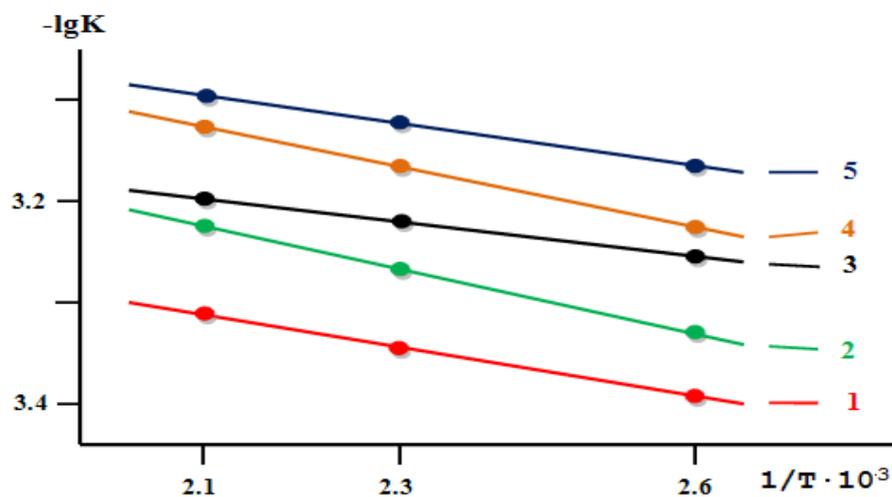


Рисунок 3.11. Зависимость $-\lg K=f(1/T)$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием, мас. %: 0,0 (а); 0,01(2); 0,1(3); 0,5(4); 1,0(5) [129].

Прежде всего, скорость окисления сплавов растёт с ростом температуры. Добавки натрия увеличивают окисляемость исходного сплава, что сопровождается ростом кажущейся энергии активации процесса окисления свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) в твердом состоянии. Константы истинной скорости окисления при одинаковых температурах у свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с 0,01; 0,1; 0,5 и 1,0 мас. % натрием несколько больше, чем у исходного сплава и имеет порядок 10^{-4} . Для определения факторов, влияющих на скорость окисления легированных сплавов, был проведён анализ их морфологии и структуры [129].

По результатам рентгенофазового анализа 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. 3.12) [129].

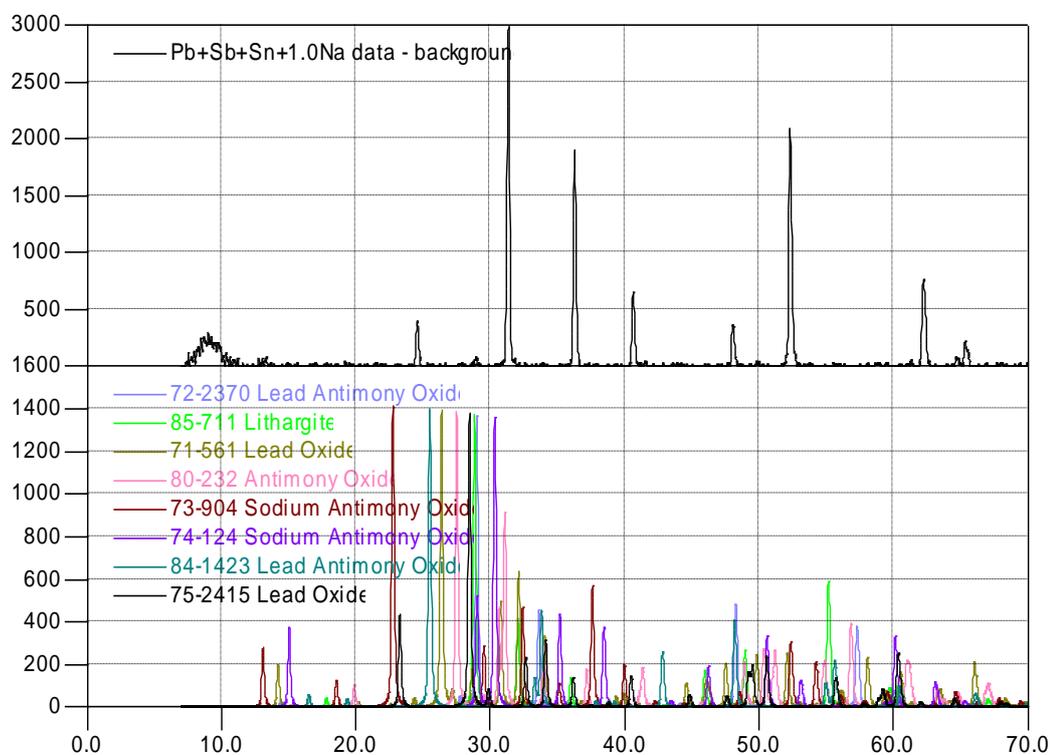


Рисунок 3.12. Дифрактограммы продуктов окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием

В целом добавки натрия в пределах 0,01 – 1,0 мас. % к исходному свинцовому баббиту Б(PbSb15Sn10) увеличивают его окисляемость. Детали из таких сплавов при изготовлении из них конструкций, изделий и сооружений, не рекомендуется использовать при работе с высокими температурами [129].

Для определения механизма окисления свинцового баббита с натрием в твердом состоянии с помощью комплекса расчётных пакетов программы Microsoft Excel были установлены уравнения квадратичных кинетических кривых окисления сплавов со значением коэффициента корреляции $R = 0,985 \div 0,996$ (таблица 3.10).

3.4. Кинетика окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного калием, в твердом состоянии

В разделе 3.1 приведена методика проведения исследований кинетики окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) легированного калием. Концентрация калия в баббите составляло в пределах 0,01-1,0%.

Результаты исследования окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного калием представлены на рисунках 3.13, 3.14 и в таблицах 3.11, 3.12. Кривые окисления сплавов характеризуются ростом привеса образцов в первые 15-20 минут от начала окисления. Затем наступает стабилизация процесса, что связано с формированием защитной оксидной плёнки на поверхности реагирования (рис. 3.13).

Таблица 3.11

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с калием, в твердом состоянии

Содержание калия в сплаве, 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
0,0	373	2,48	58.30
	423	2,53	
	473	2,60	
0,01	373	2,77	46.00
	423	2,81	
	473	2,86	
0,1	373	2,80	42.99
	423	2,85	
	473	2,93	
0,5	373	2.84	38.01
	423	2.93	
	473	2.97	
1,0	373	2.90	35.50
	423	2.96	
	473	3.03	

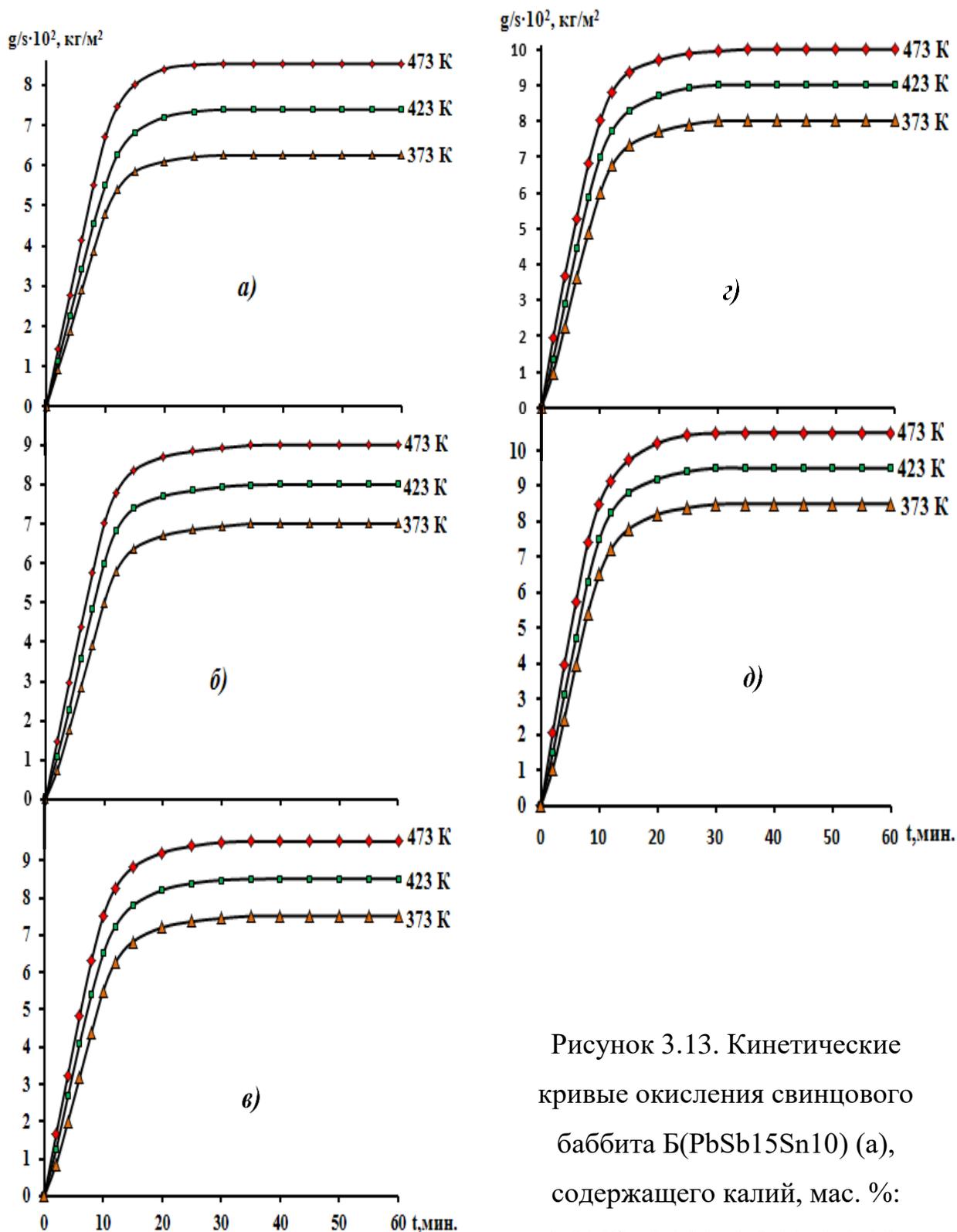


Рисунок 3.13. Кинетические кривые окисления свинцового баббита Б (PbSb15Sn10) (а), содержащего калий, мас. %: 0,01(б); 0,1(в); 0,5 (г); 1,0 (д).

На рис. 3.13 приведены кинетические кривые изменения удельной массы образцы сплавов (g/s) в зависимости от времени взаимодействия (t) с кислородом газовой фазы и от температуры. Сформировавшаяся оксидная

плёнка в начальных стадиях процесса, по-видимому, не обладает достаточными защитными свойствами, о чём свидетельствует рост скорости окисления исследованных сплавов (рис. 3.13). Значение скорости окисления свинцового баббита содержащего калия 0.01 мас. % при температурах 373, 423 и 473К составляет $2.77 \cdot 10^4$, $2.81 \cdot 10^4$ и $2.86 \cdot 10^4$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно (таблица 3.11).

Квадратичные кинетические кривые процесса окисления свинцового баббита имеют не прямолинейный вид, что свидетельствует о не параболическом характере процесса окисления сплавов (рис. 3.14).

Таблица 3.11

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с калием, в твердом состоянии

Содержание калия в сплаве, 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
0,0	373	2,48	58,30
	423	2,53	
	473	2,60	
0,01	373	2,77	46,0
	423	2,81	
	473	2,86	
0,1	373	2,80	43,0
	423	2,85	
	473	2,93	
0.5	373	2,84	38,01
	423	2,93	
	473	2,97	
1.0	373	2,90	35,50
	423	2,96	
	473	3,03	

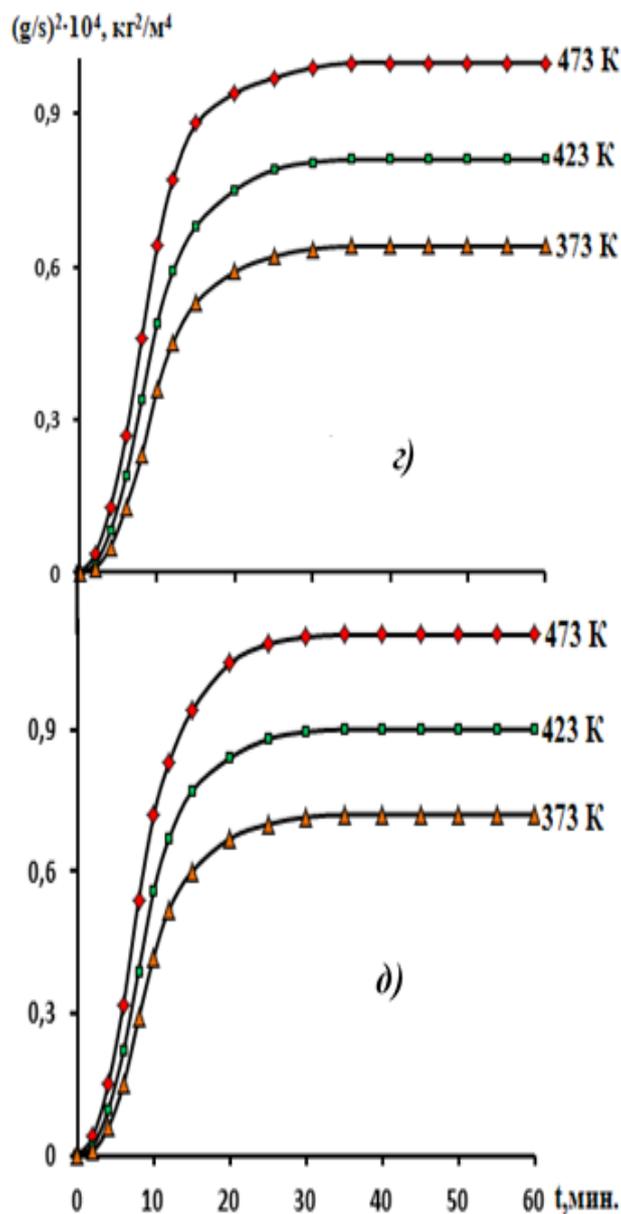
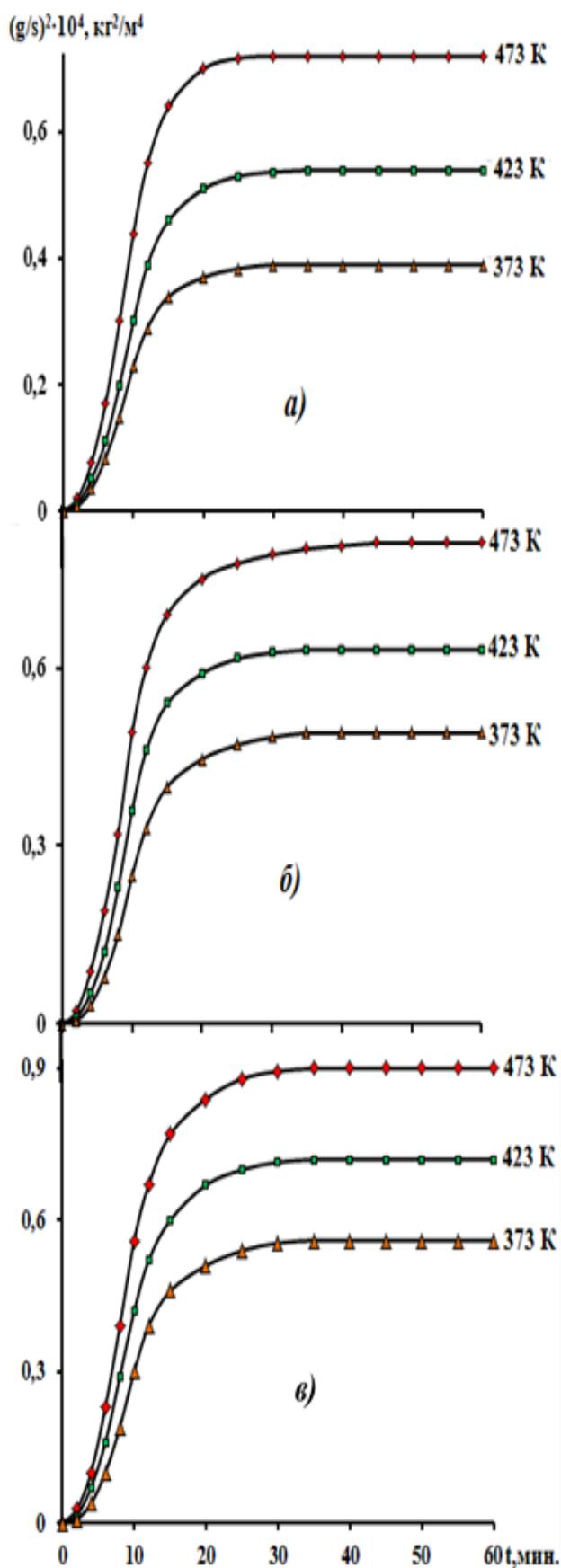


Рисунок 3.14. Квадратичные кинетические кривые окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего калий, мас. %: 0,01(б); 0,1(в); 0,5(г); 1,0 (д), в твердом состоянии

Эффективная энергия активации процесса высокотемпературного окисления исследованных сплавов изменяется от 46.0 до 35.5 кДж/моль

(табл. 3.11). В таблице 3.12 приведены полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов, которые описываются общим уравнением $y = k \cdot x^n$, где $n = 1 \div 4$. Видно, что квадратичные кривые описываются уравнением гиперболы.

Таблица 3.12

Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с калием, в твёрдом состоянии

Содержание калия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R
0,0	373	$y^* = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,52 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,6701x^{**}$	0,990
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,88 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,7769x$	0,992
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,75 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,9551x$	0,993
0,01	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-1}x^4 + 0,3 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,19 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,665x$	0,985
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,04 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,8293x$	0,989
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0,7 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,97 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,001x$	0,993
0,1	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,56 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,739x$	0,987
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,54 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,919x$	0,993
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,41 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,086x$	0,995
0,5	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,825x$	0,989
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,91 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,996x$	0,993
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-6}x^4 + 0,9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,01 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,1896x$	0,996
1,0	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,37 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,8998x$	0,989
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0,7 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,28 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,072x$	0,993
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-6}x^4 + 0,1 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,41 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,267x$	0,996

Примечание: y^* - привес массы образцов, (кг/м²);
 x^{**} - продолжительность времени окисления, (t, мин.).

Взаимодействие свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с калием различной концентрации с кислородом газовой фазой при исследованных температурах значительно отличается от окисления исходного свинцового баббита. Линейная зависимость сохраняется в течение 12-15 мин, далее по мере образования оксидной плёнки характер окислительного процесса переходит в гиперболический и формирование защитной оксидной поверхности заканчивается к 20 мин (рис. 3.15).

В координатах $-\lg K$ от $1/T$ кривые процесса высокотемпературного окисления представляются прямыми линиями (рис. 3.15), по углу наклона которых рассчитана эффективная энергия активации сплавов. Среди легированных сплавов максимальной скоростью окисления обладает свинцовый баббит с 1.0 мас. % калия, что соответствует энергии активации 35.5 кДж/моль, в то время как значение последнего для исходного сплава равно 58,30 кДж/моль (таблица 3.11).

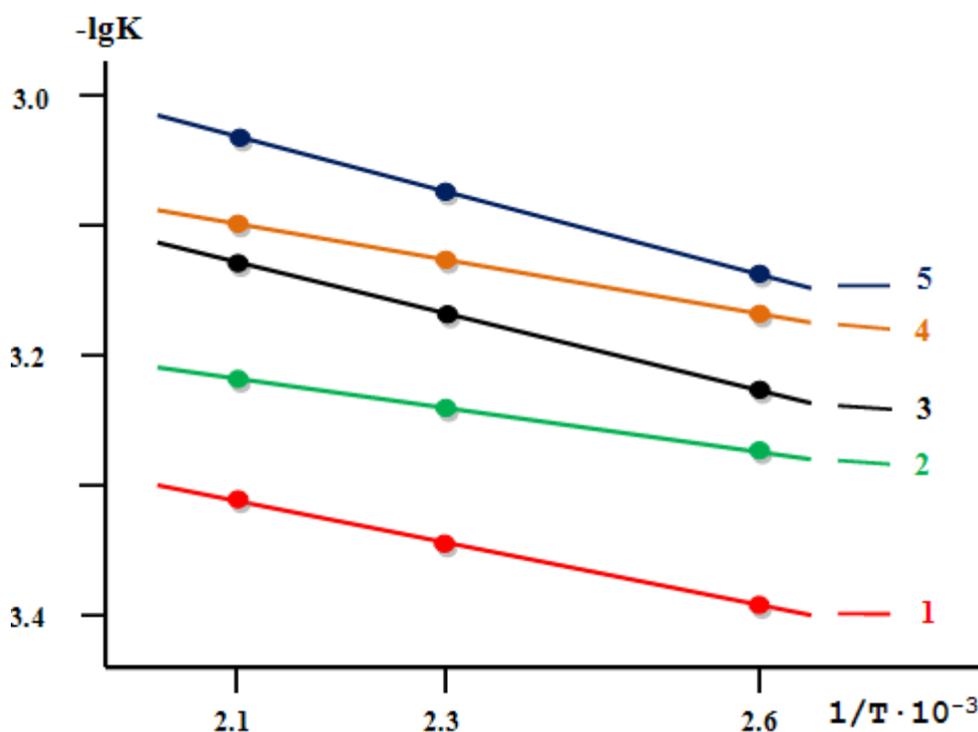


Рисунок 3.15. Зависимость $-\lg K$ от $1/T$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1) с калием, мас. %: 0.01(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5).

Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления свинцового баббита характеризуются монотонным повышением истинной скорости окисления и снижением эффективной энергии активации при содержании легирующего компонента в исходном сплаве до 0.01 мас. %. Однако, добавки 0.5 и 1.0 мас. % калия несколько увеличивают окисляемость исходного сплава (рис. 3.16).

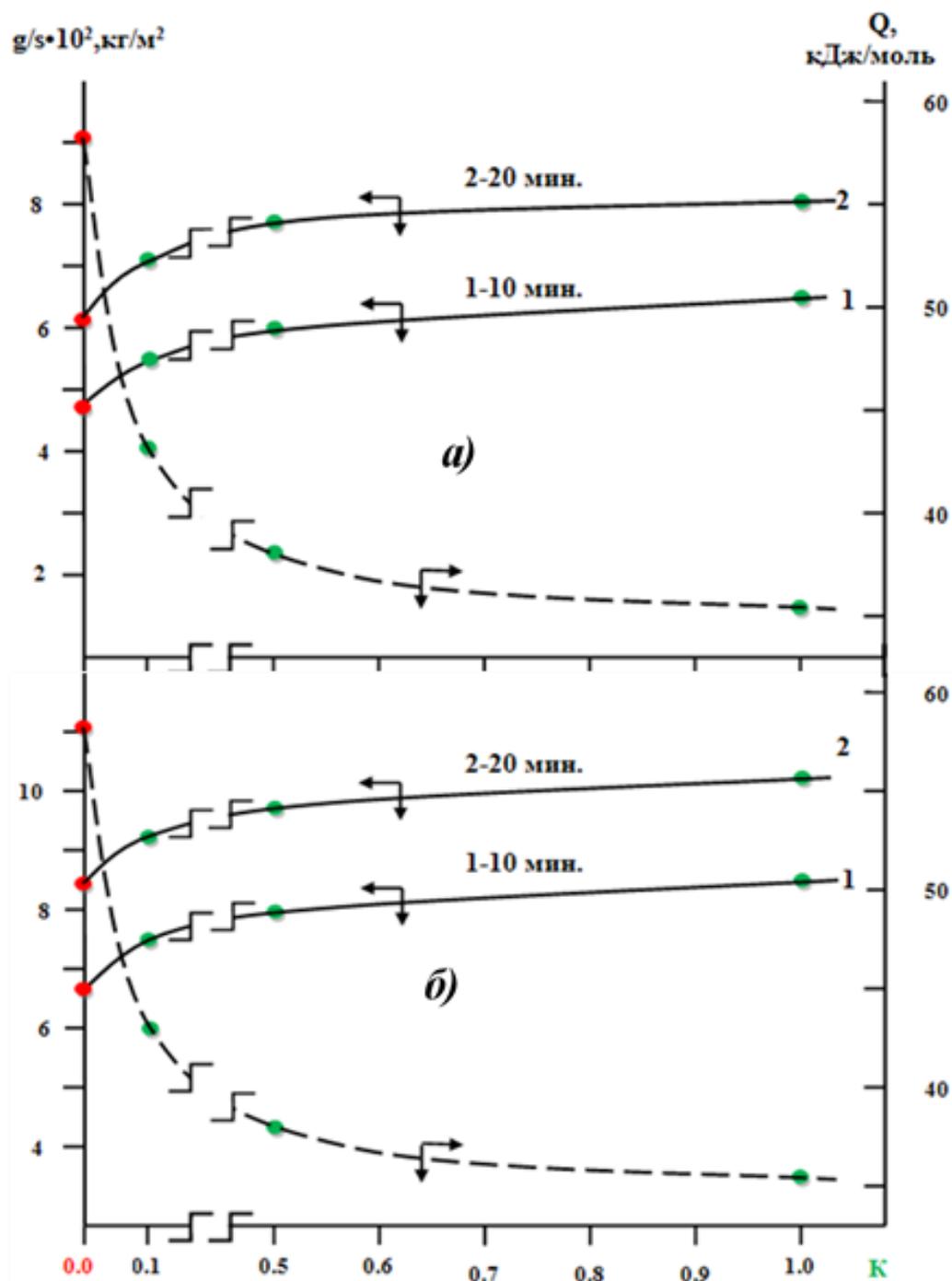


Рисунок 3.16. Изохроны окисления свинцового баббита Б (PbSb15Sn10) с калием при 373 К (а) и 473 К (б)

Исследуя продукты окисления сплавов, в частности оксидную плёнку, которая формируется при нагреве на поверхности образцов, можно получить важную информацию об механизме их окисления. Оксидная плёнка – продукт взаимодействия металла с кислородом воздуха образуется на поверхности сплава, снижая его химическую активность.

Продукты окисления, образующиеся при окислении легированных калием свинцового баббита, исследованы методом рентгенофазового анализа [00-00]. По результатам рентгенофазового анализа продуктов окисления сплавов установлено, что при окислении образуются оксиды следующих составов: PbO , $Pb_{0.986}O_2$, $Pb_2(SnSb)O_{6.5}$, Sb_2O_5 , $PbSb_2O_6$, Pb_2SnO_4 , $K_4(PbO_3)$, $K_3Sb_5O_{14}$ (рис. 3.17).

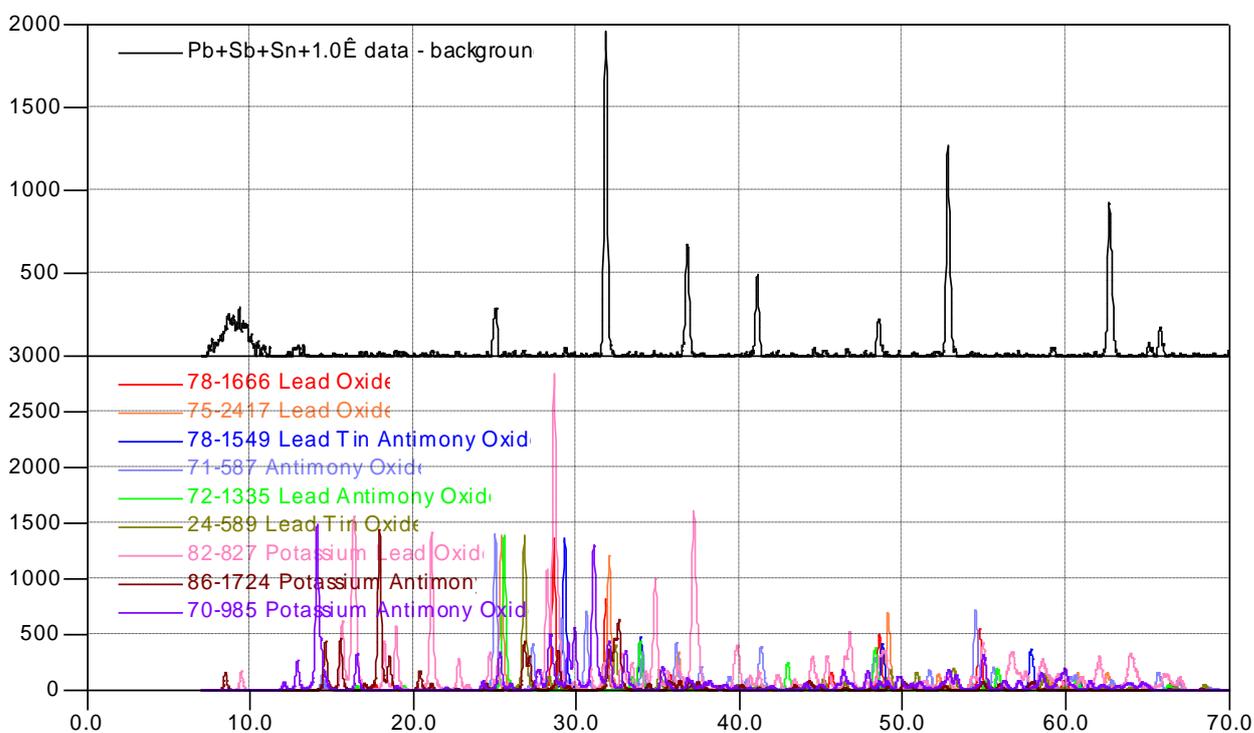


Рисунок 3.17. Дифрактограммы продуктов окисления свинцового баббита Б (PbSb15Sn10) с калием

В целом, по данным экспериментальных исследований кинетики высокотемпературного окисления свинцового баббита, легированного калием, в твёрдом состоянии кислородом газовой фазы, установлено, что сплавы с 0.5 и 1.0 мас. % калием, по сравнению с низколегированными

сплавами (0.01-0.1 мас. %), обладают наибольшим значением истинной скорости окисления и наименьшей величиной эффективной энергии активации. Выявлено, что легирующий компонент незначительно увеличивает окисляемость свинцового баббита в пределах 0.01-1.0 мас. % калия.

3.5. Заключение к главе 3

Решение многих задач современной техники связано с использованием материалов, обладающих высоким сопротивлением окислению. В создании новых коррозионностойких 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 систематизации таких данных очевидна.

В настоящей работе изложены экспериментальные результаты, относящиеся к поведению свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием в газовой атмосфере, при высоких температурах. По результатам проведённых исследований можно выявить некоторые закономерности изменения величины кажущейся энергии активации процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием. Из рисунка 3.18 видно, что при переходе от баббитов с литием к баббитом с натрием и калием наблюдается уменьшение величины эффективной энергии активации процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).

В целом, при экспериментальном исследовании кинетики окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием установлено, что самые максимальные значения скорости окисления относятся к баббиту с калием, а минимальные к баббитам с литием. Свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) с натрием занимает промежуточное положение. Показано, что

легирующие компоненты значительно увеличивают окисляемость исходного свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).

Таким образом, свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием не рекомендуется для изготовления изделий, эксплуатирующийся при высоких температурах.

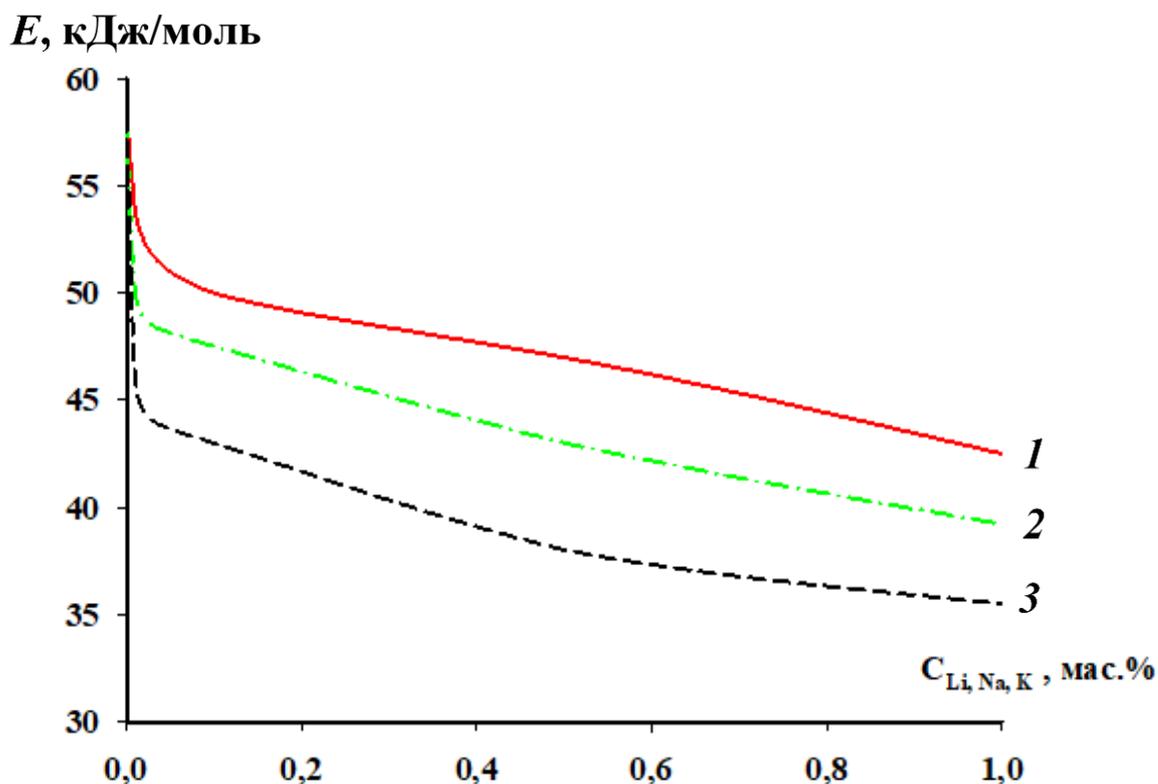


Рисунок 3.18. Сравнительное значение кажущейся энергии (кДж/моль) активации процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием.

Сравнительная оценка проведённых кинетических и энергетических характеристик процесса окисления сплавов Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием в твёрдом состоянии позволяет заключить:

-установлено, что окисление указанных сплавов подчиняются гиперболическому закону со средней скоростью окисления порядка 10^{-4} кг·м⁻²·с⁻¹;

- определено, что свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) с калием сплавы имеет более высокие значения скорости окисления, чем баббит с литием и натрием;

- выявлено, что малые добавки лития, натрия и калия (0,01-1,0 масс %) незначительно увеличивают окисляемость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10),

Исследованием продуктов окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием методом рентгенофазового анализа показано, что при окисления сплавов образуются следующие оксиды типа шпинелей PbO, Li₂SnO₃, Pb₂Sb₂O₇; Sb₂O₃; Pb₃O₄; Sb₂O₄, (Pb₃Sb₂O_{8,47})_{6,4}; Pb₃O₄; Pb_{0,828}O₂; Sb₂O₄; Na₃SbO₃; NaSbO₃; PbSb₂O₆, Pb_{0,986} O₂, Pb₂(SnSb)O_{6,5}, Sb₂O₅, PbSb₂O₆, Pb₂SnO₄, K₄(PbO₃), K₃Sb₅O₁₄.

Как известно, 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: $V_{ок}/V_{ме} < 1$, где $V_{ок}$ - молекулярной объем оксида; $V_{ме}$ - объем металла, затраченного на образование оксида.

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

В нашем случае оксид лития, натрия и калия входя в состав продуктов окисления баббита нарушает сплошность оксидной пленки основного металла – свинца. Через образующиеся каналы кислород воздуха свободно поступает к поверхности реагирования.

Снижение скорости коррозии у сплавов на основе свинца при их легировании литием, натрием и калием происходит лишь в области твердого раствора натрия в свинце (до 1,5-2,0 ат. %).

ГЛАВА 4. ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОСТИ СВИНЦОВОГО БАББИТА Б(PbSb15Sn10) ЛЕГИРОВАНИЕМ ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ

4.1. Установка и методика исследования коррозионно- электрохимических свойств сплавов

Коррозия металлов и сплавов наносит значительный ущерб металлическим конструкциям. В процессе коррозии происходит частичное или полное разрушение металла. При этом, несмотря на то, что скорость развития коррозии незначительна, при длительной эксплуатации объектов, она может достичь критических размеров, что приведет к потере функциональных характеристик металла, герметичности или механической прочности. Обычно процесс коррозии протекает по электрохимическому механизму, поэтому исследованиям анодного поведения металлов и сплавов в различных агрессивных средах принадлежит первостепенная роль при оценке их коррозионной устойчивости. В литературе достаточно широко изучены процессы анодного поведения свинцовых сплавов в среде серной кислоты [130-133].

Для исследования коррозии металл и сплавов давно и плодотворно применяются электрохимические методы, особенно потенциодинамические. Используя эти методы, получена информация большой ценности, являющаяся существенным достижением науки об коррозионностойких материалах. Благодаря потенциодинамическим методом исследований, появилась возможность оценки в пассивном состоянии и при пассивации роли электродного потенциала в поведении металлов или сплавов. Как известно, взаимозависимость скорости растворения и потенциала считается для металлов важнейшей коррозионной характеристикой, которая может быть применена, как для выбора способа защиты металлов в заданных условиях, так и для прогнозирования их коррозионной стойкости [134-139].

Методика получения образцов для исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов приведен в разделе 2.1. Из полученных сплавов в металлический кокиль отливались цилиндрические образцы диаметром 8 мм и длиной 140 мм, торцевая часть образцов служила рабочим электродом для исследования коррозионно-электрохимических свойств. Рабочие электроды перед исследованием зачищались наждачной бумагой, последовательно переходя от крупнозернистого к мелкозернистому наждаку (№2-00). Таким образом, подготовка поверхности электрода заключалась в основном в его механической обработке. На последней стадии поверхность электрода очищалась спиртом. Изолировалась нерабочая часть сплавов смолой смесью 50% парафина и 50% канифоли. Состав полученных сплавов контролировался взвешиванием шихты и полученных сплавов. Каждый образец предварительно отшлифовывали, обезжировали спиртом и погружали в исследуемый раствор NaCl марки ЧДА (ГОСТ 4233-77) для установления бестокового потенциала коррозии.

Исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов проводили на потенциостате ПИ-50.1-1 в потенциостатическом методом в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ/с, с помощью программатора ПР-8 и самозаписи ЛКД-4. Температура раствора поддерживалась постоянно 20°C, с помощью термостата МЛШ-8. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный, а вспомогательным – платиновый [140, 141].

При коррозионно-электрохимическом исследовании образцы из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) при погружении в электролит, были поляризованы в положительном направлении до плотности тока 1А/м² в результате питингообразования (рис. 1, кривая I). Далее образцы поляризовались в противоположном направлении (рис. 1, кривые II и III до потенциала (-1200мВ), что привело к растворению оксидной пленки с поверхности образцов. Наконец, образцы снова поляризовали в положительном направлении, чтобы получить анодные поляризационные

кривые сплавов (рис. 1, кривая IV). На рис. 4.1 показаны все четыре потенциодинамические кривые образцов, снятые в среде электролита 3,0%-ного NaCl. Пунктирными линиями обозначены обратные кривые поляризационной кривой [142, 143].

По ходу прохождения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:

– $E_{ст.}$ или – $E_{св.кор.}$ – стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии;

– $E_{рп.}$ – потенциал репассивации;

– $E_{кор.}$ – потенциал коррозии;

– $E_{п.о.}$ – потенциал питтингообразования;

– $i_{кор.}$ – ток коррозии.

Процесс коррозии свинцового баббита контролировался катодной реакцией ионизации кислорода в нейтральной среде, а ток коррозии рассчитывался с учетом тафелевской константы ($b_k = 0,12$ В) из катодной ветви потенциодинамических кривых [144, 145].

Скорость коррозии k определяли по току коррозии ($i_{кор.}$) по формуле $K = i_{кор.} \cdot k$, где $k = 3,865$, г/Ач электрохимический эквивалент свинца [146-148].

Потери коррозии образцов вычисляли по следующей формуле (г/м²):

$$\Delta m = m_0 - m/S,$$

где m_0 – масса образца до испытания,

m – масса образца после удаления продуктов коррозии,

S – поверхность образца до испытания, м².

Скорость коррозии (K) в г/м²· час вычисляли по формуле:

$$K = \Delta m / (t \cdot S),$$

где t – продолжительность испытаний, час.

Исследования проводили согласно рекомендациям ГОСТ 9.017–74, в среде электролита NaCl с целью определения влияния хлорид-иона на

коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного щелочными металлами.

Анодное поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного щелочными металлами, изучали в среде электролита NaCl с концентрацией 0,03; 0,3 и 3,0 % (по массе).

В качестве примера на рис. 4.1 представлена полная поляризационная кривая для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в среде электролита 3,0 %-ного NaCl.

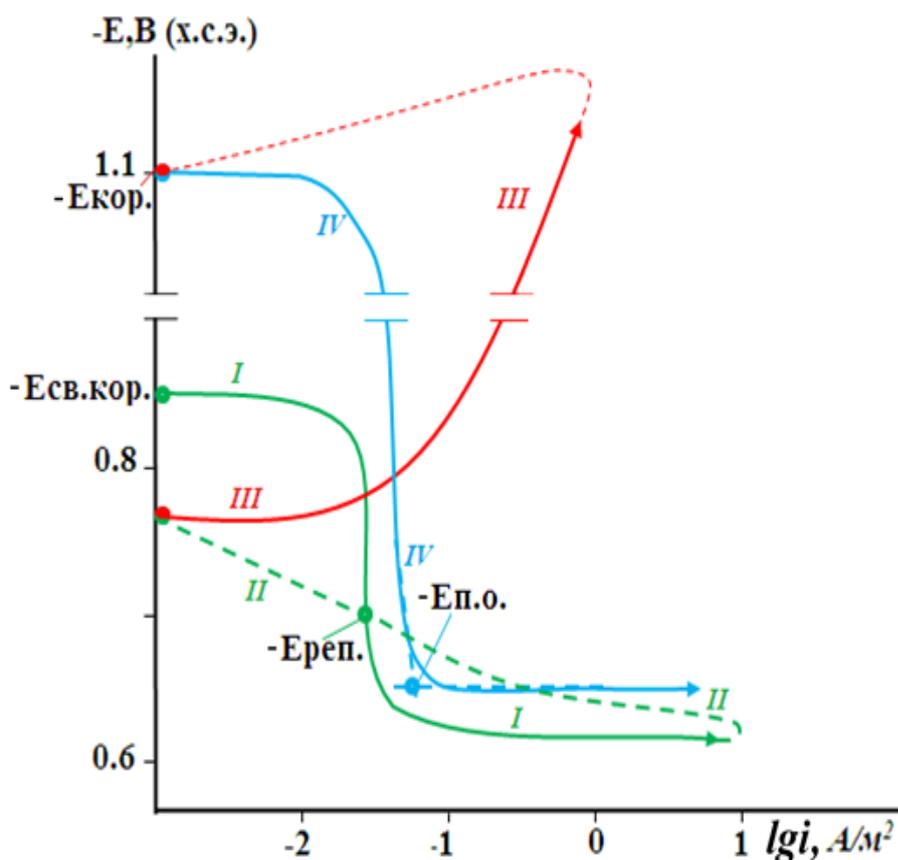


Рисунок 4.1. Полная поляризационная (2мВ/с) кривая свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в среде электролита 3,0 %-ного NaCl

Плотность тока коррозии составляла $(0,001-0,005) \cdot 10^{-2} \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$, а воспроизводимость измерения электрохимических потенциалов равнялась $\pm 5 \dots \pm 10 \text{ мВ}$. Методика потенциостатического исследования сплавов подробно приведена в работах [149].

4.2. Влияние добавок лития на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в среде электролита NaCl [145, 146, 150, 151]

К настоящему времени значительно возросли требования к новым конструкционным материалам с высокими эксплуатационными характеристиками, в частности, коррозионной устойчивости. В современном мире коррозия металлов и защита их от коррозии является одной из важнейших научно-технических и экономических проблем. Технический прогресс во многих отраслях промышленности тормозится из-за нерешенности ряда коррозионных проблем. Огромны экономические потери от коррозии металлов. Следовательно, разработка новых конструкционных материалов на основе сплавов свинца с малыми добавками модифицирующих элементов, обладающих повышенными показателями коррозионной устойчивой, является требованием времени и новой техники [145, 146].

Известно, что ежегодные потери металлов от коррозии составляют 10–15 % от их годового объема производства. Одним из путей снижения коррозии металлов является разработка способов повышения их коррозионной стойкости. Одной из таких способов является целенаправленное легирование исходного сплава элементами, комплексно влияющими на его основных коррозионно-электрохимических характеристик [145].

В этом разделе представлены результаты коррозионно-электрохимического исследования влияния добавок лития как модификатора структуры на анодное поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в среде электролита NaCl. Добавки лития в свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) составлял 0,01 ÷ 1,0 мас. %. При изучении коррозионно-электрохимического поведения синтезированных сплавов была исследована временная зависимость потенциала свободной коррозии в течение часа выдержки, в среде электролита NaCl (табл.4.1).

Таблица 4.1.

Временная зависимость потенциала характеристика (х.с.э.) свободной коррозии ($E_{св.кор}$, В) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) от содержания лития, в среде электролита NaCl [145, 146]

Среда NaCl	Содержание лития в сплаве, мас. %	Время, мин.							
		1/4	1/2	2	5	10	20	40	60
0,03	0,0	0,715	0,671	0,650	0,630	0,625	0,620	0,614	0,612
	0,01	0,697	0,656	0,642	0,623	0,617	0,612	0,604	0,600
	0,1	0,681	0,646	0,630	0,607	0,601	0,597	0,590	0,589
	0,5	0,668	0,634	0,620	0,602	0,596	0,590	0,581	0,577
	1,0	0,658	0,626	0,610	0,587	0,581	0,576	0,568	0,566
0,30	0,0	0,834	0,793	0,772	0,748	0,741	0,735	0,725	0,720
	0,01	0,822	0,778	0,757	0,732	0,725	0,719	0,710	0,707
	0,1	0,808	0,766	0,748	0,722	0,714	0,707	0,698	0,695
	0,5	0,794	0,749	0,727	0,705	0,700	0,696	0,689	0,684
	1,0	0,782	0,735	0,716	0,694	0,687	0,681	0,674	0,672
3,0	0,0	0,950	0,914	0,894	0,871	0,864	0,858	0,852	0,850
	0,01	0,940	0,892	0,877	0,860	0,856	0,852	0,845	0,840
	0,1	0,926	0,880	0,866	0,850	0,844	0,838	0,830	0,828
	0,5	0,909	0,868	0,855	0,836	0,830	0,825	0,818	0,815
	1,0	0,899	0,857	0,842	0,825	0,820	0,815	0,806	0,804

Результаты исследования потенциала свободной коррозии свинцового баббита, модифицированного литием, в трех средах электролита NaCl представлены на рис. 4.2.

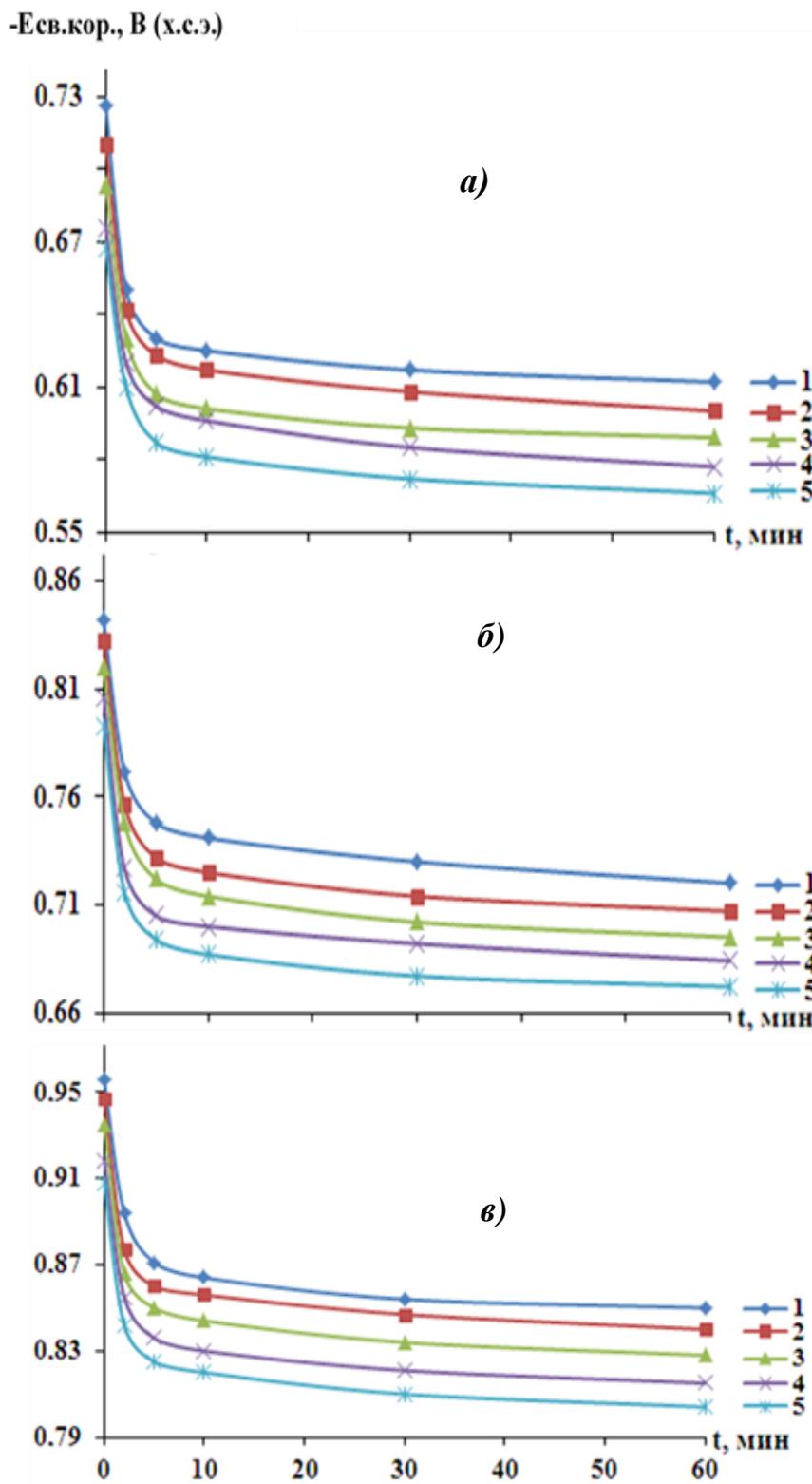


Рисунок 4.2. Потенциал свободной коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1) с литием, мас. %: 0,01 (2); 0,1 (3); 0,5 (4); 1,0 (5), в зависимости от времени, в среде электролита 0,03 % (а), 0,3 % (б) и 3,0 % -ного (в) NaCl [145].

Результаты коррозионно-электрохимических исследований свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, в среде электролита NaCl с концентрацией 0,03; 0,3 и 3,0 мас. % обобщены в таблице 4.2.

Таблица 4.2

Коррозионно-электрохимические характеристики свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, в среде электролита NaCl [145].

Среда NaCl, мас. %	Содержание лития в сплаве мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии сплавов	
		- E _{св.кор.}	- E _{кор.}	- E _{п.о.}	- E _{рп.}	i _{кор.} · 10 ² А/м ²	K · 10 ³ г/м ² ·ч
0,03	0,0	0,612	1,010	0,510	0,611	0,56	21,64
	0,01	0,601	0,990	0,501	0,602	0,54	20,87
	0,1	0,589	0,980	0,492	0,593	0,52	20,09
	0,5	0,577	0,970	0,483	0,585	0,5	19,32
	1,0	0,566	0,961	0,472	0,576	0,48	18,551
0,30	0,0	0,720	1,066	0,595	0,690	0,75	28,98
	0,01	0,707	1,055	0,586	0,680	0,54	28,21
	0,1	0,695	1,045	0,577	0,671	0,52	27,44
	0,5	0,684	1,032	0,564	0,662	0,5	26,66
	1,0	0,672	1,021	0,555	0,653	0,48	25,91
3,0	0,0	0,850	1,10	0,65	0,700	0,90	34,78
	0,01	0,840	1,09	0,642	0,691	0,88	34,01
	0,1	0,828	1,078	0,633	0,680	0,86	33,24
	0,5	0,815	1,067	0,622	0,672	0,84	32,46
	1,0	0,804	1,056	0,611	0,665	0,82	31,71

Как видно, с увеличением содержания лития в свинцовом баббите Б(PbSb15Sn10), концентрация хлорид-ионов уменьшается, а потенциалы, коррозии, питтингообразования и репассивации смещаются в

положительную область значений. Модифицирование литием свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) снижает скорость его коррозии на 10-15% [145, 146].

На рис. 4.3 представлен графическая зависимость скорость коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) от содержания лития, в среде электролита NaCl различной концентрации. Добавки лития в всех изученных средах электролита NaCl способствует снижению скорости коррозии исходного свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).

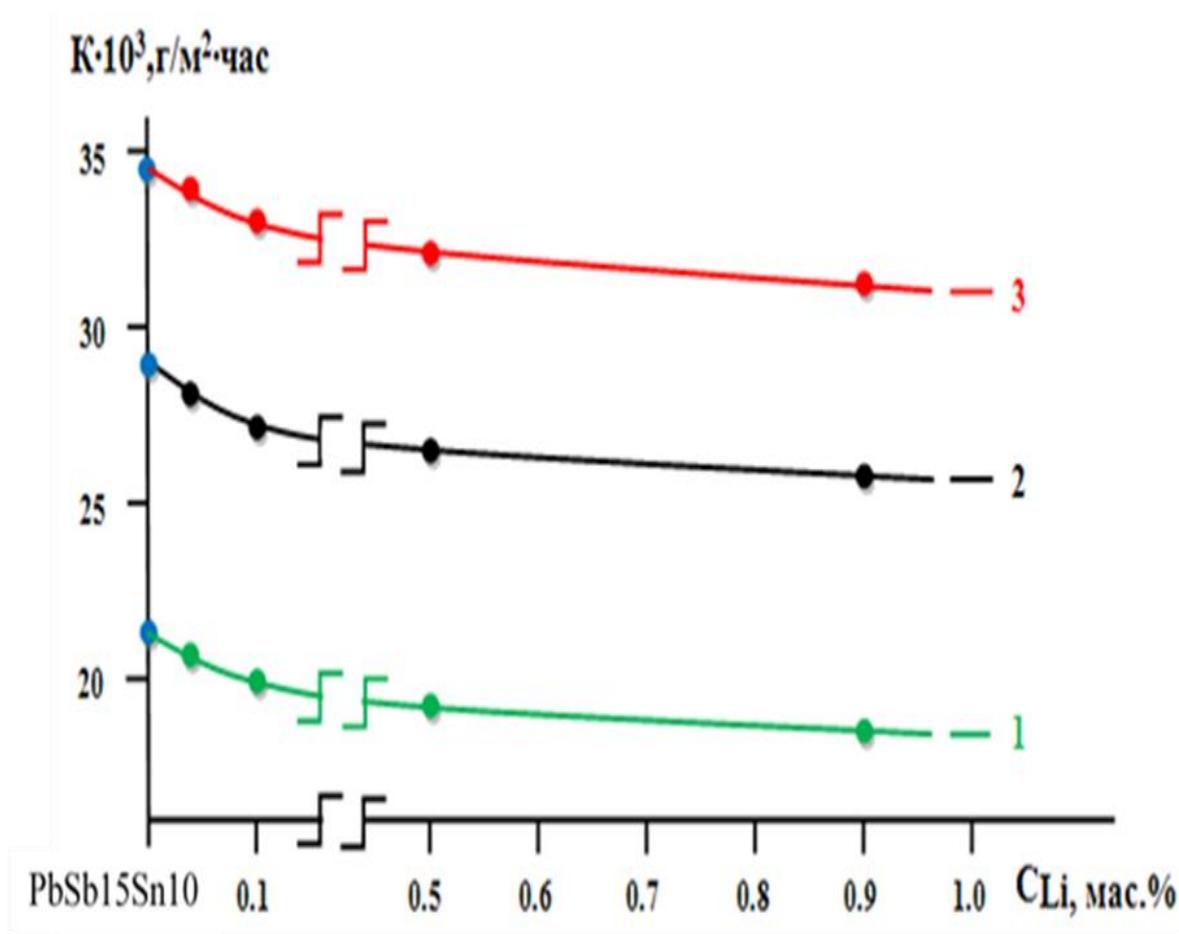


Рисунок 4.3. Зависимость скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, мас. %: 0,03(1); 0,3(2); 3,0(3), в среде электролита NaCl [145].

Зависимость плотности тока коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного литием показан на рис. 4.4.

Модифицирование литием снижает величину плотности тока коррозии исходного свинцового баббита Б(PbSb15Sn10). С ростом концентрации хлорид – иона в электролите NaCl наблюдается рост плотности тока коррозии сплавов не зависимо от содержания лития в них [145].

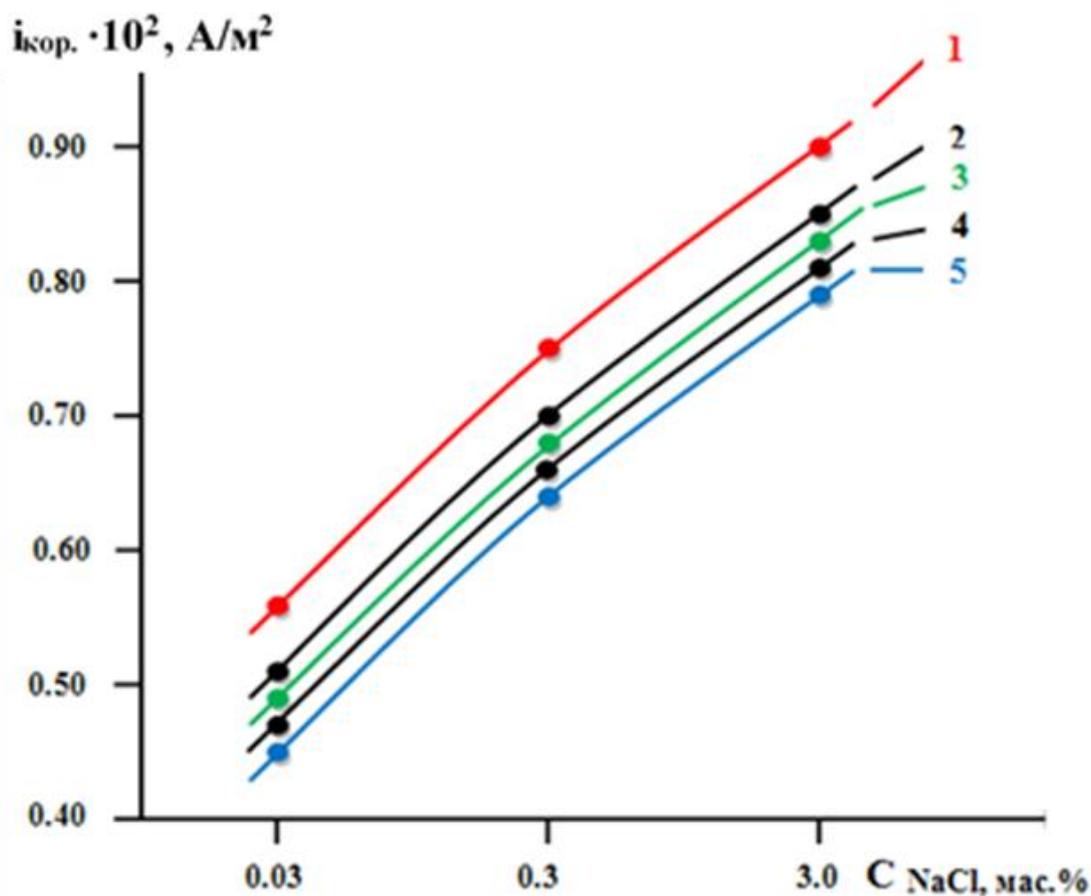


Рисунок 4.4. Зависимость плотности тока коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), содержащего литий, мас. %: 0,01 (2); 0,1 (3); 0,5 (4); 1,0 (5) от концентрации NaCl [145]

На рис.4.5 представлены анодные ветви потенциодинамических кривых исследованных сплавов. Видно, что плотность тока коррозии исходного сплава уменьшается с увеличением концентрации лития, а потенциалы свободной коррозии ($E_{св.кор.}$) и питтингообразования ($E_{п.о.}$) смещаются при этом в положительную сторону.

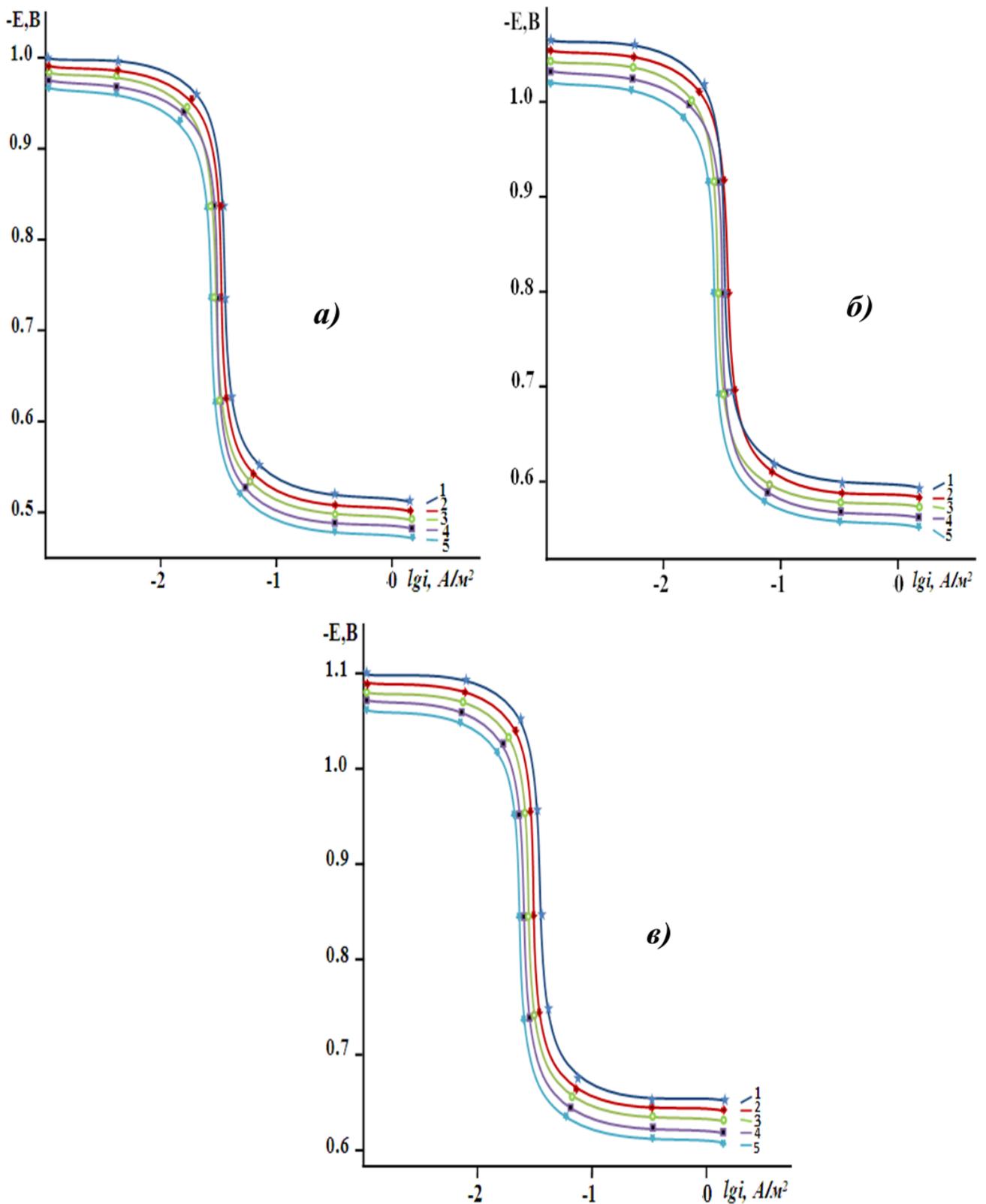


Рисунок 4.5. Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), содержащего литий, мас. %: 0,01 (2); 0,1 (3); 0,5 (4); 1,0 (5) в среде электролита 0,03 % (а), 0,3 % (б) и 3,0 %-ного (в) NaCl [145].

В литературе имеется сообщение о положительном действии лития на коррозионную стойкость свинца в среде электролита H_2SO_4 . Введение лития до 1,0 мас. % в свинце в указанной среде повышает его коррозионную стойкость. Сообщается, что дальнейшее повышение содержания лития в свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) ведет к резкому снижению стойкости электрода в результате межкристаллитной коррозии [145].

Что касается свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного литием ввиду большой растворимости лития в твердом растворе свинца с сурьмой и оловом, коррозионная устойчивость исходного сплава при добавках лития до 1 мас. % продолжает снижаться, в нейтральной среде электролита NaCl [145].

Таким образом, скорость коррозии исходного сплава Б(PbSb15Sn10) при модифицировании литием до 1,0 мас. % независимо от состава электролита NaCl, снижается на 10-15%.

Установлено, что электрохимические свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием при снижении концентрации хлорид-иона в электролите в 100 раз приводят к снижению скорости коррозии сплава на 70% и переходу электродных потенциалов в область положительных значений [145].

4.3. Потенциодинамическое исследование свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием, в среде электролита NaCl [147, 148, 152].

В данном разделе представлены результаты потенциостатического исследования свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) легированного натрием, в среде электролита NaCl, при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с. Добавки натрия в свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) составлял 0,01 ÷ 1,0 мас. %. Исследования проводились в среде электролита NaCl с концентрацией 0,03; 0,3 и 3,0 мас. % [147, 148, 152].

При потенциодинамических исследованиях синтезированных сплавов была определена временная зависимость потенциала свободной коррозии в течение часа выдержки, в среде электролита NaCl (табл.4.3) [147].

Таблица 4.3

Временная зависимость потенциала характеристика (х.с.э.) свободной коррозии ($E_{св.кор}$, В) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) от содержания натрия, в среде электролита NaCl [147].

Среда NaCl, мас. %	Содержание натрия в сплаве, мас. %	Время, мин.							
		1/4	1/2	2	5	10	20	40	60
0,03	0,0	0,715	0,671	0,650	0,630	0,625	0,620	0,614	0,612
	0,01	0,677	0,634	0,619	0,600	0,595	0,590	0,583	0,580
	0,1	0,666	0,626	0,610	0,590	0,584	0,578	0,571	0,570
	0,5	0,648	0,617	0,601	0,580	0,574	0,569	0,562	0,559
	1,0	0,640	0,610	0,595	0,572	0,566	0,561	0,553	0,548
0,30	0,0	0,834	0,793	0,772	0,748	0,741	0,735	0,725	0,720
	0,01	0,790	0,738	0,722	0,705	0,700	0,697	0,692	0,690
	0,1	0,774	0,727	0,713	0,695	0,689	0,686	0,680	0,677
	0,5	0,756	0,720	0,704	0,684	0,678	0,674	0,667	0,665
	1,0	0,741	0,713	0,697	0,678	0,671	0,665	0,655	0,652
3,0	0,0	0,950	0,914	0,894	0,871	0,864	0,858	0,852	0,850
	0,01	0,919	0,884	0,868	0,847	0,840	0,834	0,825	0,822
	0,1	0,903	0,866	0,850	0,830	0,824	0,819	0,813	0,811
	0,5	0,890	0,855	0,839	0,818	0,812	0,807	0,805	0,801
	1,0	0,880	0,842	0,829	0,811	0,806	0,801	0,795	0,790

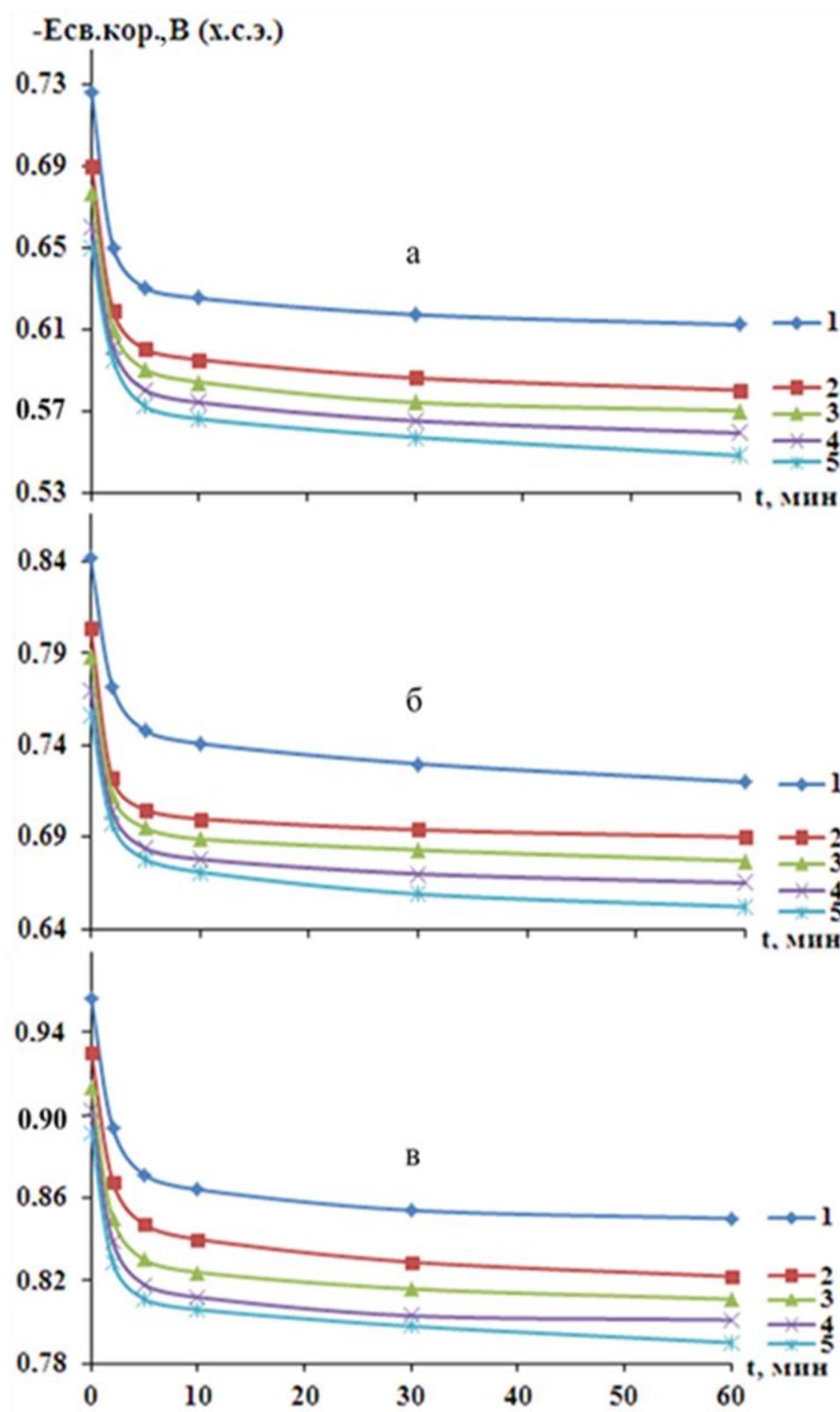


Рисунок 4.6. Временная зависимость потенциала свободной коррозии ($E_{св.кор.}$ В), свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), содержащего натрий, мас. %: 0,01(2); 0,1(3); 0,5(4); 1,0(5), в среде электролита 0,03 % (а), 0,3 % (б) и 3,0 %-ного (в) NaCl [147].

Результаты исследований представлены на рис. 4.6 – 4.9 и в таблице 4.4. Из рис. 4.5 видно, что при выдержке в электролите 0,03; 0,3 и 3,0 %-ного NaCl образцов наблюдается смешение потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св. кор.}}$) в область положительных значений.

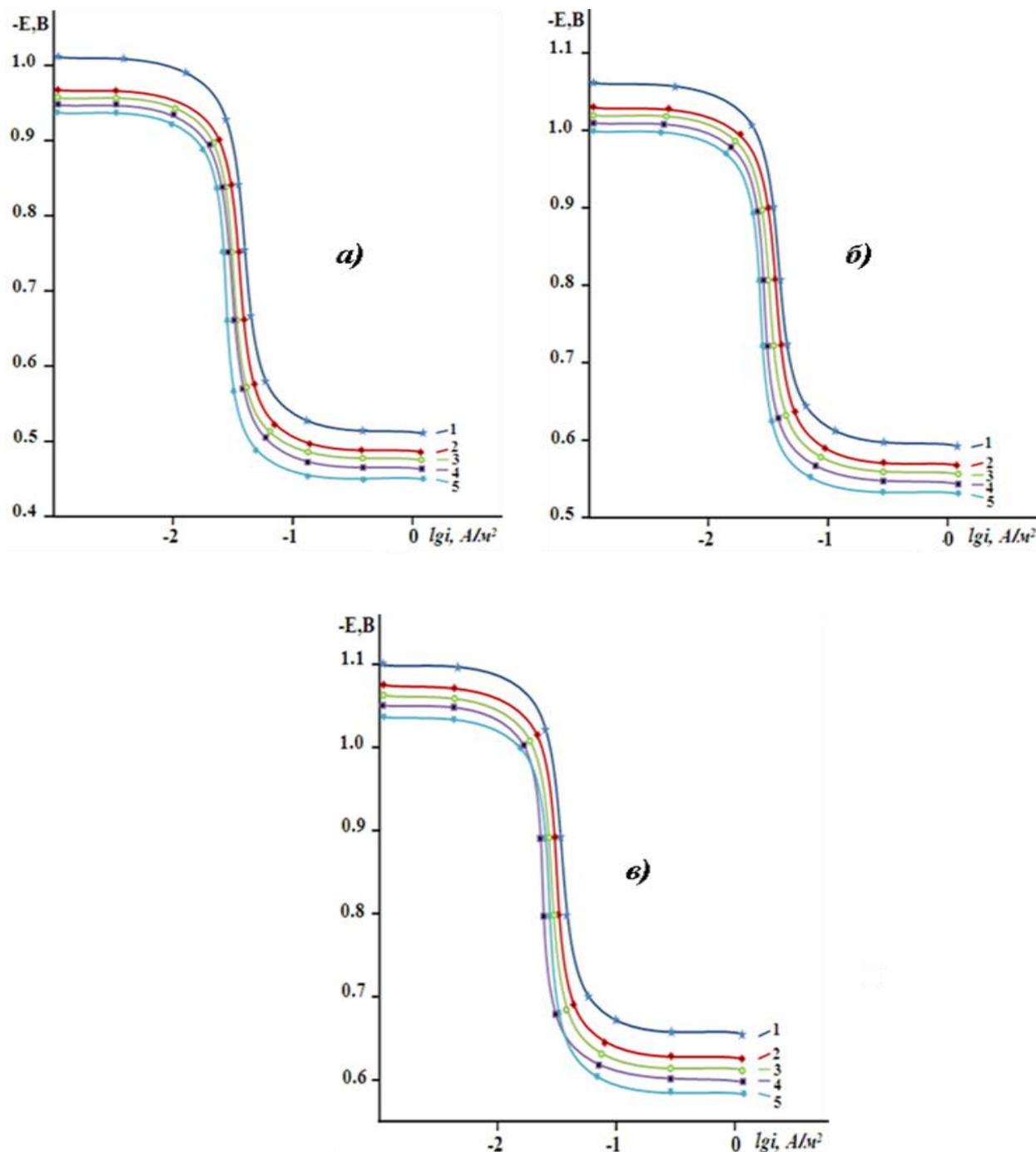


Рисунок 4.7. Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые свинцового баббита Б (PbSb15Sn10Na) (1), содержащего натрия, мас. %: 0,01(2);0,1(3);0,5(4);1,0(5), в среде электролита 0,03%(а) и 3,0%-ного (б) NaCl [147].

Коррозионно-электрохимические параметры процесса анодной коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием приведены в таблице 4.4. Как видно, добавки натрия оказывают смещают в область полонительных значений, потенциалов коррозии, питингообразования и репассивации. Такая зависимость особенно характерна для всех исследованных сред 0,03; 0,3 и 3,0 %-ного электролита NaCl.

Таблица 4.4.

Коррозионно-электрохимические характеристики свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием, в среде электролита NaCl [147].

Среда NaCl	Содержание натрия в сплаве, мас. %	Электрохимические Потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{рп.}}$	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2,$ А/м ²	$K \cdot 10^3$ г/м ² ·ч
0,03	0,0	0,612	1,010	0,510	0,611	0,56	21,64
	0,01	0,580	0,970	0,580	0,584	0,53	20,48
	0,1	0,570	0,960	0,472	0,573	0,51	19,71
	0,5	0,559	0,950	0,461	0,564	0,49	18,93
	1,0	0,548	0,940	0,450	0,555	0,48	18,16
0,3	0,0	0,720	1,066	0,595	0,690	0,75	28,98
	0,01	0,707	1,030	0,565	0,660	0,72	27,82
	0,1	0,695	1,020	0,554	0,650	0,70	27,05
	0,5	0,684	1,009	0,545	0,641	0,68	26,28
	1,0	0,672	1,000	0,536	0,632	0,66	25,5
3,0	0,0	0,850	1,10	0,65	0,700	0,90	34,78
	0,01	0,840	1,070	0,620	0,670	0,87	33,62
	0,1	0,828	1,061	0,610	0,660	0,85	32,85
	0,5	0,815	1,052	0,601	0,651	0,83	32,07
	1,0	0,804	1,041	0,591	0,642	0,81	31,30

Скорость коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) плавно снижается с ростом концентрации легирующего компонента (натрия) почти на 10 - 15 %, и подобная зависимость имеет место в трех исследованных средах. Снижение скорости коррозии сплавов сопровождается смещением анодных потенциодинамических кривых в область положительных значений потенциалов (рис. 4.7). С ростом концентрации хлорид-иона в электролите NaCl наблюдается увеличение скорости коррозии сплавов независимо от их состава [147].

На рисунках 4.8 и 4.9 приведены зависимости скорости коррозии и плотности тока коррозии свинцового баббита с натрием Б(PbSb15Sn10), в среде электролита NaCl. Как видно, с ростом содержания натрия в исходном сплаве уменьшается скорость коррозии исходного сплава на 10 - 15 %. При этом коррозии, питтингообразования и репассивации смещаются в положительную область значений.

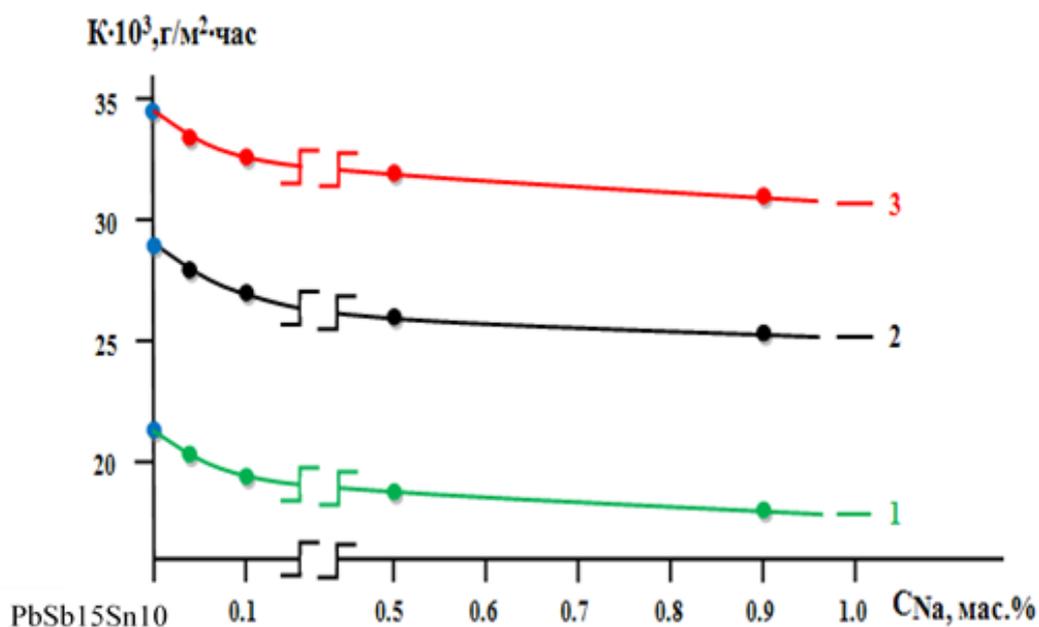


Рисунок 4.8. Зависимость скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием, мас. %: 0,03 (1); 0,3 (2); 3,0 (3), в среде электролита NaCl [147].

Зависимость плотности тока анодной коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) от концентрации электролита NaCl представлена на рис. 4.8. Как видно с ростом концентрации хлорид-иона в электролите NaCl скорость коррозии сплавов растёт независимо от количества натрия в баббите Б(PbSb15Sn10).

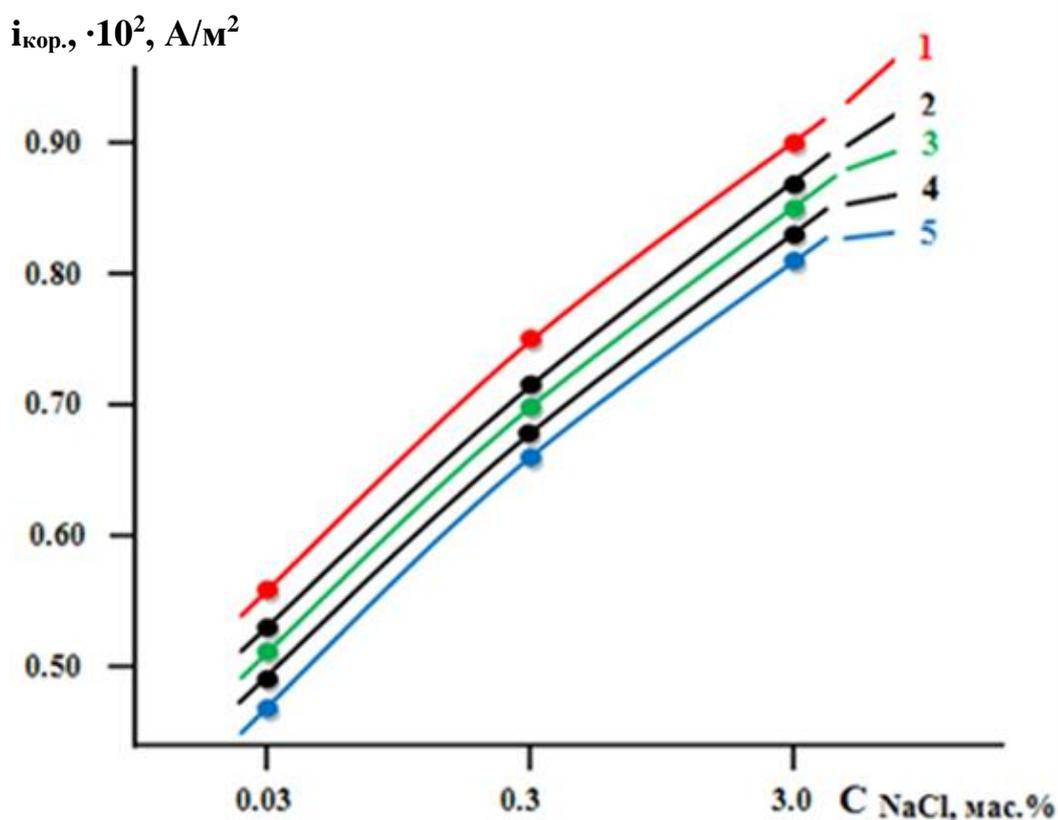


Рисунок 4.9. Зависимость плотности тока коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), содержащего натрий, мас. %: 0,01 (2); 0,1 (3); 0,5 (4); 1,0 (5) от концентрации электролита NaCl [147].

Введение натрия до 1,0 мас. % в сплаве в указанной среде повышает его коррозионную стойкость натрия. Что касается свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного натрием ввиду большей растворимости натрия в твердом растворе свинца с сурьмой и оловом, коррозионная устойчивость исходного сплава при добавках натрия до 1 мас. % продолжает повышаться, в нейтральной среде электролита NaCl [147].

Таким образом, полученные значения коррозионно-электрохимических характеристик свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с натрием, в среде электролита NaCl коррелируют со значениями, полученными для чистого свинца, в среде электролита серной кислоты [147,148,152]. Выполненные исследования по установлению анодных характеристик сплавов свинца с сурьмой и оловом позволяют рекомендовать их в качестве базового сплава при изготовлении антифрикционных материалов и получить при этом значительный экономический эффект за счет снижения материалоемкости единицы продукции, увеличения их срок службы и надежности [147].

4.4. Влияние добавок калия на анодную устойчивость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) [153-155]

Защита металлов от коррозии является одной из важнейших научных и экономических проблем современного мира. Эта проблема вызывает большие потери в годовом производстве черных металлов, что эквивалентно примерно 12% его производства [153].

Нерешенные проблемы борьбы с коррозией металлов на многих промышленных предприятиях затормозит технический прогресс. Эти проблемы очень важны во многих странах с большими запасами металлов в связи с все более широким использованием в промышленности не только высокопрочных материалов, но и материалов со свойствами, применяемыми в агрессивных средах, высоких температурах и давлениях. В этих условиях значительно возрос удельный вес потерь, вызываемых такими опасными формами коррозии, как коррозионное растрескивание, межкристаллическая коррозия, питтингообразования и др. Для защиты металлов и сплавов от коррозии применяют методы снижения скорости коррозии отличающиеся от свойств коррозии в условиях ее протекания [154, 155].

Наиболее распространенным методом повышения коррозионностойкости металлов и сплавов является их легирование. Легирование является одним из наиболее эффективных способов повышения

коррозионностойкости металлов и сплавов. При легировании в металлы и сплавы добавляют компоненты, снижающие скорость их коррозии. Калий является одним из таких перспективных который может, используется в качестве легирующей добавки к свинцовому баббиту Б(PbSb15Sn10) для снижения скорости коррозии [153, 154].

Исследование коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного калием проводилось в среде NaCl как заменителя морской среды [153].

При изучении коррозионно-электрохимического поведения синтезированных сплавов была исследована временная зависимость потенциала свободной коррозии в течение часа выдержки, в среде электролита NaCl (табл.4.5). Видно, что как для исходного сплава, так и для легированных калием сплавов независимо от времени характерно смещение потенциала свободной коррозии в положительную область в начальном этапе. Результаты исследования потенциала свободной коррозии свинцового баббита, модифицированного калием, в трех средах электролита NaCl представлены на рис. 4.10 [154, 155].

Коррозионно-электрохимические характеристики свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в среде электролита NaCl представлены в таблица 4.6. Потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации с ростом концентрации калия в свинцовом баббите смещаются в положительную область.

Данная зависимость имеет место во всех исследованных средах 0,03; 0,3 и 3,0 % NaCl. Добавки калия почти на 15% снижают скорость коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в исследованных средах. При увеличении концентрации калия до 1,0 мас. % монотонно снижается скорость коррозии исходного сплава. Из данных таблицы вытекает, что рост концентрации хлорид-иона в электролите NaCl способствует росту скорости коррозии сплавов не зависимо от их химического состава, что

сопровождается смешением в область отрицательных значений всех электрохимических потенциалов [153].

Таблица 4.5

Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($E_{св.кор.}$, В) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) от содержания калия, в среде электролита NaCl

Среда NaCl	Содержание натрия в сплаве, мас. %	Время, мин.							
		1/4	1/2	2	5	10	20	40	60
0,03	0,0	0,715	0,671	0,650	0,630	0,625	0,620	0,614	0,612
	0,01	0,664	0,621	0,600	0,574	0,566	0,560	0,552	0,550
	0,1	0,653	0,608	0,588	0,565	0,558	0,552	0,543	0,540
	0,5	0,638	0,590	0,572	0,550	0,545	0,540	0,532	0,529
	1,0	0,625	0,576	0,560	0,540	0,535	0,530	0,522	0,520
0,30	0,0	0,834	0,793	0,772	0,748	0,741	0,735	0,725	0,720
	0,01	0,755	0,705	0,686	0,663	0,656	0,650	0,641	0,640
	0,1	0,737	0,690	0,673	0,654	0,648	0,642	0,633	0,629
	0,5	0,720	0,673	0,656	0,636	0,631	0,627	0,620	0,618
	1,0	0,710	0,665	0,648	0,628	0,622	0,618	0,611	0,609
3,0	0,0	0,950	0,914	0,894	0,871	0,864	0,858	0,852	0,850
	0,01	0,896	0,852	0,830	0,804	0,797	0,790	0,783	0,780
	0,1	0,880	0,832	0,810	0,787	0,781	0,777	0,770	0,768
	0,5	0,865	0,820	0,800	0,776	0,770	0,765	0,757	0,755
	1,0	0,853	0,810	0,791	0,767	0,761	0,755	0,745	0,741

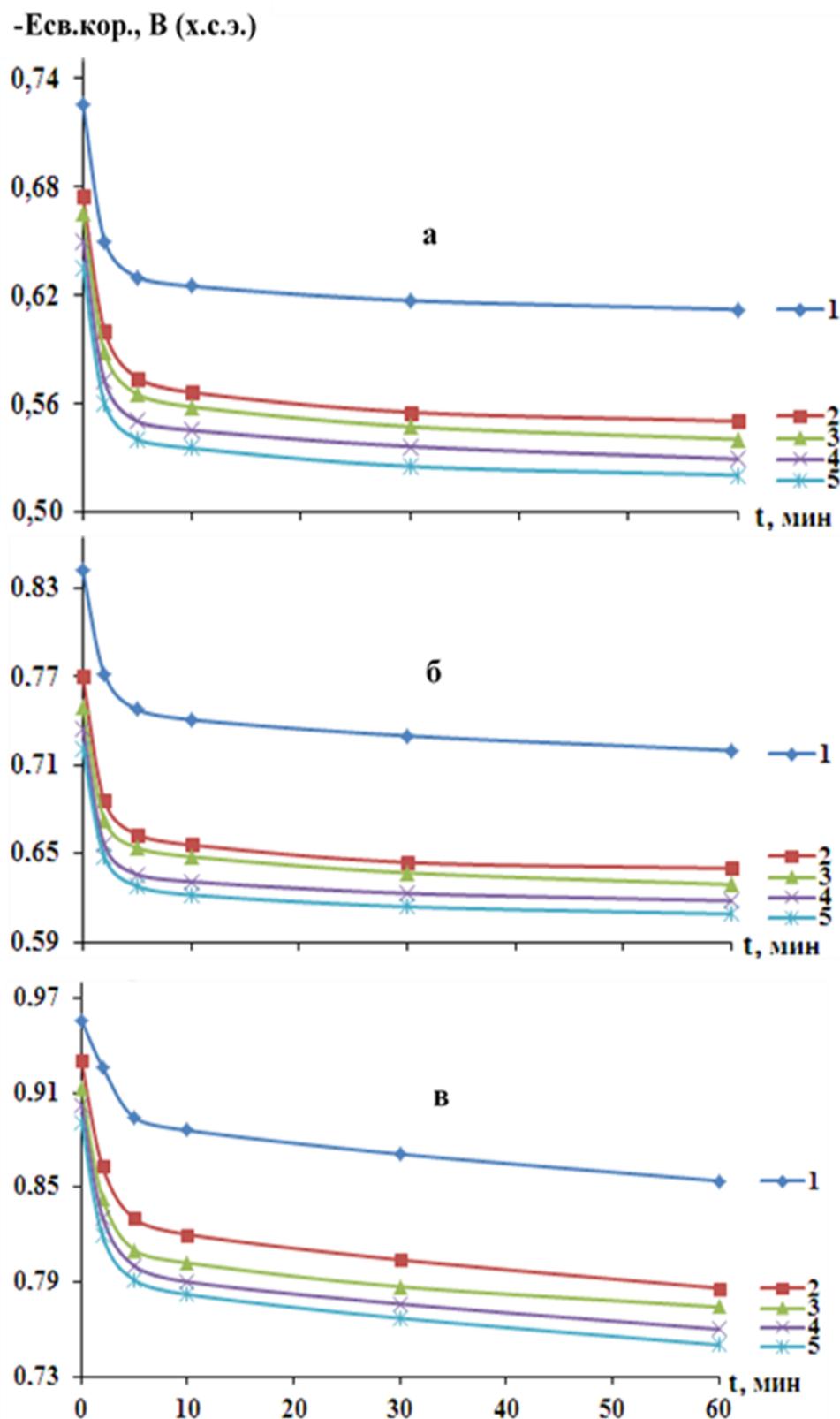


Рисунок. 4.10. Временная зависимость потенциала свободной коррозии ($E_{св.кор.}$, В), свинцового баббита Б (PbSb15Sn10) (1), содержащего калий, мас. %: 0,01 (2); 0,1 (3); 0,5 (4); 1,0 (5), в среде электролита 0,03 % (а), 0,3 % (б) и 3,0 %-ного (в) NaCl [153].

Коррозионно-электрохимические характеристики свинцового баббита
Б(PbSb15Sn10) с калием, в среде электролита NaCl [153, 154].

Среда NaCl, мас. %	Содержание калия в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х. с. э.)				Скорость коррозии	
		$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{рп.}}$	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2,$ А/м ²	$K \cdot 10^3,$ г/м ² ·ч
0,03	0,0	0,612	1,010	0,510	0,611	0,56	21,64
	0,01	0,550	0,955	0,466	0,570	0,51	19,71
	0,1	0,541	0,946	0,455	0,561	0,49	18,93
	0,5	0,529	0,935	0,446	0,550	0,47	18,16
	1,0	0,520	0,924	0,435	0,541	0,45	17,39
0,3	0,0	0,721	1,067	0,596	0,691	0,75	28,98
	0,01	0,641	1,001	0,541	0,635	0,70	27,05
	0,1	0,629	0,991	0,531	0,626	0,68	26,28
	0,5	0,618	0,981	0,521	0,615	0,66	25,50
	1,0	0,609	0,971	0,51	0,606	0,64	24,73
3,0	0,0	0,851	1,101	0,651	0,701	0,90	34,78
	0,01	0,781	1,05	0,595	0,651	0,85	32,85
	0,1	0,768	1,038	0,584	0,640	0,83	32,08
	0,5	0,755	1,027	0,575	0,629	0,81	31,30
	1,0	0,741	1,016	0,563	0,618	0,79	30,53

На рис. 4.11 представлена зависимость скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) от содержания калия в нём. Видно, что с ростом содержания калия скорость коррозии исходного сплава монотонно снижается во всех трёх исследованных средах.

Улучшение коррозионной стойкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) при легировании калием объясняется его модифицирующим действием на структуру твердого раствора на основе свинца, а также увеличением истинной поверхности анода или же уплотнением защитного фазового слоя окислов малорастворимыми продуктами окисления.

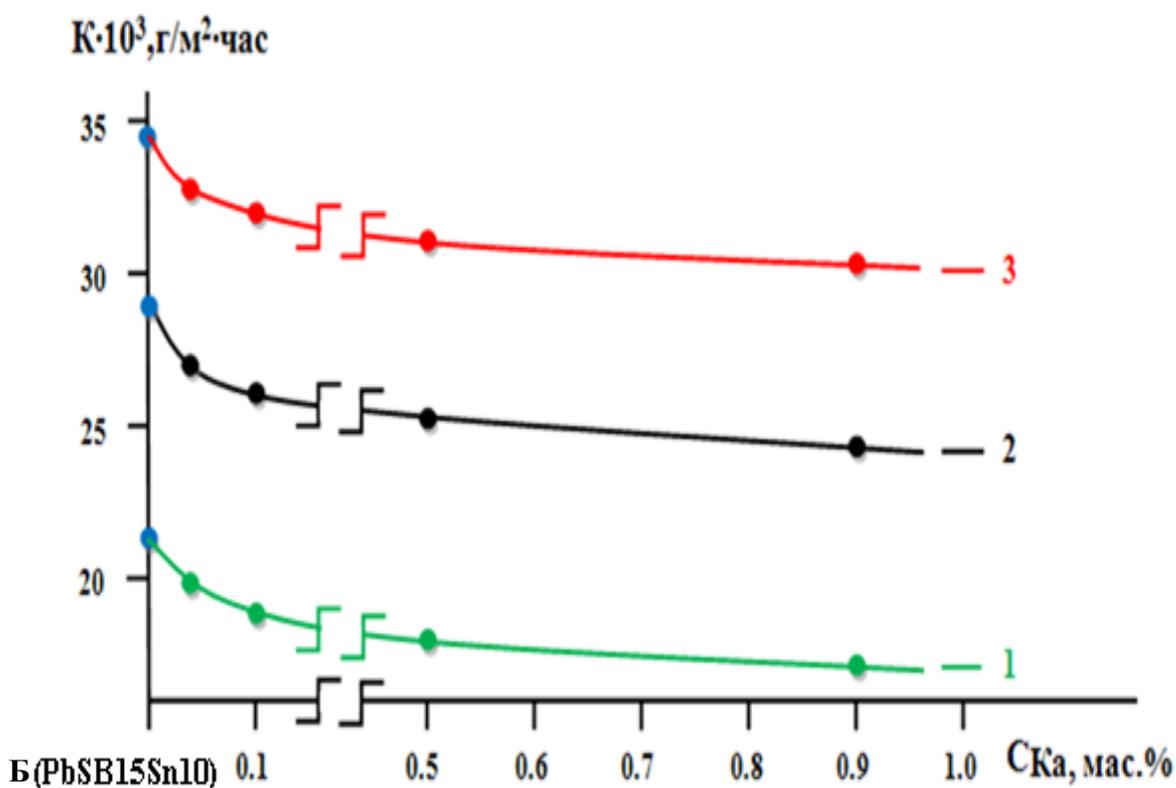


Рисунок 4.11. Зависимость скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с калием, в среде электролита 0,03 (1); 0,3 (2); 3,0 (3) NaCl [153].

Зависимость плотности коррозии свинцового баббита БК Б(PbSb15Sn10) от концентрации электролита NaCl для сплавов с различным содержанием калия представлен на рис. 4.12. Как ожидалось с ростом агрессивности среды наблюдает рост плотности тока коррозии сплавов [153].

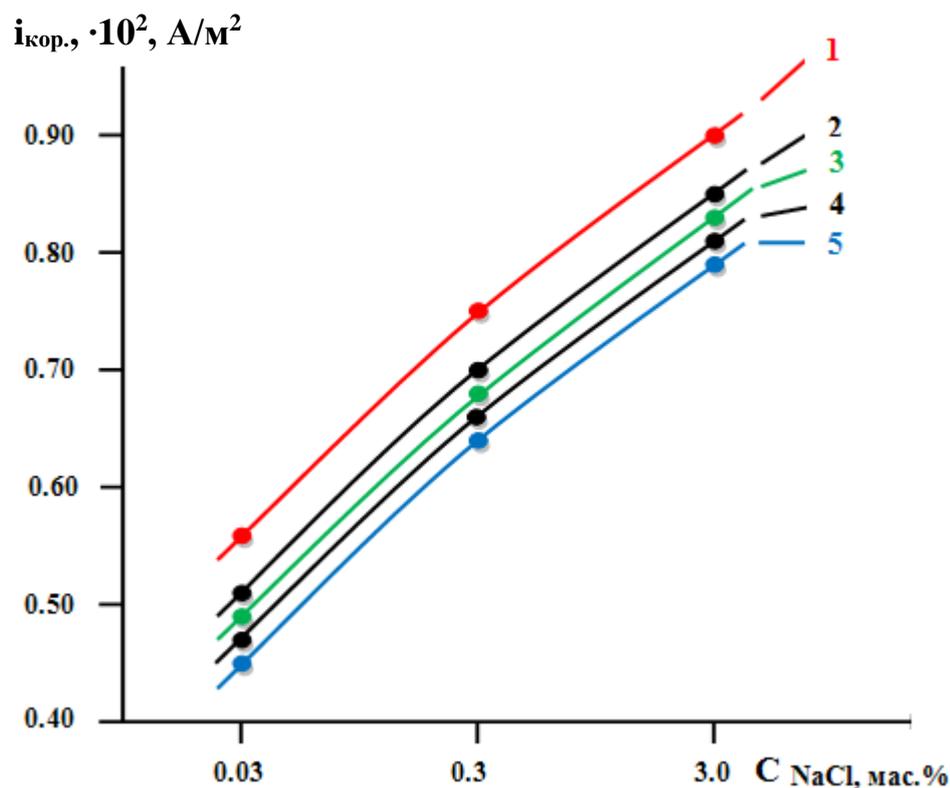


Рисунок 4.12. Зависимость плотности тока коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1) с калием, мас. %: 0,01(2); 0,1(3); 0,5(4); 1,0(5) от концентрации NaCl [153].

Анодные ветви потенциостатических кривых исследованных баббитов с различным содержанием калия приведены на рис. 4.13. С ростом концентрации калия потенциалы свободной коррозии ($E_{св.кор.}$) и питтингообразования ($E_{п.о.}$) смещаются в положительную область значений, а плотность тока коррозии сплавов уменьшается. Указанные изменения сопровождаются сдвигом в область положительных значений анодных ветвей потенциодинамических кривых сплавов, легированных калием по сравнению с исходным сплавом [153].

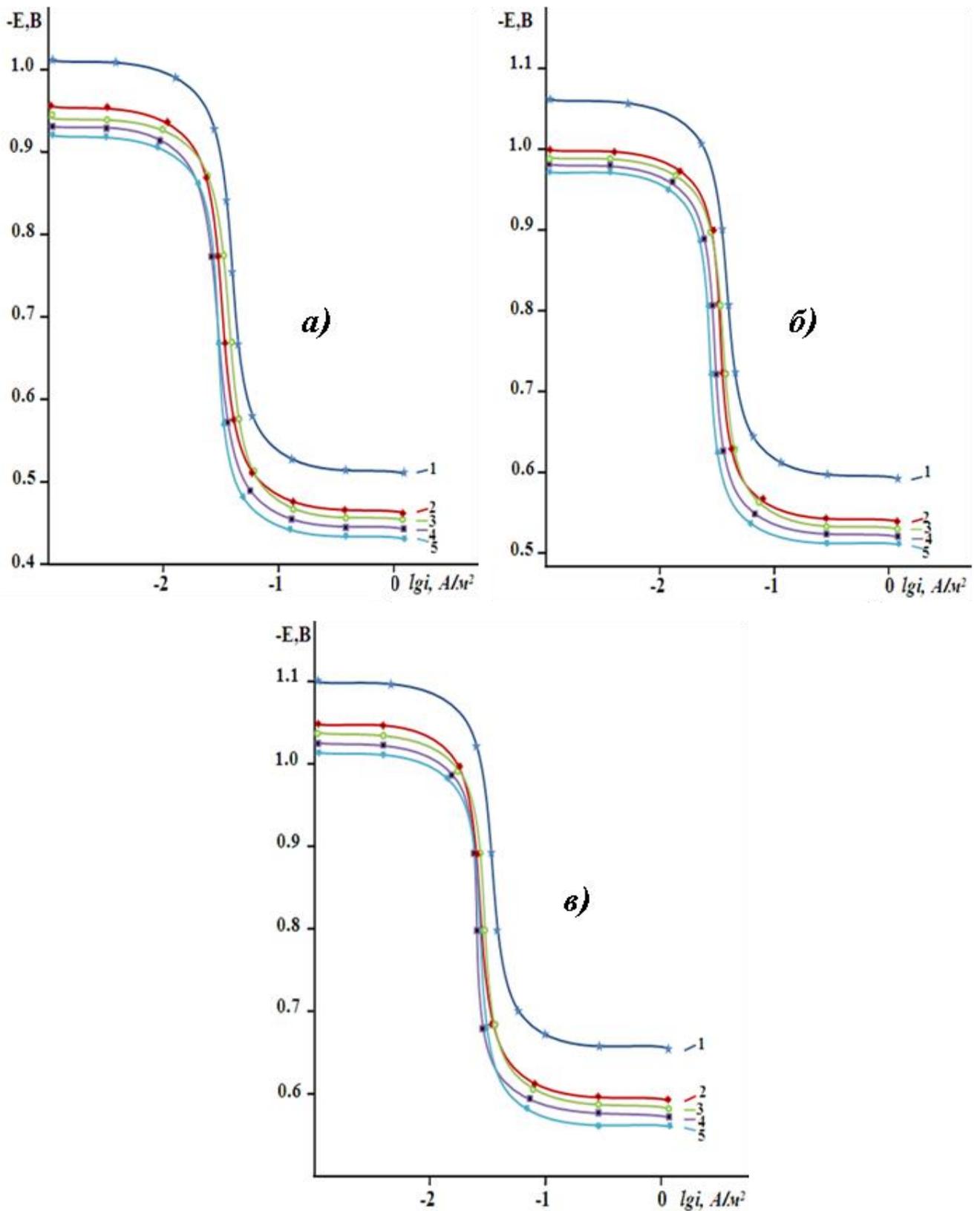


Рисунок 4.13. Потенциодинамические анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) - (1), содержащего калий, мас. %: 0,01 – (2); 0,1 (3); 0,5 (4); 1,0 (5) в среде электролита 0,03 % (а) и 3,0 % –ного (б) NaCl [154].

Таким образом, потенциодинамическим методом со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с, в среде электролита NaCl определены основные коррозионно-электрохимические параметры свинцового баббита с калием Б(PbSb15Sn10). На основе проведенных исследований установлена, что добавки калия в количествах 0,01 ÷ 1 мас. % до 15% повышают коррозионную стойкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в нейтральной среде электролита NaCl, что сопровождается смещением в положительную область основных электрохимических потенциалов [153].

4.5. Заключение по 4 – ой главе

Обобщённые результаты исследований коррозионно-электрохимических свойств свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными металлами (Li, Na, K) представлен в таблице 4.7 на рис. 4.14. Видно, что добавки лития, натрия и калия от 0,01 до 1,0 мас.% к исходному сплаву в трех исследуемых средах NaCl сдвигают потенциалы репассивации, коррозии и питтингообразования в положительную область значений и одновременно с этим повышают коррозионную стойкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).

Из приведённых в таблице 4.7. и рис. 4.14 скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) следует, что добавки щелочных металлов в пределах 0,01÷1,0 мас. % способствуют смещению в область положительных значений потенциалов свободной коррозии ($E_{св.кор.}$), питтингообразования ($E_{п.о.}$) и репассивации ($E_{рп.}$) сплавов, (табл.) результатом чего является снижение скорости коррозии и плотности тока коррозии сплавов на 10-15%.

Механизм действия щелочных металлов на рост коррозионной стойкости исходного баббита Б(PbSb15Sn10) заключается в сдвиге всех электрохимических потенциалов сплавов в область положительных значений и снижении плотности тока коррозии.

Зависимость скорости коррозии ($K \cdot 10^{-3}$, г/м²·ч) свинцового баббита
Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием в среде NaCl

Содержание лития, натрия и калия в баббите, мас. %	Среда NaCl, мас %					
	0,03%		0,3%		3,0%	
	$i_{кор.} \cdot 10^2$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/м ² ·ч	$i_{кор.} \cdot 10^2$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/м ² ·ч	$i_{кор.} \cdot 10^2$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/м ² ·ч
0,0	0,56	21,64	0,75	28,98	0,90	34,78
0,01Li	0,54	20,87	0,54	28,21	0,88	34,01
0,1Li	0,52	20,09	0,52	27,44	0,86	33,24
0,5Li	0,5	19,32	0,5	26,66	0,84	32,46
1,0Li	0,48	18,55	0,48	25,91	0,82	31,70
0,01Na	0,53	20,48	0,72	27,82	0,87	33,62
0,1Na	0,51	19,71	0,7	27,05	0,85	32,85
0,5Na	0,50	18,93	0,68	26,28	0,83	32,07
1,0Na	0,48	18,16	0,66	25,50	0,81	31,30
0,01K	0,51	19,71	0,70	27,05	0,85	32,85
0,1K	0,49	18,93	0,68	26,28	0,83	32,08
0,5K	0,47	18,16	0,66	25,50	0,81	31,30
1,0K	0,45	17,39	0,64	24,73	0,79	30,53

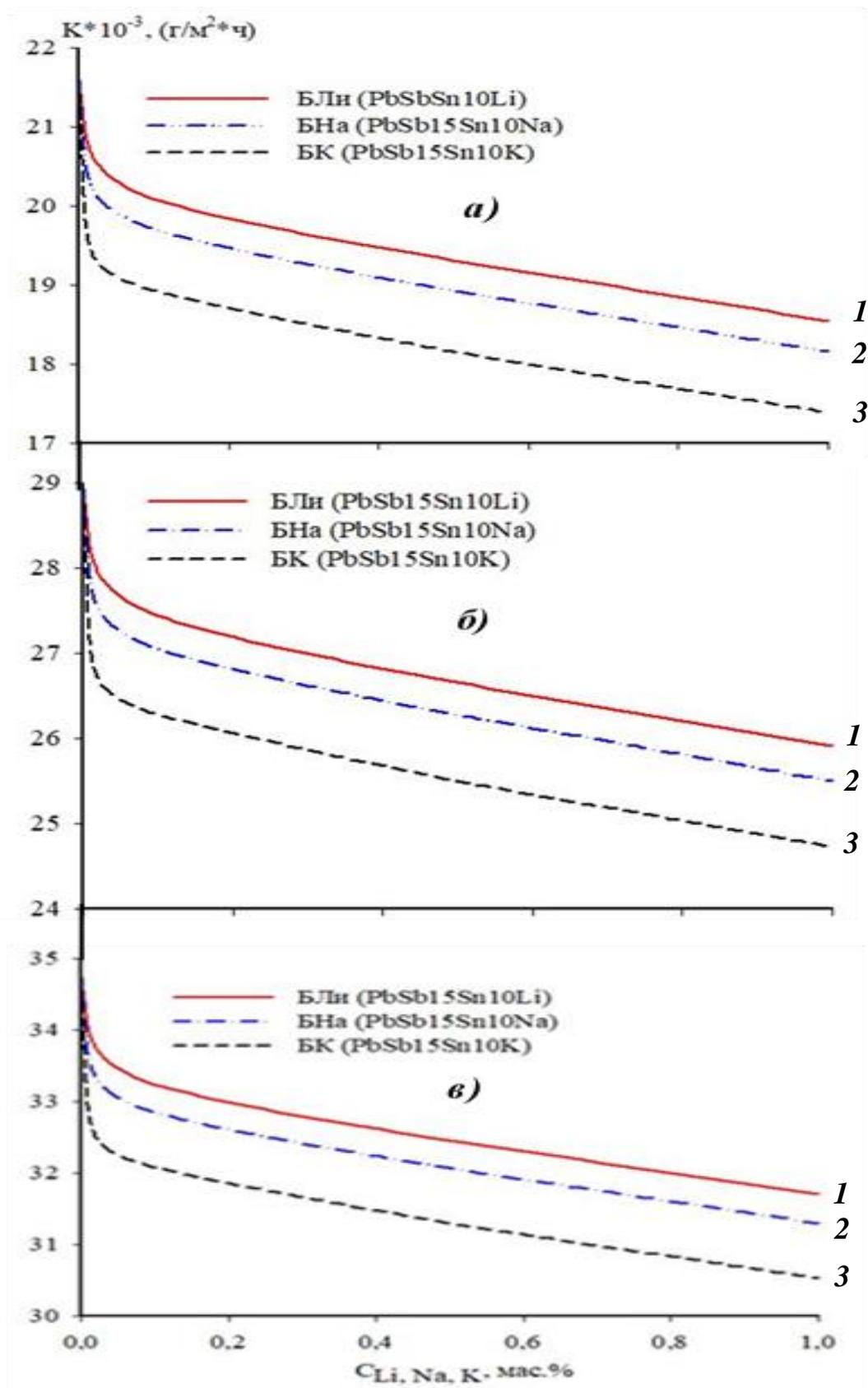


Рисунок 4.14. Зависимость скорости коррозии свинцового баббита (PbSb15Sn10) от содержания лития (1), натрия (2) и калия (3), в среде электролита 0,03 (*a*); 0,3 (*б*); 3,0 (*в*); NaCl

Выполненные исследования по установлению анодных характеристик свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием позволяют рекомендовать их в качестве базового сплава при изготовлении антифрикционных материалов и получить при этом значительный экономический эффект за счет снижения материалоемкости единицы продукции, увеличения их срок службы и надежности.

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа имеющихся в литературе сведений сделан вывод о необходимости синтеза нового свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) 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 свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием. Установлено, что с ростом температуры теплоемкость сплавов растёт, а от содержания легирующего компонента уменьшается. При переходе от сплавов с литием, к сплавам с калием теплоёмкость сплавов уменьшается.

3. Исследования термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием показали, что при переходе от сплавов с литием к сплавам с натрием 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 твердость и прочность свинцового баббита Б(PbSb15Sn10). Показано, что значение твердости и прочности баббита при увеличении концентрации легирующего элемента уменьшается. Методом металлографии показано, что добавки лития, натрия и

калия до 1,0 мас.% значительно измельчают структурные составляющие исходного сплава Б(PbSb15Sn10).

5. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹; выявлено, что максимальные значения кажущейся энергии активации имеет исходный свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10), а минимальные – относятся к сплаву, легированного натрием.

6. Рентгенофазовым методом показано, что продукты окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием состоят из оксидов: PbO, Li₂SnO₃, Pb₂Sb₂O₇; Sb₂O₃; Pb₃O₄; Sb₂O₄, (Pb₃Sb₂O_{8,47})_{6,4}; Pb₃O₄; Pb_{0,828}O₂; Sb₂O₄; Na₃SbO₃; NaSbO₃; PbSb₂O₆, Pb_{0,986}O₂, Pb₂(SnSb)O_{6,5}, Sb₂O₅, PbSb₂O₆, Pb₂SnO₄, K₄(PbO₃), K₃Sb₅O₁₄.

7. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием, в среде раствора хлорида натрия. Установлено, что легирование литием, натрием и калием до 1.0 мас. % свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) повышает его анодную устойчивость в среде электролита NaCl на 10-15%. 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.

8. На основе проведенных исследований разработаны составы новых сплавов на основе свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием, которые защищены малым патентом Республики Таджикистан (Патент №ТТ1327 от 22.12.2022г).

Литература

1. Тарельник, В.Б. Прирабочные покрытия подшипников скольжения / В.Б. Тарельник, Б. Антошевский, В.С. Марцинковский // Вестник ХНТУСГ им. П. Василенко. 2015, №159. С. 90-104.
2. ГОСТ 1320-74. Баббиты оловянные и свинцовые. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001.
3. Бешевли, О.Б. Особенности теплового состояния баббитов при механической обработке / О.Б. Бешевли, Т.А. Дуюн // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2010. №2 (85). С.75-81.
4. Чуев, К.В. Моделирование теплового состояния баббита в процессе фрезерования / О.Б. Бешевли, Т.А. Дуюн, // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2010. №2 (85). С.96-101.
5. Резай, Б. Влияние температуры отливки сплава Pb-Sb-Sn для решетки пластины аккумуляторной батареи на поляризацию при выделении кислорода в свинцовых кислотных аккумуляторах // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 4. С. 401-405.
6. Jauch, U. Thermophysical properties in the system Li-Pb. Pt. I–III / G. Naase, V. Karcher, B. Schulz // Kernforschungszentrum Karlsruhe Report 4144. 1986. 82 p.
7. Дунаев, Ю.Д. Нерастворимые аноды на основе свинца. Алма-Ата: Наука КазССР, 1978. 316 с.
8. Лужникова, Л.П. Материалы в машиностроении. - Т. 1. Цветные металлы и сплавы. - М., 1967. - 287 с.
9. Фильченков, А.С. Влияние химического состава на газонасыщенность и образование дефектов вспучивания переплава баббита БК2 / П.В. Грицай, Г.В. Иванов // Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании: сб. науч. тр. по материалам междунар. науч.-практ. конф. - 2006. - Т. 3, № 3. - С. 19-24.
10. Легирование расплава подшипников скольжения на основе баббита / В.К. Шелег, М.А. Леванцевич, Е.В. Пилипчук, М.А. Кравчук, И.А.

Богданович, Т.Я. Богданова // Наука и техника. - 2020. - Т. 19, № 6. - С. 475-479. EDN: FXNFME

11. Семенов, А.П. Антифрикционные материалы: опыт применения и перспективы // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2007. № 12. С. 21-36.

12. Муллоева, Н.М. Потенциодинамическое исследование сплавов системы Pb-Sr / И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, Ф.У. Обидов // Коррозия: материалы и защита.-2013.-№3.-С.19-23.

13. Муллоева, Н.М. Повышение анодной устойчивости свинца, легированием щелочноземельными металлами: / И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов.-Издательский дом: LAPLAMBERT Academic Publishing, 2012.-90 с.

14. Ковтунов, А.И. О возможности применения композиционных материалов с магниевой матрицей для изготовления подшипников скольжения. / В.М. Смирнов, И.Е. Илларионов // Ю.Ю. Хохлов, С.В. Мямин // В сборнике: Прогрессивные технологии в современном машиностроении. Материалы и технологии XXI века. Сборник статей XVI Международной научно-технической конференции. Пенза. - 2021. - С. 14-18.

15. Шалунов, Е.П. Пути создания теплопрочных антифрикционных композиционных материалов матрично-наполненного типа для тяжело нагруженных элементов узлов трения. В сборнике: Современные технологии в машиностроении и литейном производстве. Материалы III Международной научно-практической конференции. Чебоксары. - 2017. - С. 300-313.

16. Ивлиев, А.Д. Метод температурных волн в теплофизических исследованиях / Теплофизика высоких температур // 2009.- Т.47.-№5.-С. 771-792.

17. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / В.Е. Зиновьев.- М.: Металлургия, 1989.- 384 с.

18. Абузин, Ю.А. Функциональные металлические композиционные материалы и технологии в машиностроении // Материалы в машиностроении, 2009 № 6(69), С. 52-54.

19. Dubois, J.-M. Properties and applications of quasicrystals and complex metallic alloys // Chem. Soc. Rev. - 2012. - No 41. - P. 6760-6777.
20. Муллоева, Н.М. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплавов системы Pb-Ca / И.Н. Ганиев, З. Низомов, Ф.У. Обидов, Н.Ф. Ибрагимов // Теплофизика высоких температур.-2014.-№1.-С. 147-150.
21. Муллоева, Н.М. Физикохимия сплавов свинца с щелочноземельными металлами: монография / И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев // Издательский дом:LAPLAMBERTAcademicPublishing, 2013.-152 с.
22. Муллоева, Н.М. Физико-химические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами: диссертация кандидата химических наук: 02.00.04 – физическая химия / Ин-т химии им. В. И. Никитина Акад. наук Республики Таджикистан -Душанбе, 2015. - 170 с.
23. Муллоева, Н.М. Термодинамические свойства свинца и их температурная зависимость / И.Н. Ганиев, З. Низомов // Мат. конф. «Важнейшие проблемы материаловедения в машиностроении и методы его преподавания».- Душанбе: ТГПУ им. С.Айни.-2012.-С.18-22.
24. Муллоева, Н.М. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функций свинца / И.Н. Ганиев, Н.Ф. Ибрагимов, З. Низомов, Ф.У. Обидов // Журнал физической химии.-2013,-Т.87.-№11.-С. 1-4.
25. Ниёзов, О.Х. Физико-химические свойства свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 с щелочноземельными металлами: диссертация кандидата технических наук: 02.00.04 – физическая химия / Ин-т химии им. В. И. Никитина Акад. наук. Республики Таджикистан -Душанбе, 2019. - 150 с.
26. Ганиев, И.Н. Влияние стронция на теплоемкость и изменение термодинамических функций свинцового сплава SSu_3 / О.Х. Ниёзов, А.Г. Сафаров, Н.М. Муллоева // Известия Санкт-Петербургского государственного технического институт (технологического университета). - 2018. -№ 47 (73). -С. 36-42.

27. Ниёзов, О.Х. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинцового сплава SSu_3 с кальцием / О.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Н.М. Муллоева, У.Ш. Якубов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». 2019. -№3. -С. 44-52.
28. Гурвич, Л.В Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х т. [Текст] / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др.-3-е изд., переработ. и расширен. -Т.3, кн. 1. –М.: Наука. - 1981. -472 с.
29. Талашманова, Ю.С. Окисление жидких сплавов на основе свинца / Л.Т. Антонова, В.М. Денисов // Современные проблемы науки и образования. – 2006. – № 2. –С.75-76;
30. Денисова, Л.Т. Окисление жидких тройных сплавов на основе свинца / В.М. Денисов // Журнал Сибирский федеральный университет. Химия. №2. –С. 264 – 270
31. Смирнов, М.П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М.: Metallurgia, 1977. 280 с.
32. Белоусова, Н.В. Взаимодействие жидких металлов и сплавов с кислородом. / В.М. Денисов, С.А. Истомин, и др.// Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 285 с.
33. Антонова, Л.Т. Взаимодействие жидких сплавов на основе свинца с кислородом воздуха / В.М. Денисов, Ю.С. Талашманова, и др. // Расплавы. 2006. № 4. С. 3-12.
34. Денисов, В.М. Окисление жидких сплавов олова с серебром / Л.Т. Антонова, Ю.С. Талашманова // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2007. № 6. С. 430-432.
35. Антонова, Л.Т. Окисление расплавов висмут – олово на воздухе и в атмосфере кислорода В.М. Денисов, С.Д. Кирик и др. // Расплавы. 2009. № 1. С. 3-10.

36. Денисов, В.М. Окисление жидких сплавов (Pb-Ge)+Ag на воздухе и в атмосфере кислорода / Л.Т. Денисова, С.А. Истомин и др. // Расплавы. 2011. № 3. С. 38-45.
37. Карлов, А.В. Окисление жидких сплавов системы висмут – олово – свинец / Н.В. Белоусова, Е.В. Карлов и др. // Расплавы. 2002. № 4. С. 22-26.
38. Антонова, Л.Т. Об окислении жидких бинарных сплавов олово – серебро / В.М. Денисов, Э.А. Пастухов и др. // Расплавы. 2008. № 2. С. 2-15.
39. Антонова, Л.Т. Взаимодействие жидких сплавов свинец – медь с кислородом воздуха / Н.В. Белоусова, С.Д. Кирик и др. // Расплавы. 2004. № 1. С. 29-32.
40. Денисова, Л.Т. Окисление расплавов олово – медь и формирование окарины на этих сплавах / В.М. Денисов, В.С. Биронт, и др. // Журнал СФУ. Техника и технологии. 2010. Т. 3. № 3.
41. Trymet, M. // Naturwissenschaften, 1965. Bd 52. P. 492 – 493.
42. Trymet, M. // Z. anorg. Allg. Chem., 1969. Bd 371. H. 5 – 6. P. 237 – 247.
43. Шуваева, Е.Т. / Е.Г. Фасенко // Кристаллография. 1970. Т.15. №2. С. 379 – 380.
44. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Н.П. Лякишев. – Москва: Машиностроение, 1996. – Т.3. – к.1. – С.872.
45. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Н.П. Лякишев. – Москва: Машиностроение, 1996. – Т.1. – С.991.
46. Смирнов, М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах / М.В. Смирнов. – Москва: Наука, 1973. – 248 с.
47. Холкина, А.С. Электрохимическое разделение сплавов Pb-Sb-Bi в смеси хлоридов калия и свинца: диссертация кандидата химических наук: 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии / ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» -Екатеринбург, 2018. - 118 с.

48. Алабышев, А.Ф. Электрохимическое разделение свинца и висмута в расплавленном электролите / А.Ф. Алабышев, Е.М. Гельман // Цветные металлы. – 1946. – № 2. – С.37-43.

49. Волкович, А.В. Анодное растворение сплавов щелочноземельных металлов в расплавах хлоридов калия и натрия / А.В. Волкович // Расплавы. – 1997. – № 1. – С. 81-87.

50. Пятков, В.И. Анодное растворение сурьмы и её сплавов с цинком в хлоридно-фторидных расплавах / В.И. Пятков, Н.М. Климовский, В.В. Изовский, В.А. Лебедев // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 1976. – № 1. – С.82-84.

51. Делимарский, Ю.К. Электрохимическое разделение двойных сплавов свинца с висмутом, сурьмой, мышьяком и оловом в расплавленном электролите / Ю.К. Делимарский, П.П. Туров, Е.Б. Гитман // Украинский химический журнал. – 1955. – Т.21. – С. 687.

52. Сажин, Н.П. Пирометаллургические методы рафинирования сурьмы / Н.П. Сажин, Л.Я. Кроль, В.В. Ильченко. – Москва: Metallurgizdat. 1959. – Т.1. – 809 с.

53. Розловский, А.А. Электрохимическое рафинирование тяжелых легкоплавких металлов из расплавленных солей / А.А. Розловский, А.А. Булдаков, Г.Н. Ефимов. – Киев: Наукова думка, 1971. – 157 с.

54. Морачевский, А.Г. Физико-химия рециклинга свинца / А.Г. Морачевский. – СПб.: Изд-во Политех. ун-та, 2009. – 270 с.

55. Зайков, Ю.П. Анодное растворение сплавов Pb-Sb в эквимольной смеси хлоридов калия и свинца / Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, К.А. Плеханов, В.В. Ашихин, А.П. Храмов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2008. – № 4 – С. 11.

56. Холкина, А.С. Анодное поведение сплавов Pb-Bi в хлоридных расплавах / А.С. Холкина, Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, Г.В. Скопов, П.С. Першин, Н.Г. Молчанова // Расплавы. – 2010. – № 6. – С. 19-25.

57. Холкина, А.С. Активность свинца в его сплаве с сурьмой и висмутом / А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // *Chimika Techno Acta*. №1. 2014. P. 33-37.

58. Умаров, М.А. Свойства сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием: Автореф. дис... канд. тех. наук / Таджикского технического университета им. М.С. Осими. – Душанбе, 2018. – 26с.

59. Умаров, М.А. Коррозионно- электрохимические характеристики сплавов свинца с магнием в среде электролита 3%-ного NaCl / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев // *Вестник Таджикского технического университета им. М.С. Осими*. -2014. -№3 (27). -С. 67-69.

60. Умаров, М.А. Потенциодинамическое исследование сплавов свинца с бериллием в среде электролита 3% -ного NaCl / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, М.Т. Норова // *Доклады Академии наук Республики Таджикистан*. -2013. -Т.56. -№3. -С. 228-231.

61. Умаров, М.А. Анодное поведение сплавов свинца с алюминием в среде NaCl / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев // *Известия Самарского научного центра Российской Академии наук*. -2013, Т.15.-№ 4. - С. 51-55.

62. Муллоева, Н.М. Повышение анодной устойчивости свинца легированием барием / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Х.А. Махмадуллоев // *Известия Самарского научного центра Российской Академии наук*. -2013. -Т. 15. -№ 4. -С. 55-58.

63. Муллоева, Н.М. Потенциодинамическое исследование сплавов системы Pb-Sr в нейтральной среде / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, Ф.У. Обидов // *Коррозия: материалы и защита*. -2013, -№ 3. -С.19-23.

64. Муллоева, Н.М. Влияние хлорид-ионов на анодное поведение сплавов свинца с барием / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов, Х.А. Махмадуллоев, Ф.К. Ходжаев // *Докл. АН Республики Таджикистан*. 2012. Т. 55. № 6. С. 478-482.

65. Муллоева, Н.М. Влияние кальция на анодную устойчивость свинца в среде электролита NaCl / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, Ф.У. Обидов, Ф.К. Ходжаев // Вестник Таджикского технического университета. - 2012. -№4 (20). -С. 26-29.

66. Ганиев, И.Н. Влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение сплава ССуЗ в нейтральной среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, О.Х. Ниёзов, Н.М. Муллоева, Б.Б. Эшов // Литье и металлургия. -2018. -№1. - С. 84-89.

67. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование анодного поведения сплава ССуЗ с щелочноземельными металлами в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, О.Х. Ниёзов, Н.М. Муллоева, Б.Б. Эшов // Мат. научно-практ. Семинара, посвященного 100-летию НИТУ «МИСиС» «Наука-производству» в городе Турсунзаде. -2017. -С. 28-31.

68. Ниёзов, О.Х. Потенциодинамическое исследование сплава ССуЗ, легированного кальцием, в среде электролита NaCl / О.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, С.У. Худойбердизода // Вестник Сибирский государственный индустриальный университет. -2018. -№1 (23). -С. 37-41.

69. Ниёзов, О.Х. Потенциодинамическое исследование анодного поведение сплава ССуЗ, легированного кальцием, в среде электролита NaCl / О.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, С.У. Худойбердизода // В сб: Европейские научные исследования Сборник статей поб-лей II меж-ной научно-практ. конф. (г. Пенза). -2017. -С. 54-58.

70. Ниёзов, О.Х. Влияние добавок кальция на потенциал коррозии сплава ССуЗ в среде электролита NaCl / О.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Н.М. Муллоева, С.У. Худойбердизода // Мат. межд. конф-ции «Перспективы развития физической науки», посвященной памяти (80-летию) профессора Хакимова Ф.Х. ТНУ, Душанбе, ООО «ЭР-граф». -2017. -С. 172-174.

71. Ниёзов, О.Х. О коррозионном потенциале сплава Pb+3%Sb, легированного кальцием / О.Х. Ниёзов, М.Т. Норова, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев // Сб. матер. Респ. науч.-практ. конф. «Проблемы материаловедения в

Республике Таджикистан». Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан. -2016. -С. 99-101.

72. Ганиев, И.Н. Влияние добавок стронция и хлорид – иона на анодное поведение сплава ССуЗ / Ганиев И.Н., Ниёзов О.Х., Муллоева Н.М., Эшов Б.Б., Новоженев В.А. Влияние добавок стронция и хлорид – иона на анодное поведение сплава ССуЗ // Журнал «Ползуновский вестник» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, -2019. - №2, -С. 143-150.

73. Ниёзов, О.Х. Влияние стронция и хлорид-ионов на потенциал коррозии сплава Рb+3%Sb / О.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, Б.Б. Эшов // Материалы XIII Межд. науч.-практ. конф. «Нумановские чтения», посвященной 70-летию основания Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и достижениям химической науки за 25 лет Государственной независимости РТ. -2016. -С. 131-134.

74. Ниёзов, О.Х. Потенциодинамическое исследование сплава ССуЗ, легированного барием, в среде электролита NaCl / О.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. -2018. -№1. -С. 120-126.

75. Муллоева, Н.М. Сплавы свинца с щелочноземельными металлами / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев.-Монография. Душанбе: ООО «Андалеб - Р». 2015. -168 с.

76. Ганиев, И.Н. Модифицирование силуминов стронцием И.Н. Ганиев, Г.А. Пархутик и др.-Минск: Наука и техника, 1986. -146с.

77. Мальцев, М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов / М.В. Мальцев, М.: Металлургия, 1984-280с.

78. Киров, С.А. Измерение теплоемкости и теплоты плавления методом охлаждения. /А.В. Козлов, А.М. Салецкий, Д.Э. Харабадзе// Учебное пособие М.: ООП Физический факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, 2022. 26с.

79. Тарсин, А.В. Определение теплоёмкости металлов методом охлаждения. / К.С. Костерин // Лабораторные занятия -Ухта: Ухтинский государственный технический университет, 2014. – 98с.

80. Рогачев, Н.М. Определение удельной теплоемкости твердых тел: / С.И. Гусева // Метод. указания к лабор. работе №1-23 - Самара: Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва, 2012. – 115с.

81. Бодряков, В.Ю. О корреляции температурных зависимостей теплового расширения и теплоемкости вплоть до точки плавления тугоплавкого металла: молибден // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 6. С. 863-868.

82. Гафнер, Ю.Я. Анализ теплоемкости нанокластеров ГЦК-металлов на примере Al, Ni, Cu, Pb, Au /С.Л. Гафнер, И.С. Замулин, Л.В. Редель, В.С. Байдышев// Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116. № 6. С. 602-607.

83. Кокин, С.М. Постановка лабораторной работы «Определение удельной теплоемкости металла методом охлаждения» / С.Г. Стоюхин, С.В. Мухин // Сборник научных трудов XXVII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Проблемы учебного физического эксперимента». г. Глазов, 2022. С. 49-51.

84. Антонов, Е.А. Определение удельной теплоемкости металлов методом охлаждения. / В.В. Соболев // Учебно-методическое пособие / Ижевск. 2015. – 24с.

85. Радченко, С.А. Теплотехника и энергетические машины. / А.Н. Сергеев // Учебное пособие. Тула: Изд-во ТулГУ, 2015. – 630с.

86. Менлиев, Ш. Определение теплоемкости металлов методами нагрева и охлаждения / А. Гуллыева, А. Спиридонов // Сборник научных трудов студентов. Элиста, 2020. С. 119-121.

87. Гусейнов, Ф.Н. Термодинамические свойства соединения SnSb_2Te_4 / А.Э. Сеидзаде, Ю.А. Юсипов, М.Б. Бабанлы // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 4. С. 347-350.

88. Ростокин, В.И. Исследование зависимости теплоемкости металлов от температуры // Физическое образование в ВУЗах. 2011. Т. 17. № 3. С. 54-65.

89. Игишева, А.Л. Измерение удельной теплоемкости твердого тела методом монотонного охлаждения / Э.Г. Соболева // Сборник трудов II Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Современное состояние и проблемы естественных наук». Юргинский технологический институт. 2015. С. 74-78.

90. Рябин, В.А. Термодинамические свойства веществ. /М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит // Справочник. Л.: Химия, 1977. - 392 с.

91. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме / Е.С. Платунов // -М. : Энергия. 1973. -144 с.

92. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функций сплава АК1, легированного стронцием / И.Н. Ганиев, С.Э. Отаджонов, М. Махмудов, Н.Ф. Иброхимов // Теплофизика высоких температур, том 57, № 1, 2019.-С. 1-6

93. Муллоева, Н.М. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функции сплавов системы Pb-Ba / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, М.С. Аминбекова // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. -2018. -№2 С.69-75.

94. Отаджонов, С.Э. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АК1М2 с кальцием / С.Э. Отаджонов, И.Н. Ганиев, М. Махмудов, М.М. Сангов // Известия Юго-западный государственный университет. Серия Техника и технологии. Том 8, № 3 (28).- 2018.-С.105-115

95. Отаджонов, С.Э. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функции сплава АК1М2, легированного стронцием /

С.Э. Отаджонов, И.Н.Ганиев, М. Махмудов, Н.Ф. Иброхимов // Известия вузов. Материалы электронной техники. -№1, 2019. -С.25-34.

96. Муллоева, Н.М. Теплофизические и термодинамические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами :монография / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев // Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013.- 66 с.

97. Otadzonzov, S.E. Temperature Dependence of the Heat Capacity and Variability of the Thermodynamic Functions of Alloy AK1 Doped with Strontium / S. E. Otadzonzov, I. N. Ganiev, M. Makhmudov, N. F. Ibrokhimov // High Temperature, 2019, Vol. 57, No.1, pp. 22-26.

98. Otajonov, S. E. Temperature dependence of the heat capacity and change in the thermodynamic functions of strontium-alloyed AK1M2 alloy / S.E., Otajonov, I.N. Ganiev, N.F. Ibrokhimov, M. Mahmudov // Modern Electronic Materials, 2018, 4(3): pp.119–124.

99. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость термодинамических функций сплавов Zn5Al и Zn55Al / Д.Н. Алиев, Н.Ф. Иброхимов, С.Д. Алиханова, Н.Б.Одинаева // Доклады АН РТ. 2014. Т. 57. № 7. С. 588-593.

100. Низомов, З. Температурная зависимость теплоёмкости сплава АКLM2, легированного редкоземельными металлами / Б. Гулов, И.Н. Ганиев, Р.Х. Саидов, А.Э. Бердиев // Доклады АН РТ. 2011. Т. 54. № 11. С. 917-921.

101. Умаров, М.А. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамические функций свинца марки С2 / И.Н. Ганиев // Известия Самарского научного центра РАН. 2018. Т. 20. № 1. С. 23-29.

102. Новикова, С.И. Тепловое расширение твёрдых тел / С.И. Новикова.-М.: Наук, 1974.- 291 с.

103. Thermal properties of matter, V 10 Thermal diffusivity ed by Touloukian Y S N Y, W I F I / Plenum, 1973. –649 p.

104. Williams, R.K. Separation of the electronic and lattice contribution to the thermal conductivity of metals and alloys / R.K. Williams, W. Fulkerson // Thermal Conductivity Proc. 1-th Conf W Laf. –USA, 1968. –P.1-180.

105. Ходжаназаров, Х.М. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), легированного литием / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев, Б.Б. Эшов // *Металлург.* -2023- № 3. (SCOPUS-Q3).

106. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) с литием / Х.М. Ходжаназаров, Ф.К. Ходжаев, Б.Б. Эшов, Х.О. Одиназода // VIII Международной конференции современные проблемы физики. ГНУ “Физико-технический институт им. С.У. Умарова НАНТ” – 2022г. С.127-130

107. Ходжаназаров, Х.М. Теплоемкость и термодинамические функции свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na), легированного натрием / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев, Б.Б. Эшов // *Журнал физической химии*, 2023, Т.97, №4, С. (SCOPUS-Q4).

108. Ganiev, I. N. Heat Capacity and Thermodynamic Functions of Sodium-Alloyed Lead Babbitt BNa (PbSb15Sn10Na) / Kh.M. Khodzhanazarov, F. K. Khodzhaev, B. V. Eshov // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2023, Vol. 97, No. 4, pp. 550–555.

109. Ходжаназаров, Х.М. Теплоемкость и термодинамические свойство свинцового баббита БК (PbSb15Sn10K), модифицированием калием в области 300–550К / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев, Х.О. Одиназода // *Журнал Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением*, 2023, №5, С.

110. Ходжаназаров, Х.М. Исследование теплоёмкость свинцового баббита БК (PbSb15Sn10K) с калием / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев, Х.О. Одиназода, Б.Б. Эшов // VIII Международной конференции современные проблемы физики. ГНУ “Физико-технический институт им. С.У. Умарова НАНТ”, 2022г. С.173-176

111. Ходжаназаров, Х.М. Микроструктура свинцового баббит БНа ($PbSb_{15}Sn_{10}Na$) с натрием и фазовый состав продуктов их окислений Нумановские чтения. «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI», / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев, А.Х. Одинаев // ГНУ «Институт химии имени В.И. Никитина НАНТ», 2022. С.112-115
112. Давлатзода, Ф.С. Влияние титана, ванадия ва необия на микроструктуру и механические свойства алюминиевого сплава АМг2 / И.Н. Ганиев, Н.Ф. Иброхимов, С.С. Раджабалиев, П.Н. Караев // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования, 2019, Т.46, №2. –С. 67-71
113. Раиса, Ф.В. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов – Киев: / И.Г. Эмма // «Наукова Думка». 1980, 292 с.
114. Кубашевский, О. Окисление металлов -М.: / Г. Гопкинс // Metallurgia. 1985. С. 360-363.
115. Лужникова, Л.П. Материалы в машиностроении, Т. 1. Цветные металлы и сплавы. М.: 1967. - 287 с.
116. Резай, Б. Влияние температуры отливки сплава Pb-Sb-Sn для решетки пластины аккумуляторной батареи на поляризацию при выделении кислорода в свинцовых кислотных аккумуляторах // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 4. С. 401-405.
117. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А. Киташев, А. Белоусов. -М.: Наука, 1973. -С. 106.
118. Талашманова, Ю.С. Окисление жидких сплавов на основе свинца / Л.Т. Антонова, В.М. Денисов // Матер. конф. «Современные проблемы науки и образования», 2006. № 2. С. 75-76.
119. 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.

120. Джайлоев, Дж.Х. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с кальцием / И.Н. Ганиев, А.Х. Хакимов, Х.Х. Азимов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. -2018. -№4. -С. 214-220.
121. Назаров, Ш.А. Кинетика окисления сплава Al+6%Li, модифицированного лантаном, в твердом состоянии / И.Н. Ганиев, Irene Calliari., А.Э. Бердиев, Н.И. Ганиева // Металлы. -2018. -№1. -С. 34-40.
122. Муллоева, Н.М. Кинетика окисления сплавов Pb-Sr (Ba) в жидком состоянии / И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Журнал физической химии.- 2015.- Т.89.- №10.- С. 1-5.
123. Назаров, Ш.А. Кинетика окисления сплава Al+6%Li, модифицированного лантаном, в твердом состоянии / И.Н. Ганиев, Irene Calliari., А.Э. Бердиев, Н.И. Ганиева // Металлы. -2018. -№1. -С. 34-40.
124. Назаров, Ш.А. Кинетика окисления сплава Al+6%Li, модифицированного церием / И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Н.И. Ганиева // Металлы. -2018. -№3 -С. 33-38.
125. Ganiev, I.N. E-ALMGSI (ALDREY) Aluminum conductive alloy with the solid state cadmium oxidation kinetics / E.J. Kholov, J.H. Jayloev, N.I. Ganieva, V.Dz. Abulkhaev // Modern Electronic Materials. 2022. №2 (187). pp. 77-82
126. Худойбердизода, С.У. Влияние теллура на кинетику окисления свинцово – сурьмяного сплава SSu_3 , в твердом состоянии / И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, Дж.Х. Джайлоев, У.Ш. Якубов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. 2020. №3. С. 181-189
127. Худойбердизода, С.У. Влияние меди на кинетику окисления свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 , в твердом состоянии / И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, Дж.Х. Джайлоев, Ф.А. Рахимов // Вестник Бохтарского государственного университета имени Носира Хусрава. Серия естественных наук. 2020 №2-2 (75).-С.60-65

128. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), модифицированного литием / Х.М. Ходжаназаров, Х.О. Одиназода, Ф.К. Ходжаев // Журнал Металлы. 2023.№1 – С. 55555
129. Ганиев, И.Н. Влияние добавок натрия на кинетику окисления свинцового баббита PbSb15Sn10Na в твердом состоянии / Х.М. Ходжаназаров, Ф.К. Ходжаев. // Журнал физической химии. №2. 2023. С. 216-222
130. Кеше, Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. М: Металлургия. 1984. 400 с.
131. Авдеенко, А.П. Коррозия и защита металлов. Справочное пособие. /А.Е. Поляков, А.Л. Юсина, С.А. Гончарова// Краматорск, ДГМА, 2004.112 с.
132. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. Учебное пособие. М.: ООО ТИД "Альянс", 2006. - 472с.
133. Козлов, В.А. Основы коррозии и защиты металлов. / М.О. Месник // Иван. гос. хим. – технол. ун-т. – Иваново, 2011. – 177с.
134. Кочергин, В.П. Защита металлов от коррозии в ионных расплавах и растворах электролитов. Учеб. пособие. Екатеринбург. Изд-е Урал. ун-та, 1991. - 304 с.
135. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: / Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов // ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с.
136. Кравцов, В. В. Коррозия и защита конструкционных материалов. Принципы защиты от коррозии: Учеб. пособие. Уфа: Изд-во УГНТУ, 1999 157с.
137. Невзоров, Б.А. Коррозия конструкционных материалов в жидких щелочных металлах. М.: / В.В. Зотов, В.А. Иванов, О.В. Старков, Н.Д. Краев, Е.В. Умняшин, В.А. Соловьев // Атомиздат. 1977. 264 с.
138. Левинзон, Л.М. В кн.: / И.А. Агуф // Исследования в области химических источников тока. Новочеркасск, 1966. 235 с.

139. Фрейман, Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Под ред. акад. Я.М. Колотыркина. - Л.: / В.А. Макаров, И.Е. Брыксин // Химия, 1972. - 240 с.

140. Муллоева, Н.М. Повышения анодной устойчивости свинца, легированием щелочноземельными металлами. / И.Н. Ганиев //Германия - 2012. 84 с.

141. Муллоева, Н.М. Физикохимия сплавов свинца с щелочноземельными металлами: монография / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев // Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. - 152 с.

142. Ганиев, И.Н. Анодное поведение свинцового сплава SSu_3 с кадмием, в среде электролита $NaCl$ / М.С. Аминбекова, Б.Б. Эшов, У.Ш. Якубов, Н.М. Муллоева // Вестник Казанского технологического университета. 2019. Т. 22.№ 1. С. 42-46.

143. Ганиев, И.Н. Влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение сплава SSu_3 в нейтральной среде электролита $NaCl$ / О.Х. Ниёзов, Н.М. Муллоева, Б.Б. Эшов // Литье и металлургия (Белорусский национальный технический университет). 2018. № 1. С. 84-89.

144. Ниёзов, О.Х. Потенциодинамические исследование сплава SSu_3 , легированного кальцием в среде электролита $NaCl$ / И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, С.У. Худойбердизода // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2018. Т. 23№ 1. С. 37-41.

145. Ганиев, И.Н. Влияние добавок лития на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита БЛи ($PbSb_{15}Sn_{10}Li$) в среде электролита $NaCl$ / Х.М. Ходжаназаров, Ф.К. Ходжаев, У.Ш. Якубов // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. 2022. Т. 78.№ 1. С. 7-12.

146. Ходжаназаров Х.М. Влияние добавок лития на коррозионно-электрохимические свойства свинцового баббита ($PbSb_{15}Sn_{10}$) в среде электролита 0,03%-ного $NaCl$ / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев // Материалы

Международной научно-практической конференции «Современные проблемы металлургической промышленности». Душанбе. - 2021. - С. 138-142.

147. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование свинцового баббита БТ (PbSb15Sn10), с натрием, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев // Ползуновский вестник. Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова. 2022. №1. С. 126–133.

148. Ходжаназаров, Х.М. Анодное поведение свинцового баббита PbSb15Sn10 с натрием, в среде электролита 3%-ного NaCl / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев // Материалы Международной научно-практической конференции «Современные проблемы металлургической промышленности». Душанбе. - 2021. - С. 59-63.

149. Ходжаназаров, Х.М. Потенциодинамическое исследование свинцового баббита БК (PbSb15Sn10K) / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2022. №1 (92). С. 86-92

150. Ходжаназаров, Х.М. Коррозионно-электрохимическое исследование свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) с литием в среде электролита 0.3%-ного NaCl / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев, О.Х. Одиназода // Материалы республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы и перспективы развития естественных и точных наук. Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в городе Душанбе, 2022. С.108-113

151. Ходжаназаров, Х.М. Влияние добавок лития на коррозионно-электрохимические свойства свинцового баббита PbSb15Sn10, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев // Межд. научно-практ. конф. «Современные проблемы металлургической промышленности», посвящ. Целииндустриализации страны и 25-летию кафедры «Металлургия» ТТУ им. М.С. Осими (Душанбе, 9-10 декабря). 2021. С. 143-145

152. Ходжаназаров, Х.М. Анодное поведение свинцового баббита $PbSb_{15}Sn_{10}$ с натрием, в среде электролита 3%-ного $NaCl$ / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев // Межд. научно-практ. конф. «Современные проблемы металлургической промышленности», посвящ. Цели-индустриализации страны и 25-летию кафедры «Металлургия» ТГУ им. М.С. Осими. 2021. С. 58-62

153. Ганиев, И.Н. Влияние добавок калия на анодную устойчивость свинцового баббита БК ($PbSb_{15}Sn_{10}K$) / Х.М. Ходжаназаров, Ф.К. Ходжаев О.Х.Одиназода // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология.. 2022. № 1. -С. 52-63

154. Ганиев, И.Н. Влияние добавок калия на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита БК($PbSb_{15}Sn_{10}K$), в среде электролита 0.3%-ного $NaCl$ /Х.М. Ходжаназаров, Ф.К. Ходжаев, Б.Б. Эшов // Международной научной конференции «Инновационное развитие науки», Центр по исследованию инновационных технологий Национальной Академии наук Таджикистана. Душанбе. 2022. -С.29-32

155. Ходжаназаров, Х.М. Ганиев И.Н., Ходжаев Ф.К., Одиназода Х.О. Коррозионно-электрохимические свойства свинцового баббита БК ($PbSb_{15}Sn_{10}K$) модифицированного калием, в среде водного раствора 0,03%-ного $NaCl$ / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев, О.Х. Одиназода // Респ. научно-теор. конф. на тему: «Проблемы современной химии и состояния ее внедрения в учебный процесс», посв. «двадцатилетию изучения и развития естественных, точных, и математических наук в сфере науки и образования на 2020- 2040 годы», Дангаринского гасудраственного университета. 2022.С. 58-63

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Ганиев И.Н.**

Является автором изобретения **Свинцовый баббит**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **1327**

Патентообладатель **Государственное научное учреждение «Физико-технический институт им. С.У. Умарова» Национальной академии наук Таджикистана**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Шокиров Ф.Ш., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К.,
Зарифова М.С., Холмуродов Ф., Шарифов С.К., Ботуров К.,
Сафаров А.Г.**

Приоритет изобретения **03.05.2022**

Дата подачи заявления **03.05.2022**

Заявление № **2201673**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан **21 декабря 2022**

Малый действителен с **3 мая 2022** г. по **3 мая 2032** г.

Настоящее удостоверение предьявляется при реализации прав и льгот, установленных действующим законодательством





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **1327**
(51) **МПК: C22C 11/06**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2201673
(22) 03.05.2022
(46) Бюл. 190, 2022
(71)(73) Государственное научное учреждение "Физико-технический институт им. С.У. Умарова" Национальной академии наук Таджикистана
(72) Ганиев И.Н. (ТJ); Шокиров Ф.Ш. (ТJ); Ходжаназаров Х.М. (ТJ); Ходжаев Ф.К. (ТJ); Зарифова М.С. (ТJ); Холмуродов Ф. (ТJ); Шарифов С.К. (ТJ); Ботуров К. (ТJ); Сафаров А.Г. (ТJ)

(54) **СВИНЦОВЫЙ БАББИТ**
(56) [1] – Патент СССР №865134 от 15.09.1981г.

[2] – Авторское свидетельство СССР №388049 от 22.06.1971г.

[3] – ГОСТ 1320 – 74 (ИСО 4383-91). Группа В51. Межгосударственный стандарт. Баббиты оловянные и свинцовые, технические условия.

(57) Изобретение относится к металлургии сплавов на основе свинца, предназначенных для изготовления антифрикционного слоя в многослойных подшипниках скольжения для двигателей внутренне-

2

го сгорания, шатунных подшипников, вкладышей, упорных подшипников и другое.

Данные сплавы не обладают достаточным уровнем коррозионной стойкости. Целью изобретения является повышение коррозионной стойкости свинцовых баббитов, содержащих сурьму и олова, при сохранении усталостной прочности.

Для достижения поставленной цели известный свинцовый баббит, содержащий сурьму и олова легируется дополнительно одним металлом из группы литий, натрий калий, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Сурьма	14-16
Олова	9-11
Один металл из группы литий, натрий, калий	01 – 1,0
Свинец	Остальное.

Результат рентгенофазового анализа продуктов окислений сплавов

Pb+15Sb+10Sn

Search-Match

Settings

Search Range	7 to 70
Data Source	Raw data
Trust Intensities	Yes
Allow Zero Errors	No
Figure of Merit	Multi-phase
Apply Restrictions	Yes

Matched Materials

A Litharge

Formula	PbO
Pdf Number	85-1290
Figure of Merit	3%
Total Peaks	17
Peaks Matched	4
New Matches	4
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	1.17732
Concentration	0.821141
I / Icorundum	22.72

B Lead Oxide

Formula	PbO
---------	-----

Pdf Number	78-1665
Figure of Merit	2%
Total Peaks	24
Peaks Matched	6
New Matches	6
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0787467
Concentration	0.0559383
I / Icorundum	23.14

C Antimony Oxide

Formula	Sb_2O_5
Pdf Number	71-256
Figure of Merit	1%
Total Peaks	60
Peaks Matched	6
New Matches	6
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0632284
Concentration	0.0110055
I / Icorundum	5.67

D Lead

Formula	Pb
Pdf Number	87-663
Figure of Merit	16%
Total Peaks	5
Peaks Matched	5

New Matches	5
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.111331
Concentration	0.0873896
I / Icorundum	25.57

E Lead Antimony Oxide

Formula	Pb ₂ Sb ₂ O ₇
Pdf Number	73-1737
Figure of Merit	3%
Total Peaks	17
Peaks Matched	1
New Matches	1
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.003477
Concentration	0.00193195
I / Icorundum	18.1

F Lead Tin Oxide

Formula	Pb ₂ SnO ₄
Pdf Number	24-589
Figure of Merit	0%
Total Peaks	45
Peaks Matched	4
New Matches	4
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.432939

Concentration 0.0225938
 I / Icorundum 1.7

Peak List

Peak Search Settings

Confidence Threshold	90%
Matched / Total	9 / 12

List of Peaks

<i>2-Theta</i>	<i>D-Spacing</i>	<i>Intensity</i>	<i>Width</i>	<i>Confidence</i>	<i>Matches</i>
22.332	3.9776	18	0.136	92.0%	
24.873	3.5767	236	0.159	100%	F
29.648	3.0106	18	0.151	92.6%	E
31.643	2.8253	1059	0.152	100%	A
36.648	2.4501	456	0.165	100%	BF
40.966	2.2012	249	0.167	100%	F
48.363	1.8804	212	0.174	100%	AC
52.644	1.7371	434	0.167	100%	
59.107	1.5617	27	0.206	99.5%	A
62.550	1.4837	319	0.187	100%	
64.988	1.4339	61	0.179	100%	BC
65.646	1.4211	119	0.187	100%	CD

Pb+Sb+Sn+1.0Li

Search-Match

Settings

Search Range	7 to 70
Data Source	Raw data
Trust Intensities	Yes
Allow Zero Errors	No

Figure of Merit	Multi-phase
Apply Restrictions	Yes

Matched Materials

A Lead

Formula	Pb
Pdf Number	87-663
Figure of Merit	37%
Total Peaks	5
Peaks Matched	5
New Matches	5
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.828385
Concentration	0.551087
I / Icorundum	25.57

B Lithium Lead

Formula	Li ₁₀ Pb ₃
Pdf Number	75-881
Figure of Merit	2%
Total Peaks	46
Peaks Matched	6
New Matches	6
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0212745
Concentration	0.00376932
I / Icorundum	6.81

C Lead Antimony Oxide

Formula	(Pb ₃ Sb ₂ O _{8.47}) _{6.4}
Pdf Number	72-2370
Figure of Merit	4%
Total Peaks	17
Peaks Matched	3
New Matches	3
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.216375
Concentration	0.10634
I / Icorundum	18.89

D Litharge

Formula	PbO
Pdf Number	85-1290
Figure of Merit	3%
Total Peaks	17
Peaks Matched	5
New Matches	5
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0968527
Concentration	0.0572502
I / Icorundum	22.72

E Lithium Tin Oxide

Formula	Li ₂ SnO ₃
Pdf Number	73-160
Figure of Merit	1%

Total Peaks	87
Peaks Matched	14
New Matches	14
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0388056
Concentration	0.00605763
I / Icorundum	6

F Bindheimite, syn

Formula	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$
Pdf Number	74-1354
Figure of Merit	1%
Total Peaks	17
Peaks Matched	4
New Matches	4
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.08942
Concentration	0.0421551
I / Icorundum	18.12

G Valentinite, syn

Formula	Sb_2O_3
Pdf Number	71-383
Figure of Merit	3%
Total Peaks	65
Peaks Matched	13
New Matches	13
Strong Unmatched	0

Peak Shift	0
Scale Factor	0.0350962
Concentration	0.00859225
I / Icorundum	9.41

H Minium

Formula	Pb ₃ O ₄
Pdf Number	76-1799
Figure of Merit	1%
Total Peaks	58
Peaks Matched	4
New Matches	4
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0880864
Concentration	0.0310761
I / Icorundum	13.56

I Cervantite, syn

Formula	Sb ₂ O ₄
Pdf Number	78-2066
Figure of Merit	1%
Total Peaks	68
Peaks Matched	7
New Matches	7
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0661757
Concentration	0.015633
I / Icorundum	9.08

J Lithium Antimony

Formula	Li ₃ Sb
Pdf Number	74-1159
Figure of Merit	1%
Total Peaks	22
Peaks Matched	2
New Matches	2
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0193466
Concentration	0.00572801
I / Icorundum	11.38

K Lithium Tin Oxide

Formula	Li ₂ SnO ₃
Pdf Number	73-175
Figure of Merit	2%
Total Peaks	188
Peaks Matched	30
New Matches	30
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.207903
Concentration	0.124732
I / Icorundum	23.06

L Lead Oxide

Formula	Pb ₃ O ₄
Pdf Number	71-561
Figure of Merit	0%

Total Peaks	63
Peaks Matched	6
New Matches	6
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.101023
Concentration	0.0344045
I / Icorundum	13.09

M Lithium Tin

Formula	Li ₁₃ Sn ₅
Pdf Number	29-838
Figure of Merit	0%
Total Peaks	39
Peaks Matched	8
New Matches	8
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0567729
Concentration	0.0131754
I / Icorundum	8.92

Peak List

Peak Search Settings

Confidence Threshold	90%
Matched / Total	33 / 41

List of Peaks

<i>2-Theta</i>	<i>D-Spacing</i>	<i>Intensity</i>	<i>Width</i>	<i>Confidence</i>	<i>Matches</i>
7.712	11.4537	96	0.136	99.7%	

8.968	9.8529	67	0.117	93.2%	
9.369	9.4318	101	0.133	99.8%	
12.381	7.1434	65	0.120	99.3%	B
12.745	6.9400	80	0.130	99.9%	
14.311	6.1841	38	0.139	92.1%	CHL
18.434	4.8091	30	0.129	94.0%	
19.527	4.5423	54	0.149	100%	EK
20.018	4.4318	38	0.136	99.0%	I
20.376	4.3549	39	0.118	99.3%	
20.760	4.2751	40	0.120	99.5%	M
21.762	4.0805	40	0.136	99.3%	JM
24.696	3.6020	475	0.143	100%	I
26.485	3.3626	32	0.191	96.8%	BEHK
28.395	3.1406	46	0.136	99.9%	FG
29.128	3.0632	36	0.142	98.5%	I
31.477	2.8398	2186	0.137	100%	A
34.245	2.6163	28	0.140	94.0%	EM
35.299	2.5406	39	0.134	98.9%	
36.478	2.4611	1094	0.142	100%	ADGIK
38.296	2.3483	32	0.125	93.2%	JM
40.793	2.2102	633	0.147	100%	G
41.832	2.1577	25	0.115	91.2%	EI
43.366	2.0848	48	0.144	99.9%	EHKL
44.366	2.0401	30	0.190	92.8%	EGK
46.248	1.9614	43	0.146	99.8%	L
47.114	1.9273	25	0.155	90.4%	G
47.552	1.9106	40	0.140	98.6%	HL
48.221	1.8856	273	0.165	100%	CEGHKL
50.214	1.8154	42	0.121	98.4%	EGKM

52.507	1.7414	529	0.157	100%	A
55.866	1.6444	30	0.130	97.2%	EFK
57.075	1.6124	24	0.129	91.9%	
57.511	1.6012	33	0.125	98.4%	GK
58.949	1.5655	47	0.173	99.9%	DFGM
62.419	1.4866	636	0.170	100%	ABGIM
63.297	1.4680	31	0.138	95.5%	GHIL
63.849	1.4566	45	0.148	99.9%	BDEFK
64.849	1.4366	110	0.164	100%	IK
65.508	1.4237	191	0.161	100%	ABCG
68.532	1.3681	25	0.125	93.1%	G

Pb+Sb+Sn+1.0Na

Search-Match

Settings

Search Range	7 to 70
Data Source	Raw data
Trust Intensities	Yes
Allow Zero Errors	No
Figure of Merit	Multi-phase
Apply Restrictions	Yes

Matched Materials

A Lead Antimony Oxide

Formula	(Pb ₃ Sb ₂ O _{8.47}) _{6.4}
Pdf Number	72-2370
Figure of Merit	6%
Total Peaks	17
Peaks Matched	5
New Matches	5
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0162903
Concentration	0.00996789
I / Icorundum	18.89

B Lithargite

Formula	PbO
Pdf Number	85-711
Figure of Merit	2%
Total Peaks	17
Peaks Matched	4
New Matches	4
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0196532
Concentration	0.014553
I / Icorundum	22.86

C Lead Oxide

Formula	Pb ₃ O ₄
---------	--------------------------------

Pdf Number	71-561
Figure of Merit	2%
Total Peaks	63
Peaks Matched	11
New Matches	11
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.162595
Concentration	0.068943
I / Icorundum	13.09

D Antimony Oxide

Formula	Sb_2O_4
Pdf Number	80-232
Figure of Merit	2%
Total Peaks	56
Peaks Matched	8
New Matches	8
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0433092
Concentration	0.0108724
I / Icorundum	7.75

E Sodium Antimony Oxide

Formula	Na_3SbO_3
Pdf Number	73-904
Figure of Merit	1%
Total Peaks	24
Peaks Matched	5

New Matches	5
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	2.64426
Concentration	0.61328
I / Icorundum	7.16

F Sodium Antimony Oxide

Formula	NaSbO ₃
Pdf Number	74-124
Figure of Merit	1%
Total Peaks	15
Peaks Matched	3
New Matches	3
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0710084
Concentration	0.018309
I / Icorundum	7.96

G Lead Antimony Oxide

Formula	PbSb ₂ O ₆
Pdf Number	84-1423
Figure of Merit	1%
Total Peaks	21
Peaks Matched	5
New Matches	5
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.164591

Concentration	0.0875965
I / Icorundum	16.43

H Lead Oxide

Formula	Pb _{0.828} O ₂
Pdf Number	75-2415
Figure of Merit	1%
Total Peaks	32
Peaks Matched	10
New Matches	10
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.430343
Concentration	0.176478
I / Icorundum	12.66

Peak List

Peak Search Settings

Confidence Threshold	90%
Matched / Total	22 / 31

List of Peaks

<i>2-Theta</i>	<i>D-Spacing</i>	<i>Intensity</i>	<i>Width</i>	<i>Confidence</i>	<i>Matches</i>
9.813	9.0057	98	0.168	99.5%	
11.207	7.8884	57	0.142	92.2%	
12.702	6.9635	37	0.138	91.2%	
13.282	6.6607	48	0.158	93.5%	
14.957	5.9182	47	0.161	98.2%	F
19.164	4.6274	27	0.147	93.1%	
21.436	4.1418	45	0.155	99.9%	
24.581	3.6186	376	0.173	100%	F

27.741	3.2132	37	0.152	99.2%	A
28.960	3.0806	41	0.163	99.4%	AF
31.355	2.8506	1895	0.154	100%	
32.653	2.7401	24	0.169	91.3%	H
36.298	2.4729	1249	0.155	100%	
40.650	2.2176	553	0.167	100%	
41.520	2.1732	40	0.162	99.5%	A
48.077	1.8909	355	0.173	100%	G
48.621	1.8710	51	0.146	99.5%	H
49.881	1.8267	60	0.162	100%	C
52.343	1.7464	1420	0.162	100%	EG
58.075	1.5870	23	0.149	92.6%	C
58.914	1.5664	29	0.231	94.3%	DH
59.468	1.5531	26	0.158	95.3%	CEF
60.480	1.5295	31	0.146	97.6%	BCGH
60.938	1.5191	25	0.128	90.7%	D
61.345	1.5100	30	0.150	96.5%	CDE
62.269	1.4898	631	0.187	100%	D
64.731	1.4389	80	0.175	100%	BD
65.393	1.4259	168	0.198	100%	AF
66.882	1.3978	31	0.149	98.5%	D
68.041	1.3768	41	0.138	99.9%	CH
69.416	1.3528	30	0.144	98.2%	E

Pb+Sb+Sn+1.0K

Search-Match

Settings

Search Range	7 to 70
Data Source	Raw data
Trust Intensities	Yes
Allow Zero Errors	No
Figure of Merit	Multi-phase
Apply Restrictions	Yes

Matched Materials

A Lead Oxide

Formula	PbO
Pdf Number	78-1666
Figure of Merit	19%
Total Peaks	24
Peaks Matched	10
New Matches	10
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.519424
Concentration	0.391355
I / Icorundum	22.18

B Lead Oxide

Formula	Pb _{0.986} O ₂
Pdf Number	75-2417
Figure of Merit	5%

Total Peaks	15
Peaks Matched	4
New Matches	4
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0461944
Concentration	0.0225022
I / Icorundum	14.34

C Lead Tin Antimony Oxide

Formula	$\text{Pb}_2(\text{SnSb})\text{O}_{6.5}$
Pdf Number	78-1549
Figure of Merit	4%
Total Peaks	17
Peaks Matched	4
New Matches	4
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0272463
Concentration	0.0168449
I / Icorundum	18.2

D Antimony Oxide

Formula	Sb_2O_5
Pdf Number	71-587
Figure of Merit	4%
Total Peaks	59
Peaks Matched	6
New Matches	6
Strong Unmatched	1

Peak Shift	0
Scale Factor	0.172754
Concentration	0.0332735
I / Icorundum	5.67

E Lead Antimony Oxide

Formula	PbSb ₂ O ₆
Pdf Number	72-1335
Figure of Merit	4%
Total Peaks	20
Peaks Matched	4
New Matches	4
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0236968
Concentration	0.0125494
I / Icorundum	15.59

F Lead Tin Oxide

Formula	Pb ₂ SnO ₄
Pdf Number	24-589
Figure of Merit	3%
Total Peaks	45
Peaks Matched	8
New Matches	8
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	2.45471
Concentration	0.141755
I / Icorundum	1.7

G Potassium Lead Oxide

Formula	$K_4 (PbO_3)$
Pdf Number	82-827
Figure of Merit	3%
Total Peaks	198
Peaks Matched	42
New Matches	42
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0906799
Concentration	0.00597586
I / Icorundum	1.94

H Potassium Antimony

Formula	$K_5 Sb_4$
Pdf Number	86-1724
Figure of Merit	1%
Total Peaks	145
Peaks Matched	24
New Matches	24
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	0.53816
Concentration	0.0601443
I / Icorundum	3.29

I Potassium Antimony Oxide

Formula	$K_3 Sb_5 O_{14}$
Pdf Number	70-985

Figure of Merit	2%
Total Peaks	198
Peaks Matched	37
New Matches	37
Strong Unmatched	1
Peak Shift	0
Scale Factor	2.1358
Concentration	0.3156
I / Icorundum	4.35

Peak List

Peak Search Settings

Confidence Threshold	90%
Matched / Total	34 / 36

List of Peaks

<i>2-Theta</i>	<i>D-Spacing</i>	<i>Intensity</i>	<i>Width</i>	<i>Confidence</i>	<i>Matches</i>
9.716	9.0958	63	0.159	92.0%	
10.843	8.1529	56	0.133	95.7%	
17.087	5.1850	39	0.133	98.9%	H
18.941	4.6814	29	0.170	96.3%	GI
19.460	4.5578	30	0.139	96.5%	E
21.130	4.2012	41	0.142	99.8%	GH
22.705	3.9131	32	0.168	98.5%	FGHI
24.495	3.6311	43	0.144	99.5%	H
25.027	3.5551	300	0.180	100%	D
25.548	3.4837	34	0.170	99.6%	EH
26.739	3.3312	28	0.149	97.2%	FH
28.590	3.1197	32	0.161	98.4%	AGHI

29.302	3.0454	47	0.163	99.9%	C
31.801	2.8116	1356	0.157	100%	AF
34.776	2.5776	32	0.159	98.0%	G
36.812	2.4395	566	0.175	100%	BHI
39.810	2.2624	33	0.177	97.8%	FGI
41.094	2.1947	436	0.172	100%	DGHI
42.318	2.1340	45	0.141	99.9%	G
44.579	2.0308	41	0.170	99.8%	CH
45.262	2.0018	45	0.168	99.9%	G
46.545	1.9496	48	0.175	99.9%	FGHI
47.697	1.9051	26	0.139	95.7%	GI
48.527	1.8745	208	0.173	100%	AGHI
49.073	1.8549	32	0.150	97.2%	BGHI
50.710	1.7988	22	0.185	91.3%	DGH
52.787	1.7328	894	0.164	100%	EGI
54.273	1.6888	23	0.160	90.9%	GI
57.092	1.6119	24	0.146	91.7%	CGI
57.597	1.5990	27	0.159	96.8%	GHI
58.626	1.5733	31	0.157	98.2%	DFGHI
59.174	1.5601	58	0.183	100%	AGHI
62.698	1.4806	718	0.180	100%	CDEHI
65.146	1.4307	69	0.197	100%	I
65.798	1.4182	157	0.185	100%	FG
66.448	1.4058	39	0.170	99.8%	AFGH