

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

*На правах рукописи*

**ДЖУМЪАЕВА МАВДУДА БЕРДИЕВНА  
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
СВИНЦОВОГО БАББИТА Б(PbSb15Sn10) С МАГНИЕМ,  
ЦИНКОМ И КАДМИЕМ**

**Научная специальность  
2.6.17 – Материаловедение (технические науки)**

**ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание учёной степени  
кандидата технических наук**

***Научный руководитель:***  
доктор химических наук,  
академик НАН Таджикистана,  
профессор,  
Ганиев Изатулло Наврузович

**Душанбе – 2025**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ</b> .....	6
<b>ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦОВЫХ БАББИТОВ И КОМПОНЕНТОВ, СОСТАВЛЯЮЩИХ ИХ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)</b> .....	12
1.1. Классификация баббитов. Области применения баббитов и их физико-химические свойства .....	12
1.2. Теплофизические свойства свинца, сурьмы, олова, магния, цинка, кадмия и свинцового баббита с щелочными металлами .....	19
1.3. Особенности окисления свинцовых баббитов с различными добавками .....	32
1.4. Коррозионно-электрохимические свойства свинцовых баббитов с различными добавками .....	41
1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи.....	51
<b>ГЛАВА 2. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦОВОГО БАББИТА Б(PbSb15Sn10) С МАГНИЕМ, ЦИНКОМ И КАДМИЕМ</b>	53
2.1. Установка и методика исследования механических и теплофизических свойств металла и сплавов.....	53
2.2. Влияние добавок магния, цинка и кадмия на микроструктуру и механические свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) .....	63
2.3. Теплоемкость и термодинамические функции свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного магнием .....	68
2.4. Влияние цинка на теплофизические свойства и термодинамические функции свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) .....	76
2.5. Теплофизические и термодинамические функции свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с кадмием .....	83
2.6. Заключение по главе 2.....	91

<b>ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК МАГНИЯ, ЦИНКА И КАДМИЯ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ СВИНЦОВОГО БАББИТА Б(PbSb15Sn10) В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ.....</b>	<b>93</b>
3.1. Установка и методика исследования кинетики окисления сплавов и продуктов их окислений методом РФА.....	93
3.2. Кинетика окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с магнием в твёрдом состоянии.....	100
3.3. Влияние цинка на кинетику окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в твёрдом состоянии.....	107
3.4. Кинетика окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного кадмием, в твёрдом состоянии.....	115
3.5. Заключение к главе 3.....	123
<b>ГЛАВА 4. ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОСТИ СВИНЦОВОГО БАББИТА Б(PbSb15Sn10) ЛЕГИРОВАНИЕМ МАГНИЕМ, ЦИНКОМ И КАДМИЕМ.....</b>	<b>126</b>
4.1. Установка и методика исследования коррозионное электрохимических свойств сплавов.....	126
4.2. Влияние добавок магния на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в среде электролита NaCl.....	130
4.3. Влияние цинка на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в среде раствора NaCl.....	139
4.4. Влияние кадмия на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в среде электролита .....	146
4.5. Заключение к главе 4 .....	154
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>156</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>158</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ.....</b>	<b>175</b>

## ВВЕДЕНИЕ

*Актуальность работы.* В наше время свинцовые сплавы нашли заслуженное место в машиностроении благодаря своим положительным характеристикам. Они служат основой для создания надёжных подшипников, которые выдерживают большие нагрузки и работают в экстремальных условиях. Такие подшипники обеспечивают устойчивую работу турбин, авиационных двигателей, дизелей и других быстроходных машин, где требования к износостойкости и надёжности запчастей особенно высоки. Эти сплавы, получившие общее название баббиты, являются наиболее распространёнными антифрикционными сплавами. Баббит - легкоплавкий антифрикционный сплав на основе олова или свинца, применяемый для заливки вкладышей подшипников скольжения. Условия работы антифрикционных сплавов определяют предъявляемые к ним требования. Баббит должен иметь низкий коэффициент трения, высокую твёрдость и износостойкость, а также достаточную пластичность для хорошей перерабатываемости к поверхности. Их используют в подшипниках скольжения в виде рабочих вкладышей или для заливки поверхности вращающихся частей машин. Низкая стоимость действительно является ключевым преимуществом свинцовых баббитов, что делает их крайне привлекательными для применения в решение технических задач [1].

Баббит марки БТ ( $PbSb15Sn10Te0.2$ ) действительно выделяется своими уникальными свойствами. Его состав, включающий около 0,2% теллура вместо никеля, обеспечивает повышенную вязкость, что делает его идеальным для использования в подшипниках, подвергающихся ударным нагрузкам, таких, как двигатели автомобилей и тракторов. Независимо от высокого коэффициента трения, баббиты БТ широко применяется благодаря своей способности к приработке и удовлетворительной пластичности. Термическая обработка улучшает и увеличивает пластичность баббита БТ, твёрдость при этом снижается [2].

### *Степень разработанности темы*

В период стремительного развития технологий всё острее ощущается потребность в создании инновационных материалов, способных обеспечивать бесперебойное функционирование в условиях сложных силовых и температурных нагрузок, а также при воздействии агрессивных сред и повышенного давления. Одним из наиболее перспективных подходов в решении этой задачи является разработка конструкционных материалов с улучшенной коррозионной стойкостью, которые обладают уникальными свойствами и открывают новые горизонты применения. Это направление представляет собой одну из ключевых тем современных исследований в области материаловедения [3, 4].

Борьба с коррозией – действительно одна из ключевых задач для развитых стран, особенно в контексте сохранения долговечности строений, оборудования и потребительских изделий. Внимание исследователей в последние сосредоточено на разработке конструкционных материалов с улучшенной коррозионной стойкостью. Свинцовые сплавы активно исследуются с целью подбора новых модифицирующих элементов, способствующих улучшению их эксплуатационных характеристик; при этом они находят широкое применение в народном хозяйстве для производства различных изделий. В процессы исследования и изучения свинцовых сплавов включён поиск новых элементов для модификации структуры, что позволяет значительно повысить эксплуатационные характеристики материалов, широко используемых в народном хозяйстве для разных изделий.

Свинцовые баббиты играют важную роль в создании антифрикционных слоёв для многослойных подшипников скольжения, применяемых в двигателях внутреннего сгорания, шатунных подшипниках, вкладышах и упорных подшипниках. Однако, их ограниченная коррозионная стойкость в агрессивных средах существенно сужает спектр их применения. В рамках нашей работы мы сосредоточились на улучшении состава свинцовых

баббитов, содержащих сурьму и олово, чтобы повысить их устойчивость к коррозии, сохраняя при этом высокую усталостную прочность.

Магний, цинк и кадмий в образце свинцового баббита, легирующийся в различных концентрациях, позволяют создавать высокоэффективные сплавы для покрытия подшипников. Щелочные металлы, в свою очередь, играют ключевую роль в улучшении структуры сплава, обеспечивая его долговечность и надёжность. [4-6].

Отсутствие сведений в литературе о физико-механических, химических и теплофизических свойствах свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с добавлением магния, цинка и кадмия подчёркивает необходимость более глубокого изучения данного материала. Характеристики, такие как теплопроводность, термическое расширение и теплоёмкость, играют ключевую роль в определении эксплуатационных качеств и надёжности материалов. Широкое применение свинцовых баббитов в различных отраслях промышленности обуславливает необходимость проведения целенаправленных исследований по оптимизации их свойств. Учитывая дефицит информации о воздействии легирующих элементов, таких как магний, цинк и кадмий, мы сосредоточились на исследовании данного состава. Полученные результаты станут ценным вкладом в научную сферу и помогут в выборе более эффективных конструкционных материалов на основе баббитов.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Цель работы** состоит в разработке состава нового свинцового баббита, легированного магния, цинка и кадмия путём исследования физико-механические и химических свойств. Исследование направлено на создание инновационных коррозионно-устойчивых материалов в данной системе, которые будут применяться в различных областях машиностроения.

### ***Задачи исследования***

- исследование температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с добавками магния, цинка и кадмия;

- исследование влияния введения магния, цинка и кадмия на изменения микроструктуры и механических свойств свинцового баббита Б(PbSb15Sn10);
- изучение кинетики окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с магнием, цинком и кадмием в твёрдом состоянии и определение механизма их окисления;
- исследовать рентгенофазовым анализом составы продуктов окисления сплавов.
- проведение анализа концентрационной зависимости изменений анодных характеристик свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с добавлением магния, цинка и кадмия, а также влияние концентрации хлорид-иона на коррозионную стойкость сплавов в электролите хлорида натрия.

***Научная новизна заключается в том, что в работе впервые:***

- эксперименты показывают, что легирующие элементы значительно влияют на теплоёмкость и термодинамические функции свинцового баббита Б(PbSb15Sn10). Выявлено, что с повышением температуры увеличиваются теплоёмкость, энтальпия и энтропия свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с магнием, цинком и кадмием, в то же время энергия Гиббса уменьшается. При повышении концентрации этих легирующих элементов также наблюдается рост указанных параметров.
- металлографический методом показано, что добавление магния, цинка и кадмия (от 0,1 до 2,0 мас. %) способствуют значительному измельчению структурных составляющих свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).
- исследования показывают, что добавки Mg, Zn, Cd (до 2,0 мас.%) действительно способствуют увеличению твёрдости и прочности свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) по методике Бренелля.
- методом термогравиметрии установлено, что с повышением температуры и содержания магния, цинка и кадмия в баббите Б(PbSb15Sn10) скорость его окисления увеличивается. Определены закономерности изменения кинетических и энергетических характеристики сплавов.

- методом рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что при окислении исследованных компонентов образуются различные оксиды:  $PbO$ ,  $Pb_2O$ ,  $ZnO$ ,  $Pb_2Sb_2O_6$ ;  $Sb_2O_3$ ;  $Pb_3O_4$ ;  $Sb_2O_4$ ,  $(Pb_3Sb_2O_{8,47})_{6,4}$ ;  $Pb_3O_4$ ;  $SnO_2$ ;  $Sb_2O_4$ ;  $MgO$ ;  $Mg(Sn_2O_5)$ ;  $PbSb_2O_6$ ,  $Cd(SeO_3)$ ,  $Pb_2(SnSb)O_{6.5}$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $PbSb_2O_6$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $ZnSe_2O_5$ ,  $Pb_2SnO_4$ . Формирование фазового состава продуктов окисления и динамический процесс окисления определяются ролью легирующих элементов.

- Исследования, проведённые с использованием потенциостатического метода в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с, показали, что добавки Mg, Zn, Cd (0,1–2,0 мас.%) значительно улучшают коррозионную стойкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в частности, наблюдается увеличение устойчивости к коррозии на 25–40%. Эксперименты показывают, что концентрация легирующих компонентов и хлорид-ионов оказывает влияние на коррозионно-электрохимические характеристики сплавов. Добавки элементов могут смещать потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации в положительную область.

***Практическая значимость работы.*** Исследования показывают, что добавки магния, цинка и кадмия в свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10), оказывают значительное влияние на его коррозионную стойкость. Эти сплавы находят широкое применение в механизмах и машинах, применяемых в строительстве, дорожной технике и сельском хозяйстве, эффективно функционируя даже в условиях повышенной влажности и непосредственном контакте с водой.

Разработка новых марок баббитов и исследование состава антифрикционного слоя стали важным этапом в создании многослойных подшипников скольжения, используемых в двигателях внутреннего сгорания, шатунных подшипниках, вкладышах и упорных подшипниках. Достижения в этой области были официально закреплены малым патентом Республики Таджикистан ТД №1545, подтверждающим инновационный подход к созданию высокоэффективных конструкционных материалов.

### ***Методы исследования и использованная аппаратура:***

- теплоёмкость сплавов исследовалось в режим «охлаждение» с автоматической регистрацией температуры образца, что позволило отслеживать её изменения во времени;
- металлографический и микроструктурный анализы сплавов проводились с использованием микроскопа КР-L3230-2К; это позволило детально изучить структуру материалов и их характеристики;
- для определения твёрдости метода Бринелля металлов использовался прибор MODEL HBRV-187.5D;
- метод термогравиметрии использовался для исследования кинетики процессов окисления сплавов, что позволяет установить закономерности изменения свойств изучаемых веществ при нагревании.
- рентгенофазовый анализ продуктов окисления сплавов проводился с использованием аппарата типа ДРОН-3;
- потенциостатический метод изучения анодных свойств баббитов осуществлялся с помощью прибора ПИ 50-1.1.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- результаты анализа добавок Mg, Zn, Cd на теплоёмкость и изменений термодинамические характеристик свинцового баббита Б(PbSb15Sn10);
- результаты микроструктурного анализа и механических свойств свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с легирующими элементами.
- процесс окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с магнием, цинком и кадмием и закономерности изменения энергетических и кинетических параметров процесса.
- результаты исследований продуктов окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с магнием, цинком и кадмием и установление их роли в формировании механизма окисления в твёрдом состоянии.
- закономерности изменения анодных характеристик и скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в среде хлорида натрия с добавлением легирующих элементов.

- оптимальные концентрации Mg, Zn, Cd в качестве легирующих добавок, способствующих повышению коррозионной стойкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).

**Личный вклад автора** состоит в формулировке цели и задач исследования; поиске и анализе научно-технической литературы; в проведении теоретических и экспериментальных исследований; анализе, обработке и обобщении полученных результатов; формулировке выводов и практических рекомендаций на их основе; в подготовке публикаций в журналах и докладов на конференциях.

**Степень достоверности и апробация исследования** 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:** Международные: III международной научной конференции «Инновационной развитие науки». Центр по исследованию инновационных технологий НАН Таджикистана» (Душанбе, 2024); XIX Нумановские чтения «Развитие фундаментальной и прикладной химии и её вклад в индустриализацию страны ГНУ» «Институт химии имени В.И. Никитина», (Душанбе, 2024); IX Международной научной конференции «Современные проблемы физики», посвященной 60-летию образования ГНУ «Физико-технический институт им. С.У. Умарова Национальной Академии наук Таджикистана» (Душанбе, 2024); VI Международной научной конференции «Вопросы физической и координационной химий», посвященной «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования», 90-летию доктора химических наук, профессора Якубова Х. М., и памяти доктора химических наук, профессора Юсуфова З. Н., 75-летию и 53-летию научно-педагогической деятельности доктора химических наук, профессора Рахимовой М., Таджикский национальный университет»

(Душанбе, 2024); Межд. научно-практ. конф. “Роль химии и химической промышленности в ускоренной индустриализации страны”, посвященная провозглашению 2020-2040 годов “Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования”, ТТУ имени М.С. Осими (Душанбе, 2024);

**Республиканские:** Респ. научно–практ. конф. «Проблемы и тенденции развития точных, математических и естественных наук», посвященной двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук, Российско–Таджикский (Славянский) университет, (Душанбе, 2024); Респ. научно-практической конференции «Роль промышленности в развитии производства», посвященной «Годам развития промышленности» (2022-2026 гг.) и «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в области науки образовании» (2020-2020 гг.) ТГПУ имени С.Айни, (Душанбе, 2024);

**Публикации.** По результатам исследований опубликовано 14 научных работ, из них 7 в журналах, рекомендованных ВАК Министерства науки и образования Российской Федерации, получен малый патент Республики Таджикистан (№ТJ1538).

**Объём и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав и приложения, изложена на 178 страницах компьютерного набора, включает 63 рисунка, 48 таблиц, 134 библиографических наименования.

# **ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦОВЫХ БАББИТОВ И КОМПОНЕНТОВ, СОСТАВЛЯЮЩИХ ИХ (Обзор литературы)**

## **1.1. Классификация баббитов. Области применения и физико-химические свойства баббитов**

Баббиты представляют собой специальные сплавы, основанные на олове, свинце и других металлах, отличающиеся превосходными антифрикционными характеристиками и низкими коэффициентами трения [6]. Свинцовые баббиты сочетают пластичность и коррозионную стойкость, обеспечивая надёжность подшипников. Они выдерживают высокие нагрузки и хорошо прирабатываются при взаимодействии со сталью. [7].

Баббитовые сплавы, содержащие свинец и олово, дополнительно легируются медью или сурьмой, что усиливает их антифрикционные свойства. Уникальная структура материала, объединяющая твёрдые и мягкие компоненты, обеспечивает низкий коэффициент трения, устойчивость к износу и невысокую температуру плавления. Эти характеристики делают баббиты надёжным и долговечным выбором для эксплуатации под высокими нагрузками [2].

Температура плавления большинство марок баббитов составляет 300-440° С. Также преимуществами баббитов являются: устойчивость к коррозии; твёрдость по Бринеллю (НВ) 270-300 МПа; предел прочности 5-12 МПа; износоустойчивость; высокая теплопроводность; не завышенная температура плавления 240-340° С; максимальная рабочая температура 80° С; повышенная размягчаемость при температуре выше 100° С (НВ 9-24); высокая степень ударной вязкости; максимальная скорость скольжения 10 м/с; способность противостоять не только вращательным, но и возвратно-поступательным движениям [2].

Маркировка баббитов включает букву «Б» и цифру, обозначающую среднее содержание олова (%): Б88, Б83, Б83С, Б16, БН, БС6 (оловянные и

свинцовые) и БКА, БК2, БК2Ш (без содержания олова). Дополнительные буквы указывают на присутствие никеля (Н), кальция (К), свинца (С) и теллура (Т).

Баббиты марок Б83 и Б89, содержащие 83 и 89% Sn, легированы Cu (до 6%) и Sb (до 11%). Они используются в подшипниках, предназначенных для работы при средних нагрузках. Оловянные баббиты (Б88, Б83, Б83С; зарубежные аналоги SAE11, SAE12, ASTM2) применяются при допустимом рабочем давлении 10–15 МПа, когда требуется высокая вязкость и минимальный коэффициент трения. Оловянный баббит превосходит свинцовый по коррозионной стойкости, износостойкости и теплопроводности, обеспечивая надёжность и долговечность в эксплуатации [4].

Свинцовые баббиты второй группы, включая марки Б16, БН, БС6, БКА, БК2 и БК2Ш (зарубежные аналоги SAE13, SAE14, ASTM7, SAE15, ASTM15), обладают повышенной температурной стойкостью по сравнению с оловянными баббитами. Баббиты с низкой температурой плавления удобны для заливки подшипников. Например, баббит Б16 (олово 15–17%, сурьма 15–17%, медь 1,5–2,0%, свинец – остальное) применяется в моторно-осевых подшипниках электровозов, путевых машин и тяжёлого машиностроения. Свинцовые баббиты используются в подшипниках дизельных двигателей и прокатных станов при допустимом рабочем давлении 10 МПа, обеспечивая надёжность и износостойкость в условиях высокой нагрузки [6].

Олово становится антифрикционным материалом благодаря добавлению элементов, повышающих его твёрдость и прочность. Как правило, в состав вводят сурьму, медь и другие компоненты, формирующие твёрдые частицы, которые улучшают износостойкость и снижают коэффициент трения. Сурьма растворяется в олове, образуя твёрдый раствор, который обладает большей твёрдостью и прочностью, сохраняя при этом пластичность, близкую к чистому олову. Помимо этого, сурьма и олово образуют химическое соединение  $SbSn$ , отличающееся высокой твёрдостью. В результате, сурьма усиливает структуру оловянных антифрикционных сплавов и создаёт твёрдые

опорные включения в форме химических соединений. Медь же образует с оловом кристаллы химического соединения  $Cu_3Sn$  [2].

Оловянные баббиты применяются исключительно в критически важных областях из-за высокой стоимости и редкости олова. В подшипниках массового использования, таких как автомобильные и тракторные двигатели, прокатные и металлообрабатывающие станки, его доля снижена до 5–17%, а основным компонентом становится свинец, который обеспечивает прочность и износостойкость сплава. В таких сплавах свинец является основной составляющей. Для повышения прочности свинца и формирования твёрдых частиц в сплав также добавляют сурьму и медь. Никель, вводимый в баббит (БН), улучшает форму включений и способствует измельчению структуры [5].

Баббиты имеют низкую устойчивость к усталости, поэтому используются в подшипниках с прочным корпусом из стали, чугуна или бронзы. Тонкостенные подшипниковые вкладыши для автомобильных двигателей внутреннего сгорания обычно производятся методом штамповки из биметаллической ленты, изготовленной на линии непрерывной заливки. Уменьшение толщины баббитового слоя увеличивает срок службы подшипника, снижая вероятность усталостных повреждений.

Свинец используется в промышленности в трёх видах сплавов: антифрикционные (подшипниковые), типографские и припои. Наиболее распространены свинцовые сплавы для подшипников, базирующиеся на системе Pb-Sb. За эвтектические свинцово-сурьмяные сплавы (Pb+Sb) обладают оптимальной структурой для подшипниковых материалов. Эвтектика формирует мягкую основу, обеспечивающую скольжение, а твёрдые кристаллы сурьмы придают прочность и износостойкость (см. рис. 1.1). В процессе затвердевания таких сплавов кристаллы сурьмы, из-за меньшей плотности по сравнению со свинцом, склонны к всплыванию (явление ликвации). Чтобы избежать этого, в двойные сплавы добавляют от 1,5 до 2% меди. Медь, формируя разветвлённые кристаллы  $Cu_2Sb$ ,

препятствует подъёму кристаллов сурьмы. Примером такого сплава служит баббит марки БС [6].

Легирующие элементы, такие как медь, сурьма, кадмий, магний и мышьяк, придают свинцовым сплавам особые свойства. Температура их плавления варьируется от 280 °С до 400 °С, определяясь составом. Для оценки баббита важно изучить его разновидности и марки. Свинцовые баббиты по ГОСТ 1320-74 делятся на три основных типа: Б16, БН и БС6. Помимо традиционных составов, применяются модифицированные варианты: марка Б6 с добавлением мышьяка и кадмия, а также БТ, содержащий теллур. Кадмий и мышьяк помогают формировать прочные соединения, снижая долю хрупкой сурьмы в баббите. А теллур укрепляет свинцовую матрицу, улучшая механические свойства сплава [5].

Сплав Б16 в системе Pb-Sn-Sb (см. рис. 1.1) имеет сложную структуру. Он состоит из первичных кристаллов фазы SnSb, а также эвтектической или частично перитектической смеси, включающей  $5Pb+p(SnSb)$  либо  $8Pb+p'(SnSb)$ . При этом добавление меди в расчёт не берётся, что подробно отражено в таблицах 1.1 и 1.2.

В случае баббита Б16 с добавлением меди процесс затвердевания начинается с формирования первичных кристаллов ( $Cu^{\wedge}BпЭ$ -фазы), за которым следует кристаллизация двойной эвтектики  $p(SnSb) + \gamma(Cu_6Sn_5)$ , доминирующей по содержанию  $p(SnSb)$ -фазы. Далее образуется тройная эвтектика  $8Pb + p(SnSb) + \gamma(Cu_6Sn_5)$ , где доля  $\gamma(Cu_6Sn_5)$ -фазы незначительна. Вероятно, в условиях неравновесной кристаллизации возможна неперитектическая реакция  $Жр + p(SnSb) \rightarrow 8Pb + P'(SnSb) + тфCu_6Sn_5$ , что приводит к появлению тройной эвтектики и кристаллов  $p'(8п8Б)$ -фазы в структуре сплава. Разветвлённая структура кристаллов  $\gamma(Cu_6Sn_5)$ -фазы в сплаве Б16 препятствует подъёму более лёгких кристаллов  $P(8п8Б)$ - фазы [7].

Содержание химических элементов в оловянно-свинцовых баббитах  
по ГОСТ 1320-74 [5].

Марка баббита	Химический состав, мас. %						
	Основные компоненты						
	Sn	Sb	Cu	Cd	Ni	As	Pb
Б	9.0-11	13.5-16	до 0.7	–	–	до 0.6	Остальное
Б88	Остальное	7.3-7.8	2.5-3.5	0.8- 1.2	0.15- 0.25	–	–
Б83	Остальное	10.0- 12.0	5.5-6.5	–	–	–	–
Б83С	Остальное	9.0-11.0	5.0-6.0	–	–	–	1.0-1.5
Б16	15.0-17.0	15.0- 17.0	1.5-2.0	–	–	–	Остальное
БН	5.5-6.5	5.5-6.5	1.5-2.0	0.1- 0.7	0.1-0.5	0.5- 0.9	Остальное
БС6	5.5-6.5	5.5-6.5	0.1-0.3	–	–	–	Остальное

*Примечание Pb – остальное*

*Б- имеет состав:  $PbSb_{15}Sn_{10}$ .*

Баббит БТ по структуре напоминает баббит БН, но отличается тем, что не содержит мышьяк. Сплав БС6 отличается от других баббитовых сплавов тем, что его кристаллизация начинается с образования мягких бр-кристаллов. Затем формируется эвтектическая структура, включающая  $5Pb + 3(SnSb)$ , что определяет его механические свойства. Мягкие кристаллы окружены прочной эвтектической смесью, улучшая свойства сплава [16-10].

Свинцово-сурьмяно-оловянные сплавы широко используются в типографском деле. Они служат основой для изготовления шрифтов, отливки наборов на монотипах и создания газетных стереотипов, обеспечивая точность и долговечность печатных форм. Эти сплавы, в отличие от припоев, содержат больше сурьмы и меньше олова, что влияет на их механические свойства и

применение. Состав типографских сплавов по ГОСТ 29.110-86 приведён в таблице 1.3 [11].

Таблица 1.2

Свойства свинцовых баббитов [11].

Свойства	Б16	Б6	БС'6	БТ	БН	БС	БКА
$\sigma_B$ , 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
$\rho$ при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	9290	9600	10050	9600	9550	10010	10500
Линейная усадка, %	0,55	0,55	-	-	0,5	0,5	0,75
Жидкотекучесть, мм	540	-	-	-	630	790	-
Температура литья, °С	480-500	480-490	450-470	450-470	480-5СХ)	450-460	470-480

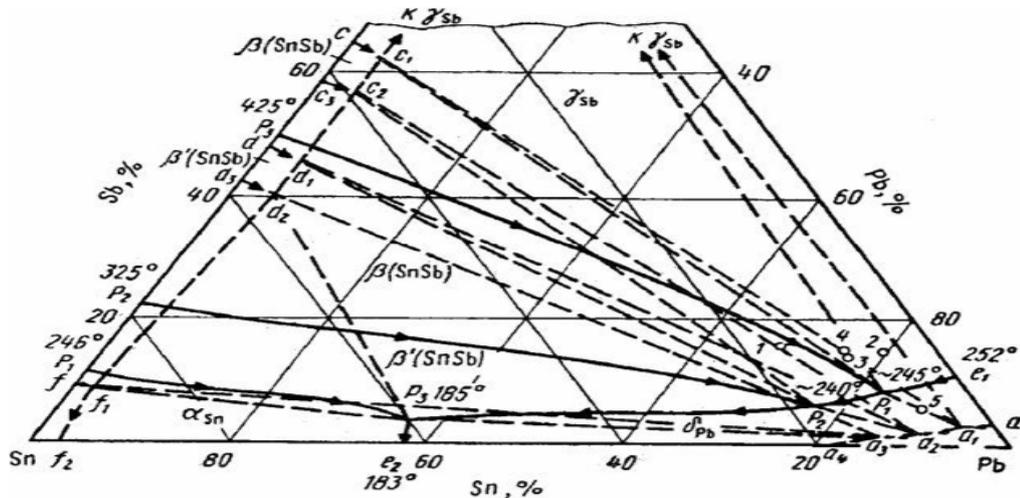


Рисунок 1.1. Диаграмма состояния системы Sn-Pb-Sb (по А.М.Захарову).

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

Баббит БТ по составу схож с баббитом БН, но вместо никеля содержит около 0,2% теллура, что влияет на его свойства. Баббит БТ имеет более высокую вязкость, чем Б16, что делает его отличным выбором для подшипников, выдерживающих ударные нагрузки, в частности, в двигателях автомобилей и тракторов. Баббиты БТ, несмотря на высокий коэффициент трения, востребованы благодаря хорошей прирабатываемости и достаточной

пластичности, что обеспечивает их широкое применение. Термическая обработка значительно повышает пластичность и снижает твёрдость баббита БТ [12, 13].

Свинцовые баббиты обладают высокой коррозионной стойкостью, что делает их отличным выбором для работы в условиях повышенной влажности и температуры. Помимо этого, они ценятся за хорошую теплопроводность; в силу своей пластичности свинцовые баббиты легко прирабатываются, и обладают «заделывающими» свойствами, обеспечивающие надёжность в эксплуатации [14].

Свинцовые баббиты, по сравнению с оловянными, более доступны по цене и устойчивы к заеданию вала. Их эксплуатационные характеристики улучшаются благодаря закалке, создающей мелкозернистую структуру, нанесению тонких слоёв, повышающих усталостную прочность, и надёжному соединению. Благодаря этим преимуществам они находят более широкое применение, чем их оловянные аналоги [15-17].

Свинцовые баббиты, содержащие около 75% свинца и 15% сурьмы, обладают умеренной прочностью и повышенной пластичностью по сравнению с оловянными аналогами. Температура литья свинцовых баббитов составляет 480–500° С, а начальная температура плавления — 240° С. Эти сплавы, включая Б16, БН, БСб, БКА, БК2, БК2Ш и БТ, а также их зарубежные аналоги SAE13, SAE14, ASTM7, SAE15, ASTM15, отличаются более высокой рабочей температурой по сравнению с оловянными баббитами, что расширяет их область применения. Для повышения прочности свинцовых сплавов и формирования твёрдых включений в их состав вводят сурьму и медь в точно рассчитанных пропорциях. Это улучшает их механические характеристики и эксплуатационную надёжность [18, 19].

В процессе производства свинцовых баббитов осуществляется строгий контроль металлургических параметров, обеспечивающий оптимальную пластичность, отличную прирабатываемость и удобство заливки. Это способствует их лёгкости в формовке, надёжному соединению с чугуном,

сталью или бронзой, а также устойчивости к коррозии и эффективному взаимодействию со стальными валами [20, 21].

## 1.2. Теплофизические свойства свинца, сурьмы, олова, магния, цинка, кадмия и свинцового баббита с щелочными металлами

**Теплофизические свойства свинца.** Свинец и его соединения играют ключевую роль в производстве аккумуляторов и кабелей. В работах [22, 23] авторы подтверждают, что добавление кальция улучшает коррозионную стойкость свинца в кислотных и нейтральных средах.

В научной литературе приводятся данные о теплоёмкости чистого свинца, характерную для простых металлов зависимость от температуры, что подтверждается исследованиями. Теплоёмкость свинца превышает классическое значение  $3R$  в области  $\theta_D$ , затем постепенно увеличивается с ростом температуры вследствие ангармонических и электронных эффектов, достигая  $1,21 \cdot 3R$  у точки плавления. Коэффициент электронной теплоёмкости свинца составляет  $\gamma_e = 3,13 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$  [23].

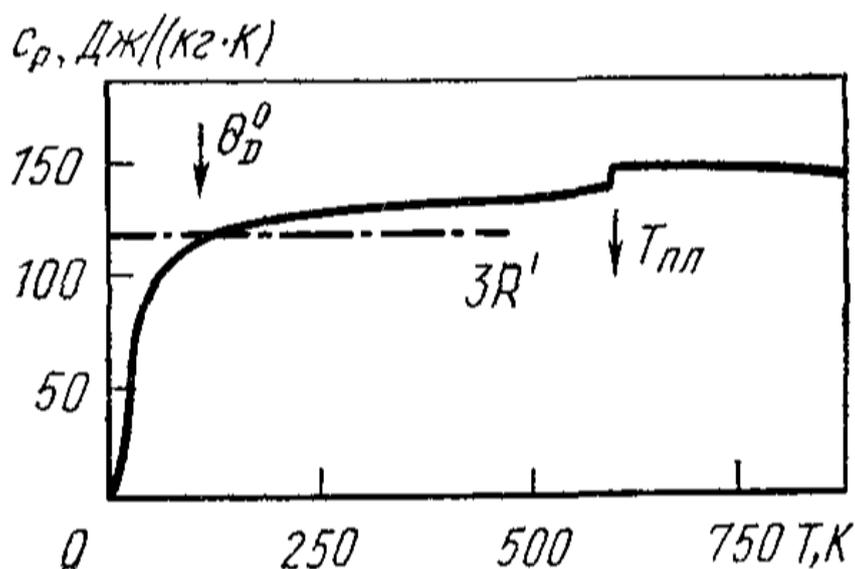


Рисунок 1.2. Температурная зависимость удельной теплоёмкости ( $c_p$ ) свинца [23]

В научных публикациях приводятся данные о теплофизических свойствах свинца, полученных в условиях его нагрева; это отражено в рисунке 1.2 и таблице 1.3.

С точки зрения физики, обеспечение равномерного и предсказуемого изменения температуры образца при нагреве – задача непростая из-за влияния множества внешних факторов, таких как колебания напряжения в нагревательном элементе, теплообмен с окружающей средой и другие. Это делает эксперимент более сложным и подверженным погрешностям. По этой причине изучение процесса охлаждения выглядит более удобным и эффективным подходом [24].

Таблица 1.3

Теплофизические свойства свинца [24]

Т, К	d, г/см <sup>3</sup>	с <sub>p</sub> , Дж/(кг·К)	α·10 <sup>6</sup> , м <sup>2</sup> ,с	Вт/(м·К)			ρ · 10 <sup>8</sup> , Ом·м	L/L <sub>0</sub>	S·10 <sup>6</sup> , В/К
				1	2	3			
50	-	103	35,7	-	43,6	-	2,88	-	-
100	11,531	116,8	29,1	39,2	39,7	38,70	6,349	1,09	-0,583
200	11,435	123,2	24,3	36,5	36,7	36,22	13,639	1,04	-0,834
300	11,340	127,5	24,3	35,1	35,3	34,54	21,350	1,02	-1,047
400	11,245	132,8	22,8	34,1	34,0	33,00	29,842	1,03	-
500	11,152	137,6	21,5	32,9	32,8	-	38,33	1,03	-
600	11,059	142,1	20,1	31,6	31,4	-	47,93	1,03	-
600,652	11,058	142,2	20,1	31,6	31,4	-	47,95	1,03	-
600,652	10,686	146,4	9,90	15,5	-	-	93,6	0,99	-
800	10,430	143,3	12,7	19,0	-	-	102,9	0,99	-
1000	10,198	140,1	15,0	21,4	-	-	112,2	1,00	-

**Теплофизические свойства сурьмы.** Сурьма может существовать в кристаллической и аморфных формах, но стабильна только ромбоэдрическая её форма. До T<sub>пл</sub>=903,5 К она сохраняет следующие параметры: α=0,45064 нм, α=57,1°. Теплоёмкость сурьмы меняется с температурой, что это видно на рисунке 1.4 и подробно изложено в таблице 1.4.

В твёрдом состоянии теплоёмкость  $C_p$  лишь немного выше классического значения  $3R$  (Тпл на 16%). Однако, при плавлении происходит резкий рост и её отношение  $C_p^ж/3R=1.35$  достигает 1.35.

Электронная теплоёмкость сурьмы значительно ниже, чем у большинства металлов:  $\lambda_e=0,24$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>), что соответствует её природе как полуметалла [24].

Таблица 1.4

Теплофизические свойства сурьмы [24]

Т,К	d, г/см <sup>3</sup>	C <sub>p</sub> , Дж/(кг·К)	a·10 <sup>6</sup> , м <sup>2</sup> ·с	Вт/(м·К)	$\rho \cdot 10^8$ , Ом·м			L/L <sub>0</sub>
					$\rho_{\text{поли}}$	$\rho_{II}$	$\rho_I$	
50	-	100.5	123	-/-	-	-	-	-
100	6.730	163.3	40.8	44.8/46.4	10	-	-	-
200	6.710	197.6	22.5	29.8/30.2	20	-	-	-
300	6.686	209.0	17.5	24.5/24.3	40	34.6	44.3	1.3
400	6.664	212.7	15.0	21.3/21.2	64	57	60	1.3
500	6.640	218.2	13.4	19.4/19.4	87	81	94	1.3
600	6.616	223.6	12.3	18.2/18.2	110	102	115	1.3
700	6.592	229.0	11.5	17.3/17.4	130	120	137	1.3
800	6.565	234.4	10.8	16.6/16.8	138	131	142	1.2
900	6.545	239.8	10.2	16.0/-	145	-	-	1.1
903.5	6.540	240.1	10.2	16.0/-	146	-	-	1.1
903.5	6.443	274.7	15.5	27.1/-	105	-	-	1.1
1000	6.42	274.7	16.3	28.7/-	110	-	-	-
1200	-	274.7	-	-	-	-	-	-

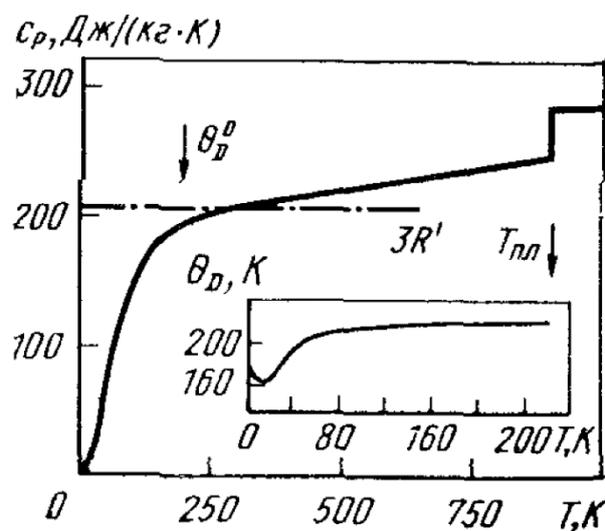


Рисунок 1.3. Температурная зависимость удельной теплоёмкости ( $c_p$ ) сурьмы по температуре Дебая ( $\theta_D$ ) [24]

**Теплофизические свойства олова.** Теплопроводность, теплоёмкость и плотность олова зависят от температуры и его структуры. При атмосферном давлении оно имеет две формы:  $\beta$ -олово (стабильное выше  $19^\circ \text{C}$ ) и  $\alpha$ -олово (устойчивое при низких температурах). Обе модификации могут сохраняться в метастабильных состояниях — переохлаждённом или перегретом. Теплофизические характеристики олова [24].

При температуре  $20^\circ \text{C}$  плотность олова составляет  $7310 \text{ кг/м}^3$ . По сравнению с другими металлами, этот показатель ниже, чем у свинца, немного уступает стали, но значительно превосходит плотность алюминия. Как и большинство металлов, с повышением температуры олово становится менее плотным. Отличаясь легкоплавкостью, оно может быть расплавлено даже в бытовых условиях. При  $250^\circ \text{C}$  его плотность уменьшается до  $6980 \text{ кг/м}^3$ .

При  $20^\circ \text{C}$  удельная теплоёмкость олова составляет  $230 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{град)}$ , демонстрируя характерную для простых металлов слабую зависимость от температуры. С нагревом этот показатель немного увеличивается, но остаётся относительно стабильным. В жидком состоянии удельная теплоёмкость олова остаётся постоянной –  $255 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{град)}$  при температурах выше  $523 \text{ K}$ . Однако, уменьшение плотности ведёт к снижению объёмной теплоёмкости: например, при  $773 \text{ K}$  она составляет  $1,73 \text{ МДж/(м}^3\cdot\text{град)}$  [24].

Олово обладает средней теплопроводностью среди распространённых металлов, находясь на уровне железа и углеродистой стали, но превосходя чугун. В  $\beta$ -структуре этот процесс обусловлен движением свободных электронов, а при 20° С коэффициент теплопроводности достигает 65 Вт/(м·град), что заметно ниже, чем у меди. С увеличением температуры способность олова проводить тепло снижается: например, при 523 К (250° С) в жидком состоянии этот показатель уменьшается до 34,1 Вт/(м·град).

Таблица 1.5 содержит данные о температурной зависимости коэффициента теплопроводности, кинематической вязкости и числа Прандтля для жидкого олова в диапазоне 523-773 К, определяя его теплофизические свойства при нагреве [24].

Таблица 1.5

Теплофизические свойства олова [24]

$T, ^\circ\text{K}$	$\gamma, 10^3$ кг/м <sup>3</sup>	$c_p,$ кДж/(кг·град)	$\lambda,$ вт/(м·град)	$\alpha, 10^{-5}$ м <sup>2</sup> /с	$\nu, 10^{-7}$ м <sup>2</sup> /с	$Pr, 10^{-2}$
293	7,31	0,230	65,0	—	—	—
373	7,30	0,243	60,0	—	—	—
523	6,98	0,255	34,1	1,92	2,70	1,41
573	6,94	0,255	33,8	1,90	2,40	2,26
673	6,87	0,255	33,1	1,89	2,00	1,06
773	6,81	0,255	32,5	1,88	1,73	0,92
1273	6,52	—	—	—	—	—
1873	6,16	—	—	—	—	—

Также можно отметить, олово плавится при атмосферном давлении при 505 К (232° С), имея теплоту плавления 52 кДж/кг. Его температура кипения составляет 2267° С, а испарение сопровождается выделением 3014 кДж/кг. В твёрдом состоянии термоЭДС олова остаётся отрицательным, причём его абсолютная величина увеличивается с повышением температуры, отражая закономерную зависимость металла от тепловых воздействий [25-27].

**Теплофизические свойства магния.** Данные о физических свойствах магния получены в широком температурном интервале от -223° С до 1123° С. Таблица 1.6 кратко отражает его основные параметры – плотность ( $\rho$ ),

удельную теплоемкость ( $C_p$ ), коэффициент температуропроводности ( $a$ ) и теплопроводность ( $\lambda$ ) – в твёрдом и расплавленном состояниях.

При температуре плавления  $650^\circ\text{C}$  происходят физические изменения магния; это сопровождается резким снижением плотности расплава и изменением удельной теплоёмкости.

Удельная массовая теплоёмкость магния при дальнейшем нагреве расплава лишь незначительно снижается. При стандартных условиях магний обладает плотностью  $1737\text{ кг/м}^3$  (или  $1,73\text{ г/см}^3$ ). Это означает, что по весу он значительно легче железа и алюминия, но при этом остаётся примерно в 2–3 раза тяжелее щелочных металлов, таких как литий, калий и натрий [24-28].

В твёрдом состоянии теплоёмкость магния растёт с повышением температуры до точки плавления, а в жидком состоянии дальнейший нагрев приводит к её снижению [29].

Таблица 1.6

Теплофизические свойства особо чистого магния [24]

Температура, $^\circ\text{C}$	$\rho$ , $\text{кг/м}^3$	$C_p$ , Дж/(кг·град)	$a \cdot 10^6$ , $\text{м}^2/\text{с}$	$\lambda$ , Вт/(м·град)
-223	—	418	—	465
-173	—	648	148	169
-72	—	934	97,1	159
27	1737	1025	87,4	156
127	1719	1072	82,8	153
227	1702	1118	79,2	151
327	1685	1164	75,6	149
427	1669	1209	72,2	147
527	1651	1255	68,9	146
627	1635	1301	65,6	145
650	1580	1410	—	—
723	1576	1372	—	—
923	1550	1295	—	—
1123	—	1251	—	—

Теплопроводность магния ( $\lambda$ ). При температуре  $27^\circ \text{C}$  магний демонстрирует коэффициент теплопроводности в  $156 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{град})$ , что в два раза выше, чем у железа, и сравнимо с бериллием и вольфрамом. Как и у других металлов, теплопроводность магния уменьшается с повышением температуры. Температуропроводность магния при комнатной температуре равна  $87,4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  и значительно снижается с ростом температуры. Например, при  $527^\circ \text{C}$  значение коэффициента температуропроводности составляет  $68,9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  [24].

**Теплофизические свойства цинка.** В таблице 1.7 представлена температурная зависимость теплофизических свойств цинка Zn таких, как плотность цинка, теплоёмкость, температуропроводность, теплопроводность и его удельное электрическое сопротивление. Теплофизические свойства цинка указаны при температуре от 50 до 1000 К ( $-223$  до  $727^\circ \text{C}$ ) [30-32].

Цинк при нормальных условиях – довольно хрупкий и тусклый металл, который плавится при температуре  $692,7 \text{ К}$  (около  $420^\circ \text{C}$ ). При комнатной температуре плотность цинка равна  $7130 \text{ кг}/\text{м}^3$ , что меньше плотности стали, но значительно больше (в 2,64 раза) плотности алюминия.

Плотность цинка при увеличении его температуры снижается, поскольку происходит увеличение удельного объёма этого металла (цинк расширяется). Например, при температуре  $1000 \text{ К}$  цинк находится уже в жидком состоянии, и плотность цинка становится равной  $6570 \text{ кг}/\text{м}^3$ .

Свойства цинка в жидком состоянии претерпевают значительные изменения. Из таблицы хорошо видно, что плотность жидкого цинка имеет меньшее значение, чем плотность твёрдого металла.

Теплофизические свойства особо чистого цинка [24]

T, К	$d$ г/см <sup>3</sup>	$c_p$ Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6$ , м <sup>2</sup> /с	$\lambda$ , Вт/(м·К)	$\rho \cdot 10^8$ , Ом·м
50	–	–	–	–	–
100	7,26	–	55,0	–	0,25
200	7,19	–	44,8	–	4,0
300	7,13	389,0	41,6	115	6,0
400	7,06	402,6	38,9	110	8,0
500	7,00	417,6	36,5	108	10,5
600	6,94	436,1	34,1	103	13,0
692,73	6,92	452,7	32,0	100	16,0
692,73	–	480,3	–	–	–
800		480,3	15,8	55	37,5
100	6,57	480,3	–	67	

С ростом температуры цинк претерпевает значительные изменения в своих теплофизических характеристиках. В твёрдом состоянии его температуропроводность постепенно снижается, тогда как в жидком, наоборот, – возрастает. Теплопроводность цинка также демонстрирует интересную закономерность: в твёрдой фазе она имеет отрицательный температурный коэффициент, а в жидкой — положительный, что указывает на электронный механизм передачи тепла. При комнатной температуре теплопроводность цинка равна 115 Вт/(м·град), что сопоставимо с теплопроводностью алюминиевых сплавов [24].

Удельная теплоёмкость цинка демонстрирует характерную для простых металлов зависимость от температуры. По мере превышения температуры Дебая влияние температуры на теплоёмкость становится незначительным, сохраняя стабильность в термодинамических характеристиках материала. Дебаевская температура цинка близка к комнатной температуре.

Теплоёмкость цинка при его плавлении увеличивается с 453-х до 480,3-х Дж/(кг·град) и при дальнейшем нагреве до 1000 К практически не изменяется [33].

Удельное электрическое сопротивление цинка при переходе его в жидкое состояние значительно увеличивается. По сравнению с другими металлами, цинк отличается удивительно малой анизотропией удельного электрического сопротивления при температуре выше 100 К. Зависимость удельного электросопротивления цинка от температуры почти линейна, но с ростом температуры его температурный коэффициент немного увеличивается [34].

**Теплофизические свойства кадмия.** Кадмий (Cadmium), Cd, химический элемент II группы периодической системы Менделеева; атомный номер 48, атомная масса 112,40; белый, блестящий, тяжёлый, мягкий, тягучий металл. Элемент состоит из смеси 8 стабильных изотопов с массовыми числами: 106 (1,215%), 108 (0,875%), 110 (12,39%), 111 (12,75%), 112 (24,07%), 113 (12,26%), 114 (28,86%), 116 (7,58%).

Кристаллическая решётка кадмия гексагональная,  $a = 2,97311 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,60694 \text{ \AA}$  (при 25 °С); атомный радиус 1,56 Å, ионный радиус Cd<sup>2+</sup> 1,03 Å. Плотность 8,65 г/см<sup>3</sup> (20 °С), тпл. 320,9° С, ткип. 767° С, коэффициент термического расширения  $29,8 \cdot 10^{-6}$  (при 25° С); теплопроводность (при 0° С) 97,55 Вт/(м·К) или 0,233 кал/(см·сек·° С); удельная теплоёмкость (при 25° С) 225,02 Дж/(кг·К) или 0,055 кал/(г·°С); удельное электросопротивление (при 20° С)  $7,4 \cdot 10^{-8}$  ом·м ( $7,4 \cdot 10^{-6}$  ом·см); температурный коэффициент электросопротивления  $4,3 \cdot 10^{-3}$  (0-100° С). Предел прочности при растяжении 64 Мн/м<sup>2</sup> (6,4 кгс/мм<sup>2</sup>), относительное удлинение 20%, твёрдость по Бринеллю 160 Мн/м<sup>2</sup> (16 кгс/мм<sup>2</sup>) [24].

Таблица 1.8

## Теплофизические свойства особо чистого кадмия [24]

Т, К	d, г/см <sup>3</sup>	C <sub>p</sub> , Дж/ кг·К	$\alpha \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$			$\lambda, \text{ Вт/м} \cdot \text{ К}$			$\rho \cdot 10^{-8}, \text{ Ом} \cdot \text{ м}$			L/L <sub>0</sub>
			$\alpha_{\text{поли}}$	$\alpha_{11}$	$\alpha_1$	$\lambda_{\text{поли}}$	$\lambda_{11}$	$\lambda_1$	$\rho_{\text{пол}}$ <i>и</i>	$\rho_{11}$	$\rho_1$	
50	-	-	-	-	-	120	103	128	-	-	-	-
100	8.80	-	-	-	-	103	88.3	100	-	-	-	0.01
200	8.72	-	50.5	44.0	54.5	99.3	35.1	106	4.7	5.3	4.3	0.95
300	8.650	231.0	48.0	41.5	51.5	95.9	82.9	102.9	7.2	8.9	6.9	0.94
400	8.573	241.7	46.0	39.0	49.0	95.3	80.8	101.5	10.0	11.3	9.5	0.97
500	8.495	252.6	43.5	37.0	46.0	93.4	79.4	98.7	13.0	14.4	12.1	0.99
594.26 <sub>s</sub>	8.419	263.0	42.0	35.0	44.0	93.0	77.5	97.4*	15.3	-	-	0.98
			*	*	*	*	*		*			*
594.26 <sub>l</sub>	8.01	264.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
600	8.01	264.5	23.6	-	-	-	-	-	33.0	-	-	1
800	7.9	264.5	27.3	-	-	-	-	-	35.5	-	-	1

Важнейшей областью применения кадмия является производство химических источников тока. Кадмиевые электроды используются в батареях и аккумуляторах. Отрицательные пластины никель-кадмиевых изготовлены из железных сеток с губчатым кадмием в качестве активного агента.

В научной литературе имеются данные о теплофизических свойствах свинца, полученные в ходе экспериментов в режиме «нагрева». В соответствии с имеющимися физическими данными, при монотонном изменении температуры объекта (когда температура плавно растёт, без резких скачков вниз) в режиме «нагрева» обеспечить стабильность условий испытаний весьма сложно из-за влияния множества внешних факторов. В частности, колебания напряжения как в электросети, так и в печи могут вызывать изменения температуры, что отрицательно сказывается на стабильности температурного режима.

Эти факторы приводят к сложности интерпретации экспериментальных данных и значительной погрешности в результатах. Наиболее удобным методом исследования теплофизических свойств свинца является режим «охлаждения» [31].

**Теплоёмкости и термодинамические функции свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием.** Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических свойств сплавов (таблицы 1.9 и 1.10) была утверждена авторами [34-40]. Легирование щелочными металлами, такими как литий, натрий и калий, может существенно изменить эти свойства. Как видно из таблицы 1.9, с увеличением температуры теплоёмкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного щелочными металлами, увеличивается. При переходе от лития к натрию и калию с ростом числа электронных оболочек, и, соответственно, количества электронов в атоме, величина теплоёмкости уменьшается.

Таблица 1.9

Температурная зависимость удельной теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) при легировании с 1 мас. % литием, натрием и калием [35]

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

В таблице 1.9 и на рис. 1.4 приведены данные в качестве примера для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с 1,0 мас.% ЩМ, где показано, что легирование баббита Б(PbSb15Sn10) щелочными металлами повышает его

теплоёмкость; у сплавов при переходе от лития к калию, однако, наблюдается снижение теплоёмкости, что коррелируется с данными для чистых ЦМ [35-40].

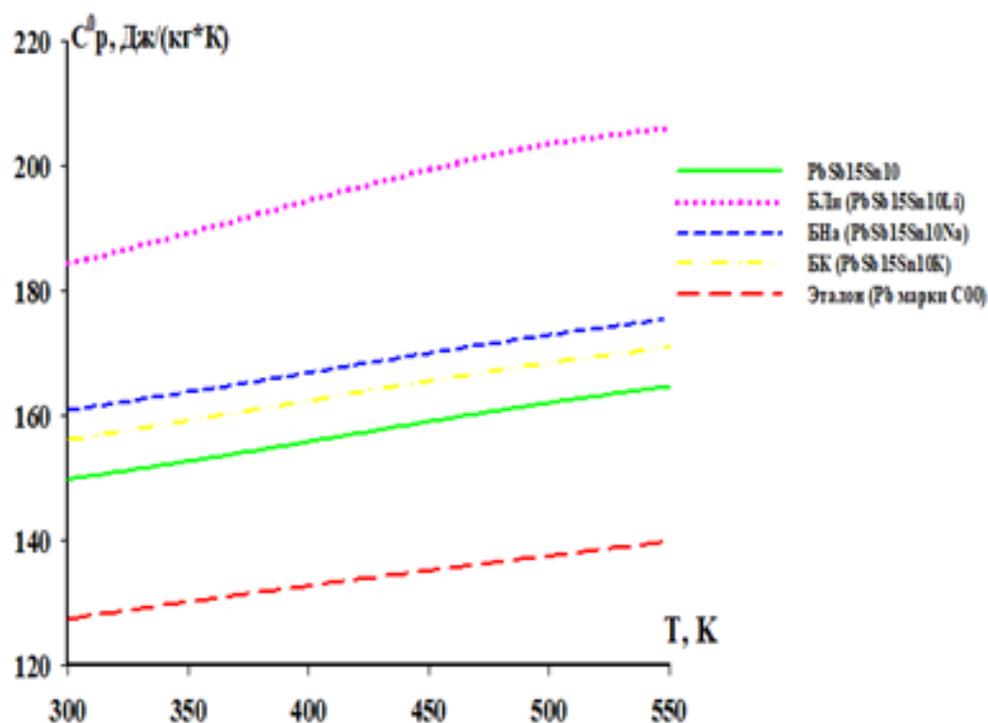


Рисунок 1.4. Температурная зависимость удельной теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием, калием и эталона (Pb марки С00)

Значения обобщённых термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с 1,0 мас.% литием, натрием, калием и эталона (Pb марки С00), в зависимости от температуры и их состава их, приведены в таблице 1.0. Показано, что с ростом температуры величины энтальпии и энтропии увеличиваются.

Таблица 1.10

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

Температурная зависимость энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с 1,0 мас. % ЩМ [35-40].

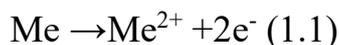
Увеличение энтальпии и энтропии объясняется ростом степени гетерогенности структуры при легировании свинца щелочными металлами свинцового баббита Б(PbSb15Sn10). При переходе от литиевых сплавов к

сплавам с содержанием натрия и калия наблюдается снижение величин теплоёмкости, энтальпии и энтропии, а изменение энергии Гиббса в этом случае характеризуется обратной зависимостью — её величина возрастает. [35-40].

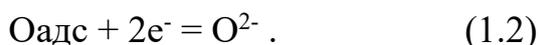
### **1.3. Особенности окисления свинцовых сплавов с различными металлами**

Окисление металлов на воздухе при высоких температурах протекает достаточно быстро, при этом скорость процесса не ограничивается стадиями адсорбции кислорода и его взаимодействия в газовой фазе [2].

В этом случае образуется гальванический элемент  $Me - MeO - O_2$ , металл является анодом. На стыке  $Me - MeO - O$  течение процесса:



Кислород из газовой фазы адсорбируется на поверхности металла. Это может происходить по следующему уравнению:



Оксидный слой выступает в роли электролита, в результате чего в оксидном слое возникает встречная диффузия катионов металла и анионов кислорода. Дефекты в структуре кристаллической решётки оксида оказывают влияние на пропорции скоростей, с которыми частицы металла и кислород диффундируют в пределах оксидной пленки [41].

Исследования процессов окисления расплавленных металлов и их соединений в основном касались систем, содержащих висмут, олово и алюминий. Системы же, основанные на свинце, изучены в этом аспекте значительно меньше.

В работе [42] авторами описаны эксперименты по окислению расплавленных сплавов на основе свинца в воздушной среде. Исследования проводились методом высокотемпературной гравиметрии с непрерывным контролем массы образца. Предварительно сплавы  $Pb-Cu$ ,  $Pb-Ag$ ,  $Pb-Zn$ ,  $Pb-Ge$ ,  $Pb-Sn$  и  $Pb-Bi$  подготавливались путём сплавления в инертной атмосфере.

Для сплавов Pb-Sn, содержащих от 0 до 90 атм.% Sn с шагом в 10%, процесс окисления описывается параболическим законом. Особенностью системы Pb-Sn является сложная зависимость скорости окисления от процентного содержания компонентов. Установлено, что наблюдаемая закономерность окисления этих сплавов при 973 К определяется процессами, протекающими непосредственно в формирующейся окалине. Рентгенофазовый анализ показал, что в структуре окалины, помимо оксидов свинца и олова, присутствует соединение  $Pb_2SnO_4$ . При температуре около 1073 К оксид олова ( $SnO_2$ ) имеет более высокое значение  $-DG$  по сравнению с оксидом свинца ( $PbO$ ), что теоретически предполагает преимущественное окисление олова из расплава Pb-Sn. Однако, при такой оценке необходимо учитывать зависимость  $-DG$  от соотношения концентраций компонентов в сплаве. Следовательно, невозможно получить окалину, содержащую только один оксид примеси, поскольку при высокой концентрации свинца в сплаве значительное количество  $PbO$  также переходит в окалину. Эти факторы оказывают существенное влияние на кинетику окисления расплавов системы свинец-олово [42].

Эксперименты по окислению тройных жидких сплавов Pb – Ge – Ag, Pb – Sn – Ag, Pb – Sn – Cu в атмосфере проводились с использованием метода высокотемпературной гравиметрии [43]. Образующийся жидкий сплав с кислородом обозначает состав оксидных слоёв. Указывается, что если заменить хотя бы один компонент из тройного сплава, то изменяется и закон окисления, и его состав при окалине.

Метод окислительного рафинирования применяется для извлечения (добывания) некоторых металлов. [44]. В настоящее время не выяснены многие вопросы, касающиеся взаимодействия сплавов и жидких металлов с кислородом [45]. В работе [46] авторами отмечается, что в случае многокомпонентных сплавов, особенно бинарных сплавов на основе свинца, наблюдаются особенности поведения при окислении.

Взаимодействие свинца с кислородом в тройных жидких сплавах Pb–Ge–Ag, Pb–Sn–Ag и Pb–Sn–Cu зависит от их компонентного состава.

При проведении экспериментов по окислению жидких сплавов на основе свинца в работах [47, 48] используется метод высокотемпературной гравиметрии; показано, что при постоянных значениях температуры наблюдается увеличение массы изучаемых образцов во времени, что свидетельствует о росте оксидной плёнки.

В работе [49] исследователями используется тройная система сплава Pb–Ge–Ag. Окисление граничащих бинарных сплавов этой системы было исследовано раньше. Бинарный сплав свинец-серебро Pb–Ag изучался при температурных значениях 1123 К и 1273 К [45]; сплав серебро-германий Ag–Ge — при 1273 К [33], а бинарный сплав германий-свинец Ge–Pb изучался при 1273 К [43–45].

При высоких показателях температуры для сплавов свинца и серебра рост оксидной плёнки происходит в соответствии с законом роста оксидных плёнок на поверхности металлов (линейно-параболический закон).

При окислении сплавов серебра и германия защитное покрытие не образуется. Это происходит из-за соответствующих свойств данных расплавов: высокая растворимость кислорода в серебре, нестойкость его оксидов, а также наличие летучего оксида германия GeO. Окисление полного состава свинца и германия происходит по принципам линейного закона до  $\tau \leq 1200$  с. С увеличением времени окисления происходит рост толщины образующегося оксидного слоя. При этом линейный закон окисления изменяется на параболический. Этот процесс описывается полными параболическим уравнениям [46]:

$$a\delta + \frac{1}{2}b\delta^2 + c = \tau \quad (1.3)$$

или уравнением Эванса:

$$K_{\text{л}}q^2 + K_{\text{п}}q = K_{\text{л}}K_{\text{п}} + c. \quad (1.4)$$

Здесь  $\delta$  обозначает толщину формирующегося оксидного слоя, которая также может быть представлена как изменение массы образца, отнесённое к

единице площади ( $\Delta m/s$ );  $\tau$  – это временной интервал;  $a$ ,  $b$  и  $c$  – эмпирические постоянные;  $q$  – величина изменения массы;  $K_d$  и  $K_p$  – это параметры, определяющие скорость окисления, соответствующие линейному и параболическому законам. С точки зрения автора научного источника [37], справедливость уравнений (1.3) и (1.4) указывает на нестационарный характер окислительного процесса, подразумевая, что скорость диффузии и реакции на границах фаз оказывают сравнимое влияние. Анализ рентгеновской дифракции (с использованием X'Pert Pro от Panalytical, (Нидерланды)) окарины, сформированной на расплавах свинец-германий, указал, что при концентрации Pb до 50 ат.% в исходных сплавах, в окарине обнаруживается только  $GeO_2$ . Однако, (при  $CPb \geq 60$  ат.%, в составе окарины появляются химические соединения на основе германия и свинца, такие как  $PbGeO_3$  и  $Pb_3GeO_5$  и т. д.).

Учитывая вышесказанное, изучение окисления расплавов (Pb – Ge) + Ag было проведено (совместно с авторами [49]) при концентрации германия, не превышающей значения 50 ат.%. Предполагалось, что при таком условии состав образующегося оксидного слоя будет оставаться неизменным при варьировании содержания германия и свинца, что позволило бы оценить воздействие серебра на процесс окисления этих расплавов. Было установлено, что окисление расплавов, содержащих 20, 40 и 60 ат.% серебра, происходит по линейно-параболическому закону, аналогично сплавам, не содержащим серебро. Исключением из этого является сплав (50 % Pb – 50 % Ge) + 60 % Ag, для которого характерен пара-линейный закон окисления. Следует отметить, что при окислении расплавов (Pb – Ge) + Ag в атмосфере чистого кислорода преобладает линейный закон роста оксидной плёнки, за исключением сплава (50 % Pb – 50 % Ge) + 60 % Ag, который демонстрирует линейно-параболическое поведение. В качестве примера некоторые результаты по окислению тройных сплавов (Pb – Ge) + Ag представлены на рисунке 1.5. Состав оксидных плёнок, формирующихся на поверхности расплавов (Pb – Ge) с добавлением Ag, определяется двумя факторами: 1) соотношением

компонентов в исходном сплаве и 2) характеристиками окислительной среды [49].

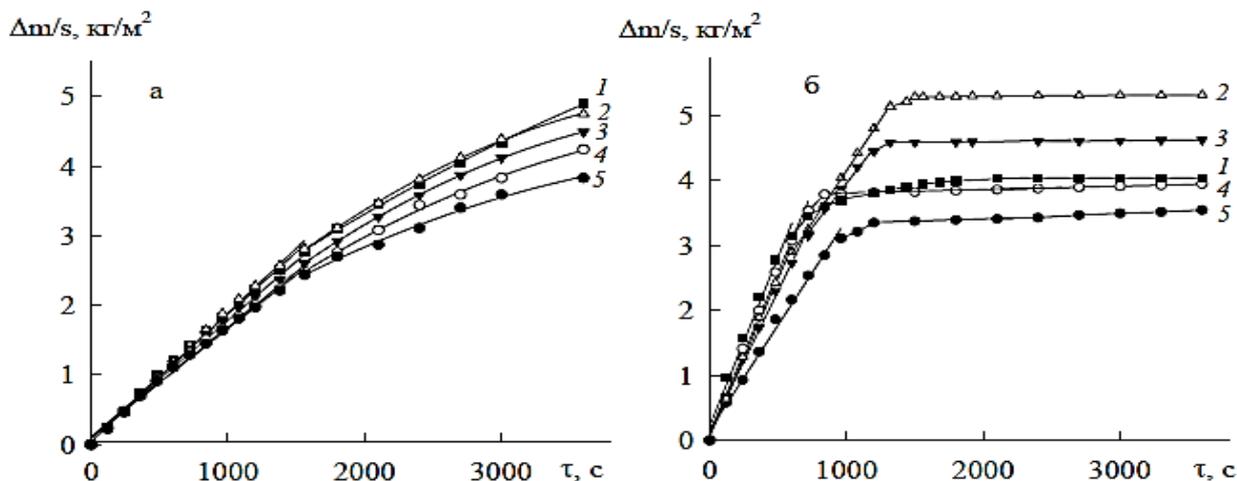


Рисунок 1.5. Кинетика окисления расплавов (Pb-Ge) +Ag на воздухе (а) и в кислороде (б): 1 – (50-50) +20; 2 – (60-40) +20; 3 – (70-30) +20; 4 – (80-20) +20; 5 – (85-15) +20 [49].

Изучение окисления границащих бинарных жидких сплавов в трёхкомпонентной системе Pb–Sn–Ag было проведено авторами и опубликовано в следующих работах: Pb – Sn [50, 51]; Ag – Sn [52, 53], Pb – Ag (выше). Отличительным моментом данной системы является наличие катастрофического окисления для бинарных расплавов Ag – Sn [40].

В ходе экспериментов было выявлено, что при содержании серебра Ag в сплавах в пределах 60–75 атм.% формируется мягкая хрупкая смесь, которая состоит из более дисперсных кристаллов. Эти кристаллы представлены диоксидом олова ( $\text{SnO}_2$ ) и микрочастицами серебра (Ag), которые достаточно равномерно и непрерывно распределены как на поверхности крупных оксидных кристаллов, так и в виде отдельных частиц.

В работе [46] указывается, что катастрофическое окисление может наблюдаться в системах с электронными соединениями с электронной концентрацией  $3/2$ . Следовательно, подобного явления не может быть в системах Ag – Pb, но должно быть в системах Ag – Zn и Ag – Cd. Результаты исследований показывают, что в двухкомпонентной системе Ag – Pb это явление не наблюдается. И в трёхкомпонентных системах свинец-серебро-

олово этого явления также не было отмечено (даже если в системе Ag – Sn имеется количество 1 ат.% Pb).

Отмечено, что для всех жидких сплавов Pb – Sn – Ag при 1273 К работают два последовательных линейных закона окисления (расплавы Pb – Ag – Sn, содержащие 10, 80 и 10 ат.% каждого элемента, окисляются по линейному закону). На рис.1.6. показаны некоторые данные по окислению этих расплавов. Как видно из рисунка, сплавы с содержанием олова  $\text{Sn} \geq 40$  ат.% и Pb менее 10 ат.% обладают наименьшей скоростью.

Скорее всего, подобные результаты связаны со структурой и составом окарины, которая образуется при этом. Практический эксперимент наглядно показывает, что во всех расплавах в окарине имеется  $\text{SnO}_2$ . Если в исходном образце имеется  $\geq 30$  ат.% серебра Ag, то оно же содержится и в окарине. Если в сплавах имеется  $\leq 40$  ат. % олова, то в окарине образуется вещество  $\text{SnPb}_2\text{O}_4$ . Однако, ни на одном из жидких сплавов трёхкомпонентной системы Pb – Sn – Ag после окисления в окарине не было найдено вещество  $\text{Ag}_2\text{SnO}_3$ , образование которого вполне возможно в системе Ag – Sn – O [49, 50].

Явления, которые могут происходить в расплавах 3-компонентной системы Pb – Sn – Ag при замене серебра на другой металл, который сам способен хорошо окисляться при температуре экспериментальных изысканий (1273 К), рассмотрен исследователями в аналогичной трёхкомпонентной системе Pb–Sn–Cu. Окарины граничащих бинарных сплавов Sn – Cu, Pb – Sn, Pb – Cu изучались авторами и результаты исследований отражены в работах [43; 46, 47; 49 соответственно].

Двухкомпонентные расплавы свинец-олово при температуре 973 К окисляются по параболическому закону роста оксидной плёнки [47, 48]. Однако, при температуре 1273 К чистые свинец и сплавы с содержанием 10, 20 и 30 ат.% олова окисляются по линейно-параболическому закону роста оксидной плёнки. Для прочих расплавов характерен линейный закон окисления. Согласно результатам метода рентгенофазового анализа, в окарине сплавов, содержащих 40 и 60 ат.% олова, обнаружены  $\text{SnO}_2$  и  $\text{SnPb}_2\text{O}_4$ .

Оксидная плёнка состоит только из  $\text{SnO}_2$  при содержании в исходных образцах 80-90 ат.% Sn, в других сплавах - из  $\text{PbO}$  и  $\text{SnO}_2$ .

Необходимо указать, что для двухкомпонентной системы  $\text{Pb} - \text{Cu}$  характерно наличие большой зоны несмешивающихся жидкостей – 15,5-65 ат.%. С учётом вышесказанного, а также с тем, что окисление бинарных систем с областью расслоения не изучено, авторы в работах [43-45] изучали окисление жидких сплавов  $\text{Pb} - \text{Cu}$  в большом диапазоне концентраций (от 15,5 до 100 ат. %  $\text{Pb}$ ), который, в том числе, охватывал и зону расслоения. Определено, что бо́льшая часть двухкомпонентных сплавов  $\text{Pb} - \text{Cu}$  окисляется вначале по линейному закону роста оксидной плёнки, но по истечении времени, при увеличении толщины оксидного слоя происходит нарушение этого канона. Причиной данного факта являются образование оксидов различных степеней окисления с отклонением от стехиометрии, а также возникновение сложных химических соединений. Окисление, происходящее на поверхности металлических сплавов, определяется пропорциями, зависящими от сродства элементов к кислороду и их концентрации на поверхности. Условия формирования оксидов зависят от состава исходного сплава, температуры и парциального давления кислорода в окружающей атмосфере [41,42]. Эксперименты с применением метода рентгенофазового анализа выявили существенные различия в составе окалины на разных сплавах. В то же время присутствие оксидов свинца и меди оказалось общим для всех случаев.

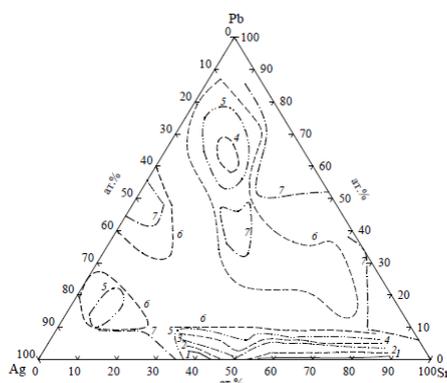


Рисунок 1.6. Изохроны окисления расплавов системы  $\text{Pb} - \text{Sn} - \text{Ag}$ : 1 – 5; 2 – 6; 3 – 7; 4 – 8; 5 – 9; 6 – 10; 7 – 11,  $10^{-4}$  кг/( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ).  $\tau = 3600$  с [43, 44]:

Исследования показали, что наличие области расслоения не оказывает значительного влияния на процесс взаимодействия этих сплавов с кислородом. Это позволило сделать вывод, что на скорость окисления в этой системе влияет не столько металлический расплав, сколько образующаяся окалина и протекающие в ней процессы.

При анализе тройных жидких сплавов Pb–Sn–Cu и их взаимодействия с кислородом при 1273 К было выявлено, что сплавы с содержанием Sn в 10 и 20 ат.% и Cu около 40 ат.% демонстрируют окисление по линейно-параболическому закону, тогда как остальные окисляются по линейному закону. Отмечено, что расслоение не оказывает значительного влияния на кинетику окисления. График на рис. 1.7 иллюстрирует, что наименьшую скорость окисления имеют сплавы с преобладанием свинца и медно-оловянные сплавы, тогда как максимальная скорость характерна для сплавов с равным содержанием (от 20 до 60 ат.%) каждого компонента. Полученные данные показывают, что состав окалины существенно изменяется в зависимости от состава сплава. Например, окалина, образующаяся на сплаве 40% Pb – 30% Cu – 30% Sn, включает в себя SnO<sub>2</sub>, PbO, SnPb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>O и CuO, тогда как на сплаве 30% Pb – 60% Cu – 10% Sn преобладают SnO<sub>2</sub>, SnPb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, PbO и PbCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Также выяснено, что при окислении тройных сплавов медь присутствует в составе окалины, если исходный сплав содержит не более 30 ат.% Sn. В ходе взаимодействия сплавов Pb–Sn–Cu с кислородом вблизи границы металл–оксид формируются три типа катионов, чьи взаимодействия с ионами кислорода определяют развитие структуры и морфологии окалины. Примечательно, что замена серебра медью в составе тройных сплавов изменяет кинетику их взаимодействия с кислородом.

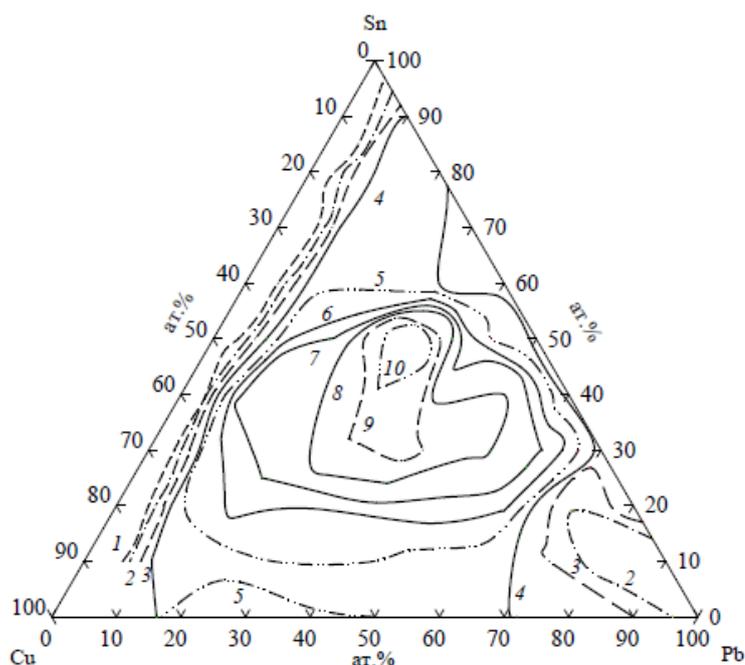


Рисунок 1.7. Изохроны окисления расплавов Pb– Sn – Cu. Значения  $\nu \cdot 10^4$ , кг/(м<sup>2</sup> · с): 1 – 7; 2 – 8; 3 – 9; 4 – 10; 5 – 11; 6 – 12; 7 – 12,5; 8 – 13,5; 9 – 14; 10 – 15; 11 – 16; 12 – 16,5.  $\tau = 3600$  с [45]:

Анализ полученных данных позволяет утверждать, что определяющим фактором при окислении металлических расплавов являются характеристики формирующегося оксидного слоя, который и обуславливает специфику протекания окислительных реакций, а не особенности их структуры.

В работах [54-56] кинетика окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного Li, Na, K, была изучена методом термогравиметрии в твёрдой фазе. Выявлено, что скорость окисления исходного сплава возрастает с увеличением температуры и концентрации щелочных металлов. При этом введение щелочных металлов в свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) снижает его устойчивость к окислению. Отмечено снижение эффективной энергии активации процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) при переходе от сплавов с содержанием лития к сплавам с содержанием натрия и калия. Изучение кинетики окисления баббита Б(PbSb15Sn10) с добавками лития, натрия и калия показало, что максимальная скорость окисления наблюдается для баббита с содержанием калия, а минимальная – для баббитов с содержанием лития. Свинцовый баббит

Б(PbSb15Sn10) с натрием занимает промежуточное положение. Установлено, что легирующие элементы значительно повышают склонность исходного свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) к окислению. Обнаружено, что процесс окисления сплавов описывается гиперболическим законом (рис. 1.8).

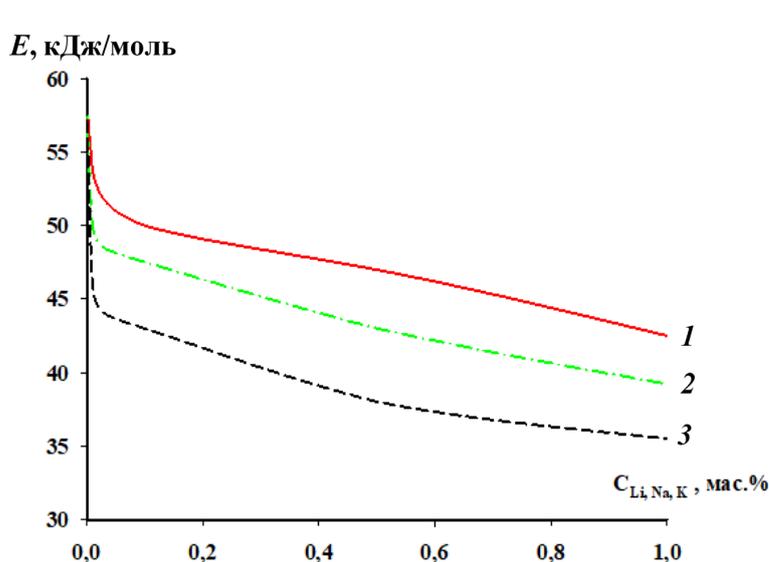


Рисунок 1.8. Сравнительное значение кажущейся энергии (кДж/моль) активации процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с содержанием лития, натрия и калия.

В исследованиях, представленных в работах [57, 58], с использованием рентгенофазового анализа были изучены продукты окисления свинцового баббита Б (PbSb15Sn10) в присутствии Li, Na, K. Результаты показали, что при окислении этих сплавов формируются разнообразные оксиды, включая шпинели типа  $PbO$ ,  $Li_2SnO_3$ ,  $Pb_2Sb_2O_7$ ;  $Sb_2O_3$ ;  $Pb_3O_4$ ;  $Sb_2O_4$ ,  $(Pb_3Sb_2O_{8,47})_{6,4}$ ;  $Pb_3O_4$ ;  $Pb_{0,828}O_2$ ;  $Sb_2O_4$ ;  $Na_3SbO_3$ ;  $NaSbO_3$ ;  $PbSb_2O_6$ ,  $Pb_{0,986}O_2$ ,  $Pb_2(SnSb)O_{6,5}$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $PbSb_2O_6$ ,  $Pb_2SnO_4$ ,  $K_4(PbO_3)$ ,  $K_3Sb_5O_{14}$ .

#### 1.4. Модифицирование влияния элементов на коррозионно-электрохимическое поведение свинцовых сплавов

Свинцовые аноды занимают ключевую позицию среди нерастворимых анодов, широко применяемых в гальванических процессах. Благодаря устойчивости к агрессивным средам они эффективно функционируют в электролитах, содержащих серную, хромовую и фосфорную кислоты. Помимо

этого, свинец, хотя и реже, используется как растворимый анод, обеспечивая формирование свинцового покрытия, а также принимает участие в электроосаждении многокомпонентных сплавов [59].

Введение легирующих компонентов, таких как сурьма и серебро, оказывает значительное влияние на кинетику ионизации, существенно снижая количество свинцовых катионов, поступающих в раствор. Эти элементы не только изменяют механизм формирования фазовых слоев на поверхности свинцового анода, но и корректируют параметры перенапряжения кислородного выделения, воздействуя на электродные процессы. Например, в сплаве Pb-Sb с концентрацией 6% сурьмы данный компонент легко подвергается окислению, а продукты его реакции играют роль деполаризаторов, ускоряя основные электрохимические преобразования [60].

Исследование анодного поведения сплавов Pb-Vi представлено авторами в работах [61-63]. В частности, авторы исследования [61] провели измерение поляризации свинцового анода в эквимолярной смеси KCl-NaCl, эвтектическом расплаве KCl-LiCl, а также в условиях добавления 1,0 и 10,0 мас. % PbCl<sub>2</sub> к системе KCl-LiCl. Было установлено, что присутствие свинцовых ионов в электролите вызывает сдвиг поляризационной кривой в положительном направлении. Дополнительно, Делимарский Ю.К. и его коллеги изучали процессы разделения свинцово-висмутовых сплавов [64], раскрывая закономерности взаимодействия компонентов в данных системах. Проведённые исследования [61] подтвердили ранее полученные данные, установив, что при прохождении электрического тока через ячейку анодная поляризация стабилизируется спустя 90 минут с начала электролиза при  $i_a=0,2$  А/см<sup>2</sup>, достигая устойчивого значения в диапазоне 45-50 мВ. Основным фактором, обуславливающим данное явление, являются концентрационные изменения, происходящие на межфазной границе между металлической и солевой средой в ходе электролиза.

Процессы анодного растворения свинцово-сурьмяных сплавов исследованы в ряде работ [65]. При электрохимическом разделении сплавов

Pb-Sb (10,0 масс. % свинца) в температурном диапазоне 973-1073 К в эвтектическом расплаве KCl-NaCl с 7,0 мас. % PbCl<sub>2</sub> авторы исследований [65, 66] выявили, что снижение концентрации свинца в анодном материале с 10,0 до 0,03 масс.% обеспечивает 100%-ный выход по току [67]. Однако, при дальнейшем уменьшении концентрации ниже 0,03 мас. % этот показатель падает до 30-40% [66]. В процессе анодного растворения сплавов Pb-Sb в расплаве с составом (48 мол. % PbCl<sub>2</sub> – 35 мол. % KCl – 17 мол. % NaCl) при температуре 773 Кельвин максимальное значение анодной поляризации для образцов с концентрацией свинца 0,7-46,0 мас. % при плотности тока 0,5 А/см<sup>2</sup> варьируется от 80 до 90 мВ [68, 69]. Также работы [76, 71] посвящены анализу анодных процессов в системах Pb-Sb [70] и Pb-Bi [71]. Проведённый анализ поляризационных кривых показал, что анодное растворение данных сплавов происходит в условиях диффузионного режима, где лимитирующим этапом выступает транспорт электроотрицательного компонента из объёмной части жидкого сплава к поверхности электрода [71].

Исследование анодного растворения сплавов проводилось методом отключения поляризующего тока из стационарного состояния, реализованным в гальваностатическом режиме с использованием гальвано-потенциостата IPC-Pro [72]. В ходе первой серии экспериментов выполнены измерения анодной поляризации отдельных элементов, таких как сурьма и висмут, а также двойных сплавов Pb-Sb, Pb-Bi и Sb-Bi. Детализированный состав рабочих электродов представлен в таблице 1.11 [72].

Для повышения удобства интерпретации полученных результатов значения анодной поляризации были приведены к хлорному электроду сравнения Cl<sub>2</sub>/Cl-согласно уравнению [73]:

$$E_{Pb^{2+}/Pb} = 0,523 \cdot T - 1734,0 \text{ мВ.} \quad (1.4)$$

Во второй серии экспериментов автор работы [71] провёл измерения анодной поляризации тройных сплавов системы Pb-Sb-Bi. Подробный состав рабочих электродов представлен в таблице 1.12, а графическое представление

полученных значений анодной поляризации при температуре 773 К приведено на рисунке 1.11.

Таблица 1.11

Составы рабочих электродов, мол. % [72].

№	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 1.9 представлены результаты измерений анодной поляризации сплавов и металлических свинца, сурьмы и висмута в расплаве  $KCl-PbCl_2$ .

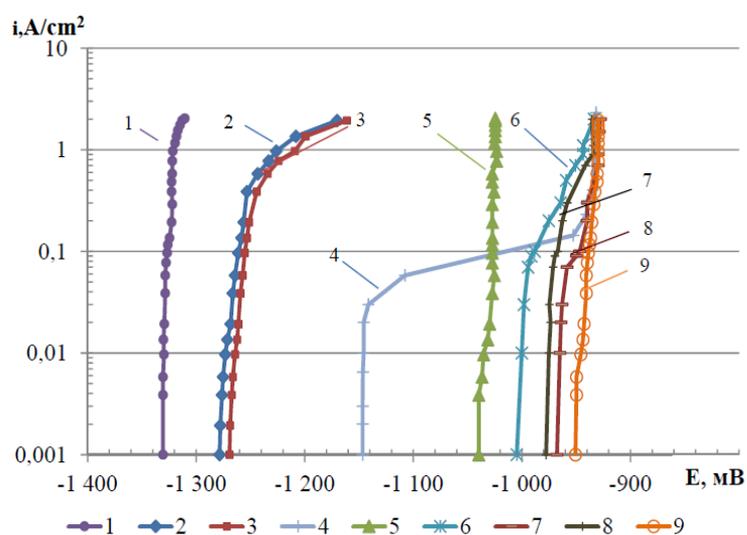


Рисунок 1.9. Анодная поляризация свинца, сурьмы, висмута и двойных сплавов при 773 К, мол. %: 1 – Pb; 2 – Pb-Sb(25-75); 3 – Pb-Bi(25-80); 4 – Pb-Bi(0,5-99,5); 5 – Sb; 6 – Sb-Bi(25-80); 7 – Sb-Bi(4-94); 8 – Sb-Bi(1-96); 9 – Bi [73].

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

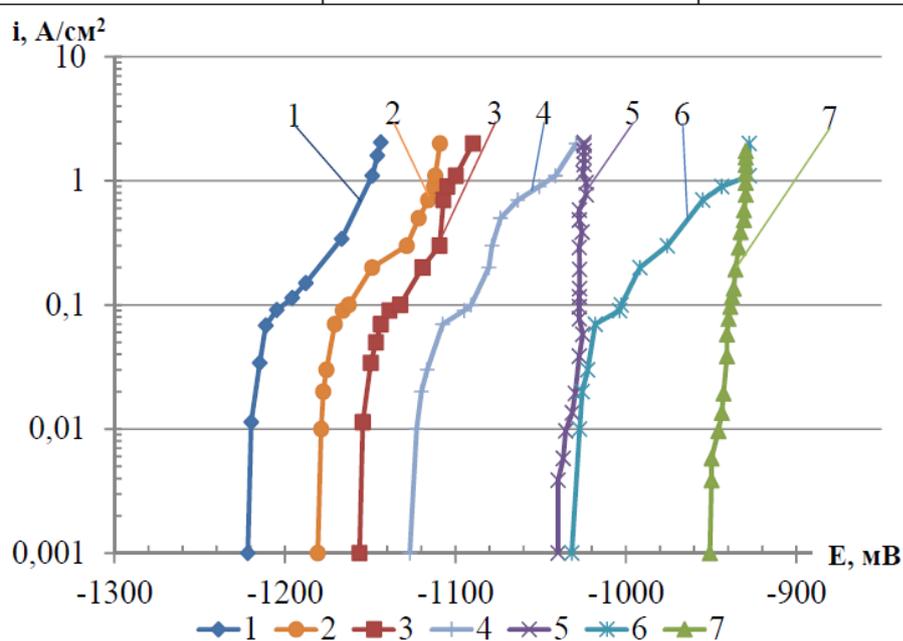


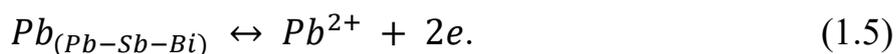
Рисунок 1.10. Анодная поляризация тройных сплавов при 773 К, мол. %:

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 [71].

Поляризационные кривые трёхкомпонентных сплавов демонстрируют наличие двух характерных этапов. На начальном этапе, при повышении плотности тока от 0,001 до 0,1 А/см<sup>2</sup> (кривая 1), до 0,07 А/см<sup>2</sup> (кривая 2) и до 0,05 А/см<sup>2</sup> (кривая 3), растворение сплава происходит с минимальным изменением потенциала относительно его равновесного состояния. На последующем этапе, при увеличении плотности тока до 2,0 А/см<sup>2</sup>, потенциал анода сдвигается в положительную область, достигая значений -1,143, -1,109 и -1,090 В соответственно для кривых 1, 2 и 3 [71].

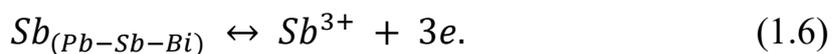
Поляризационные кривые сплавов Pb-Sb-Bi демонстрируют отчётливую двухфазную динамику. На втором участке кривой для состава Pb-Sb-Bi (1-12-87) анодный потенциал достигает значения, характерного для выделения сурьмы, равного -1,025 В (кривая 4). В случае сплава Pb-Sb-Bi (0,5-2-97,5) аналогичный фазовый переход сопровождается достижением потенциала выделения висмута, составляющего -0,930 В (кривая 5) [71].

На основе анализа литературных источников и структуры поляризационных кривых можно сделать обоснованный вывод о диффузионном механизме протекания анодного процесса в исследуемых жидкометаллических сплавах в расплаве KCl-PbCl<sub>2</sub> (50-50 мол. %). Вероятная схема растворения предполагает, что при незначительных изменениях потенциала относительно равновесного состояния происходит ионизация металлического свинца, сопровождающаяся электрохимической реакцией:

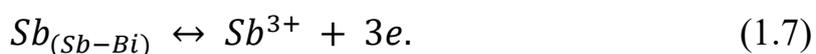


С увеличением поляризующего тока анодный потенциал сдвигается в положительную область. Интенсификация анодной поляризации обусловлена снижением концентрации свинца в диффузионном слое, возникающим вследствие недостаточной скорости его транспортировки из глубины жидкометаллического электрода к зоне реакции.

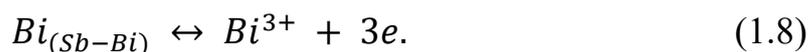
Этот процесс приводит к накоплению сурьмы и висмута в пограничной области между металлическим электродом и солевым расплавом. В результате происходит дальнейший сдвиг анодного потенциала, создавая условия, благоприятные для растворения сурьмы в ходе электрохимической реакции.



Для двойного сплава висмут-сурьма процесс растворения металлической сурьмы инициируется при минимальном отклонении потенциала от равновесного состояния, сопровождаясь специфической электрохимической реакцией.



Рост анодной поляризации связан с уменьшением концентрации сурьмы в диффузионном слое, прилегающем к сплаву. Вследствие этого на границе металлического электрода и солевого расплава наблюдается увеличение содержания висмута. Смещение анодного потенциала в положительную область создаёт условия, способствующие растворению висмута в ходе электрохимической реакции, определяющей дальнейшую динамику анодного процесса.



Анализ приведённых по поляризации сплавов свидетельствует о том, что процесс эффективного удаления свинца может происходить даже при потенциалах, приближенных к значениям выделения электроположительного компонента [71].

Исследования, отражённые в работах [74-77], демонстрируют, что добавление щелочных металлов к свинцовому баббиту Б(PbSb15Sn10) в нейтральной среде NaCl оказывает значительное влияние на его электрохимические свойства. Анализ данных (таблицы 1.13, 1.14) показывает, что легирование способствует смещению потенциала свободной коррозии (стационарного потенциала) в положительную область.

Кроме того, щелочные металлы оказывают аналогичное воздействие на потенциал питтингообразования сплавов во всех трёх исследованных средах NaCl. Рост значений потенциалов коррозии и питтингообразования свидетельствует о повышении устойчивости сплавов к общей и локальной коррозии, что подтверждает эффективность легирования [74-77].

С увеличением концентрации хлорид-иона наблюдается снижение потенциалов свободной коррозии и питтингообразования, независимо от содержания легирующего компонента, что негативно отражается на коррозионной стойкости сплавов (таблица 1.13). В исследованном ряду сплавов с щелочными металлами, от лития к натрию и калию, отмечается повышение потенциала свободной коррозии. При легировании баббита Б(PbSb15Sn10) щелочными металлами потенциал питтингообразования

сначала уменьшается (от лития к натрию), а затем возрастает (к калию) (таблица 1.13).

Анализ полученных данных показывает, что увеличение содержания щелочного металла приводит к снижению скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) на 10-15% во всех трёх исследованных средах электролита NaCl. Однако, при росте концентрации хлорид-иона наблюдается значительное ускорение коррозионных процессов, достигающее 70-80 %, что негативно сказывается на устойчивости сплавов (таблица 1.14).

Таблица 1.13

Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии и питтингообразования свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием, в среде электролита NaCl.

Среда NaCl	Содержание Li, Na и K в баббите	Баббит с Li		Баббит с Na		Баббит с K	
		-E <sub>св.кор.</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	-E <sub>св.кор.</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	-E <sub>св.кор.</sub>	-E <sub>п.о.</sub>
мас. %		В (х.с.э.)					
0,03	0,0	0,612	0,510	0,612	0,510	0,612	0,510
	0,01	0,601	0,501	0,580	0,580	0,550	0,466
	0,1	0,589	0,492	0,570	0,472	0,540	0,455
	0,5	0,577	0,483	0,559	0,461	0,529	0,446
	1,0	0,566	0,472	0,548	0,450	0,520	0,435
0,3	0,0	0,720	0,595	0,720	0,595	0,720	0,595
	0,01	0,707	0,586	0,690	0,565	0,640	0,541
	0,1	0,695	0,577	0,677	0,554	0,629	0,530
	0,5	0,684	0,564	0,665	0,545	0,618	0,520
	1,0	0,672	0,555	0,652	0,536	0,609	0,510
3,0	0,0	0,850	0,650	0,850	0,651	0,850	0,650
	0,01	0,840	0,642	0,822	0,620	0,780	0,595
	0,1	0,828	0,633	0,811	0,610	0,768	0,584
	0,5	0,815	0,622	0,801	0,601	0,755	0,575
	1,0	0,804	0,611	0,790	0,591	0,741	0,563

Воздействие щелочных металлов на повышение коррозионной стойкости исходного баббита Б(PbSb15Sn10) проявляется через смещение

всех электрохимических потенциалов сплавов в положительную область, а также снижение плотности коррозионного тока, что способствует улучшению защитных свойств материала.

Таблица 1.14

Зависимость ток и скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, натрием и калием в среде электролита NaCl [74-77].

Содержание лития, натрия и калия в баббите, мас. %	Среда NaCl, мас %					
	0,03		0,3		3,0	
	$i_{кор.} \cdot 10^2$ , А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^3$ , г/м <sup>2</sup> ·ч	$i_{кор.} \cdot 10^2$ , А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^3$ , г/м <sup>2</sup> ·ч	$i_{кор.} \cdot 10^2$ , А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^3$ , г/м <sup>2</sup> ·ч
0,0	0,56	21,64	0,75	28,98	0,90	34,78
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
0,1Na	0,51	19,71	0,70	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
0,1K	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
Содержание лития, натрия и калия в баббите, мас. %	Среда NaCl, мас %					
	0,03		0,3		3,0	
	$i_{кор.} \cdot 10^2$ , А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^3$ , г/м <sup>2</sup> ·ч	$i_{кор.} \cdot 10^2$ , А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^3$ , г/м <sup>2</sup> ·ч	$i_{кор.} \cdot 10^2$ , А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^3$ , г/м <sup>2</sup> ·ч
0,0	0,56	21,64	0,75	28,98	0,90	34,78
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
0,1Na	0,51	19,71	0,70	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
0,1K	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

В процессе диспергирования продукты коррозии формируют защитную оболочку, закрывающую межкристаллитные промежутки. В результате повышается уровень пассивности металла. Данный эффект проявляется благодаря s- и p-элементам, к числу которых относятся ЦМ. Исследования, опубликованные в работах [78, 79], показали, что добавление ЦМ способствует улучшению антикоррозионных характеристик свинцового баббита Б ( $PbSb_{15}Sn_{10}$ ), содержащего литий, натрий и калий (таблица 1.14). Такой результат объясняется их особой кристаллогеометрией, возникающей при введении малых количеств этих элементов (рис. 1.11) [79].

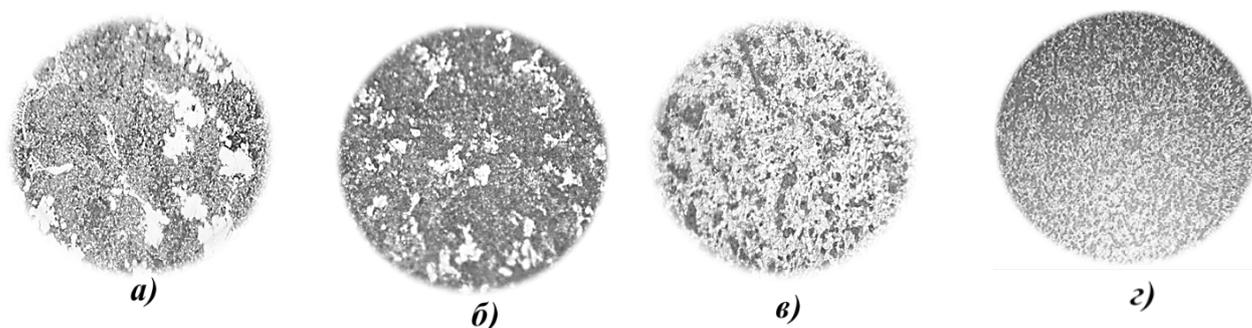


Рисунок 1.11. Микроструктура (x500) свинцового баббита Б( $PbSb_{15}Sn_{10}$ ) (а), легированного с 1,0 мас. % лития (б), натрия (в) и калия (г).

В микроструктуре сплава отчётливо просматриваются кристаллы  $SbSn$ , которые находятся в тройной эвтектической смеси  $Pb+SbSn+\gamma$ , а также небольшие иглообразные кристаллы соединений  $SnSb$ ,  $PbLi$ ,  $PbNa$  и  $PbK$ . Свинцовый баббит по своему составу располагается на линии  $Pb-SnSb$ , что определяет завершение его кристаллизации формированием двойной эвтектики  $\alpha(Pb) + \beta(SnSb)$ . При добавлении лития, натрия и калия в количестве 1,0 мас. % приводит к значительному измельчению структурных компонентов исходного сплава Б( $PbSb_{15}Sn_{10}$ ). Исследования показали, что при такой концентрации указанных элементов структура баббита остается однотипной и включает твёрдый раствор свинца наряду с другими фазами.

## 1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи исследований

Баббит — это сплав металлов на основе свинца или олова с небольшим содержанием легирующих компонентов. Хотя этот материал не столь известен среди потребителей, он играет ключевую роль в промышленности и инженерных разработках. Благодаря высокой устойчивости к температурным нагрузкам, свинцовый баббит широко применяется в двигателях и механизмах, где требуется надёжность и долговечность. Его специфический состав обеспечивает уникальные эксплуатационные свойства, делая его незаменимым в различных технических областях.

Ежегодно растёт востребованность свинцовых сплавов в разных отраслях промышленности, что приводит к увеличению интереса к исследованиям их свойств и возможностей применения. Однако, доступные источники не содержат подробных данных о физико-химических характеристиках свинцового баббита, легированного щелочными металлами. Литературные источники содержат сведения о теплофизических, термодинамических и тепловых характеристиках свинцовых сплавов, включая баббит Б(PbSb15Sn10), легированный щелочными металлами. Но информация о баббите Б(PbSb15Sn10), модифицированном магнием, цинком и кадмием, остаётся ограниченной и фрагментарной. В таких условиях особенно важным становится проведение экспериментальных исследований, направленных на изучение механических, физико-химических и кинетических свойств, а также процессов окисления и коррозии данного материала.

Результаты литературных данных показывает, что теплофизические, термодинамические и тепловые свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного щелочными металлами, были изучены достаточно подробно. Однако, сведения о баббите Б(PbSb15Sn10), модифицированном магнием, цинком и кадмием, остаются разрозненными и неполными.

Кроме того, в современных научных источниках отсутствует информация о коррозионном поведении указанного материала в среде раствора NaCl, а также о механизмах его коррозионных процессов.

Таким образом, в настоящее время особенно актуальным является проведение комплексных экспериментальных исследований, направленных на изучение теплофизических, механических, физико-химических и кинетических характеристик баббита Б(PbSb15Sn10), легированного магнием, цинком и кадмием. Данные исследования имеют как фундаментальное, так и прикладное значение, особенно в разработке подшипников скольжения для узлов и механизмов, работающих в условиях трения.

## **ГЛАВА II. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦОВОГО БАББИТА Б(PbSb15Sn10) С МАГНИЕМ, ЦИНКОМ И КАДМИЕМ**

### **2.1. Установка и методика исследования механических и теплофизических свойств металлов**

Перед тем как металл станет деталью машины, он подвергается различным видам обработки, под воздействием которых формируется его структура. Структура определяет свойства материала и качество изделия. Для того, чтобы определить строение материала, установить, какие изменения вносит в его структуру та или иная обработка, проводят ее исследование.

Физико-механические характеристики и другие свойства конструкционных материалов (КМ) определяются их химическим составом, строением и структурой. Глубокий анализ этих фундаментальных факторов позволяет получить всестороннее представление о свойствах конкретного материала. Таким образом, формирование эксплуатационных характеристик обусловлено не только элементным составом, но и особенностями структуры, которые играют ключевую роль [80-83]. Именно поэтому в материаловедении особое внимание уделяется структурным исследованиям, проводимым на различных масштабных уровнях.

Исследование микроструктуры играет важную роль в анализе свойств сплавов, позволяя оценить влияние различных видов деформации и термической обработки на характеристики готовых баббитовых изделий. Кроме того, микроструктурный анализ помогает выявить причины появления дефектов в материале. Для таких исследований используются металлографические микроскопы, предназначенные для изучения непрозрачных объектов в отражённом свете. При наблюдении микроструктуры в металлографическом микроскопе становится возможным детальное рассмотрение минимального участка микрошлифа. В частности, структура свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного магнием,

цинком и кадмием, была проанализирована с применением светового микроскопа марки КР-Л3230-2К; (рис. 2.1).



Рисунок 2.1. Микроскоп КР-Л3230-2К;

Процесс подготовки микрошлифа для микроструктурного анализа начинается с вырезания образца из определённого участка исследуемого материала. Выбор этого участка зависит от целей эксперимента, например, он может находиться вблизи излома или трещины на изделии. Наиболее удобными для изготовления микрошлифов считаются образцы цилиндрической или квадратной формы с диаметром или стороной от 10 до 20 мм и высотой от 10 до 30 мм [84].

### ***Методика измерения твёрдости сплавов***

Твёрдость — это одна из ключевых характеристик, определяющих качество металлов и сплавов, а также их пригодность для использования в различных конструкциях и эксплуатационных условиях. Испытания на твёрдость проводятся значительно чаще, чем определение других механических параметров, таких как прочность, относительное удлинение и другие свойства. Это обусловлено тем, что уровень твёрдости напрямую влияет на износостойкость и долговечность материалов, что делает его важнейшим фактором при выборе и применении сплавов в инженерных и

промышленных сферах. Метод Бринелля широко применяется для измерения твёрдости металлов и сплавов. Он основан на вдавливании стального шарика определённого диаметра (2,5; 5; 10 мм) в поверхность исследуемого образца под воздействием строго заданной нагрузки  $P$ . Испытание проводится в течение установленного временного интервала, после чего измеряется диаметр отпечатка, что позволяет определить твёрдость материала в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ 9012–59.

Твёрдость по Бринеллю, обозначаемая как  $HB$  (где  $H$  — первая буква слова Hardness — «твёрдость», а  $B$  — от имени метода Brinell), определяется как отношение приложенной нагрузки  $P$  к площади сферического отпечатка  $S$ . Единицы измерения твёрдости по Бринеллю выражаются в кгс/мм<sup>2</sup> или МПа

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

Твёрдость материала можно выразить через соотношение диаметра применяемого шарика  $D$  и размера полученного отпечатка  $d$ . Рассчитывается по специальной формуле, позволяющей определить устойчивость материала к механическим нагрузкам и его эксплуатационные характеристики.

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

Измерение твёрдости сплавов проводилось по методу Бринелля в соответствии с установленной стандартной методикой на твёрдомере MODEL HBRV-187.5D (рис. 2.3.). В ходе испытаний использовались образцы толщиной 10 мм и диаметром 16 мм.

Перед проведением тестирования поверхность образца, предназначенная для вдавливания шарика, подвергалась предварительной обработке. Для этого применялись напильник и наждачная бумага, что обеспечивало её ровность, гладкость и отсутствие окалины или иных дефектов, способных повлиять на точность измерений [85].

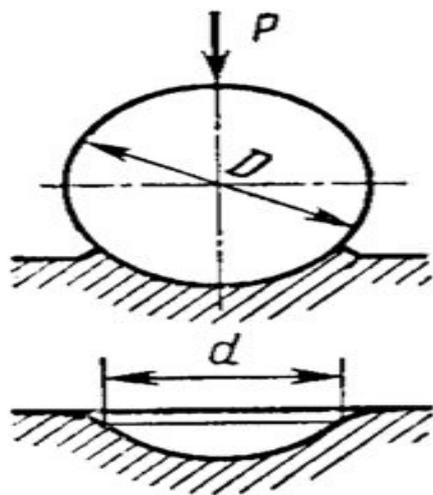


Рисунок 2.2. Схема испытания на твёрдость по методу Бринелля (ГОСТ 9012 – 59).



Рисунок 2.3. Твёрдомер MODEL HBRV-187.5D

*Методика исследования теплоёмкости сплавов.* Существует множество методов определения теплоёмкости твёрдых тел, каждый из которых имеет свои особенности и область применения. В данной работе используется метод сравнительного анализа кривых охлаждения эталонного и исследуемого образца.

Измеряемый образец, предварительно нагретый до температуры, превышающей температуру окружающей среды, постепенно охлаждается. При естественном охлаждении образцов из различных материалов в идентичных условиях скорость их охлаждения обратно пропорциональна их теплоёмкости, а теплота кристаллизации соответствует времени кристаллизации.

Для калибровки и перехода к абсолютным значениям теплоёмкости и теплоты плавления применяется эталонный образец с заранее известными теплофизическими характеристиками. Скорость охлаждения напрямую зависит от теплоёмкости материала образца. Сравнивая термограммы двух образцов, один из которых служит эталоном, можно определить теплоёмкость исследуемого материала [86].

Количество теплоты, которое теряет элементарный объём  $dV$  металла за время  $d\tau$ , определяется через дифференциальное уравнение термодинамики.

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

Удельная теплоёмкость -  $c$ , плотность -  $\rho$  и температура -  $T$  являются ключевыми характеристиками, определяющими тепловые свойства металлов. Температура образца принимается одинаковой во всех его точках, поскольку малые линейные размеры материала и высокая теплопроводность обеспечивают равномерное распределение тепла. [87, 88].

Можно подсчитать значение  $dQ$  по закону Ньютона:

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

Коэффициент теплоотдачи  $\alpha$ , характеризует интенсивность теплопередачи между поверхностью тела и окружающей средой. Температура окружающей среды  $T_0$  и элементарная поверхность  $dS$  играют важную роль в расчётах теплообмена.

Сравнивая формулы (2.3) и (2.4), можно выявить взаимосвязь между параметрами теплоотдачи и условиями теплообмена, что позволяет более точно определить характеристики теплопередачи в различных средах.

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

Определение общего количества теплоты, теряемого образцом, вычисляется по следующей формуле:

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

Принимая во внимание, что  $\frac{dT}{d\tau}$ ,  $c$  и  $\rho$  остаются неизменными от координат точек объёма, а  $\alpha, T, T_0$  – от координат точек поверхности образца, можно записать:

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

Здесь  $V$  – объём образца;  $S$  – площадь его поверхности [89].

Рассмотрим два образца (2.7), имеющих идентичную форму и размеры, но состоящих из разных материалов ( $V_1 = V_2, S_1 = S_2, T_1 = T_2$ ). На данном

этапе коэффициенты теплоотдачи оказываются равными  $\alpha_1 = \alpha_2$ . Это свидетельствует о схожих условиях теплообмена между поверхностью материала и окружающей средой.

Взяв одно выражение в соотношение с другим, можно получить уточнённую зависимость, позволяющую более детально оценить влияние физических параметров на процесс теплопередачи.

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

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,  $C_2$  теплоёмкость эталона [90].

В рамках изучения теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б (PbSb15Sn10), легированного магнием, цинком и кадмием, применялась методика, подробно описанная в ряде научных работ [91-104].

Измерение удельной теплоёмкости металла проводилось на специализированной установке, схема которой представлена на рис. 2.4. Данная установка предназначена для исследования теплоёмкости твёрдых тел и включает в себя несколько важных узлов: электропечь (3), закреплённая на стойке (6), обеспечивающей её вертикальное перемещение. Образец (4) и эталон (5), выполненные в виде цилиндрических тел с высверленными каналами на одном из концов, куда вставлены термопары.

Цифровой термометр «Digital Multimeter DI9208L» (7, 8 и 9), к которому подключены концы термопар для точного измерения температуры.

Запуск электропечи осуществляется через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) (1), который позволяет регулировать напряжение и устанавливать требуемую температуру с помощью терморегулятора (2).

Начальная температура фиксируется по показаниям цифровых термометров, обеспечивая точность измерений. Затем образец и эталон

помещаются в электропечь, где они нагреваются до заданной температуры. Контроль процесса осуществляется с помощью цифровых термометров, данные которых передаются на компьютер (10) для мониторинга. По показаниям цифровых термометров фиксируется значение начальной температуры. Вдвигаем образец и эталон в электропечь, и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям 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 10 с, до охлаждения температуры образца и эталона ниже  $35^{\circ}\text{C}$  [105-108].

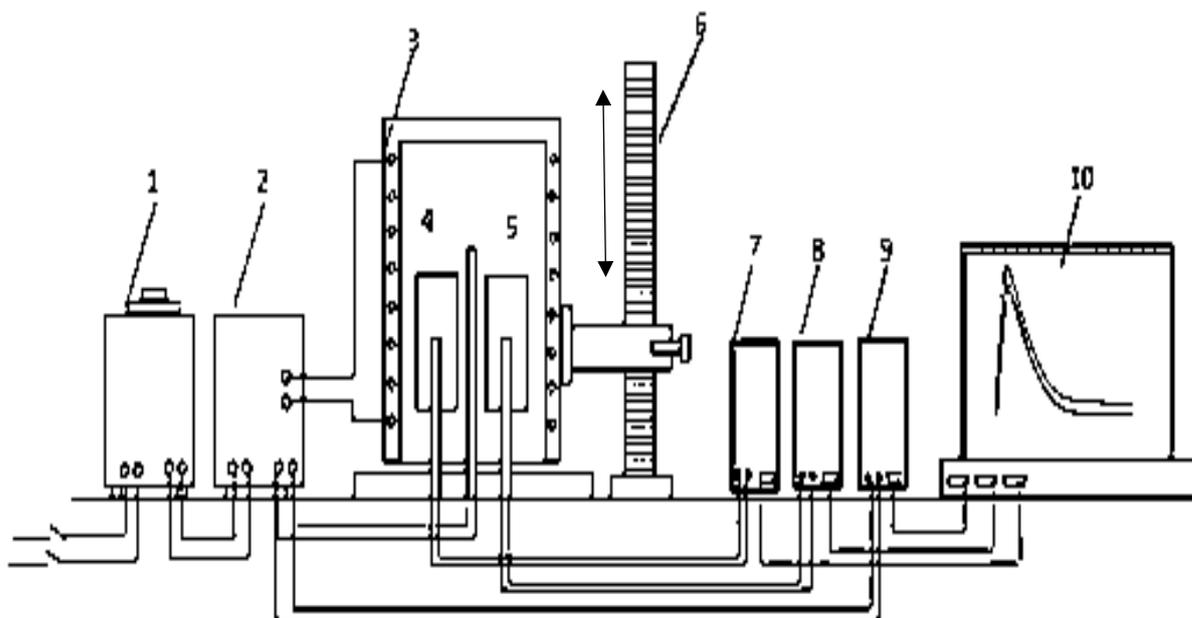


Рисунок 2.4. Схема установка для определения теплоёмкости твёрдых тел в режиме «охлаждения»

Для предварительного анализа точности метода проводилось измерение теплоёмкости меди марки М00 относительно алюминия марки А7, а также обратное сравнение теплоёмкости алюминия по отношению к меди. Анализы трёх параллельных экспериментов представлены в таблицах 2.1 и 2.2. Согласно полученным данным, установленное значение погрешности измерений теплоёмкости меди марки М00 не превышает 1,5%. Основания этих

данных медь марки М00 была выбрана в качестве эталона. Это обусловлено её высокой надёжностью, стабильными теплофизическими характеристиками и высокой температурой плавления. Достоверность значений теплоёмкости меди подтверждена многочисленными исследованиями, проведёнными различными авторами с применением параллельных методик [109, 110].

Таблица 2.1

Экспериментальные значения скорости охлаждения ( $\frac{dT}{dt}$ , К/с) 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

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

Т, 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

Сопоставление экспериментально определённых значений теплоёмкости меди относительно алюминия марки А7 демонстрирует почти 99%-ную точность по сравнению с данными, представленными в справочнике [24].

Процесс получения свинцового баббита, легированного магнием, цинком и кадмием, осуществлялся в шахтной лабораторной печи СШОЛ при температурном диапазоне 450–500° С. В ходе 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), магния марки Мг95 (99,95%Mg) (ГОСТ 804-93), цинка металлической марки ЦВ0 (99,995 % Zn) (ГОСТ 3640-94) и кадмия марки КдО (99.96% Cd) ГОСТ 1467-93.

В исследуемых сплавах содержание магния, цинка и кадмия варьировалось в пределах 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 мас.%. Из этих материалов формировались цилиндрические образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм, которые отливались в графитовую изложницу заданной формы для дальнейшего изучения их теплоёмкости. Контроль состава осуществлялся

путём взвешивания шихты и готовых сплавов. В случае, если масса образцов отклонялась более чем на 2%, процесс синтеза повторялся, чтобы обеспечить точность и воспроизводимость результатов [113-115].

Содержание магния, цинка и кадмия в сплавах составило 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 мас.%. Из полученных сплавов отливались цилиндрические образцы диаметром 16 мм, длиной 30 мм, в графитовую изложницу заданной формы, для исследования теплоёмкости. Состав полученных сплавов контролировался взвешиванием шихты и полученных сплавов. В случае отклонения массы образцов более чем на 2% синтез сплавов проводился заново [113-115].

Свинцовые баббиты широко применяются в различных отраслях промышленности, что обуславливает необходимость систематических научно-исследовательских работ, направленных на повышение их эксплуатационных свойств.

В связи с недостатком информации в литературе о влиянии щелочноземельных металлов на характеристики свинцового баббита, данный материал был выбран в качестве объекта исследования. В ходе экспериментов он подвергался модифицированию магнием, цинком и кадмием, что позволило изучить влияние этих элементов на его теплофизические и механические свойства.

Для эффективного промышленного использования данной группы баббитов важно обладать подробными данными о влиянии термической обработки на их физико-технические характеристики. В этом разделе представлены результаты исследований, направленных на выявление воздействия добавок магния, цинка и кадмия на механические и теплофизические свойства, а также термодинамические параметры свинцового баббита Б(PbSb15Sn10). Анализ проводился на основе известной удельной теплоёмкости эталонного образца из свинца марки С00. Полученные данные представляют ценность для пополнения отраслевых справочников и помогают при выборе оптимального материала для конструкций из баббитов.

## **2.2. Влияние добавок магния, цинка и кадмия на микроструктуру и механические свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10)**

Важную роль играет свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) в работе подшипников крупных промышленных агрегатов, включая мельницы самоизмельчения, сушильные барабаны, бутары и трубные мельницы, широко применяемые в горнорудном секторе. Согласно статистике, до 32% отказов турбокомпрессорных установок в газовой промышленности вызваны сбоями баббитовых подшипников скольжения, что нередко связано с разрушением и истиранием антифрикционного слоя вкладышей, приводя к нестабильности работы оборудования. Износ этих узлов происходит по различным механизмам, включая кавитационные процессы, абразивное воздействие, пластическую деформацию и усталостные изменения. Исходя из вышеизложенного, задача повышения эксплуатационного ресурса баббитовых подшипников остаётся весьма актуальной и требует детального изучения [111, 112].

Макроструктура любого металла – это структура, видимая невооруженным глазом или при помощи увеличительного стекла. Макроструктуру изучают по излому, разрезу слитка и с помощью макрошлифов. Макрошлифы, как и микрошлифы – это специально подготовленные образцы исследуемого материала. Макроанализ - метод исследования структуры материалов, который проводится без использования сильного увеличения (обычно до 30-40 крат) или невооруженным глазом. Он позволяет выявить общие особенности строения, дефекты и неоднородности в металлах и сплавах на достаточно крупных масштабах, таких как поверхности излома, слитки, отливки, а также после пластической деформации или сварки.

Микроанализ позволяет определить величину и форму мелких зёрен, качество термической обработки, а также выявить мельчайшие дефекты в металле (волосяные трещины, неметаллические включения). Для проведения микроанализа применяется микрошлиф металла и микроскоп [111, 112].

В интересах изучения микроструктуры экспериментальных образцов из расплава создавались цилиндрические заготовки диаметром 10–16 мм и длиной 5–10 мм. Каждый экземпляр изучаемого материала перед анализом проходил предварительную обработку, включающую шлифовку, обезжиривание спиртом и погружение в 20%-ный водный раствор азотной кислоты на 10–20 секунд для травления. Далее микрошлиф тщательно промывали в проточной воде и аккуратно высушивали с помощью фильтровальной бумаги для исключения загрязнений [111, 112].

В качестве объекта исследования использовался литой промышленный свинцовый баббит, состав которого включал в мас. %: 15% сурьмы, 10% олова, а оставшуюся часть – свинец. С целью анализа влияния магния, цинка и кадмия на микроструктуру баббита Б(PbSb15Sn10) были сформированы экспериментальные серии сплавов с варьирующимся содержанием указанных элементов в пределах 0,1–2,0 мас.%.

Включение магния, цинка и кадмия к свинцовому баббиту играют ключевую роль в размельчении его структурных компонентов. В соответствии с приведённой ниже диаграммой состояния трёхкомпонентной системы Sn-Pb-Sb структура баббита включает несколько фазовых элементов: первичные кристаллы (SnSb)-фазы и эвтектическую либо частично перитектическую смесь Pb-SbSn. [111].

На рисунках 2.5–2.7 представлены микроструктуры свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с добавлением магния, цинка и кадмия. Визуально наблюдаются кристаллы SbSn, сформированные на фоне тройной эвтектики Pb+SbSn+ $\gamma$ , а также небольшие иглообразные кристаллы химических соединений PbSn, PbMg, PbZn и PbCd [111].

Конфигурация или структура баббита Б(PbSb15Sn10) в целом схожа с баббитом БН, за исключением отсутствия мышьяковистой составляющей. Данный баббит располагается на линии Pb-SnSb, а процесс его кристаллизации завершается формированием двойной эвтектики  $\alpha$ (Pb) +  $\beta$ (SnSb). Добавление магния, цинка и кадмия в концентрациях от 0,1 до 2,0

мас. % способствует значительному измельчению структурных компонентов исходного сплава Б(РbSb15Sn10), улучшая его характеристики [111, 112].

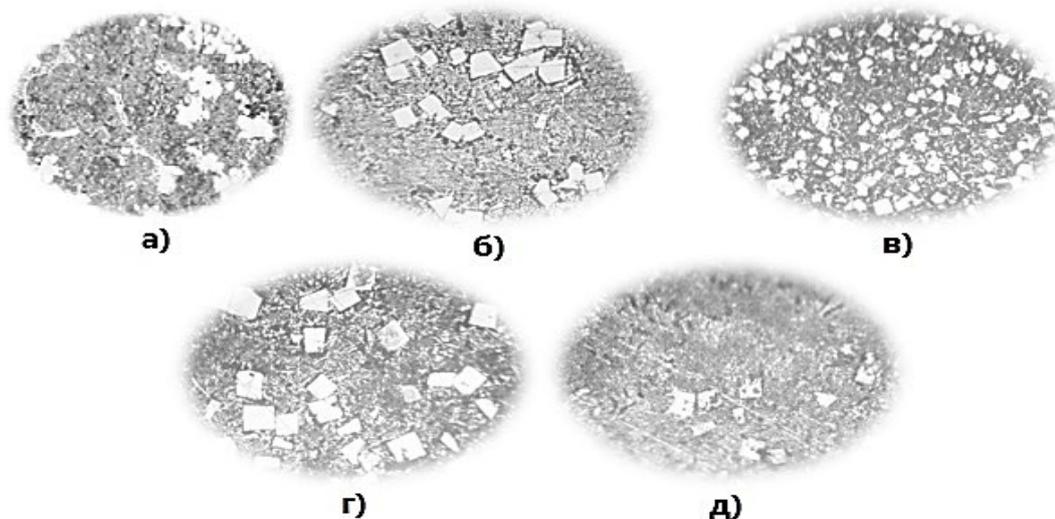


Рисунок 2.5. Микроструктуры (x500) свинцового баббита Б(РbSb15Sn10) (а), содержащего магний, мас. %: 0,1(б); 0,5(в); 1,0(г); 2,0(д).

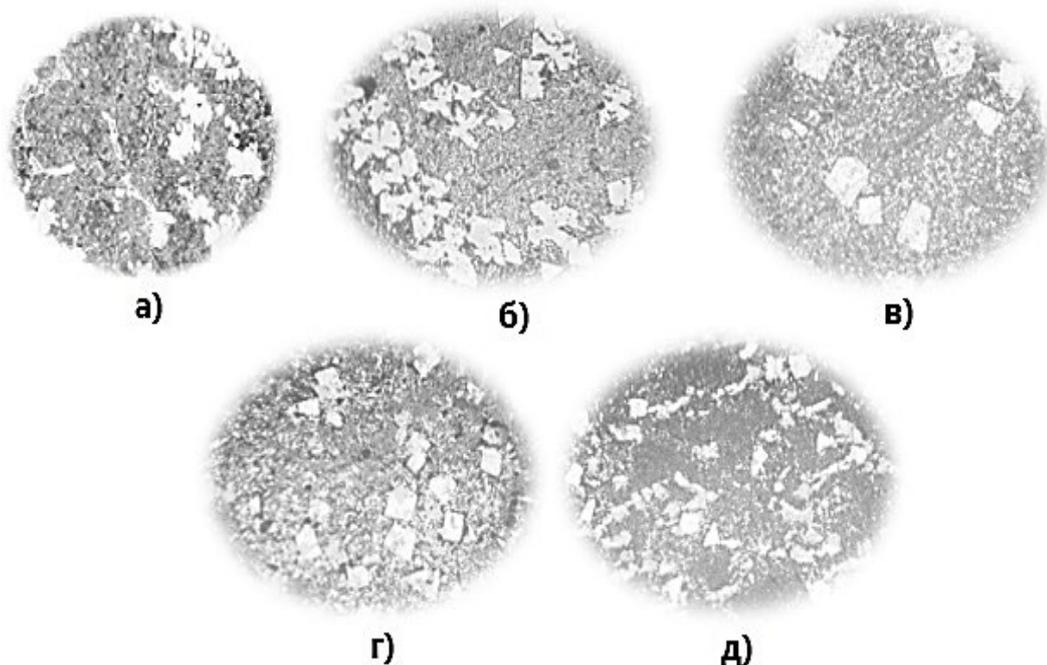


Рисунок 2.6. Микроструктуры (x500) свинцового баббита Б(РbSb15Sn10), содержащего цинк, мас. %: 0,0(а); 0,1(б); 0,5(в); 1,0(г); 2,0(д) [112].

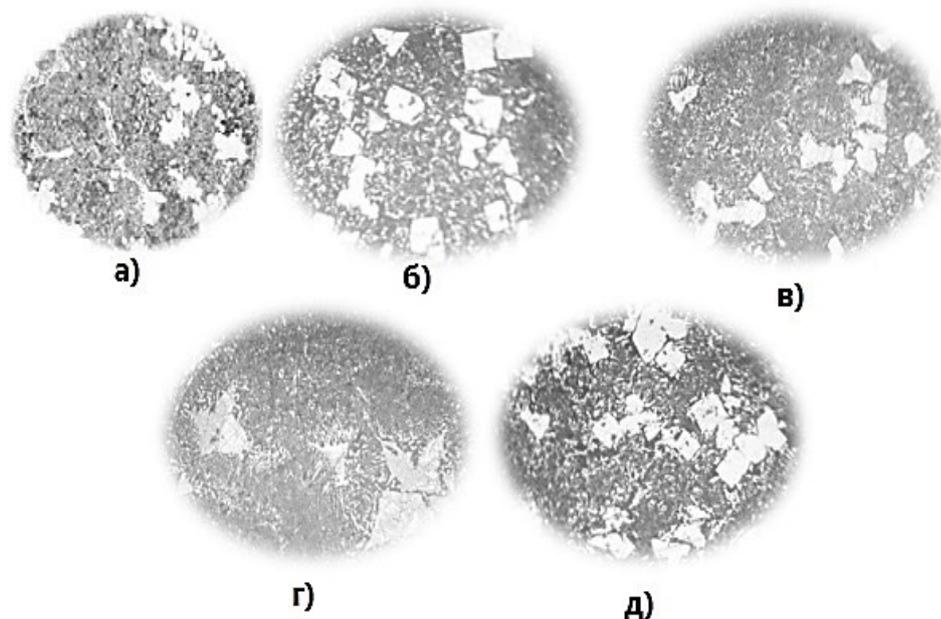


Рисунок 2.7. Микроструктуры (x500) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), содержащего кадмий, мас. %: 0,0(а); 0,1(б); 0,5(в); 1,0(г); 2,0(д).

Результаты проведенных исследований, отраженные в работах [111, 112], показали, что введение магния, цинка и кадмия в концентрации до 2,0 мас.%, приводит к заметному размельчению микроструктуры исходного сплава, делая её более однородной и мелкозернистой. Анализ полученных данных подтверждает однотипность структуры изученных сплавов, представленных твёрдым раствором свинца с дополнительными фазовыми включениями. Среди этих трёх легированных металлов наиболее выраженный эффект оказывает кадмий, что показано на рисунке 2.7.

Одним из самых распространённых методов механических испытаний металлов является оценка их твёрдости. Поскольку структура материала играет решающую роль в формировании его свойств, измерение твёрдости позволяет предварительно судить о других механических характеристиках металла или сплава. Этот метод также используется для выявления наличия или отсутствия упрочнённых поверхностей в деталях, образовавшихся в результате различных видов термической обработки сплавов [111, 112].

Для проведения опытов при приложении нагрузки в  $P = 250$  кг и применении шарика диаметром  $D = 10$  мм использовали твёрдомер MODEL

HBRV-187.5D. В экспериментах использовали образцы сплавов толщиной свыше 6 мм и диаметром 16 мм.

В научно-технической сфере при изучении твёрдости сплавов и металлов применяется приближённая зависимость между пределом прочности металла и его твёрдостью по шкале Бринелля:

$$\sigma_B = k \cdot HB(2.9)$$

Для свинцовых сплавов значение коэффициента  $k$  составляет 0,07. Исходя из этого, были пересчитаны показатели  $\sigma_B$  исследуемых сплавов. Итоговые результаты анализов и их расчётов приведены в таблице 2.3. Исходя из этих данных можно заключить, что введение магния, цинка и кадмия в концентрации до 2,0 мас. % приводит к увеличению твёрдости и прочностных характеристик исходного материала.

Таблица 2.3

Твёрдость и прочность свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного магнием, цинком и кадмием [111, 112].

Содержание магния, цинка и кадмия в баббите, мас. %	*Твёрдость HB, кгс/мм <sup>2</sup>	*Твёрдость HB, МПа	Расчетная прочность, МПа
<b>0,0</b>	<b>22,86</b>	<b>224,18</b>	<b>15,70</b>
0,1Mg	23,45	229,96	16,09
0,5Mg	25,15	246,63	17,26
1,0Mg	27,67	271,35	19,00
<b>2,0Mg</b>	<b>30,11</b>	<b>295,27</b>	<b>20,67</b>
0,1Zn	23,91	234,47	16,41
0,5 Zn	26,47	259,58	18,17
1,0Zn	28,06	275,17	19,26
<b>2,0Zn</b>	<b>32,12</b>	<b>314,98</b>	<b>22,05</b>
0,1Cd	23,02	225,74	15,80
0,5Cd	24,65	241,73	16,92
1,0Cd	26,16	256,54	17,95
<b>2,0Cd</b>	<b>28,74</b>	<b>281,84</b>	<b>19,72</b>

\*-среднее значение определили по результатам 3-х измерений.

Среди исследованных добавок наиболее выраженное положительное влияние оказывает цинк, обеспечивая улучшенные механические характеристики образца [111, 112].

### **2.3. Теплоёмкость и термодинамические функции свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного магнием [113, 114]**

Теплоёмкость - один из важнейших физических параметров, определяющих термическое поведение свинцового баббита. В данной части представлены результаты исследования, направленные на изучение и анализ температурной зависимости, удельной теплоёмкости и изменения термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного магнием. Эксперименты проводились в режиме «охлаждение» в диапазоне температур 300–550 К [113, 114].

Для выявления скорости охлаждения изучаемых материалов были построены кривые, которые отражали зависимость температуры от времени при охлаждении образца в неподвижном воздушном пространстве. На рисунке 2.10 представлены кривые, полученные опытным путём, для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного магнием. Температурные измерения выполнялись с шагом 0,1 К, а фиксация этих значений осуществлялась каждые 10 секунд. Степень точности измерения температуры изменялась в зависимости от диапазона: в интервале 40–400° С отклонение составляло ±1%, а при температурах выше 400° С достигало ±2,5%. В соответствии с предложенной методикой погрешность определения теплоёмкости не превышала 4%, тогда как в рамках данного исследования её значение не превышало 1%. Все полученные анализы были обработаны с использованием специальной программы MS Excel, а графическое представление данных выполнено в Sigma Plot 10.0. Коэффициент корреляции составляет не менее 0,999 [113, 114].

Построенные кривые охлаждения исследуемых образцов (рис. 2.8) описываются следующим уравнением:

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

где  $a, b, p, k$  – неизменная для данного образца,  $\tau$  – время охлаждения.

Уравнение для определения скорости охлаждения образцов из баббитов получаем, дифференцируя уравнение (2.10) по  $\tau$ ,

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

В таблице 2.4. представлены значения коэффициентов  $a, b, p, k, ab, pk$ , входящие в уравнение (2.11). Зависимость скорости охлаждения от температуры для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с добавлением магния представлена ниже (рис. 2.9) [113, 114].

После, на основе рассчитанных параметров скоростей охлаждения исследуемых сплавов, определённых по уравнению (2.11), была определена удельная теплоёмкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с добавлением магния. Итогом анализа стало общее уравнение, отражающее температурную зависимость удельной теплоёмкости как полученных сплавов, так и эталонного свинца (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 для свинцового баббита с магнием Б(PbSb15Sn10) и эталона (Pb марки С00)

Содержание магния в баббите, мас. %	$a, K$	$b \cdot 10^{-2}, c^{-1}$	$p, K$	$k \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	$a \cdot b, Kc^{-1}$	$pk \cdot 10^{-3}, Kc^{-1}$
0,0	264,4375	0,887	309,6798	0,277	2,34	8,59
0,1	264,4435	0,887	326,8846	0,263	2,35	8,59
0,5	264,4437	0,887	328,2844	0,262	2,35	8,59
1,0	264,4400	0,887	328,6796	0,261	2,35	8,59
2,0	264,4382	0,887	329,6794	0,260	2,35	8,59
Эталон	264,4382	0,886	308,6799	0,278	2,34	8,59

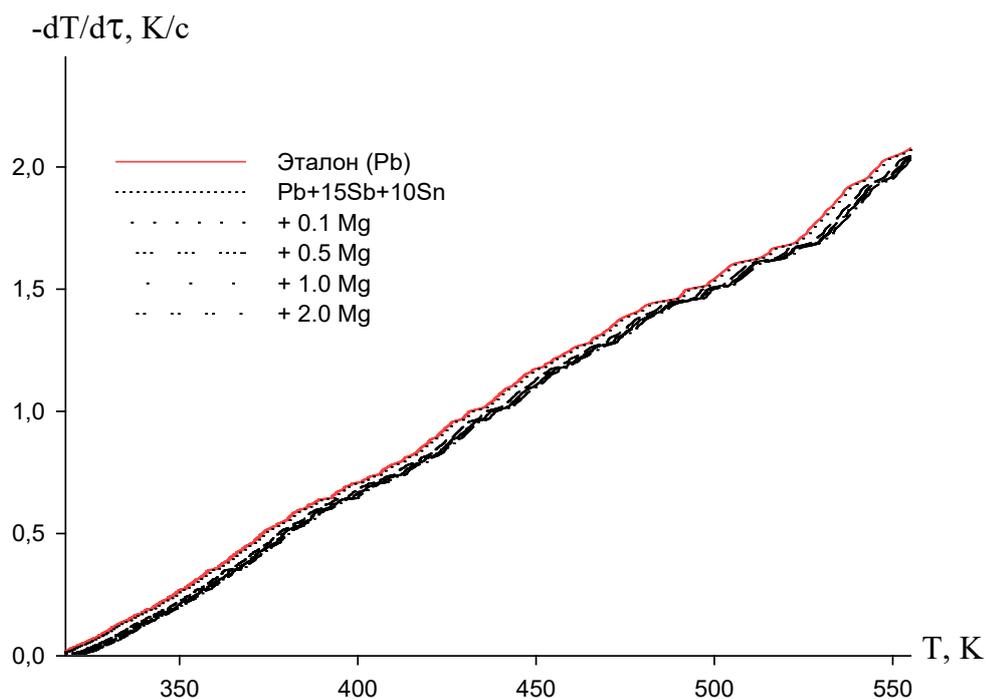


Рисунок 2.8. Термограммы свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с магнием и эталона (Pb марки С00) [113, 114].

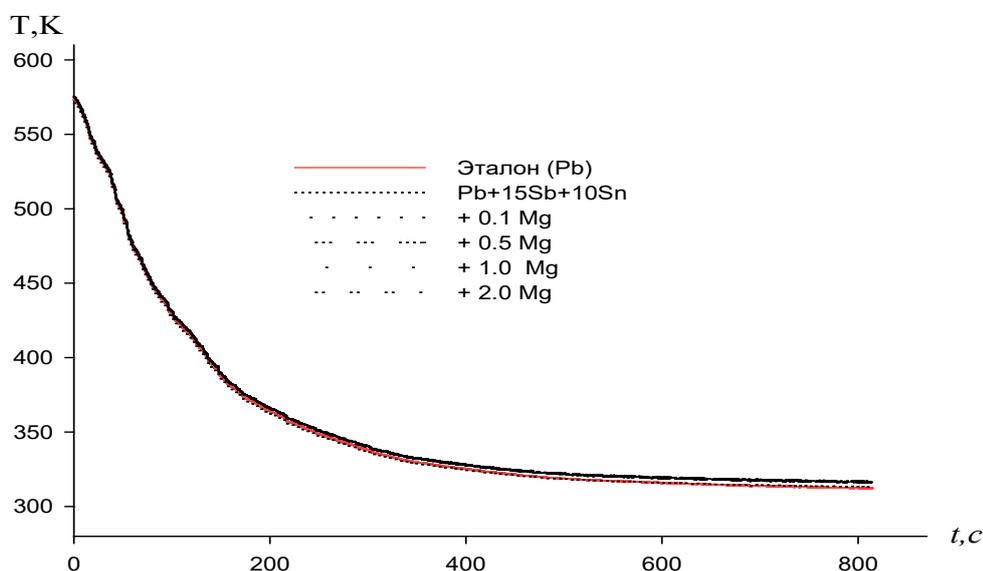


Рисунок 2.9. График зависимости скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с магнием и эталона (Pb марки С00)

Рассчитанные коэффициенты уравнения (2.12), описывающего температурную зависимость теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного магнием, приведены в таблице 2.5. Эти

параметры позволяют более детально охарактеризовать влияние температуры на термодинамические свойства материала.

Таблица 2.5

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

Содержание магния в баббите, мас. %	$a$ , Дж/(кг·К)	$b$ , Дж/(кг·К <sup>2</sup> )	$c \cdot 10^{-3}$ , Дж/(кг·К <sup>3</sup> )	$d \cdot 10^{-5}$ , Дж/(кг·К <sup>4</sup> )	Коэффициент корреляции R
0,0	150,5740	-0,0852	3,65	-0,0297	0,999
0,1	151,3212	-0,0847	3,65	-0,0297	0,999
0,5	154,4301	-0,0828	3,64	-0,0297	0,999
1,0	158,1952	-0,0804	3,64	-0,0297	0,999
2,0	165,7914	-0,0756	3,63	-0,296	0,999
Эталон	105,600	0,0940	-0,085	0,005	1,0

Значения температурной зависимости теплоёмкости баббита Б(PbSb15Sn) с добавлением магния, рассчитанные по формулам (2.8) и (2.12), с интервалом в 50 К, представлены на рисунке 2.10 и в таблице 2.6. Как видно, увеличение температуры и содержания магния способствуют росту теплоёмкости исследуемых сплавов [113, 114].

Таблица 2.6

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

Содержание магния 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
0,1	150,74	153,65	156,83	160,05	163,09	165,73
0,5	154,33	157,30	160,54	163,81	166,90	169,58
1,0	158,81	161,91	165,26	168,66	171,87	174,67
2,0	167,78	171,10	174,68	178,30	181,74	184,77
Эталон	127,50	130,23	132,80	135,24	137,60	139,90

В результате расчёта удельной теплоёмкости и анализа экспериментальных данных о скорости охлаждения исследуемых образцов был определён коэффициент теплоотдачи  $\alpha(T)$  для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного добавлением магния, согласно установленной 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 [113, 114].

В рисунке 2.11 представлены результаты расчёта коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного магнием, в зависимости от температуры. Опыты показывают, что и повышение температуры, и введение магния способствуют увеличению коэффициента теплоотдачи данного сплава.

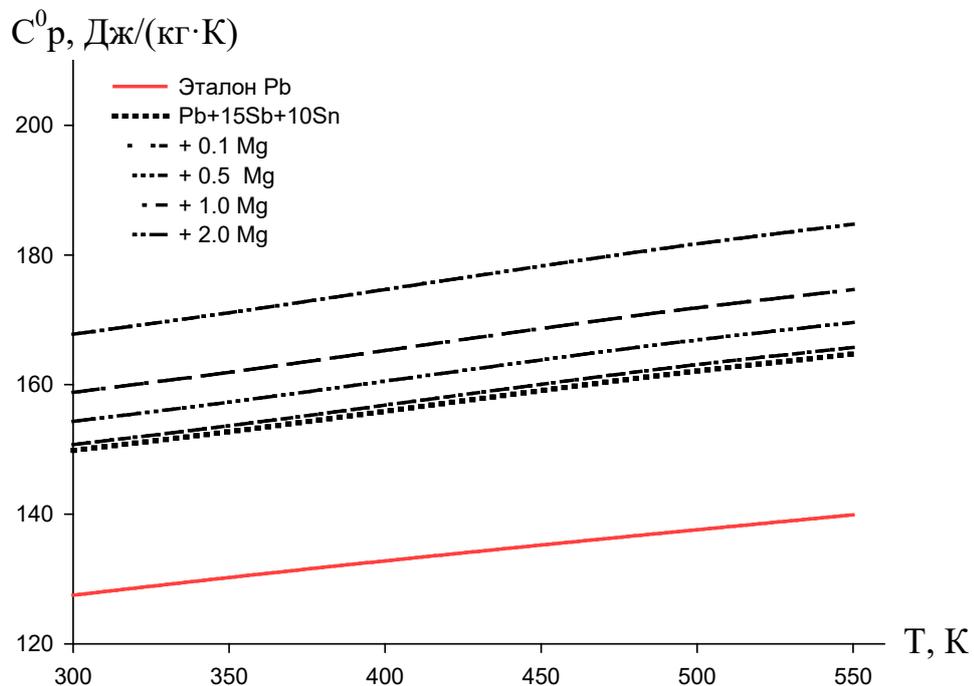


Рисунок 2.10. Температурная зависимость теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с магнием и эталона (Pb марки С00)

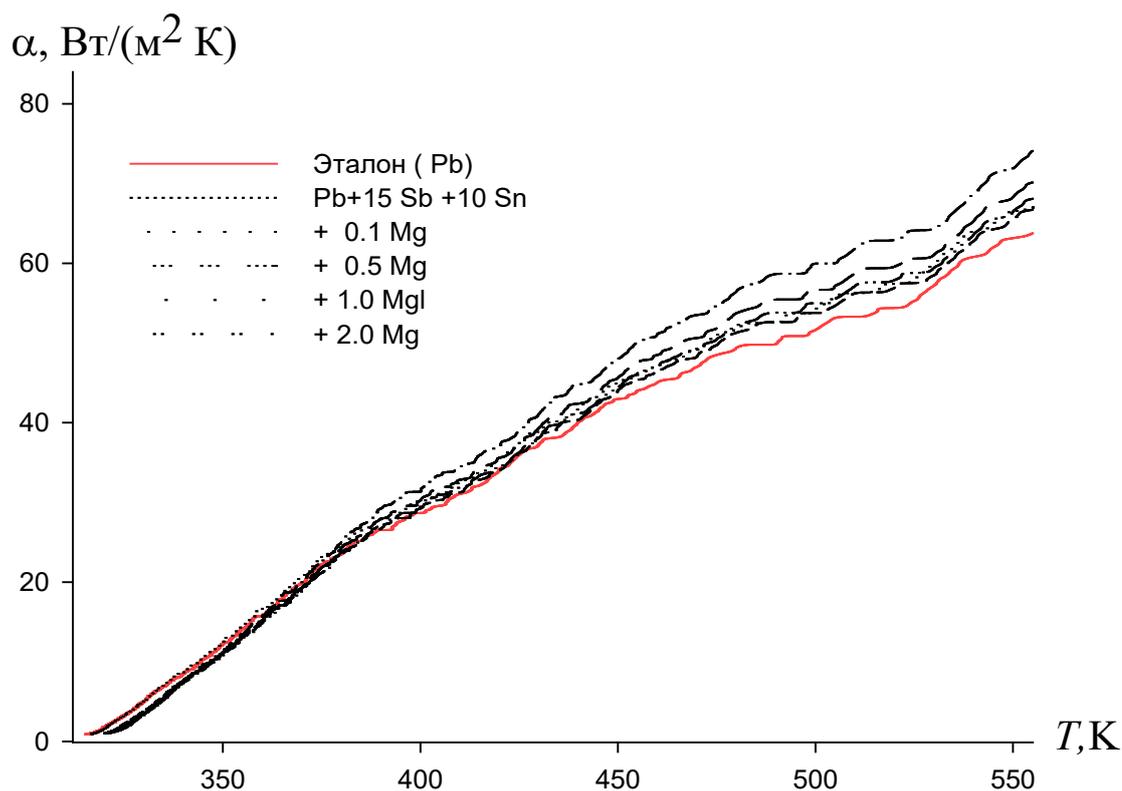


Рисунок 2.11. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с магнием и эталона (Pb марки С00)

Данный метод позволяет точно описать термодинамические свойства исследуемого сплава и оценить влияние температуры на его энергетические характеристики. Для определения температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного магнием, были применены интегралы удельной теплоёмкости, рассчитанные 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 вычислений изменений термодинамических параметров свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с добавлением магния отражены в таблице 2.7. и на рисунке 2.12.

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

Т, К	Эталон	Содержание магния в баббите, мас.%				
		0,0	0,1	0,5	1,0	2,0
	[ $H^0(T) - H^0(T_0)$ ], кДж/кг для баббитов					
300	0,235	0,274	0,278	0,284	0,293	0,310
350	6,679	7,775	7,887	8,042	8,310	8,781
400	13,256	15,422	15,648	15,952	16,489	17,425
450	19,957	23,235	23,571	24,021	24,837	26,250
500	26,779	31,199	31,651	32,245	33,352	35,252
550	33,716	39,303	39,874	40,610	42,017	44,417
[ $S^0(T) - S^0(T_0)$ ], кДж/(кг·К) для баббитов						
300	0,0007	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009	0,0010
350	0,020	0,0240	0,0243	0,0248	0,0256	0,0271
400	0,0382	0,0444	0,0451	0,0459	0,0475	0,0502
450	0,0539	0,0628	0,0637	0,0649	0,0671	0,0710
500	0,0683	0,0796	0,0807	0,0823	0,0851	0,0899
550	0,0815	0,0950	0,0964	0,0982	0,1016	0,1074
[ $G^0(T) - G^0(T_0)$ ], кДж/кг для баббитов						
300	-0,0007	-0,0008	-0,0008	-0,0008	-0,0009	-0,0009
350	-0,5476	-0,6377	-0,6469	-0,6597	-0,6816	-0,7202
400	-2,0275	-2,3599	-2,3939	-2,4410	-2,5224	-2,6653
450	-4,3391	-5,0504	-5,1233	-5,2230	-5,3984	-5,7047
500	-7,4033	-8,6188	-8,7432	-8,9119	-9,2129	-9,7363
550	-11,1565	-12,9920	-13,1797	-13,4316	-13,8878	-14,6777

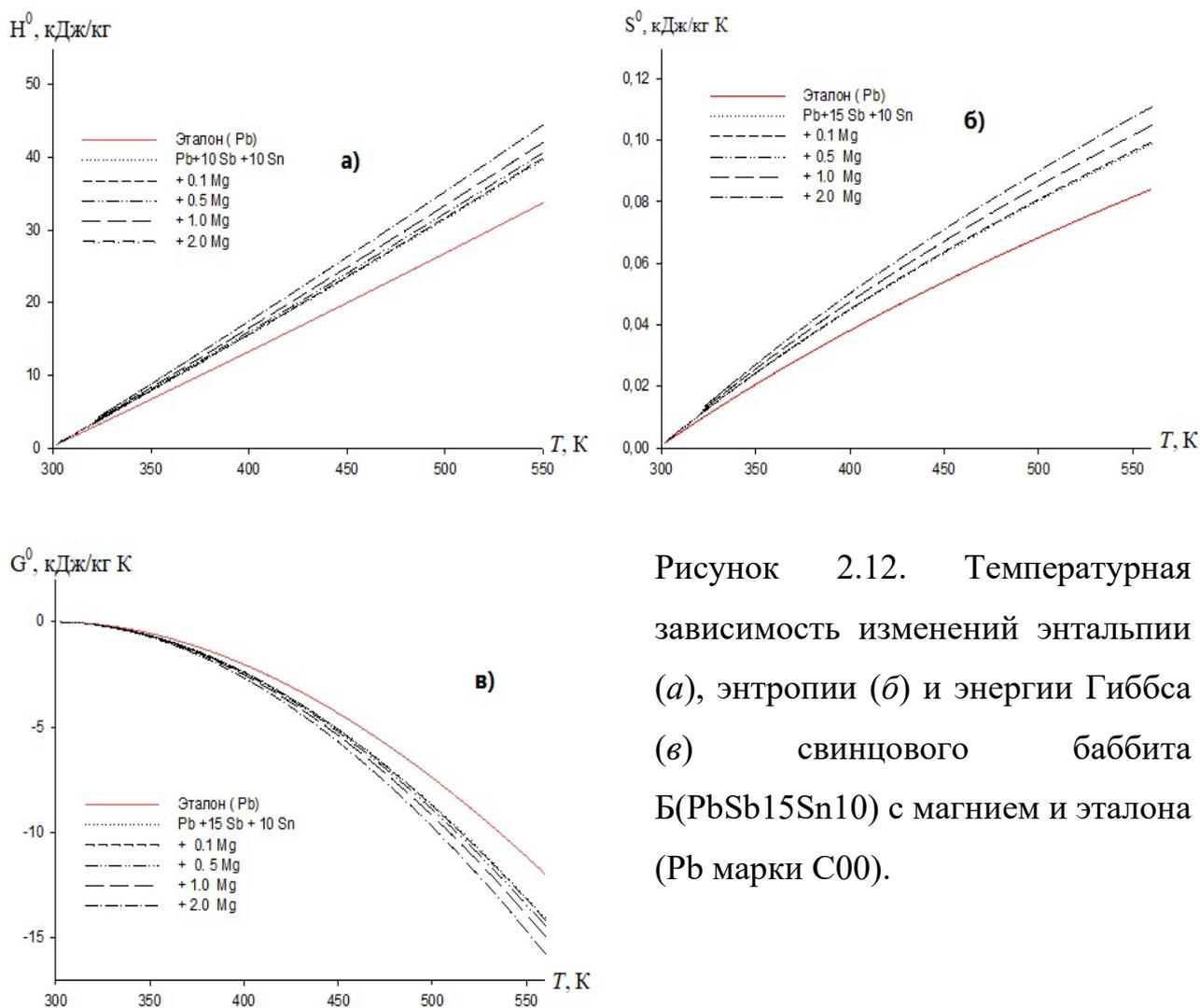


Рисунок 2.12. Температурная зависимость изменений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с магнием и эталона (Pb марки С00).

Изучение анализа теплоёмкости и термодинамических характеристик свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) подтвердило, что добавление легирующего элемента в концентрационном диапазоне 0,1–2,0 мас. % способствует увеличению теплоёмкости, энтальпии и энтропии первоначального сплава. В то же время снижение энергии Гиббса указывает на определённые изменения в термодинамическом поведении материала. В ходе анализа были получены полиномы температурной зависимости, описывающие температурные изменения теплоёмкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для данного свинцового баббита, причём их точность подтверждается коэффициентом корреляции  $R_{\text{кор}} = 0,999$  [113, 114].

## 2.4. Влияние цинка на теплофизические свойства и термодинамические функции свинцового баббита Б(PbSb15Sn10)

Теплофизические и термодинамические свойства сплава свинца остаются в центре внимания множества научных разработок. Экспериментальные данные охватывают такие параметры, как теплоёмкость, энтальпия, энтропия и энергия Гиббса, измеренные при нормальном давлении в температурном диапазоне от 300 до 550 Кельвин [115].

В данной части приведены экспериментальные данные по определению теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с цинком, а также результаты расчётов, демонстрирующих температурную зависимость изменений термодинамических характеристик данного сплава [115].

На рисунке 2.13 представлены экспериментально полученные кривые охлаждения образцов свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с добавлением цинка. Таблица 2.8 содержит значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$  и  $pk$ , используемых в уравнении (2.11) для анализа приведённых материалов. На рисунке 2.14 показаны зависимости скорости охлаждения от температуры для исследуемых сплавов.

Таблица 2.8

Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  в уравнении (2.11) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного цинком и эталона (Pb марки C00)

Содержание цинка 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	264,4384	0,887	309,6798	0,277	2,34	8,59
0,1	264,4457	0,887	320,8854	0,268	2,35	8,58
0,5	264,4458	0,887	321,7853	0,267	2,35	8,60
1,0	264,4420	0,887	322,1804	0,267	2,35	8,60
2,0	264,4421	0,887	323,1803	0,266	2,35	8,59
Эталон	264,4382	0,887	308,6799	0,278	2,34	8,59

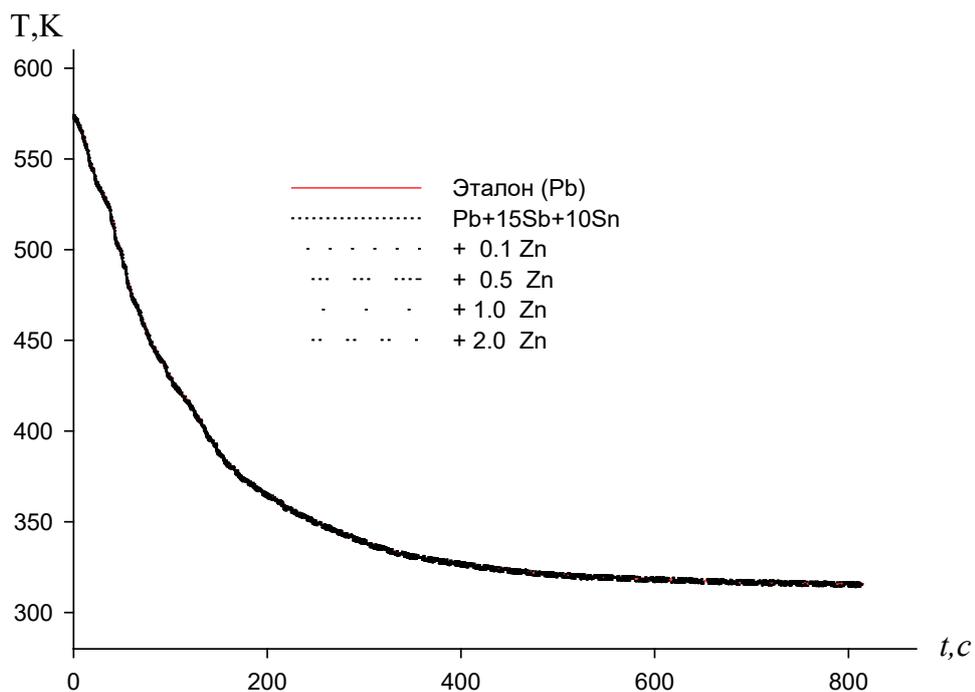


Рисунок 2.13. Термограммы свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного цинком и эталона (Pb марки С00)

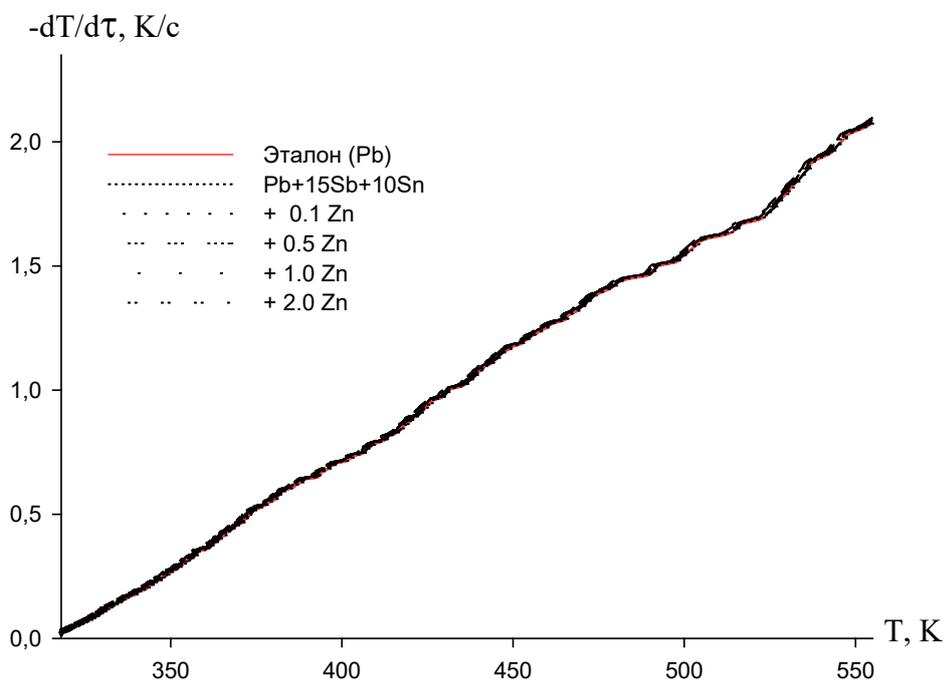


Рисунок 2.14. График скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного цинком и эталона (Pb марки С00)

На основе вычисленных значений скоростей охлаждения материала сплавов, полученных с использованием уравнения (2.11), была определена удельная теплоёмкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного добавлением цинка. Таблица 2.9 содержит данные коэффициентов уравнения (2.11), применяемых для анализа характеристик данного легированного сплава [115].

Таблица 2.10 и рисунок 2.15 демонстрируют результаты расчётов температурной зависимости теплоёмкости баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного добавлением цинка, выполненных на основе формул (2.8) и (2.12) с шагом 50 К. Анализ данных показывает, что увеличение температуры и концентрации цинка способствует росту теплоёмкости исходного сплава.

На основе подсчитанных значений теплоёмкости и экспериментально определённых скоростей охлаждения образцов был подсчитан коэффициент теплоотдачи  $\alpha(T)$  для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного добавлением цинка. Результаты подсчёта зависимости коэффициента теплоотдачи от температуры представлены на рисунке 2.16. Установлено, что увеличение содержания цинка и температуры способствует росту теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи данного сплава.

Таблица 2.9

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

Содержание цинка в баббите, мас.%	$a$ , Дж/(кг·К)	$b$ , Дж/(кг·К <sup>2</sup> )	$c \cdot 10^{-3}$ , Дж/(кг·К <sup>3</sup> )	$d \cdot 10^{-5}$ , Дж/(кг·К <sup>4</sup> )	Коэффициент корреляции R
0,0	150,574	-0,085	0,365	-0,0297	0,999
0,1	150,824	-0,085	0,365	-0,0297	0,999
0,5	151,714	-0,084	0,364	-0,0296	0,999
1,0	152,825	-0,083	0,362	-0,0295	0,999
2,0	154,952	-0,081	0,360	-0,0292	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), легированного цинком и эталона (Pb марки С00)

Содержание цинка в баббите, мас.%	Т, К					
	300	350	400	450	500	550
0,0	149,84	152,73	155,88	159,08	162,09	164,71
0,1	150,15	153,05	156,21	159,42	162,44	165,07
0,5	151,19	154,10	157,29	160,51	163,56	166,21
1,0	152,45	155,36	158,54	161,76	164,80	167,43
2,0	155,04	158,04	161,30	164,61	167,75	170,50
Эталон	127,50	130,23	132,80	135,24	137,60	139,91

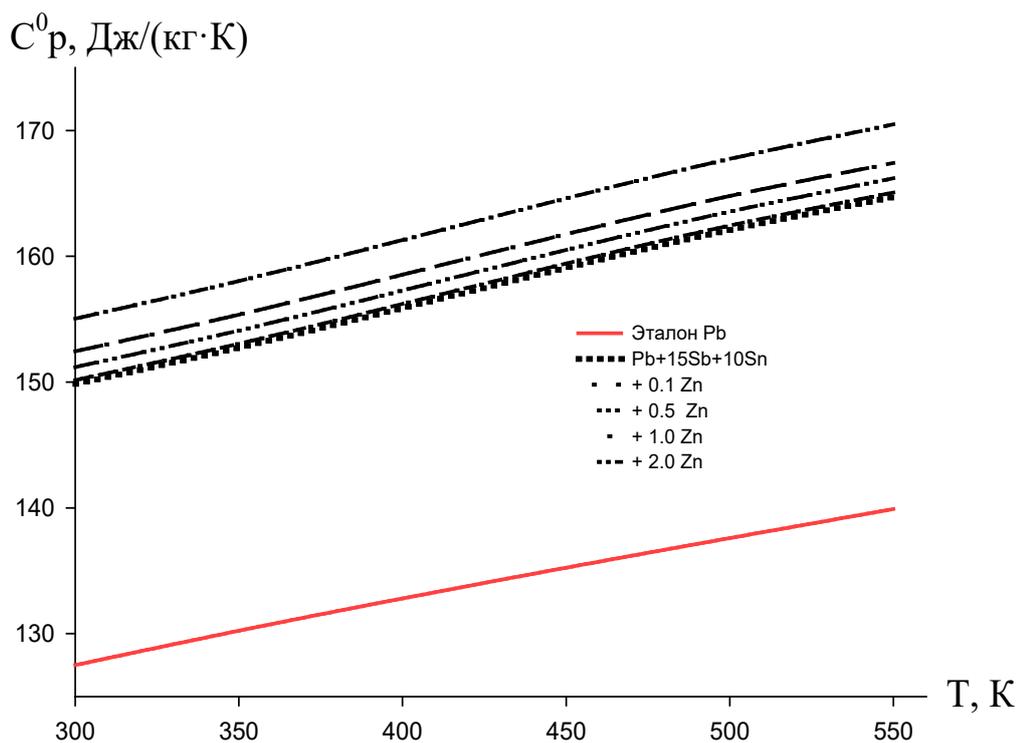


Рисунок 2.15. Температурная зависимость теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного цинком и эталона (Pb марки С00) ) [115]

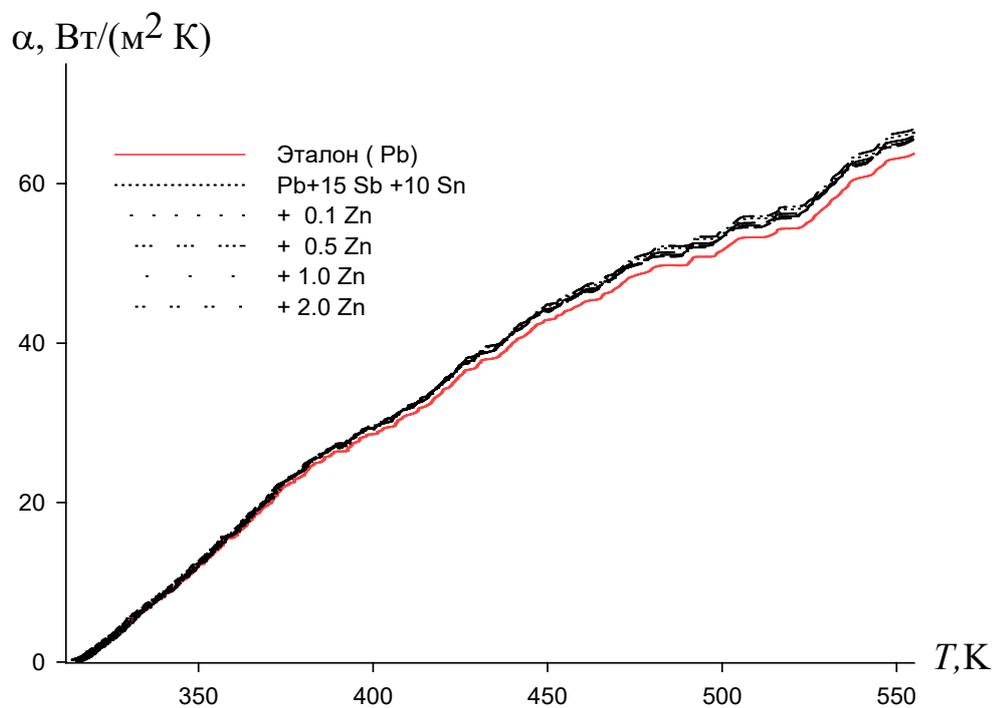


Рисунок 2.16. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного цинком и эталона (Pb марки С00)

Для определения температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного добавлением цинка, были использованы интегралы удельной теплоёмкости, рассчитанные по уравнению (2.12) [115]. Итоговые данные расчётов термодинамических характеристик представлены в таблице 2.11 и на рисунке 2.17.

С использованием полиномов, описывающих температурную зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса), был проведён анализ свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), с цинка. Высокая точность описания изменений подтверждается коэффициентом корреляции  $R_{кор.} = 0,999$  [115].

Таблица 2.11

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

Т, К	Эталон	Содержание цинка 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	0,235	0,274	0,277	0,279	0,281	0,286
350	6,679	7,775	7,856	7,910	7,975	8,112
400	13,256	15,426	15,587	15,694	15,823	16,095
450	19,957	23,235	23,478	23,640	23,831	24,243
500	26,779	31,199	31,526	31,743	31,996	32,554
550	33,716	39,303	39,717	39,990	40,304	41,012
$[S^0(T) - S^0(T_0)],$ кДж/(кг·К) для бабитов						
300	0,0007	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009
350	0,0206	0,0240	0,0242	0,0244	0,0246	0,0250
400	0,0382	0,0444	0,0449	0,0452	0,0456	0,0463
450	0,0539	0,0628	0,0635	0,0639	0,0644	0,0655
500	0,0683	0,0796	0,0804	0,0810	0,0816	0,0830
550	0,0815	0,0950	0,0960	0,0967	0,0975	0,0992
$[G^0(T) - G^0(T_0)],$ кДж/кг для бабитов						
300	-0,0007	-0,0008	-0,0008	-0,0008	-0,0008	-0,0008
350	-0,5476	-0,6377	-0,6444	-0,6488	-0,6542	-0,6654
400	-2,0275	-2,3599	-2,3845	-2,4010	-2,4207	-2,4623
450	-4,3391	-5,0504	-5,1032	-5,1384	-5,1804	-5,2696
500	-7,4033	-8,6188	-8,7090	-8,7690	-8,8402	-8,9928
550	-11,1560	-12,9921	-13,1282	-13,2184	-13,3250	-13,5559

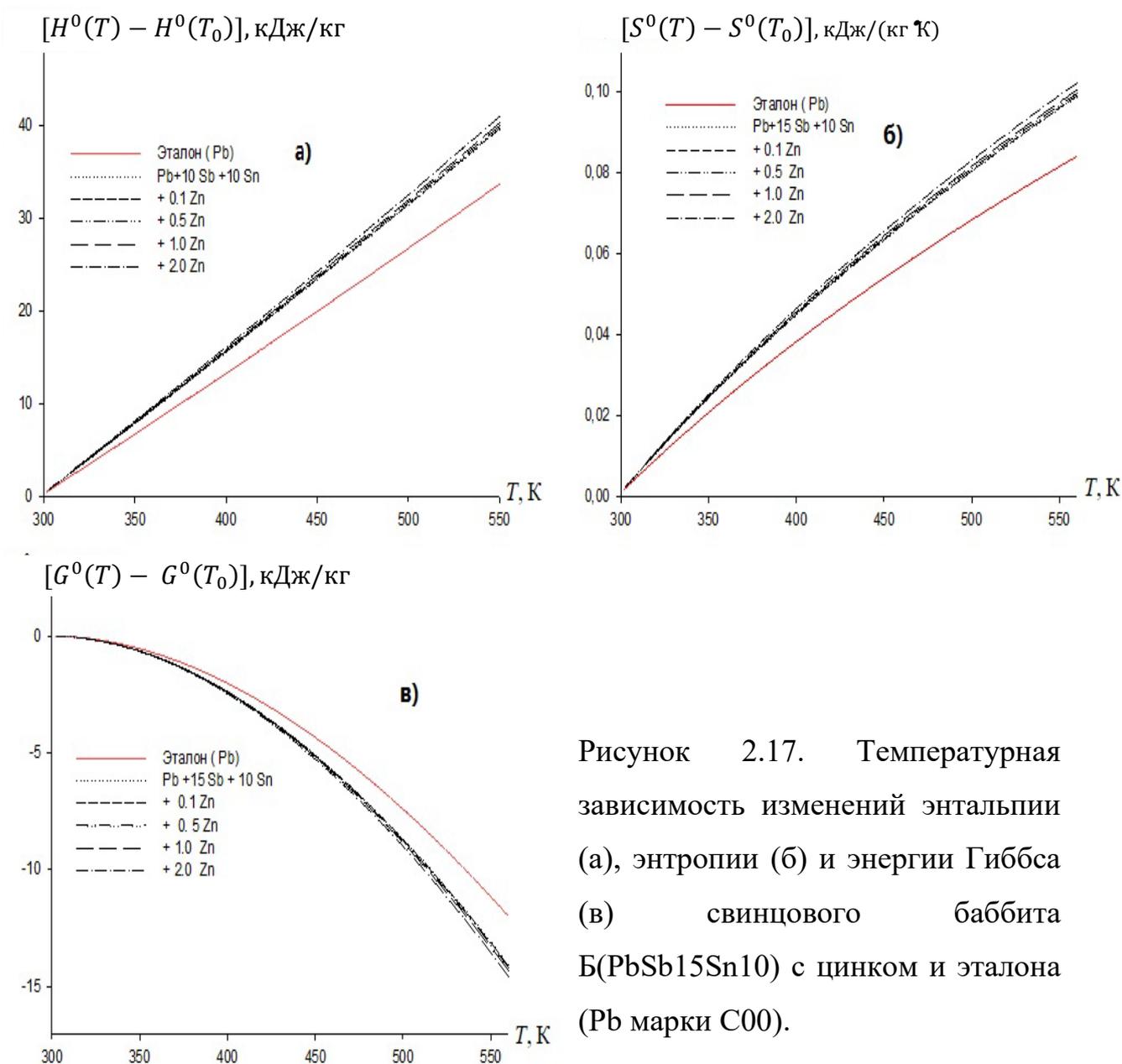


Рисунок 2.17. Температурная зависимость изменений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с цинком и эталона (Pb марки С00).

Данные исследования теплоёмкости и изменений термодинамических свойств свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) указывают, что добавление легирующего элемента в пределах изученного концентрационного диапазона (0,01–1,0 мас. %) и повышение температуры способствуют увеличению теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи, энтальпии и энтропии сплава. В то же время наблюдается снижение значения энергии Гиббса с ростом температуры и содержания цинка [115].

## 2.5. Теплофизические и термодинамические функции свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с кадмием

Теплоёмкость — это способность материала накапливать тепловую энергию при изменении его температуры или, выражаясь иначе, это - характеристика процесса перехода между двумя состояниями термодинамической системы. Теплоёмкость зависит от внешних условий, при которых происходит или нагрев, или охлаждение: её величина будет различна при постоянном объёме и при постоянном давлении. Немалое значение имеет и характер процесса: квазистатический (медленный, равновесный) или нестатический (неравновесный). С целью исключения неоднозначности в измерениях и интерпретации данных, на практике теплоёмкость обычно определяют в условиях квазистатического нагрева при атмосферном давлении. При таком подходе теплоёмкость становится параметром состояния и важным теплофизическим свойством вещества, составляющего термодинамическую систему [115].

Изучения теплоёмкости имеют ключевое значение для расчёта энергетических балансов в процессах, происходящих в химических реакторах и других аппаратах химического производства. Они также играют важную роль в выборе наиболее эффективных теплоносителей. Опытные определение теплоёмкости в широком диапазоне температур — от экстремально низких до высоких — остаётся основным методом изучения термодинамических свойств веществ [115].

Изучение теплоёмкости весьма значимо для расчётов энергетического баланса в процессах, происходящих в химических реакторах и других аппаратах химического производства. Практическое значение расчётов теплоёмкости актуально при выборе наиболее эффективных теплоносителей. Опытное определение теплоёмкости в широком спектре температур — от экстремально низких до максимально высоких — остаётся основным методом изучения термодинамических свойств веществ [115].

К ключевым теплофизическим характеристикам образцов относятся их теплоёмкость и теплопроводность, которые изменяются в зависимости от температурного режима (нагрев или охлаждение). Эти параметры зависят от температуры и устанавливаются посредством прямых измерений с использованием специализированных приборов и оборудования [115].

В научной литературе мы не нашли источников, где бы были сведения о термодинамических свойствах свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного кадмием. В рамках настоящего исследования впервые проведены измерения величины теплоёмкости данного сплава в температурном диапазоне 300–550 Кельвина. Экспериментальные данные позволили рассчитать термодинамические функции, включая энтальпию, энтропию и энергию Гиббса, для изучаемого образца.

В данном разделе изложены итоги лабораторных исследований по определению величин теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного кадмием, а также результаты расчёта температурной зависимости изменений термодинамических характеристик изучаемых сплавов.

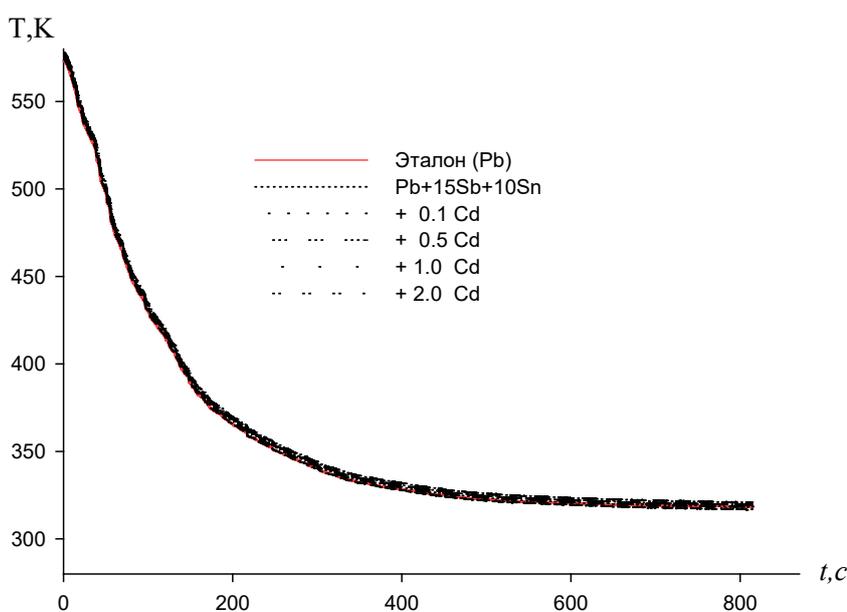


Рисунок 2.18. Термограммы образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10К) с кадмием и эталона (Pb марки С00) [115]

На рисунке 2.18 представлены кривые охлаждения образцов свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного кадмием, полученные экспериментальным путём. Таблица 2.12 содержит значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$ , рассчитанных по уравнению (2.11) для исследованных образцов.

На рисунке 2.19 - график зависимости скорости охлаждения от температуры для образцов свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного кадмием, и эталона [115].

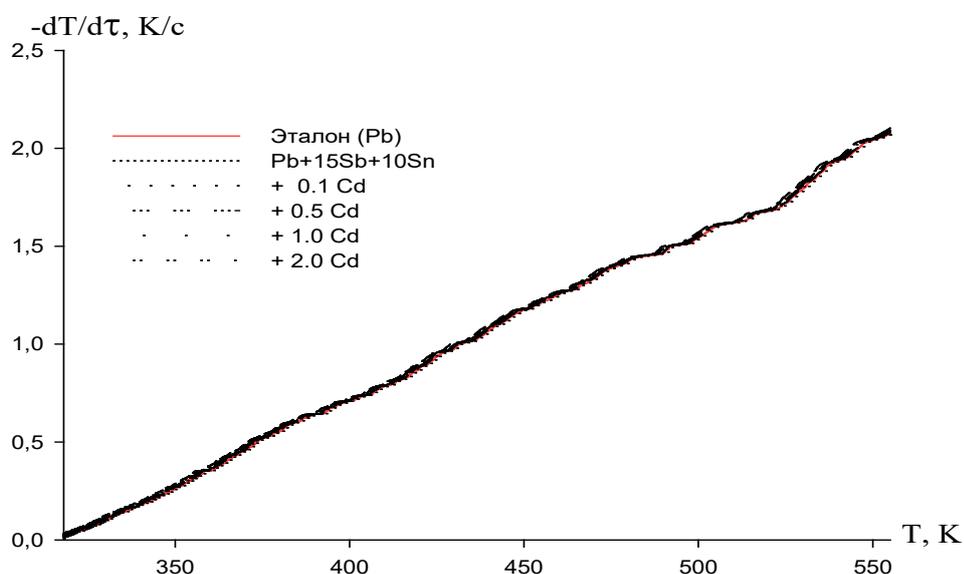


Рисунок 2.19. График зависимости скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с кадмием и эталона (Pb марки С00)

Исходя из рассчитанных значений скоростей охлаждения образцов, определённых по уравнению (2.11), была проведена оценка удельной теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного кадмием. В температурном диапазоне выше комнатной температуры зависимость теплоёмкости сплавов изображается эмпирическим уравнением (2.12).

Таблица 2.12

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

Содержание кадмия 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	309,68	0,27	2,34	8,49
0,1	264,44	0,88	319,88	0,26	2,35	8,49
0,5	264,44	0,88	320,78	0,26	2,35	8,56
1,0	264,44	0,88	321,18	0,26	2,35	8,60
2,0	264,44	0,88	321,88	0,26	2,35	8,60
Эталон	264,44	0,88	308,68	0,27	2,34	8,59

В таблице 2.13 содержатся значения коэффициентов, входящих в уравнение (2.12), описывающее температурную зависимость теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного кадмием.

Таблица 2.13

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

Содержание кадмия в баббите, мас.%	$a$ , Дж / (кг·К)	$b$ , Дж / (кг·К <sup>2</sup> )	$c \cdot 10^{-3}$ , Дж / (кг·К <sup>3</sup> )	$d \cdot 10^{-5}$ , Дж / (кг·К <sup>4</sup> )	Коэффициент корреляции R
0,0	150,57	-0,08	0,36	-0,29	0,999
0,1	150,71	-0,08	0,36	-0,29	0,999
0,5	150,77	-0,08	0,36	-0,30	0,999
1,0	151,24	-0,07	0,33	-0,30	0,999
2,0	151,87	-0,05	0,30	-0,31	0,998
Эталон	105,60	0,09	-0,08	0,05	1,00

Таблица 2.14

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

Содержание кадмия в баббите, мас.%	Т, К					
	300	350	400	450	500	550
0,0	149,84	152,73	155,88	159,08	162,09	164,71
0,01	149,96	152,85	156,00	159,19	162,20	164,80
0,1	150,39	153,28	156,44	159,65	162,67	165,29
0,5	150,91	153,82	157,00	160,24	163,30	165,95
1,0	151,93	154,84	158,03	161,28	164,35	167,00
Эталон	127,50	130,23	132,80	135,24	137,60	139,91

На рисунке 2.20 и в таблице 2.14 отражены результаты расчётов температурной зависимости теплоёмкости баббита Б(PbSb15Sn10), легированного кадмием, выполненного по формулам (2.8) и (2.12) с шагом в 50 Кельвин. Анализ данных показывает, что увеличение температуры и содержания кадмия приводит к росту теплоёмкости исследуемых сплавов.

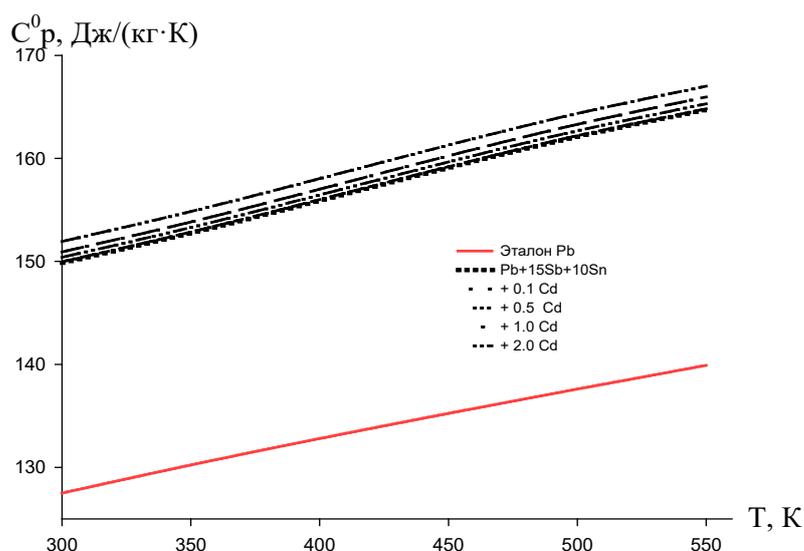


Рисунок 2.20. Температурная зависимость теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с кадмием и эталона (Pb марки С00)

В соответствии с рассчитанными значениями теплоёмкости и величин скоростей охлаждения образцов, полученных опытным путём, мы вычислили величину коэффициента теплоотдачи  $\alpha(T)$  для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного кадмием, по формуле (2.13).

На рисунке 2.21 представлены результаты расчёта коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного кадмием, в соотношении с температурой. Данный эксперимент подтверждает, что увеличение содержания кадмия и повышение температуры способствуют росту повышению величины коэффициента теплоотдачи данного сплава.

Для определения температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (2.14)–(2.16) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного кадмием, использованы интегралы от удельной теплоёмкости, рассчитанные по уравнению (2.12) [115].

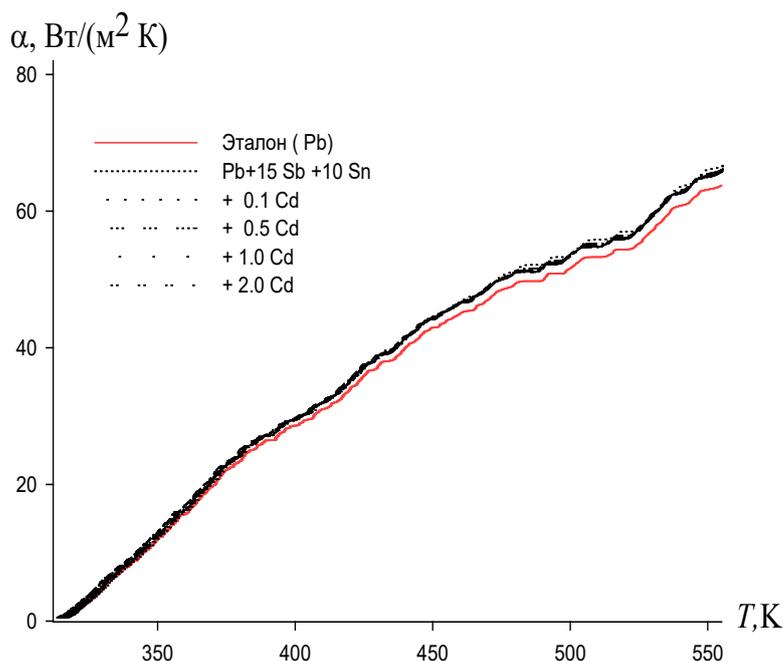
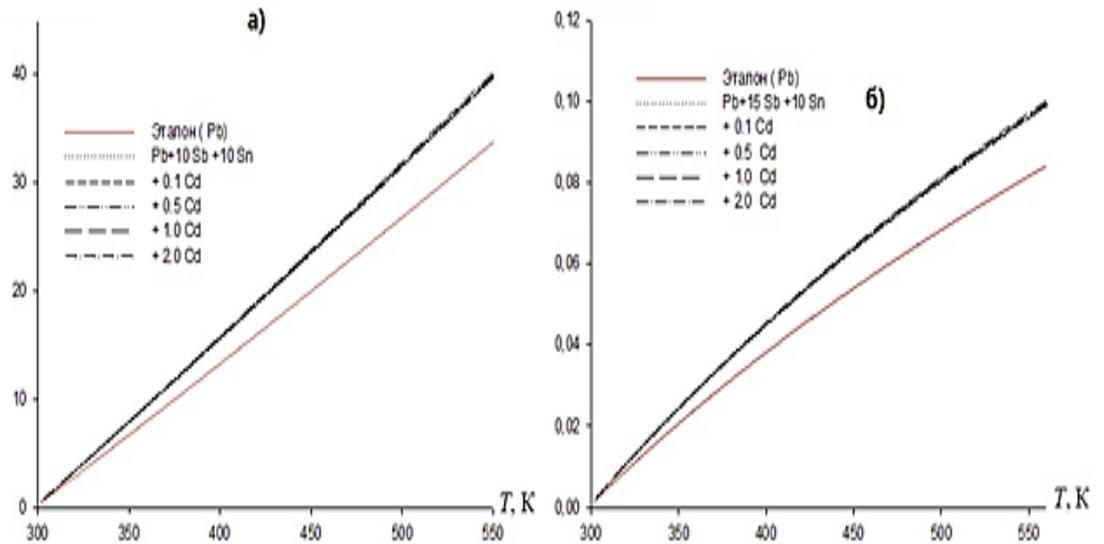


Рисунок 2.21. График температурной зависимости коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с кадмием и эталона (Pb марки С00)

Результаты расчёта изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с кадмием представлены в табл. 2.15 и на рис. 2.22.

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

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



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

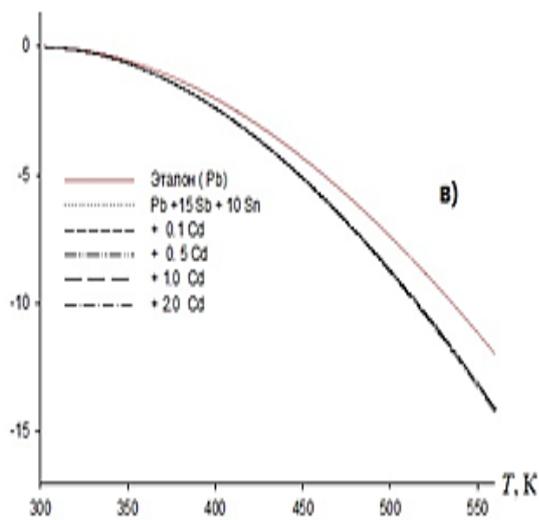


Рисунок 2.22. Температурная зависимость изменений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с кадмием и эталона (Pb марки С00).

Таблица 2.15

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

Т, К	Эталон	Содержание кадмия 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	0,235	0,274	0,277	0,278	0,279	0,280
350	6,679	7,775	7,846	7,868	7,895	7,948
400	13,256	15,426	15,566	15,611	15,666	15,769
450	19,957	23,235	23,446	23,514	23,597	23,753
500	26,779	31,199	31,483	31,573	31,687	31,895
550	33,716	39,303	39,660	39,775	39,921	40,182
$[S^0(T) - S^0(T_0)]$ , кДж/(кг·К) для баббитов						
300	0,0007	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009
350	0,0206	0,0240	0,0242	0,0243	0,0244	0,0245
400	0,0382	0,0444	0,0448	0,0449	0,0451	0,0454
450	0,0539	0,0628	0,0634	0,0636	0,0638	0,0642
500	0,0683	0,0796	0,0803	0,0805	0,0808	0,0814
550	0,0815	0,0950	0,0959	0,0962	0,0965	0,0972
$[G^0(T) - G^0(T_0)]$ , кДж/кг для баббитов						
300	-0,0007	-0,0008	-0,0008	-0,0008	-0,0008	-0,0008
350	-0,5476	-0,6377	-0,6435	-0,6454	-0,6476	-0,6519
400	-2,0275	-2,3599	-2,3814	-2,3882	-2,3965	-2,4125
450	-4,3391	-5,0504	-5,0965	-5,1111	-5,1290	-5,1630
500	-7,4033	-8,6188	-8,6974	-8,7223	-8,7531	-8,8110
550	-11,1565	-12,9920	-13,1103	-13,1479	-13,1947	-13,2818

В режиме «охлаждение», используя известные значения теплоёмкости эталонного образца из свинца марки С00, была определена удельная теплоёмкость, а также рассчитаны термодинамические функции (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) для свинцового баббита с кадмием Б(PbSb15Sn10).

Кроме того, были выведены полиномы, описывающие изменения этих функции.

Лабораторные исследования теплоёмкости и изучение изменений термодинамических характеристик свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) выявили, что добавление легирующего компонента в пределах изученного концентрационного спектра (0,1–2,0 мас.%) способствует увеличению теплоёмкости, энтальпии и энтропии исходного сплава, одновременно снижая значение энергии Гиббса.

## **2.6. Заключение по главе 2**

В таблицах 2.16, 2.17 отражены сводные данные исследования теплоёмкости и изменений термодинамических свойств свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного щелочноземельными металлами (магний, цинк, кадмий) с содержанием 2,0 мас.% последних. Анализ результатов исследований показывает, что повышение температуры способствует увеличению теплоёмкости, энтальпии и энтропии сплавов, тогда как значения энергии Гиббса снижаются.

Обобщённые итоги исследований удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) демонстрируют, что добавление магния, цинка и кадмия в концентрационном диапазоне 0,1–2,0 мас. % способствует увеличению указанных свойств исходного сплава.

Необходимо подчеркнуть, что при переходе от сплавов, содержащих магний, к сплавам с цинком и кадмием, наблюдается снижение удельной теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи, энтальпии и энтропии баббитов (табл. 2.16), что связано с особенностями структуры начального баббита, возникающими при модифицировании магнием, цинком и кадмием.

Небольшие добавки магния, цинка и кадмия, растворимые в свинцовом баббите Б(PbSb15Sn10), оказывают минимальное воздействие на механические свойства образца; кадмий при этом оказывает более выраженное воздействие, что, скорее всего, обусловлено его уникальным электронным

строением и влиянием размерного фактора. Оптимальный диапазон концентраций магния, цинка и кадмия в свинцовом баббите Б(PbSb15Sn10) составляет 0,1–2,0 мас. %.

Таблица 2.16

Температурная зависимость удельной теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с 2 мас. % магнием, цинком и кадмием

Т, К	Теплоемкость сплавов, Дж/(кг·К)			
	Содержание щелочноземельных металлов в баббите, мас.%			
	0,0	2,0Mg	2,0Zn	2,0Cd
300	149,84	167,78	155,04	151,93
350	152,73	171,10	158,04	154,84
400	155,89	174,68	161,30	158,03
450	159,08	178,30	164,61	161,28
500	162,09	181,74	167,75	164,35
550	164,71	184,77	170,50	167,00

Таблица 2.17

Температурная зависимость изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с магнием, цинком и кадмием и эталона (Pb марки С00)

Т, К	$[H^0(T) - H^0(T_0)]$ , кДж/кг для баббитов			
	Содержание магния, цинка и кадмия в баббите, мас.%			
	0,0	2,0Mg	2,0Zn	2,0Cd
300	0,235	0,342	0,286	0,310
400	13,256	19,386	16,095	17,425
500	26,779	39,511	32,554	35,252
$[S^0(T) - S^0(T_0)]$ , кДж/(кг·К) для баббитов				
300	0,0007	0,0010	0,0009	0,0010
400	0,0382	0,0556	0,0463	0,0502
500	0,0683	0,1007	0,0830	0,0899
$[G^0(T) - G^0(T_0)]$ , кДж/кг для баббитов				
300	-0,0007	-0,0011	-0,0008	-0,0009
400	-2,0275	-2,9560	-2,4623	-2,6653
500	-7,4033	-10,849	-8,9928	-9,7363

### **ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МАГНИЯ, ЦИНКА И КАДМИЯ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ СВИНЦОВОГО БАББИТА Б(PbSb15Sn10), В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ**

#### **3.1. Методика и установка исследования кинетики окисления металлов и сплавов**

За последние несколько лет интерес и внимание научных работников к вопросам окисления металлов и сплавов значительно увеличилось, что связано с высокой практической значимостью этих процессов. Глубокое понимание механизмов окисления является ключевым для решения задач по подбору и разработке жаростойких металлических материалов, используемых в производстве нагревательных элементов, печей, теплообменников и других технических устройств. С развитием современных отраслей техники, включая ракетостроение, производство полупроводников, порошковую металлургию, а также нанотехнологии и наноматериалы, актуальность вопросов правильного выбора материалов, способных функционировать при высоких температурах, остаётся неизменно высокой [116, 117].

Прогресс и стремительное развитие современной техники ставит перед конструкционными материалами новые и всё более жёсткие требования, связанные с их эксплуатацией в экстремальных условиях высоких-низких температур, значительных нагрузок, повышенного давления и агрессивных средах [118].

Из-за того, что чистые металлы практически не применяются в роли конструкционных материалов, особую значимость приобретают исследования окисления сплавов и разработка методов повышения их устойчивости к окислению, что делает эти вопросы крайне актуальными и важными [119].

Для изучения влияния щелочных металлов на процессы окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), были подготовлены соответствующие сплавы в твёрдом состоянии с добавлением магния, цинка, кадмия весом 10 г. Экспериментальные образцы материалов получены в вакуумной печи сопротивления модели СНВЭ - 1.3.1/16ИЗ, в условиях инертной газовой среды

с избыточным давлением 0,15 МПа, с использованием тиглей из оксида алюминия.

Технологический процесс подготовки образцов для изучения кинетических функций окисления металлов при повышенных температурах подробно изложен в разделе 2.1. и в соответствующих литературных источниках [120-127]. Исследование кинетики окисления сплавов осуществлялось с использованием метода термогравиметрии в условиях неизотермического нагрева. Опыты проводились в воздушной среде в соответствии с методическими рекомендациями. Установка, предназначенная для изучения процессов окисления сплавов, схематично представлена на рисунке 3.1. Составные части установки включают печь Таммана (1) и её защитный чехол, выполненный из оксида алюминия (2). В ходе анализа верхняя часть чехла закрывается водоохлаждаемыми крышками (7), которые оснащены специальными отверстиями для газопроводящей трубки (3), тигля (4), предназначенного для размещения образцов сплавов, и термопары (5). Образец закрепляется на платиновой нити (6), соединённой с пружиной, изготовленной из молибденовой проволоки (12). Перед использованием пружина проходит процедуру калибровки и помещается в баллон из молибденового стекла (11), который закрывается притёртой крышкой (14). Конструкция с пружиной размещается на подставке (13), не связанной с печью, что полностью устраняет влияние вибраций. С целью защиты весов от теплового излучения в нижней части баллона устанавливаются трон и холодильник (15). Для контроля изменений массы образца использовался катетометр КМ-8, позволяющий измерять деформацию пружины. В проведённых экспериментах использовались тигли из оксида алюминия с диаметром 18–20 мм и высотой 25–26 мм. Прежде чем приступить к опытам, тигли подвергались прокаливанию при температуре 1273–1473 К в окислительной среде в течение 1,5 часов до достижения постоянной массы. Окисление сплавов в твёрдом состоянии выполнялось на воздухе при стабильных температурах 373 К, 423 К и 473 К [120–127].

Лабораторный тигель с образцом металла размещали в изотермической зоне печи, где процесс разогрева осуществлялся в воздушной атмосфере. Температурный подъём проводился с контролируемой скоростью 2–3 К/мин. Перед началом нагрева катетометр настраивали на указатель пружины, фиксировали начальную точку отсчёта на шкале и в процессе нагрева отслеживали изменения массы. После достижения заданного температурного режима регистрировали новую точку отсчёта, обеспечивая точность измерения.

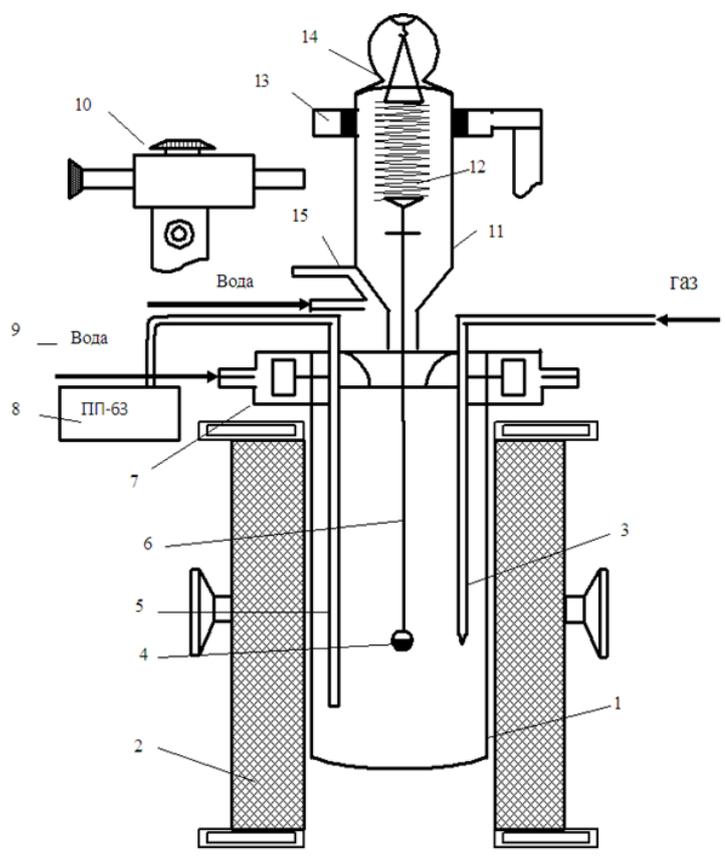


Рисунок 3.1. Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов.

Температурные измерения проводились с использованием платино-платинородиевой термопары, горячий спай которой располагался на уровне поверхности исследуемого образца. Точность измерений составляла  $\pm 2$  К. Для защиты термометр помещали в чехол, выполненный из алюминия оксида. Для поддержания стабильности температурных показаний холодный спай термостатировали при 273 К, используя нуль-термостат марки «Нуль-В».

Регистрация температурных данных осуществлялась посредством потенциометра ПП-63. По завершении эксперимента систему подвергали охлаждению, после чего тигель с содержимым взвешивали для определения реакционной поверхности [123–125].

Погрешность эксперимента определяется на основе 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:

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

Величина  $0.0001_{\text{ТВ}}$ , являющаяся числителем второго и третьего слагаемого, отражает погрешность при взвешивании образца до и после эксперимента на аналитических весах. Точность взвешивания, обозначенная как  $\Delta g$ , характеризует чувствительность пружинных весов, которая определяется посредством их калибровки вместе с подвеской, платиновой нитью и тиглем с навеской. Одновременно проводилась проверка весов на постоянство модуля упругости пружин, где число витков составляло  $W = 20$ .

Схема калибровки:

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

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

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

где  $m$  — масса всей системы;  $k$  — постоянная добавка, равная  $0.020 \cdot 10^{-3}$  кг;  $\Delta h$  — прирост длины пружины, фиксируемый катетометром КМ-8 с ценой деления  $0.10 \cdot 10^{-3}$  м. Отсчёт осуществлялся по перемещению указателя, закреплённого на нижнем конце пружины. Чувствительность ( $\Delta G$ ) отградуированных весов, рассчитанная по предложенной схеме для нагрузок до  $15 \cdot 10^{-3}$  кг, составила  $0.0001 \cdot 10^{-3}$  кг. Параметр  $\Delta L$  учитывает погрешность, вызванную испарением металла в ходе анализа. Относительно каждого металла характерна своя величина, которая оценивалась следующим образом: образец нагревали до заданной температуры и выдерживали в атмосфере инертного газа, очищенного от кислорода и влаги. Потерю массы металла определяли по разнице веса до и после нагрева [123-125].

Определение поверхности реагирования осуществлялось с использованием катетометра КМ-8, диапазон измерений которого составляет  $0.0 - 0.5$  м. При точности измерений  $\pm 0.000030$  м и с учётом шероховатости погрешность достигала  $\pm 1.9$  %. Следующий член  $\Delta t/t$  мал характеризуется незначительной величиной.

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

и вероятно исключать из расчётов.

Температурные измерения проводились с использованием платино-платинородиевой термопары, горячий спай которой располагался на уровне поверхности исследуемого образца. Точность измерений принималась равной  $\pm 2$  К, а погрешность составила:

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

Вычисленная относительная погрешность анализа, рассчитанная на основе уравнения (3.2), имеет следующую величину:

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

*Изучение фазового состава продуктов окисления сплавов.*

Данный этап исследований включает использование рентгеновских методов анализа, которые позволяют определить вид и состав кристаллических фаз в природных и синтезированных материалах.

Рентгенофазовый анализ (РФА) применяется для изучения качественного и количественного состава материалов, а также для определения параметров элементарной ячейки кристаллических веществ. Этот метод помогает исследовать твёрдые растворы и изучить преобразования, происходящие в материалах под воздействием температуры и давления. Рентгеновский фазовый анализ проводился с использованием дифрактометра ДРОН-3, оснащённого компьютерной системой. Для определения качественного фазового состава применялось сопоставление штрих-кодов, соответствующих межплоскостным расстояниям  $d_{hkl}$ , характерным для известных веществ. Съёмка осуществлялась в излучении  $CoK\alpha$  ( $\lambda=1,7902 \text{ \AA}$ ) при анодном напряжении 30 кВ, силе тока 30 мА и диапазоне углов  $2\theta$  от 5 до 150°. На рисунке 3.2 схематично представлен процесс изучения фазового состава продуктов окисления в системе.

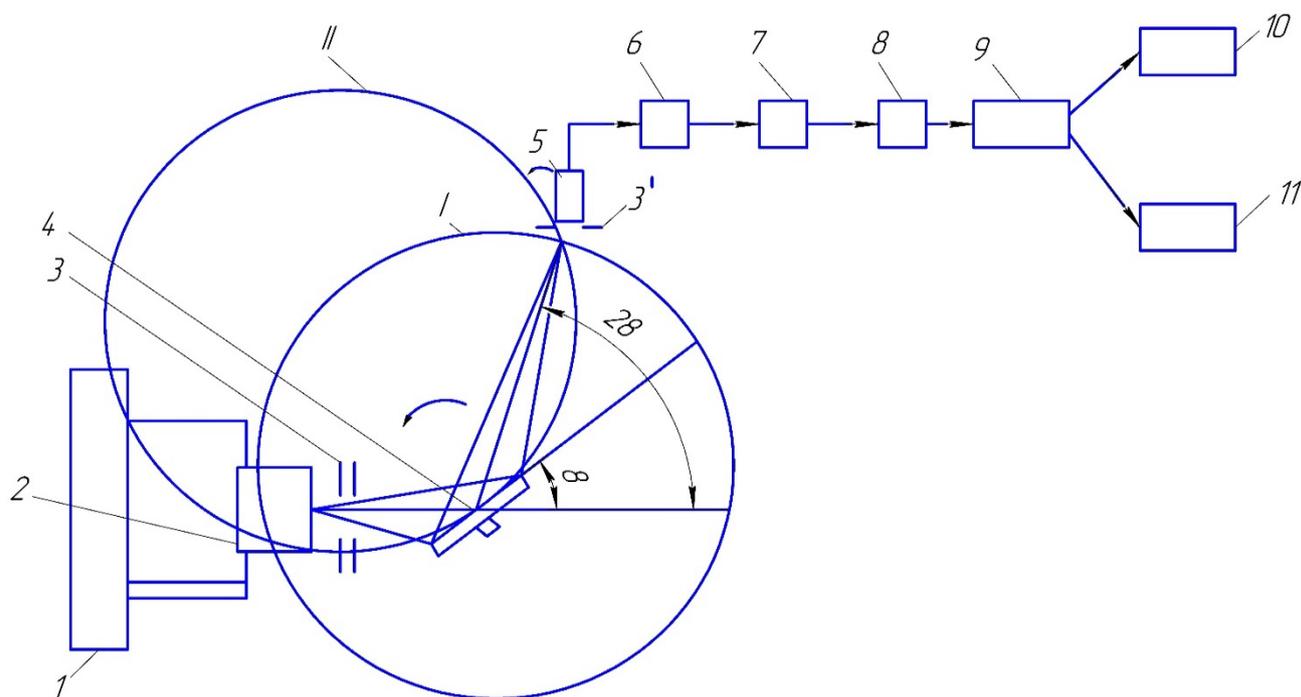


Рисунок 3.2. Принципиальная схема дифрактометра ДРОН-3

В центре окружности I расположен образец 4, вдоль которой перемещается счётчик 5, а также размещена рентгеновская трубка. Образец вращается синхронно со счётчиком, обеспечивая постоянное касание его

поверхности к окружности фокусировки П. На этой окружности находятся фокус рентгеновской трубки, центр образца и входная щель счётчика [128].

Неодинаковость потенциалов между электродами рентгеновской трубки 2 обеспечивалась генераторным устройством 1. Рентгеновское излучение, проходя через диафрагмы 3 и 3\*, отражалось от образца 4 и попадало в счётчик 5, где трансформировалось в излучение видимой области. Полученный световой сигнал преобразовывался в электрический и усиливался с помощью фотоэлектронного умножителя 6 и усилителя 7. В дискриминаторе 8 происходило разделение импульсов, которые не соответствовали характеристическому излучению. Импульсы, прошедшие дискриминатор, фиксируются пересчётной схемой 9 и записываются посредством АЦП и компьютера 10 (или самописца на диаграммную ленту). Интензометра 11 отображает значение интенсивности отражённого рентгеновского излучения, которое пропорционально по числу его квантов.

Основная задача метода заключается в создании дифракционной картины, что достигается изменением ориентации кристалла или направления падающего пучка. Также возможно использование сплошного спектра для достижения этой цели.

В ходе настоящей диссертационной работы был применён метод порошка. Порошкообразные образцы готовились путём тщательного измельчения в агатовой ступке. Для получения дифрактограммы исследуемый порошок равномерно распределяли тонким слоем на поверхности каретки. Фазовый состав продуктов окисления определялся путём сопоставления экспериментальных данных межслоевых расстояний, интенсивности и Береговских углов с теоретически рассчитанными значениями. Для изучения воздействия магния, цинка и кадмия на кинетику окисления свинцового баббита Б ( $\text{PbSb}_{15}\text{Sn}_{10}$ ) в твёрдом состоянии была проведена синтезация серии сплавов с концентрацией легирующих элементов в диапазоне от 0,1 до 2,0 мас. %.

## 3.2. Кинетика окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10)

### с магнием, в твёрдом состоянии

Итоги исследование кинетики окисления свинцового баббита марки Б (PbSb15Sn10) представлены графически (рисунки 3.3–3.5) и в соответствующих таблицах (3.1 и 3.2). Таблица 3.1 содержит систематизированные результаты, включая вычисленные параметры кинетики и энергии, которые описывают особенности данного окислительного процесса.

На рисунке 3.3 представлены кривые, отражающие процесс окисления сплавов, демонстрируют увеличение массы образцов в течение первых 15–20 минут с момента начала реакции. После этого наблюдается стабилизация процесса, обусловленная образованием на поверхности реагирования защитной оксидной плёнки. Добавки магния в свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) оказывают заметное влияние на увеличение истинной скорости окисления материала. Например, для исходного состава при температуре 373 К и 473 К скорость окисления составляет  $2,48 \cdot 10^{-4}$  и  $2,60 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> соответственно. Однако, при содержании магния в объёме 1,0 мас. % скорость реакции возрастает, достигая значений  $2,83 \cdot 10^{-4}$  и  $2,95 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> для тех же температурных условий.

Между тем, кажущаяся энергия активации процесса окисления для исходного состава составляет 58,30 кДж/моль, в то время как для баббита Б (PbSb15Sn10), содержащего 2,0 мас.% магния, данный показатель снижается до 42,50 кДж/моль.

Таблица 3.1

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с магнием в твёрдом состоянии

Содержание магния 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	
0.1	373	2.75	51.50
	423	2.83	
	473	2.89	
0.5	373	2.83	47.99
	423	2.90	
	473	2.94	
1.0	373	2.90	44.10
	423	2.96	
	473	2.99	
2.0	373	2.95	40.00
	423	3.00	
	473	3.04	

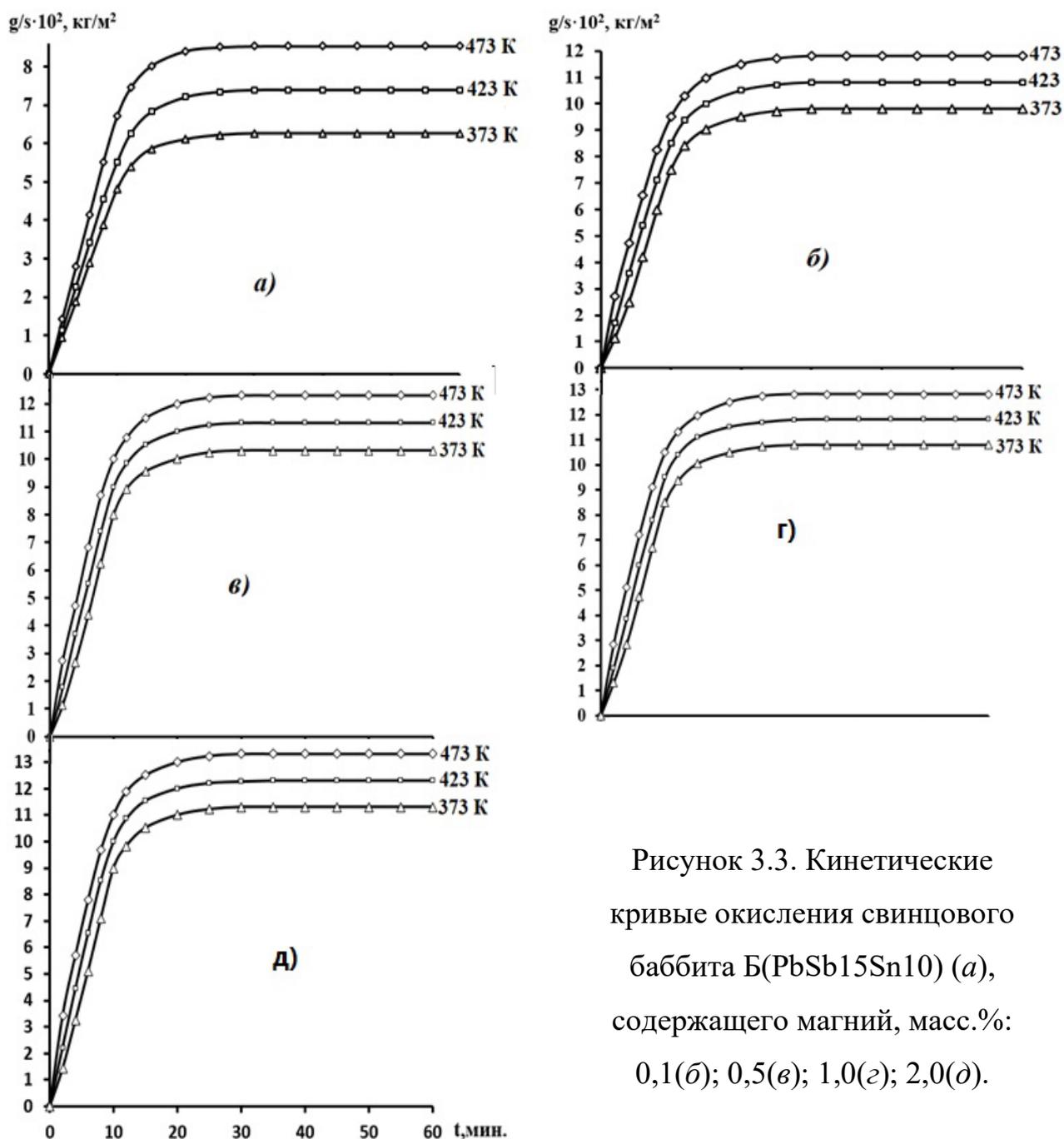


Рисунок 3.3. Кинетические кривые окисления свинцового баббита Б (PbSb15Sn10) (*a*), содержащего магний, масс. %: 0,1(*б*); 0,5(*в*); 1,0(*г*); 2,0(*д*).

Квадратичные кинетические кривые, характеризующие процесс окисления свинцового баббита марки Б (PbSb15Sn10) в присутствии магния, демонстрируют отклонение от линейности. Это указывает на сложный, непараболический характер окисления рассматриваемых сплавов (рис. 3.4). В таблице 3.2 представлены данные о полиномиальных уравнениях, описывающих эти кривые. Каждое уравнение имеет вид  $y = k \cdot x^n$ , где параметр  $n$  варьируется в диапазоне  $n = 1 \div 4$ . Анализ подтверждает, что

исследуемые кинетические кривые могут быть выражены уравнением полиномов четвёртой степени.

Таблица 3.2

Полиномы четвёртой степени для кинетического кривого окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с магнием, в твёрдом состоянии.

Содержание магния в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы кинетического кривого окисления сплавов	Коэффициент регрессии R
0.0	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,52 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,6701x$	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
0.1	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,54 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,9991x$	0,984
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,85 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,2171x$	0,993
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-7}x^4 + 1,1 \cdot 10^{-3}x^3 - 6,24 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,4434x$	0,998
0.5	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,76 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,0567x$	0,982
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,03 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,2692x$	0,992
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-8}x^4 + 1,2 \cdot 10^{-3}x^3 - 6,51 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,5072x$	0,997
1.0	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,12 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,1317x$	0,983
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-6}x^4 + 0,9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,46 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,3532x$	0,992
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-8}x^4 + 1,3 \cdot 10^{-3}x^3 - 6,95 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,5908x$	0,997
2.0	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0,7 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,55 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,2132x$	0,986
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-7}x^4 + 1,1 \cdot 10^{-3}x^3 - 6,18 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,4697x$	0,995
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 1,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 7,7 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,712x$	0,996

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

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

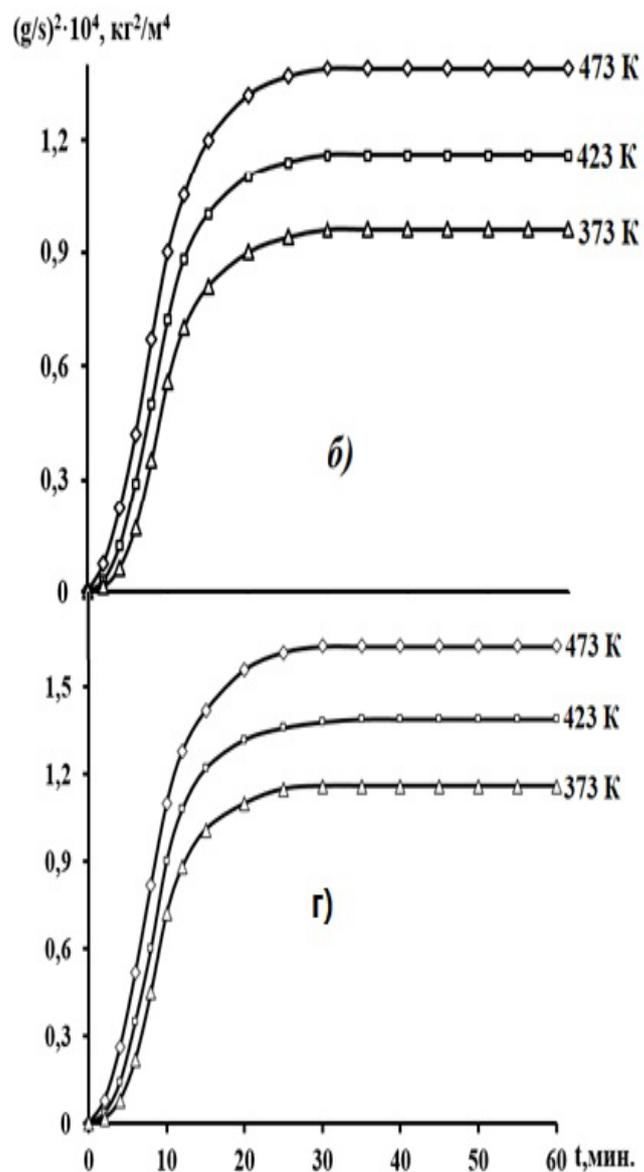
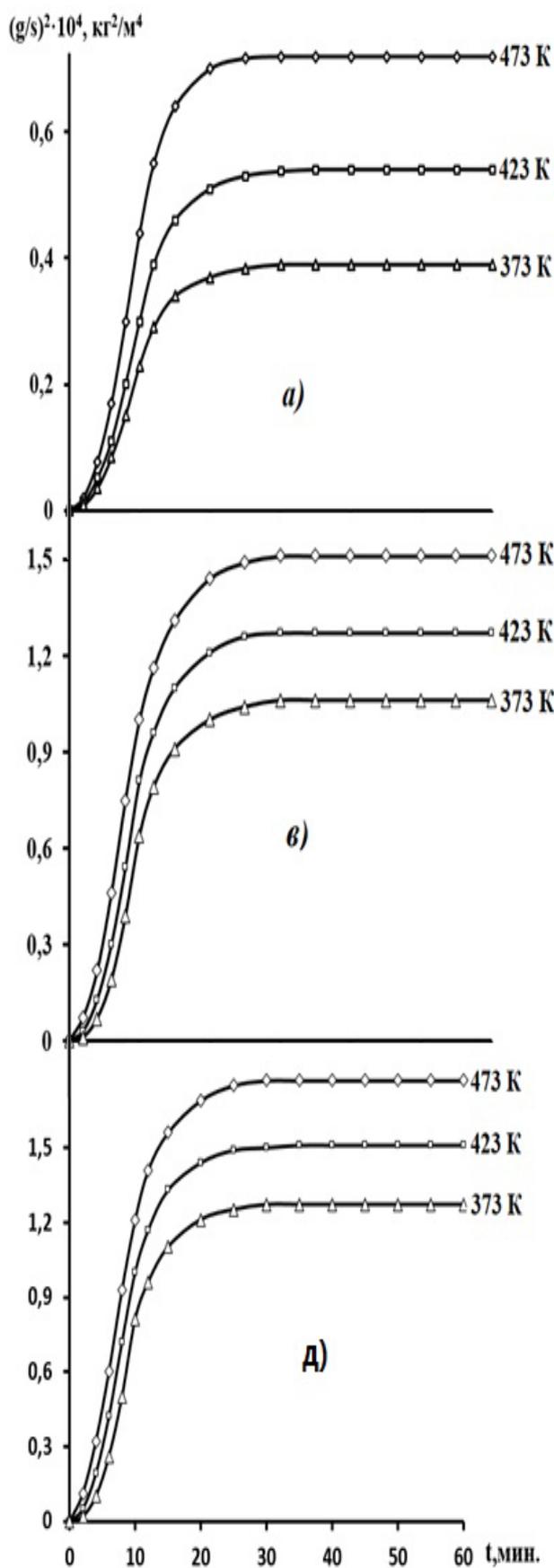


Рисунок 3.4. Квадратичные кинетические кривые окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего магний, мас. %: 0,1(б); 0,5(в); 1,0(г); 2,0(д), в твёрдом состоянии

На рисунке 3.5 представлены изохронные кривые окисления свинцового баббита марки Б(PbSb15Sn10), дополненного магнием. Анализ показывает, что увеличение концентрации магния в составе сплава приводит к возрастанию скорости окисления, что наблюдается как при 10-минутной экспозиции образцов в окислительной среде (кривая 1), так и при 20-минутной экспозиции (кривая 2). Особенно ярко эта тенденция проявляется при температуре 473 К, что подтверждается уменьшением кажущейся энергии активации процесса окисления с увеличением доли магния в сплаве.

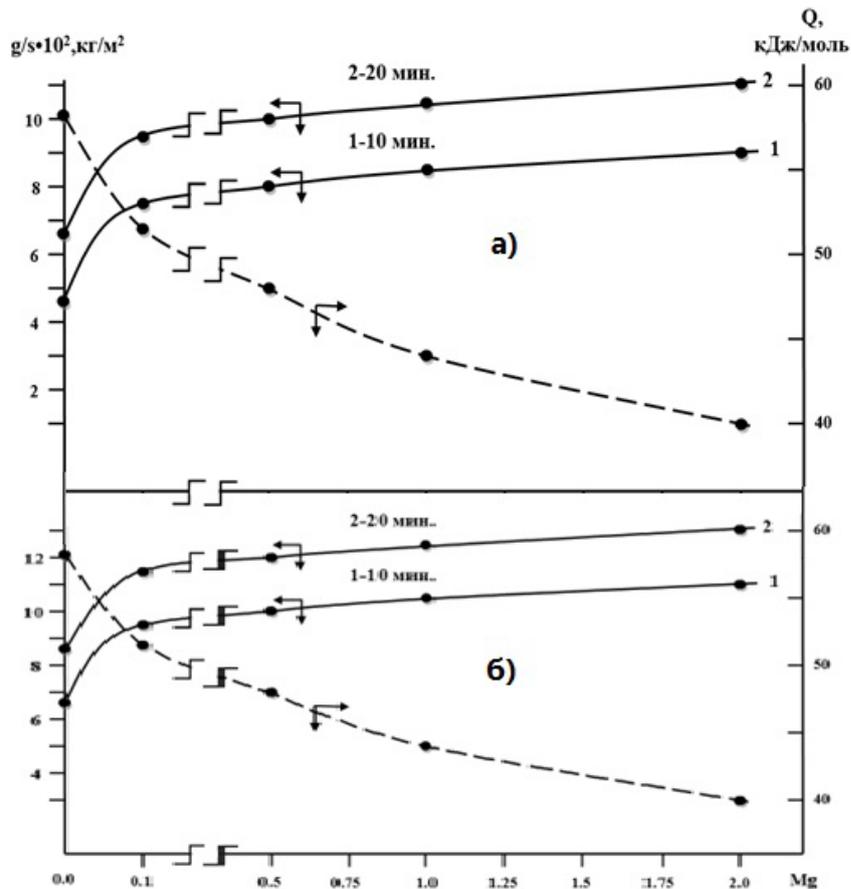


Рисунок 3.5. Изохроны окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с магнием при 373 К (а) и 473 К (б).

Рисунок 3.6 демонстрирует графическую зависимость  $-\lg K = f(1/T)$  для свинцового баббита марки Б(PbSb15Sn10), дополненного магнием в диапазоне концентраций 0,1–2,0 мас.%. Линии на графике обладают прямолинейной структурой, что позволило определить значения кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов на основе тангенса угла их наклона.

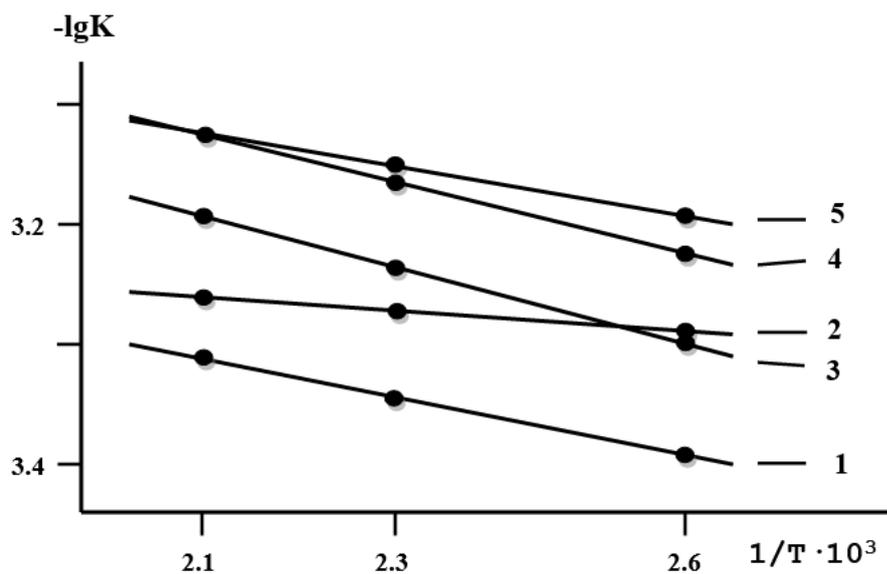


Рисунок 3.6. Зависимость  $-\lg K = f(1/T)$  для свинцового баббита Б (PbSb15Sn10) с магнием (1), мас. %: 0,1(2); 0,5(3); 1,0(4); 2,0(5).

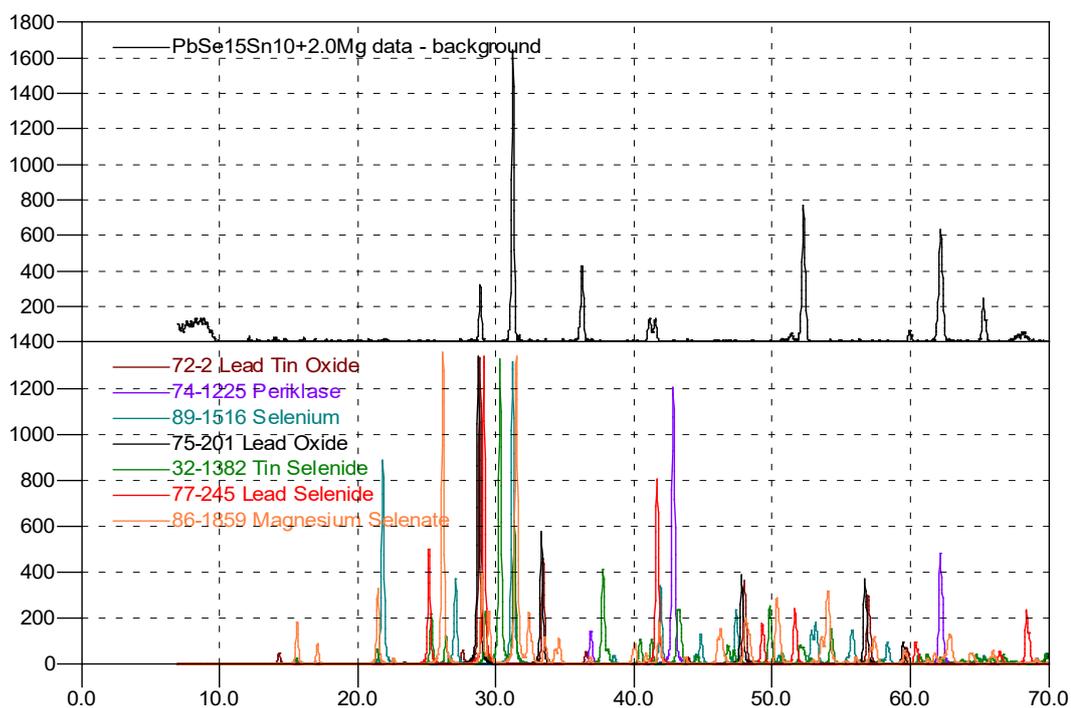


Рисунок 3.7. Дифрактограммы продуктов окисления свинцового баббита Б (PbSb15Sn10) с магнием

На основании рентгенофазового анализа продуктов окисления свинцового баббита марки Б (PbSb15Sn10), модифицированного магнием (рис.

3.7), выявлено формирование следующих соединений:  $Pb_2Sn_2O_6$ ;  $MgO$ ;  $Pb_2O$ ;  $Mg(Se_2O_5)$ .

Появляющиеся при процессе окисления свинцового баббита марки Б(PbSb15Sn10), легированного магнием, соединения, такие как одинарные оксиды и структуры  $MgO$ ,  $Mg(Se_2O_5)$ , демонстрируют недостаточную степень защитных свойств. В результате наблюдается увеличение скорости окисления с ростом содержания легирующего компонента и повышением температуры [128].

Введение магния в пределах 0,1–2,0 мас. % в состав исходного свинцового баббита марки Б(PbSb15Sn10) приводит к увеличению его склонности к окислению. Элементы, изготовленные из подобных сплавов, не рекомендуется использовать при повышенных температурах, особенно в конструкциях, изделиях и сооружениях, где требуется высокая устойчивость к окислительным процессам.

Полученные результаты подтверждают, что добавление магния в концентрациях до 2,0 мас. % в состав свинцового баббита марки Б(PbSb15Sn10) способствует усилению окислительных процессов. Это связано с образованием многокомпонентных оксидов типа шпинелей, которые обладают недостаточными защитными характеристиками. Тем не менее, при небольших концентрациях магния в данном сплаве увеличение скорости окисления оказывается минимальным, что делает такие составы подходящими для использования изделий из них при умеренных температурах.

### **3.3. Влияние цинка на кинетику окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в твёрдом состоянии**

На таблице 3.3 представлены результаты термогравиметрического анализа кинетики окислительных процессов свинцового баббита марки Б(PbSb15Sn10), модифицированного цинком, в его твёрдом состоянии. Отмечается рост средней скорости окисления исходного сплава, который прямо коррелирует с изменением температуры и состава. При этом увеличение концентрации добавки цинка в пределах 0,1–2,0 мас. % оказывает

заметное влияние на интенсификацию данного процесса. При температурах 373 К и 473 К средняя скорость окисления исходного сплава составляет  $2,48 \cdot 10^{-2}$  и  $2,60 \cdot 10^{-2}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  соответственно. В случае сплава, содержащего 2,0 мас. % цинка, эти показатели увеличиваются до  $2,86 \cdot 10^{-2}$  и  $2,98 \cdot 10^{-2}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  при тех же условиях. Одновременно с этим наблюдается снижение эффективной энергии активации окислительных процессов для указанных сплавов: с 58,30 до 39,20 кДж/моль.

Таблица 3.3

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного цинком в твёрдом состоянии

Содержание цинка в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $\text{К} \cdot 10^4$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	373	2.48	58.30
	423	2.53	
	473	2.60	
0.1	373	2.80	46.10
	423	2.90	
	473	2.97	
0.5	373	2.88	42.00
	423	3.00	
	473	3.10	
1.0	373	2.96	38.50
	423	3.07	
	473	3.16	
2.0	373	3.01	34.90
	423	3.14	
	473	3.22	

На рисунках 3.8 и 3.9 представлены обычные и квадратичные кинетические кривые, демонстрирующие изменение массы свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), содержащего 0,1, 0,5, 1,0 и 2,0 мас. % с цинком, при температурах 373, 423 и 473 кельвина. Функции окисления характеризуется диффузионными затруднениями и завершаются в течение 15–20 минут.

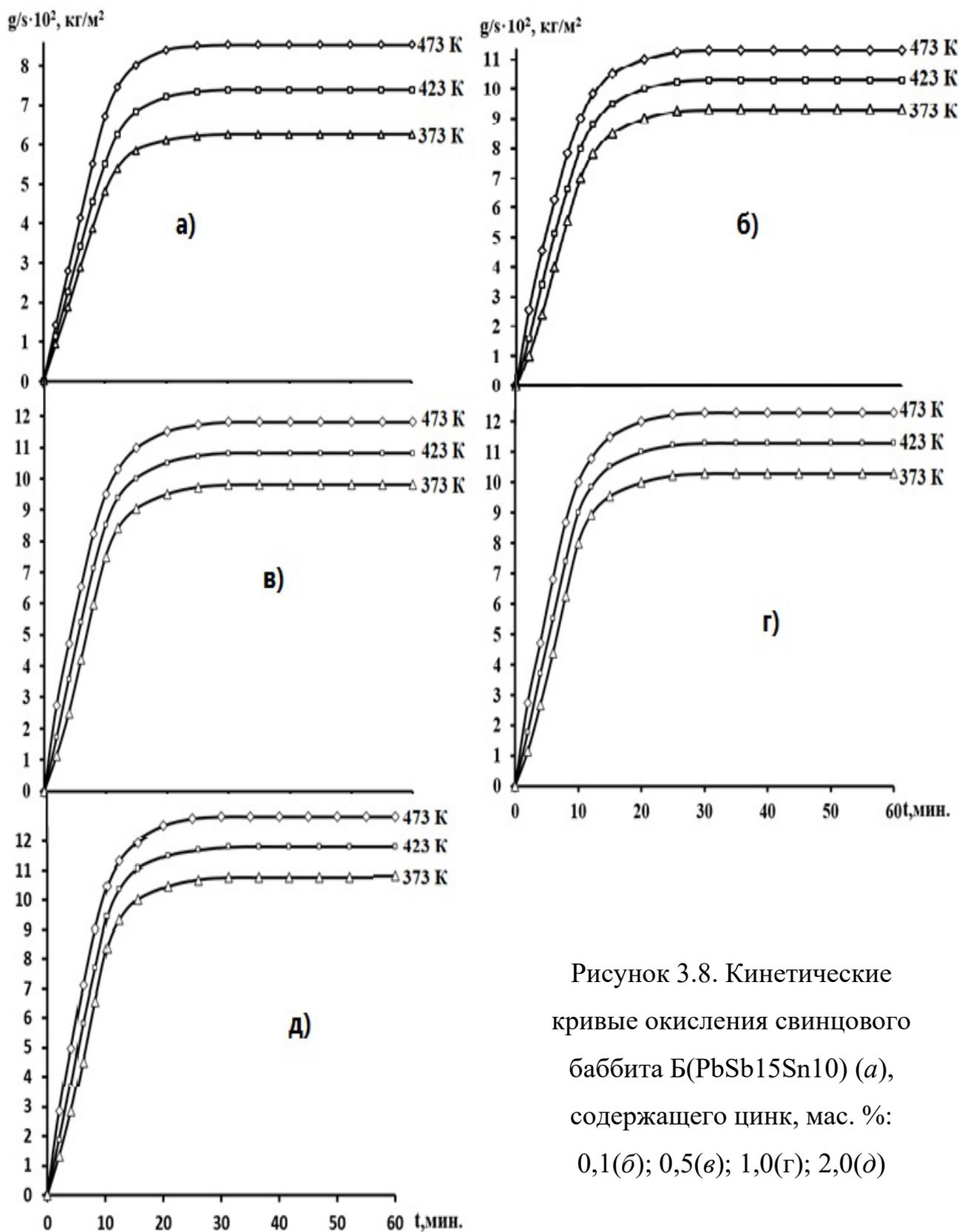


Рисунок 3.8. Кинетические кривые окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего цинк, мас. %: 0,1(б); 0,5(в); 1,0(г); 2,0(д)

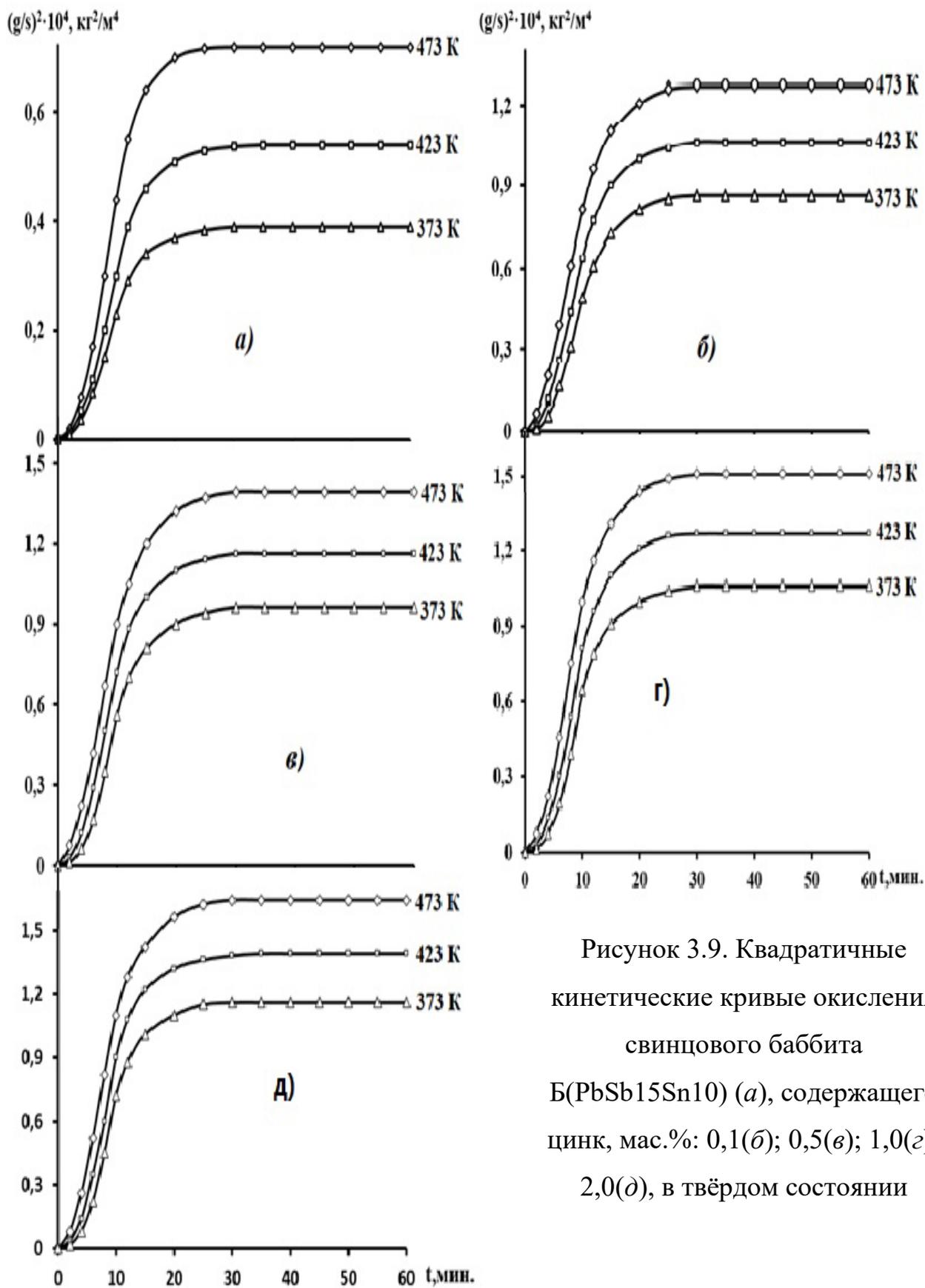


Рисунок 3.9. Квадратичные кинетические кривые окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего цинк, мас. %: 0,1(б); 0,5(в); 1,0(г); 2,0(д), в твёрдом состоянии

Кинетические и энергетические характеристики процесса окисления сплавов во многом обусловлены структурой оксидной плёнки, формирующейся на поверхности образцов. Рыхлая оксидная плёнка способствует облегчённому переносу кислорода, что приводит к увеличению скорости окисления. В противоположность этому, плотная плёнка затрудняет диффузию кислорода, что замедляет ход процесса. Итоговые данные, полученные в результате математического анализа кинетических кривых окисления сплавов, представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4

Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного цинком в твёрдом состоянии

Содержание цинка 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
0.1	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,72 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,8024x$	0,988
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,86 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,0038x$	0,995
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,84 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,1825x$	0,998
0.5	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,54 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,9991x$	0,984
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,85 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,2171x$	0,993
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-7}x^4 + 1,1 \cdot 10^{-3}x^3 - 6,24 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,4434x$	0,998
1.0	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,76 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,0567x$	0,982
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,03 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,2692x$	0,992
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-8}x^4 + 1,2 \cdot 10^{-3}x^3 - 6,51 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,5072x$	0,997
2.0	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,12 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,1317x$	0,983
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-6}x^4 + 0,9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,46 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,3532x$	0,992
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-8}x^4 + 1,3 \cdot 10^{-3}x^3 - 6,95 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,5908x$	0,997

Примечание:  $y^*$  - привес массы образцов, (кг/м<sup>2</sup>);

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

Полиномы квадратичных кинетических кривых, описывающих окисление свинцового баббита, содержащего цинк, в твёрдом состоянии, указывают на соответствие процесса гиперболическому уравнению вида  $y = k \cdot x^n$ , где  $n$  варьируется от  $1 \div 4$  (таблица 3.4). Здесь переменная  $y$  обозначает привес массы образцов ( $\text{кг}/\text{м}^2$ ), а  $x$  — продолжительность окисления, измеряемая в минутах [129].

На рисунке 3.10 представлены изохроны окисления сплавов, наблюдаемых при температуре 473 Кельвин. Анализ показывает закономерное увеличение скорости окисления с повышением концентрации цинка в сплаве до 2.0 мас. %, что сопровождается снижением величины кажущейся энергии активации процесса.

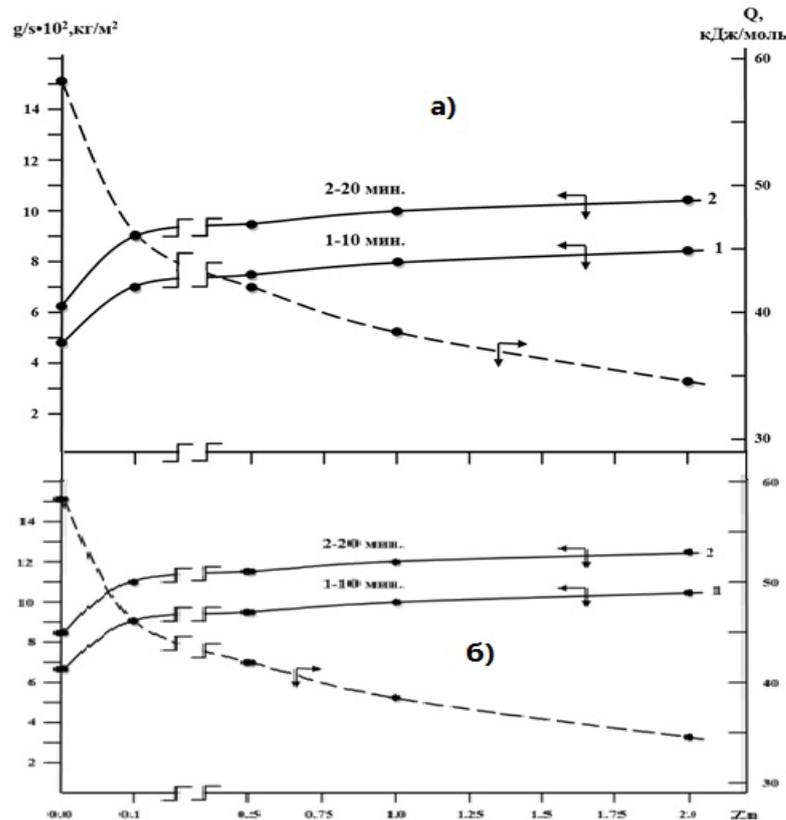


Рисунок 3.10. Изохроны окисления свинцового баббита Б (PbSb15Sn10), легированного цинком при 373 К (а) и 473 К (б).

На рисунке 3.11 представлены графики зависимости  $-\lg K = f(1/T)$  для свинцового баббита, легированного цинком. Наблюдается, что в данных координатах  $-\lg K = f(1/T)$  кривые в основном имеют линейный характер.

При этом линии, относящиеся к цинксодержащим сплавам, расположены выше, чем для исходного свинцового баббита. Это указывает на более высокую истинную скорость окисления у сплавов с цинком в сравнении с немодифицированным баббитом. Данный факт объясняется тем, что общая скорость окисления определяется совокупностью процессов, различающихся по своей природе. Тем не менее, можно выделить определённые закономерности, свойственные окислению данной группы сплавов в твёрдом состоянии.

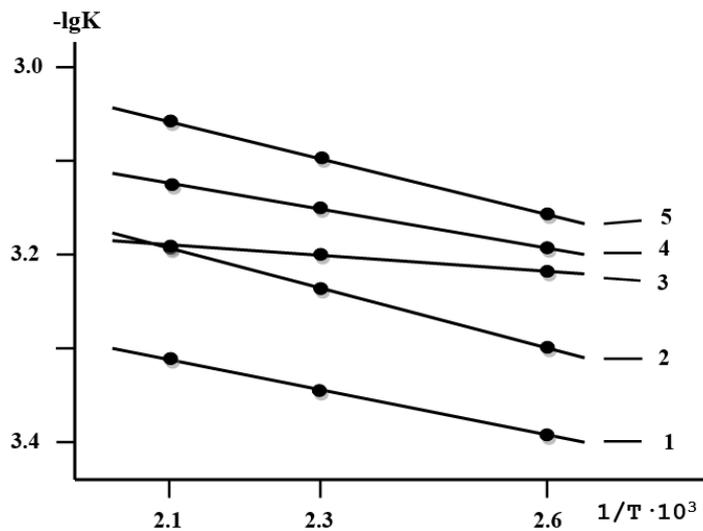


Рисунок 3.11. Зависимость  $-\lg K = f(1/T)$  для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с цинком, мас. %: 0,0(1); 0,1(2); 0,5(3); 1,0(4); 2,0(5).

Основной фактор, определяющий скорость окисления сплавов, — это повышение температуры. Добавление цинка в состав исходного сплава существенно усиливает его склонность к окислению, что сопровождается увеличением величины кажущейся энергии активации процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в твёрдом состоянии. При одинаковых температурных условиях константы истинной скорости окисления для баббита с содержанием цинка 0,1; 0,5; 1,0 и 2,0 мас. % превышают соответствующие показатели исходного материала, достигая порядка  $10^{-4}$ . Для уточнения факторов, влияющих на скорость окисления легированных сплавов, был проведён подробный анализ их морфологических и структурных особенностей.

Рентгенофазовый анализ продуктов окисления баббита позволил выявить формирование оксидов разнообразного состава. Среди них можно выделить такие соединения, как  $PbO$ ;  $ZnO$ ;  $SnO_2$ ;  $ZnSe_2O_5$ ;  $Pb_2SnO_4$ ;  $Pb_3O$ , возникающие в процессе окисления.

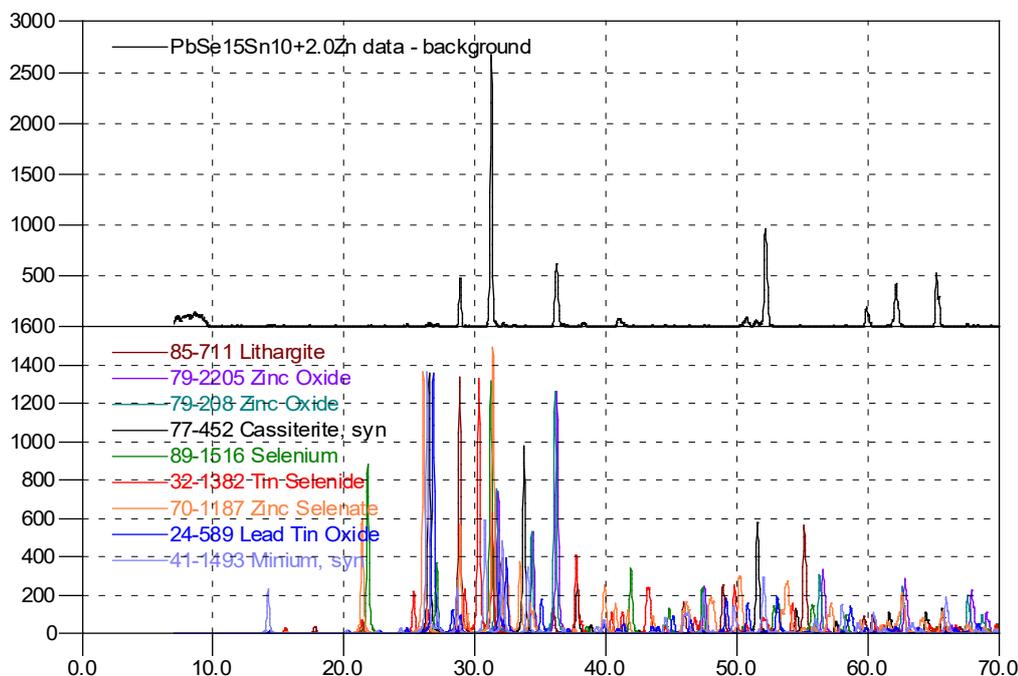


Рисунок 3.12. Дифрактограммы продуктов окисления свинцового баббита Б( $PbSb15Sn10$ ), легированного цинком.

Добавление цинка в концентрации от 0,1 до 2,0 мас. % в состав исходного свинцового баббита Б( $PbSb15Sn10$ ) приводит к заметному увеличению его окисляемости.

Для выявления механизма окисления свинцового баббита в твёрдом состоянии, содержащего цинк, были использованы расчётные пакеты программы Microsoft Excel. В ходе анализа удалось установить уравнения квадратичных кинетических кривых, характеризующих процесс окисления сплавов. Значения коэффициента корреляции варьировались в диапазоне  $R = 0,985 \div 0,996$ , что подтверждено данными таблицы 3.10.

### 3.4. Кинетика окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в твёрдом состоянии, легированного кадмием

В разделе 3.1 подробно изложена методика изучения кинетики окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного кадмием. Концентрация кадмия в составе баббита варьировалась в пределах 0,1–2,0 мас. %.

Данные исследований процессов окисления легированного кадмием свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) представлены в таблицах 3.5 и 3.6. и на графиках 3.13, 3.14. Динамика процесса демонстрирует стремительный прирост массы образцов в течение первых 15-20 минут, после чего наступает стадия стабилизации. Это связано с образованием на поверхности сплава защитной оксидной плёнки, что наглядно отображено на рисунке 3.13.

Таблица 3.5  
Кинетические и энергетические параметры процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в твёрдом состоянии с кадмием

Содержание кадмия 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	
0.1	373	2.86	43.00
	423	2.95	
	473	3.05	
0.5	373	2.91	37.99
	423	3.06	
	473	3.12	
1.0	373	3.00	35.10
	423	3.11	
	473	3.21	
2.0	373	3.08	31.50
	423	3.20	
	473	3.27	

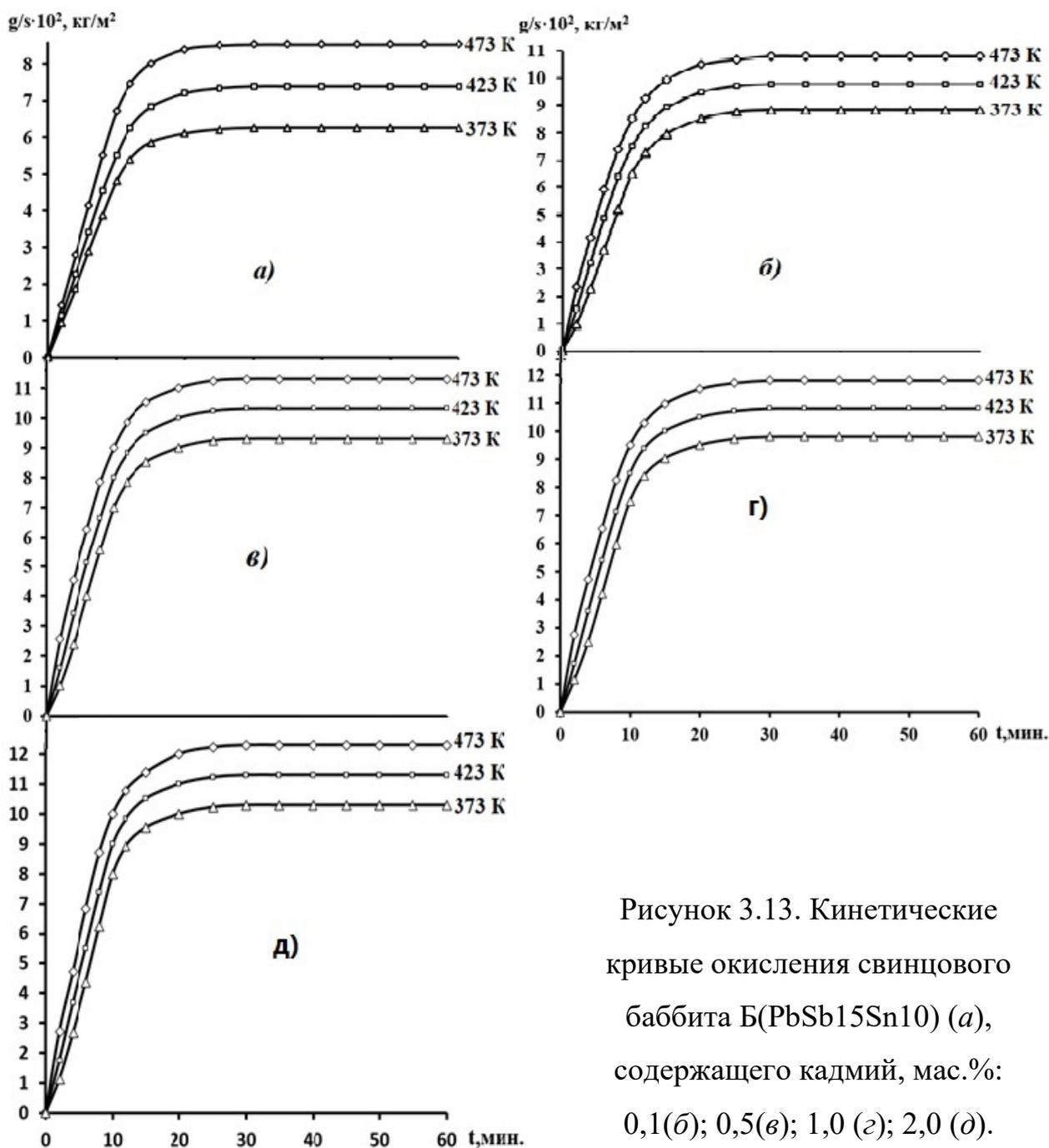


Рисунок 3.13. Кинетические кривые окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего кадмий, мас. %: 0,1(б); 0,5(в); 1,0 (г); 2,0 (д).

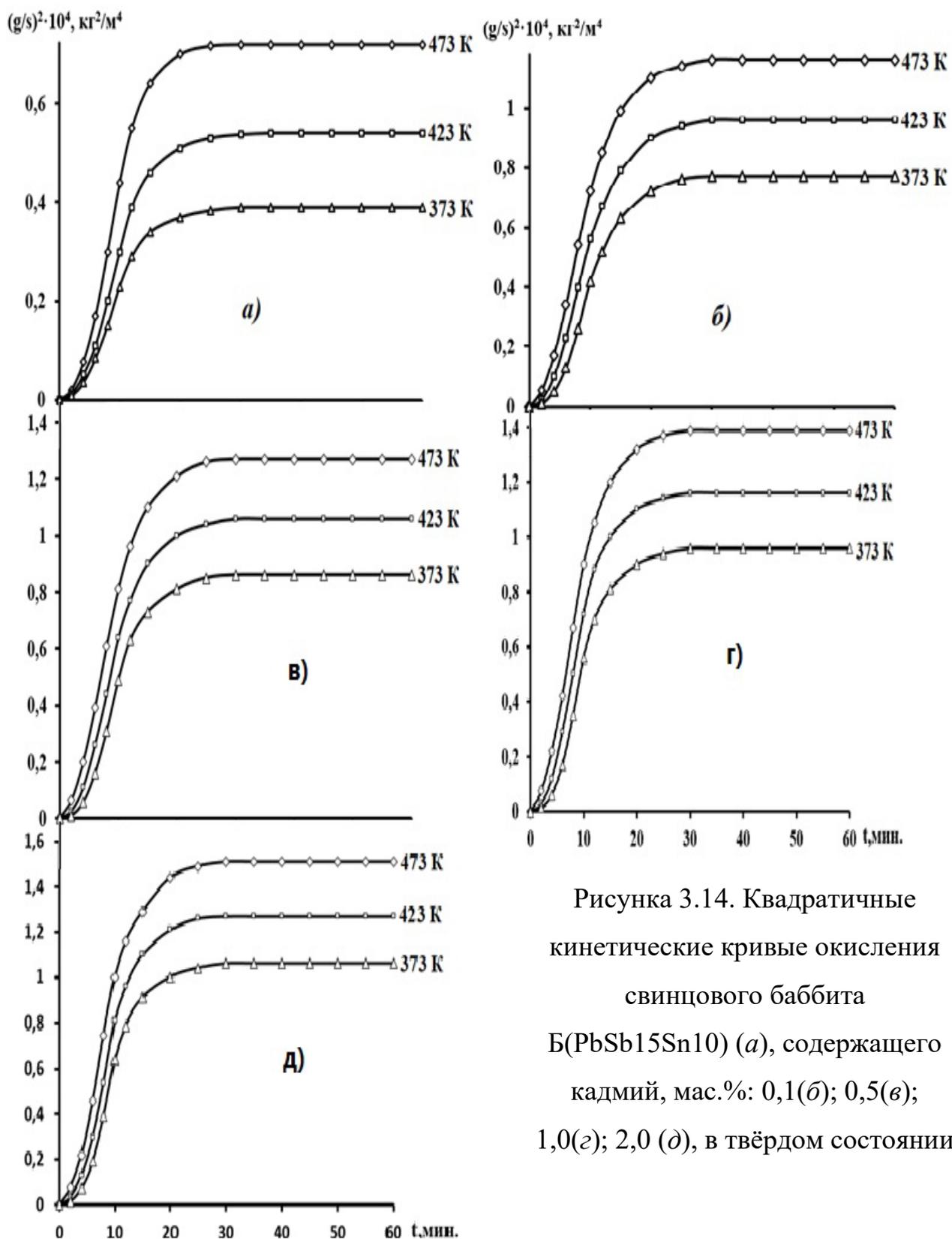
На рисунке 3.13 показаны кинетические кривые изменения удельной массы образцов сплавов ( $g/s$ ) в зависимости от времени взаимодействия ( $t$ ) с кислородом газовой фазы и температуры. На начальных этапах процесса оксидная плёнка, вероятно, не демонстрирует достаточных защитных свойств, что подтверждается увеличением скорости окисления изученных сплавов (см. рисунок 3.13). Параметры скорости окисления свинцового баббита с содержанием кадмия 0.1 мас. % при температурах 373, 423 и 473 К составляют  $2.77 \cdot 10^4$ ,  $2.81 \cdot 10^4$  и  $2.86 \cdot 10^4 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  соответственно (см. таблицу 3.6).

Кривые процесса окисления свинцового баббита, представленные на рисунке 3.14, демонстрируют отклонение от линейной формы, что указывает на отсутствие параболического характера данного явления.

Таблица 3.6

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в твёрдом состоянии с кадмием

Содержание кадмия 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	
0.1	373	2.86	43.00
	423	2.95	
	473	3.05	
0.5	373	2.91	37.99
	423	3.06	
	473	3.12	
1.0	373	3.00	35.10
	423	3.11	
	473	3.21	
2.0	373	3.08	31.50
	423	3.20	
	473	3.27	



Рисунка 3.14. Квадратичные кинетические кривые окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего кадмий, мас. %: 0,1(б); 0,5(в); 1,0(г); 2,0 (д), в твёрдом состоянии

Эффективная энергия активации, сопровождающая процесс высокотемпературного окисления исследуемых сплавов, меняется в диапазоне от 46.0 до 35.5 кДж/моль (таблица 3.11). Полиномы, описывающие квадратичные кинетические кривые окисления, приведённые в таблице 3.7, подчиняются общему уравнению вида  $y = k \cdot x^n$ , где  $n = 1 \div 4$ . Примечательно, что характер этих кривых соответствует уравнению гиперболы.

Таблица 3.7

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

Содержание кадмия 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
0.1	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,9 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,8586x$	0,987
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0,7 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,21 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,0759x$	0,995
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 1 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,44 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,2841x$	0,998
0.5	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,72 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,8024x$	0,988
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,86 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,0038x$	0,995
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,84 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,1825x$	0,998
1.0	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,54 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,9991x$	0,984
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,85 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,2171x$	0,993
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-7}x^4 + 1,1 \cdot 10^{-3}x^3 - 6,24 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,4434x$	0,998
2.0	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,76 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,0567x$	0,982
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,03 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,2692x$	0,992
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-8}x^4 + 1,2 \cdot 10^{-3}x^3 - 6,51 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,5072x$	0,997

Примечание:  $y^*$  - привес массы образцов, (кг/м<sup>2</sup>);  
 $x^{**}$  - продолжительность времени окисления, (t, мин.).

Взаимодействие модифицированного кадмием различной концентрации свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с кадмием различной концентрации и кислородом газовой среды при заданных температурах кардинально отличается от окислительных процессов, характерных для чистого свинцового баббита. В течение первых 12-15 минут окисление подчиняется линейной зависимости. Однако, с формированием оксидной плёнки процесс начинает приобретать гиперболический характер, и к 20-й минуте завершается формирование защитного оксидного слоя, что представлено на рисунке 3.15.

На рисунке 3.15 показано, что в координатах  $-\lg K$  от  $1/T$  кривые высокотемпературного окисления выстраиваются в прямые линии, позволяющие определить углы наклона и рассчитать эффективную энергию активации для исследованных сплавов. Среди легированных материалов максимальную скорость окисления демонстрирует свинцовый баббит с содержанием кадмия 2.0 мас. %, соответствующую значению энергии активации 35.5 кДж/моль. Для сравнения, аналогичный показатель для исходного баббита составляет 58,30 кДж/моль (таблица 3.11), что наглядно иллюстрирует различия в их окислительных характеристиках.

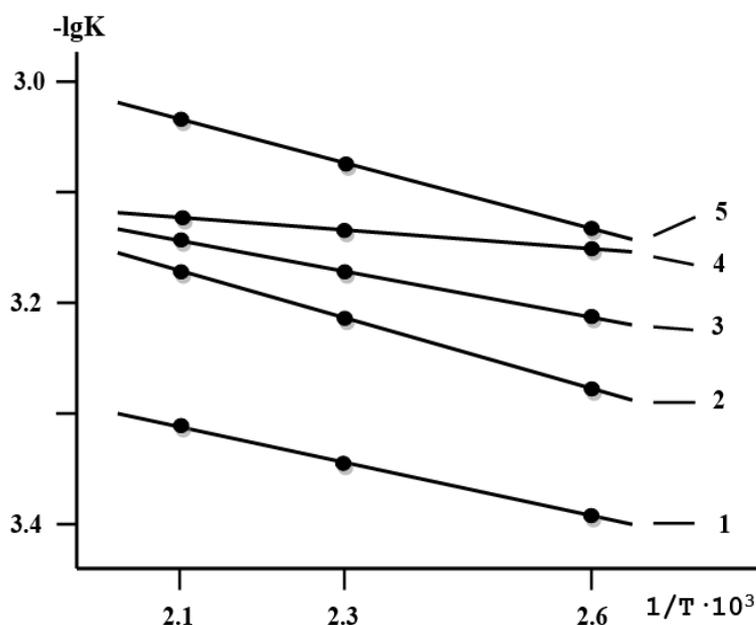


Рисунок 3.15. Зависимость  $-\lg K$  от  $1/T$  для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1) с кадмием, мас. %: 0.1(2); 0.5(3); 1.0(4); 2.0(5).

Кинетические кривые высокотемпературного окисления свинцового баббита демонстрируют устойчивый рост истинной скорости процесса и снижение эффективной энергии активации при содержании легирующего компонента до 0.1 мас.%. Однако, введение 1.0 и 2.0 мас. % кадмия приводит к заметному увеличению склонности исходного сплава к окислению, что чётко прослеживается на графике (рис. 3.16).

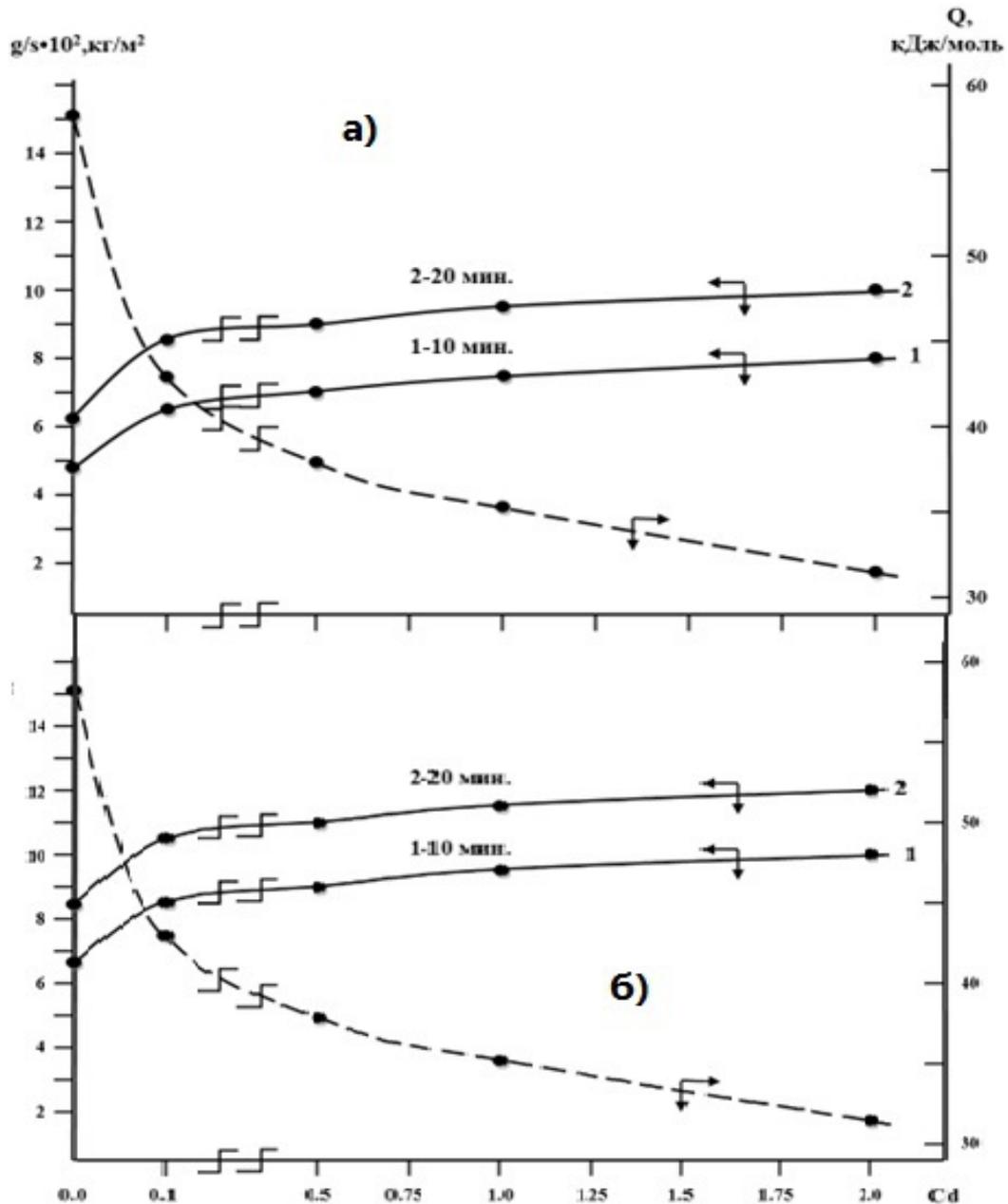


Рисунок 3.16. Изохроны окисления свинцового баббита Б (PbSb15Sn10) с кадмием при 373 К (а) и 473 К (б)

Анализ продуктов окисления, в частности, оксидной плёнки, образующейся на поверхности образцов при нагреве, позволяет раскрыть

важные аспекты механизма их окисления. Эта плёнка, формирующаяся в результате реакции металла с кислородом окружающего воздуха, выступает своеобразным барьером, значительно уменьшая химическую активность сплава.

Результаты окисления свинцового баббита, легированного кадмием, подверглись детальному изучению с использованием метода рентгенофазового анализа. На основании полученных данных установлено, что в процессе окисления формируются оксиды следующих составов:  $\text{Cd}(\text{SeO}_3)$ ;  $\text{Pb}_2\text{Sn}_2\text{O}_6$ . Эти результаты наглядно представлены на рисунке 3.17 и дают важные сведения о химических реакциях, протекающих в исследованных сплавах.

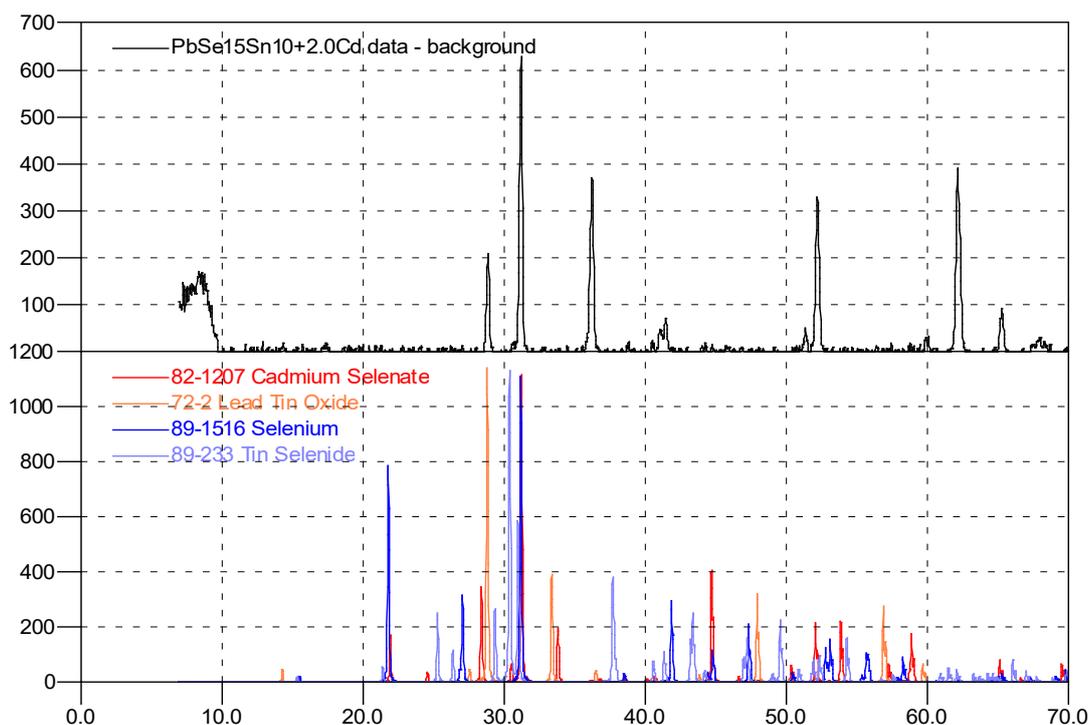


Рисунок 3.17. Дифрактограммы продуктов окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с кадмием

Результаты экспериментальных исследований кинетики высокотемпературного окисления свинцового баббита, легированного кадмием, показали, что сплавы с содержанием кадмия 1.0 и 2.0 мас. % значительно превосходят низколегированные сплавы (0.1-0.5 мас. %) по

величине истинной скорости окисления, при этом характеризуются наименьшей эффективной энергией активации. Анализ данных свидетельствует о том, что добавление легирующего компонента в количестве от 0.1 до 2.0 мас. % незначительно увеличивает склонность свинцового баббита к окислению.

### 3.5. Заключение к главе 3

Решение множества актуальных задач современной техники тесно связано с применением материалов, обладающих высокой стойкостью к окислению. Легирование играет ключевую роль как в разработке инновационных коррозионностойких материалов, так и в улучшении антикоррозионных свойств уже существующих сплавов. Учитывая исключительную важность информации о поведении металлов и их сплавов в окислительных средах, становится очевидной необходимость всесторонней систематизации этих данных.

Настоящая работа представляет результаты экспериментальных исследований, раскрывающие особенности поведения свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного магнием, цинком и кадмием, при воздействии газовой атмосферы в условиях высоких температур. Экспериментальные данные позволили выявить определённые закономерности изменения величины кажущейся энергии активации окислительного процесса свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного магнием, цинком и кадмием. Анализ данных таблицы 3.8 показывает, что переход от баббитов с магнием к сплавам с цинком и кадмием сопровождается снижением эффективной энергии активации, что подтверждает влияние состава легирующих элементов на динамику окисления.

Экспериментальное изучение кинетики окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного магнием, цинком и кадмием, позволило установить, что максимальная скорость окисления характерна для сплавов с кадмием, тогда как минимальная — для баббитов с магнием. Свинцовый баббит, содержащий цинк, демонстрирует промежуточные значения.

Результаты исследования также подтвердили, что введение легирующих компонентов существенно увеличивает склонность исходного свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) к окислению.

В результате анализа установлено, что свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10), легированный магнием, цинком и кадмием, не рекомендуется для изготовления изделий, предназначенных для эксплуатации при высоких температурах.

Таблица 3.8

Сравнительное значение кажущейся энергии активации процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с магнием, цинком и кадмием

Содержание легирующих компонентов в сплаве, масс. %	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль				
	Содержание добавки в сплаве, масс. %				
	0,0	0,1	0,5	1,0	2,0
Mg	58,3	51,5	48,0	44,1	40,0
Zn		46,1	42,0	38,5	34,9
Cd		43,0	38,0	35,1	31,5

Сопоставительное исследование кинетических и энергетических характеристик высокотемпературного окисления свинцового баббита в твёрдом состоянии Б(PbSb15Sn10), легированного магнием, цинком и кадмием, позволяет сделать следующие выводы:

- установлено, что процесс окисления изученных сплавов соответствует гиперболическому закону, средняя скорость окисления составляет  $10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>;
- установлено, что свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10), содержащий кадмий, демонстрирует значительно более высокие показатели скорости окисления в сравнении с баббитами, легированными магнием и цинком;
- анализ показал, что добавление небольших количеств магния, цинка и кадмия (в пределах 0,1–2,0 масс. %) лишь незначительно повышает окисляемость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).

Рентгенофазовый анализ продуктов окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного магнием, цинком и кадмием, выявил формирование разнообразных оксидов. Среди них были идентифицированы следующие соединения:  $Pb_2Sn_2O_6$ ; MgO;  $Pb_2O$ ;  $Mg(Sb_2O_5)$ ; PbO; ZnO;  $SnO_2$ ;  $ZnSn_2O_5$ ;  $Pb_2SnO_4$ ;  $Pb_3O_4$ ;  $Cd(SnO_3)$ ;  $Pb_2Sn_2O_6$ .

Естественно, легирующие элементы и примеси оказывают значительное воздействие на кинетику окисления сплавов и формирование оксидной плёнки, что напрямую зависит от их физико-химических характеристик и концентрации в составе сплава. Установлено, что окисляемость сплавов возрастает за счёт элементов, соответствующих критерию Пиллинга–Бедворса: где  $V_{ок}/V_{ме} < 1$ , где  $V_{ок}$  - обозначает молекулярный объём оксида, а  $V_{ме}$  — объём металла, затрачиваемого на его образование.

Особенно это ярко проявляется в случае, когда элемент обладает поверхностной активностью, характеризуется высоким давлением пара и выраженным сродством к кислороду. Металлы с величиной свободной энергии образования оксидов, превышающей аналогичную энергию оксида сплавообразующего элемента на молекулу кислорода, оказывают значительное влияние на состав оксидной плёнки. К таким элементам относятся щелочноземельные металлы, которые демонстрируют соотношение Пиллинга–Бедворса, меньшее единицы, и активно проявляют поверхностные свойства.

В этом случае оксиды магния, цинка и кадмия, входящие в состав продуктов окисления баббита, приводят к разрушению целостности оксидной плёнки, защищающей основной металл – свинец. Через образующиеся каналы кислород воздуха свободно поступает к поверхности реагирования.

Замедление процесса коррозии у сплавов на основе свинца при их легировании магнием, цинком и кадмием происходит лишь в области нестибаемого раствора цинка в свинце до 1,0-2,0 мас. %.

## **ГЛАВА 4. ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОСТИ СВИНЦОВОГО БАББИТА Б(PbSb15Sn10) ЛЕГИРОВАНИЕМ МАГНИЕМ, ЦИНКОМ И КАДМИЕМ**

### **4.1. Установка и методика исследования коррозионно- электрохимических свойств сплавов**

Современная техника предъявляет высокие требования к материалам, способным стабильно функционировать в условиях сложного сочетания силовых и температурных нагрузок, а также при воздействии агрессивных сред и экстремальных давлений. Одним из перспективных путей решения данной задачи является разработка конструкционных материалов с повышенной коррозионной стойкостью, что позволяет этим материалам приобретать новые, зачастую уникальные свойства. Важно отметить, что в настоящее время создание таких материалов выступает в роли одного из ключевых направлений развития материаловедения, формируя основу для инноваций в различных областях науки и техники [129].

В наши дни коррозия металлов и их сплавов представляет серьёзную проблему, способную причинять значительный ущерб металлическим конструкциям. Этот процесс, ведущий к частичному либо полному разрушению металла, развивается медленно, но в ходе продолжительной эксплуатации объектов может привести к критическим изменениям, существенно снижая функциональные характеристики изделий. Коррозия, как правило, протекает по электрохимическому механизму, что подчёркивает важность исследований анодного поведения металлов и сплавов в агрессивных средах. Особое внимание уделяется изучению анодных процессов, таких как взаимодействие свинцовых сплавов с растворами серной кислоты, что уже нашло широкое отражение в научной литературе [67-70].

При изучении процессов коррозии металлов и их сплавов широко применяются электрохимические методы, среди которых особо выделяются потенциостатические исследования. Эти подходы позволили получить ценные научные данные, ставшие важным достижением в области создания

коррозионностойких материалов. Благодаря использованию потенциостатических методов стало возможным анализировать поведение металлов и сплавов в пассивном состоянии, а также в процессе пассивации, определяя роль электродного потенциала. Примечательно, что взаимосвязь между скоростью растворения и потенциалом считается ключевой характеристикой коррозии, которая не только помогает выбрать оптимальный способ защиты металлов в конкретных условиях, но и прогнозировать их устойчивость к коррозии [71-73].

Свинцовый баббит, легированный магнием, цинком и кадмием, был изготовлен в шахтной лабораторной печи СШОЛ при температуре 450–500° С. Для плавки использовали высококачественные компоненты: свинец марки С1 (99,985 % Pb) (ГОСТ 3778-77), олово марки ОВЧ-000 (99,999 % Sn) (ГОСТ 860-75), металлическую сурьму марки Су00 (99,9 % Sb) (ГОСТ 1089-82), магний марки Мг95 (99,95 % Mg) (ГОСТ 804-93), цинк марки ЦВ0 (99,995 % Zn) (ГОСТ 3640-94) и кадмий марки КдО (99,96 % Cd) (ГОСТ 1467-93). Легирующие элементы вводились в количестве 0,1, 0,5, 1,0 и 2,0 масс.%, формируя баббит с заданными свойствами [127]. Из приготовленного расплава отливали цилиндрические образцы с диаметром 8 мм и длиной 140 мм, используя металлический кокиль, специально предназначенный для коррозионно-электрохимических проб. Для изучения электрохимических характеристик образцов их торцевая часть служила рабочим электродом [130]. Контроль состава сплавов осуществлялся путём точного взвешивания шихты и полученных образцов. Для проведения исследований применялись сплавы, масса которых составляла не менее 2,0 % от массы шихты [74].

Перед проведением исследований образцы сплавов подвергались механической обработке, которая включала последовательную зачистку наждачной бумагой, начиная с крупнозернистой (№2) и заканчивая мелкозернистой (№ 00). Такой метод обеспечивал качественную подготовку периферийной части образца, выполняющей роль рабочего электрода. Для эффективного удаления оксидного слоя с поверхности электродов при записи

потенциодинамических кривых применялась процедура катодной поляризации, а финальным этапом подготовки служила очистка поверхности электрода спиртом.

Для изоляции нерабочей части сплавов применяли покрытие из смеси смолы, состоящей из равных частей парафина и канифоли (50:50%). Перед экспериментом каждый образец тщательно шлифовали, обезжиривали спиртом, а затем помещали в раствор NaCl марки ЧДА (ГОСТ 4233-77) с целью определения бестокового потенциала коррозии [74-78].

Электрохимическое исследование образцов свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного магнием, цинком и кадмием, выполнялось с использованием импульсного потенциостата ПИ-50-1.1. Процесс проводился потенциостатическим методом при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с. Для управления экспериментом применялся программатор ПР-8, обеспечивающий автоматическую запись параметров на устройстве ЛКД-4, что позволило повысить точность и достоверность полученных результатов. Температура раствора строго поддерживалась на уровне 25° С с помощью термостата МЛШ-8, что гарантировало стабильные условия эксперимента. В качестве электрода сравнения использовался хлорид-серебряный электрод, а вспомогательным выступал платиновый электрод. Воспроизводимость результатов для электродов одного состава оставалась на высоком уровне, с отклонением не более  $\pm 2$  мВ, а скорость коррозии варьировалась в пределах 2–5 %. Исследование электрохимических свойств свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного магнием, цинком и кадмием, проводилось в строгом соответствии с описанной методикой, что обеспечивало достоверность и точность полученных данных [74-78].

На рисунке 4.1 [76] приведена подробная последовательность снятия полных поляризационных кривых для образцов свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в электролитической среде, содержащей 3,0%-ный раствор NaCl.

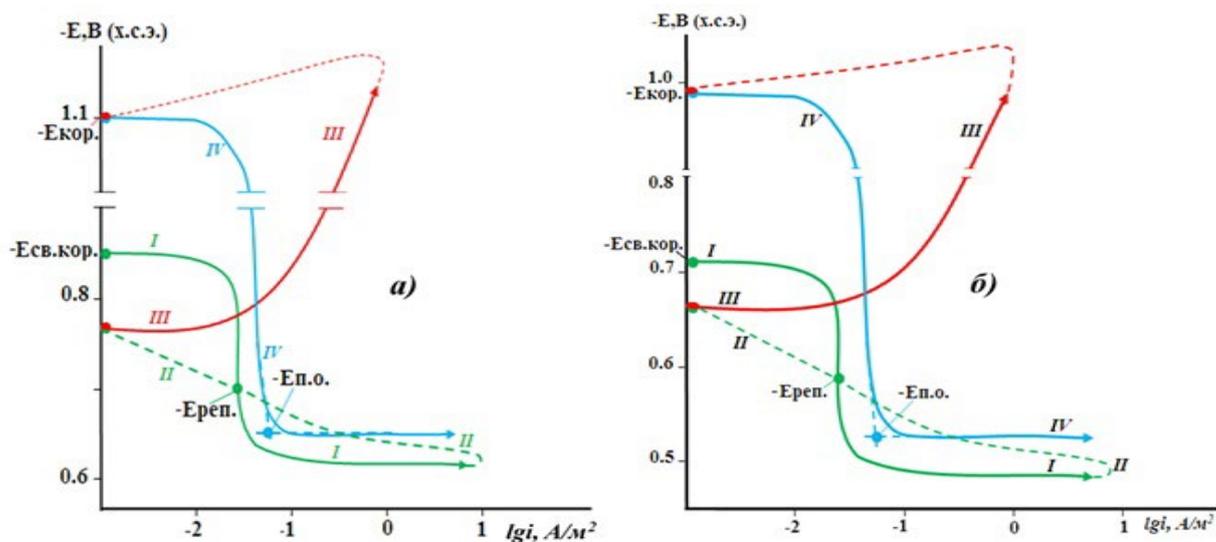


Рисунок 4.1. Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), легированного магнием 2.0 мас. % (б) в среде водного раствора 3,0 %-ного NaCl [76].

Во время электрохимических исследований образцы после погружения в раствор электролита NaCl подвергались поляризации в положительном направлении до достижения плотности тока  $lg=1\text{ А/м}^2$ ; это сопровождалось формированием питтингов, что проиллюстрировано на рисунке 4.1 (кривая I). Затем образцы подвергались поляризации в обратном направлении, как показано на рисунке 4.1 (кривые II и III), до достижения потенциала  $-1200\text{ мВ}$ . Этот процесс способствовал полному удалению оксидной плёнки с поверхности компонентов.

На завершающем этапе образцы подвергались повторной поляризации в положительном направлении. Это позволило записать анодную поляризационную кривую исследуемых сплавов, что отражено на рисунке 4.1 (кривая IV).

На рисунке 4.1 представлены четыре потенциодинамические кривые, полученные для исследуемых образцов в электролитической среде с концентрацией раствора NaCl 3,0%. Эксперимент проводился при скорости развёртки потенциала 2,0 мВ/с. Пунктирные линии на графике обозначают обратный ход поляризационных кривых, позволяя визуализировать динамику процессов. Определение ключевых электрохимических потенциалов, включая

потенциал питтингообразования ( $-E_{п.о.}$ ), осуществлялось на основе кривой IV, записанной после катодной поляризации и тем самым удаления оксидного слоя с поверхности исследуемых образцов [76].

Потенциал питтингообразования ( $-E_{п.о.}$ ) определялся на анодной кривой IV после катодной поляризации на пересечении касательных, проведенных по кривой IV, охватывающей областей пассивации и перепассивации [76].

В процессе регистрации полной поляризационной кривой выполнялось определение ключевых электрохимических параметров:

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

–  $E_{кор.}$  – потенциал коррозии;

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

–  $E_{рп.}$  – потенциал репассивации;

–  $i_{кор.}$  – ток коррозии.

Коррозия свинцового баббита протекает под контролем катодной реакции, связанной с ионизацией кислорода в нейтральной среде. Для вычисления тока коррозии применялся анализ катодной ветви потенциодинамических кривых с учётом тафелевской константы, равной ( $b_k = 0.12$  В), что обеспечивало высокую точность и надёжность результатов [76].

Скорость коррозии  $K$  рассчитывалась на основе тока коррозии ( $i_{кор.}$ ) с использованием следующей формулы:  $K = i_{кор.} \cdot k$ , где  $k = 3.865$  г/А·ч электрохимический эквивалент свинца [76].

#### **4.2. Влияние добавки магния на анодную устойчивость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в среде водного раствора NaCl**

На сегодняшний день требования к современным конструкционным материалам с высокими эксплуатационными свойствами, включая стойкость к коррозии, заметно возросли. Металлическая коррозия и методы её предотвращения остаются одними из наиболее актуальных научных, технических и экономических вопросов нашего времени. Многочисленные

проблемы, связанные с коррозией, замедляют развитие технологического прогресса во многих индустриальных сферах. Коррозионные процессы остаются серьёзным препятствием для развития технического прогресса в различных промышленных областях. Ежегодные экономические потери, вызванные разрушением металлических конструкций, достигают значительных масштабов. В связи с этим создание инновационных конструкционных материалов, основанных на свинцовых сплавах с минимальными добавками модифицирующих элементов, обеспечивающими высокий уровень устойчивости к коррозии, становится ключевым вызовом современности и залогом развития передовых технологий [129].

В данном разделе представлены результаты исследования, посвящённого коррозионно-электрохимическим характеристикам свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с добавками магния, который используется как модификатор структуры. Исследование проводилось в условиях раствора NaCl. Концентрация магния в составе свинцового баббита варьировалась в пределах 0,1 ÷ 2,0 масс.%. В ходе изучения синтезированных сплавов особое внимание уделялось временной динамике потенциала свободной коррозии, который измерялся в течение одного часа выдержки в среде электролита NaCl (таблицы 4.1- 4.3).

Таблица 4.1

Временная зависимость потенциала характеристики (х.с.э.) свободной коррозии ( $E_{\text{св.кор}}$ , В) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) от содержания магния в среде электролита 3,0%-го раствора NaCl

Время выдержки (минуты)	Содержания магний, мас. %				
	0.0	0.1	0.5	1.0	2.0
0	0,956	0,875	0,863	0,849	0,838
0,15	0,950	0,864	0,852	0,838	0,827
0,2	0,946	0,854	0,841	0,827	0,816
0,3	0,937	0,845	0,830	0,817	0,805
0,4	0,926	0,836	0,819	0,808	0,795
0,5	0,914	0,828	0,810	0,799	0,785
0,6	0,903	0,819	0,801	0,791	0,776
2	0,894	0,810	0,793	0,782	0,768
3	0,886	0,802	0,785	0,775	0,760
4	0,878	0,794	0,777	0,767	0,752
5	0,871	0,786	0,770	0,760	0,745
10	0,864	0,779	0,763	0,753	0,738
20	0,858	0,772	0,757	0,746	0,732
30	0,854	0,766	0,751	0,740	0,726
40	0,852	0,760	0,745	0,735	0,720
50	0,850	0,755	0,740	0,730	0,716
60	0,850	0,750	0,737	0,726	0,713

Таблица 4.2

Временная зависимость потенциала характеристики (х.с.э.) свободной коррозии ( $E_{\text{св.кор}}$ , В) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) от содержания магния в среде электролита 0,3%-го раствора NaCl

Время выдержки (минуты)	Содержание магния, мас. %				
	0.0	0.1	0.5	1.0	2.0
0	0,842	0,745	0,739	0,727	0,716
0,15	0,834	0,734	0,728	0,716	0,704
0,2	0,825	0,723	0,717	0,706	0,693
0,3	0,815	0,713	0,706	0,695	0,682
0,4	0,804	0,704	0,696	0,684	0,670
0,5	0,793	0,696	0,687	0,674	0,659
0,6	0,782	0,688	0,678	0,665	0,649
2	0,772	0,680	0,670	0,656	0,639
3	0,763	0,672	0,662	0,648	0,630
4	0,755	0,665	0,654	0,640	0,621
5	0,748	0,658	0,646	0,632	0,614
10	0,741	0,652	0,639	0,625	0,607
20	0,735	0,646	0,632	0,618	0,601
30	0,730	0,640	0,626	0,611	0,596
40	0,725	0,635	0,620	0,605	0,590
50	0,722	0,630	0,615	0,600	0,584
60	0,720	0,626	0,612	0,595	0,580

Таблица 4.3

Временная зависимость потенциала характеристики (х.с.э.) свободной коррозии ( $E_{св.кор}$ , В) (х.с.э.) свинцового сплава Pb15Sb10Sn от содержания магния в среде электролита 0,03%-го раствора NaCl.

Время выдержки (минуты)	Содержание магния (мас. %)				
	0.0	0.1	0.5	1.0	2.0
0	0,726	0,655	0,637	0,626	0,617
0,15	0,715	0,643	0,626	0,616	0,608
0,2	0,705	0,632	0,615	0,605	0,597
0,3	0,693	0,622	0,605	0,595	0,586
0,4	0,682	0,612	0,595	0,586	0,576
0,5	0,671	0,603	0,587	0,578	0,567
0,6	0,660	0,594	0,580	0,570	0,558
2	0,650	0,586	0,573	0,562	0,549
3	0,643	0,579	0,566	0,554	0,540
4	0,636	0,572	0,560	0,547	0,531
5	0,630	0,566	0,554	0,540	0,524
10	0,625	0,560	0,548	0,533	0,517
20	0,620	0,555	0,542	0,527	0,510
30	0,617	0,550	0,536	0,521	0,504
40	0,614	0,546	0,530	0,515	0,498
50	0,612	0,543	0,525	0,510	0,493
60	0,612	0,540	0,520	0,505	0,490

Данные экспериментов по изучению поведения потенциала свободной коррозии свинцового баббита с добавками магния, проведённых в трёх средах раствора NaCl, наглядно представлены на рисунке 4.2.

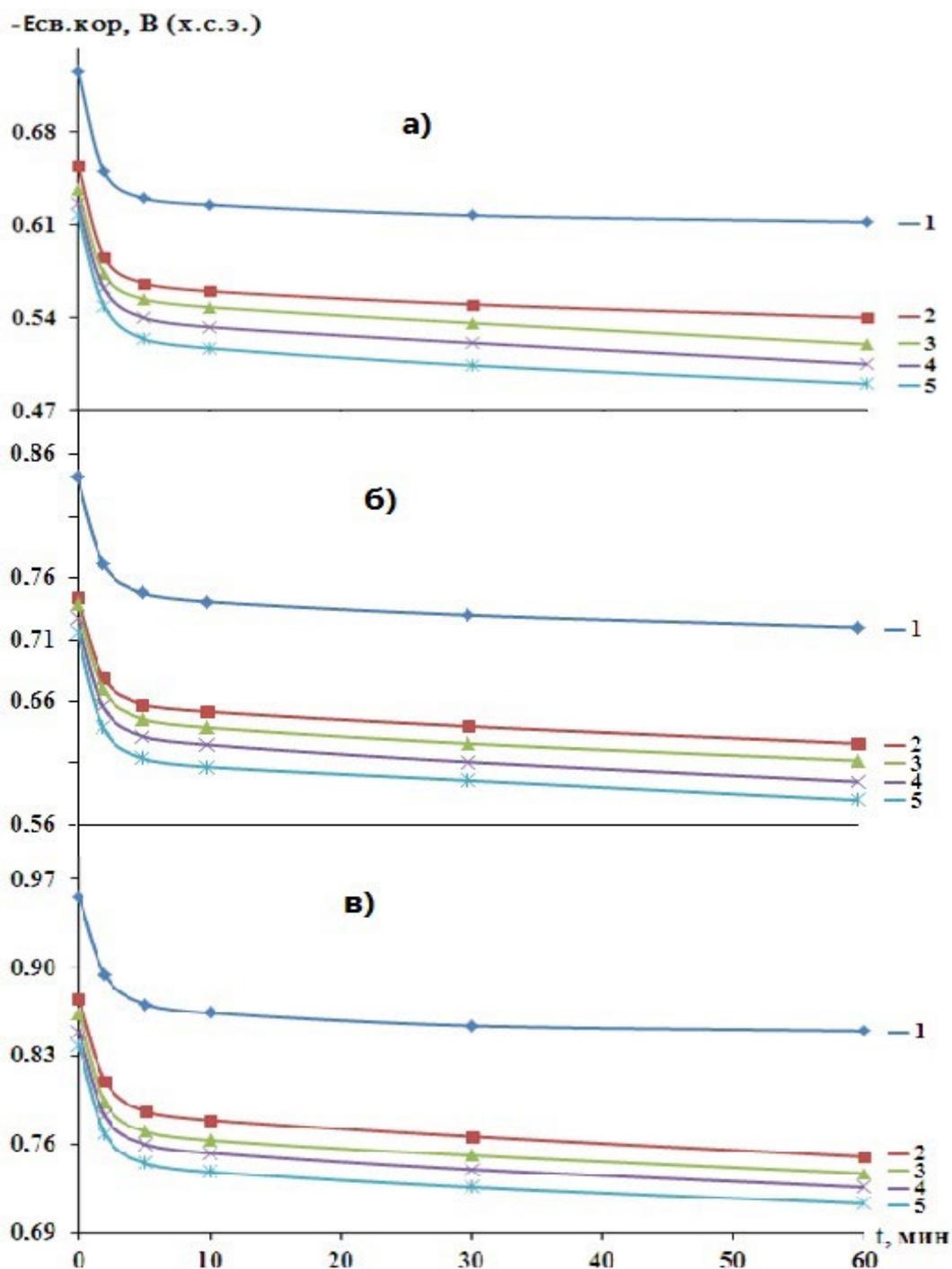


Рисунок 4.2. Потенциал свободной коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1) с магнием, мас.‰: 0,1 (2); 0,5 (3); 1,0 (4); 2,0 (5), в зависимости от времени, в среде электролита 0,03 % (а), 0,3 % (б) и 3,0 %-го (в) раствора NaCl

В таблице 4.4 приведены обобщённые данные коррозионно-электрохимических исследований свинцового баббита Б(PbSb15Sn10),

модифицированного магнием, в растворе электролита NaCl с концентрациями мас. % 0,03; 0,3 и 3,0.

Таблица 4.4

Коррозионно-электрохимические характеристики свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с магнием в среде электролита NaCl

Среда NaCl (мас. %)	Содержание магния в сплаве (мас. %)	Электрохимические потенциалы (В) (х.с.э.)				Скорость коррозии сплавов	
		$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{рп.}}$	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2$ А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^{-3}$ г/м <sup>2</sup> ·ч
0,03	0,0	0,611	1,000	0,510	0,611	0,56	21,64
	0,1	0,539	0,927	0,445	0,544	0,45	17,39
	0,5	0,519	0,918	0,435	0,534	0,43	16,61
	1,0	0,504	0,909	0,425	0,524	0,41	15,84
	2,0	0,476	0,900	0,415	0,514	0,39	15,07
0,30	0,0	0,719	1,066	0,595	0,690	0,75	28,98
	0,1	0,605	0,970	0,498	0,596	0,64	24,73
	0,5	0,611	0,961	0,489	0,588	0,62	23,96
	1,0	0,594	0,951	0,480	0,580	0,60	23,19
	2,0	0,579	0,940	0,471	0,572	0,58	22,41
3,0	0,0	0,849	1,100	0,650	0,700	0,90	34,78
	0,1	0,749	1,021	0,554	0,615	0,79	30,53
	0,5	0,736	1,011	0,554	0,606	0,77	29,76
	1,0	0,725	1,001	0,535	0,597	0,75	28,98
	2,0	0,712	0,991	0,525	0,588	0,73	28,21

Увеличение содержания магния в свинцовом баббите Б(PbSb15Sn10) приводит к заметному снижению концентрации хлорид-ионов, а также к смещению потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации в область положительных значений. Легирование состава баббита с добавлением магния обеспечивает уменьшение скорости коррозии материала на 18–30% [129–131]. Рисунок 4.3 демонстрирует графическую зависимость скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) от уровня содержания магния в среде электролита NaCl с различной концентрацией. Во всех изученных растворах NaCl добавление магния способствует существенному снижению коррозионной активности исходного материала.

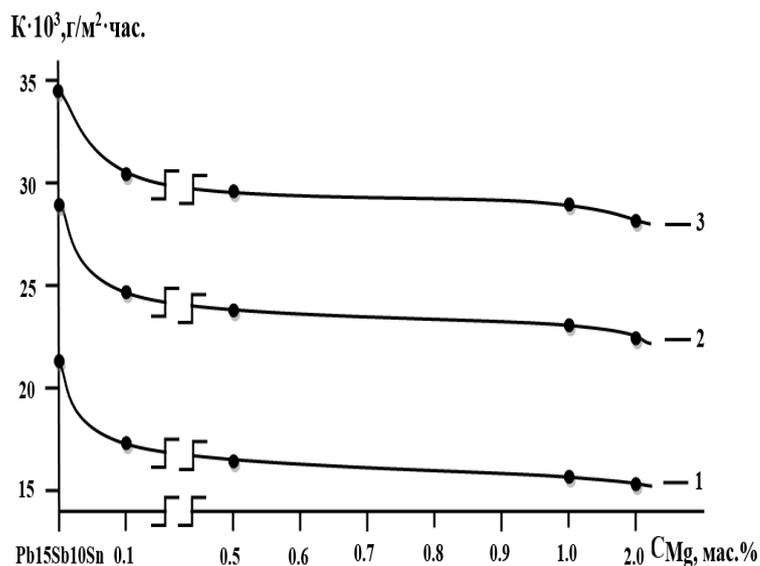


Рисунок 4.3. Зависимость скорости коррозии свинцового баббита Б(РbSb15Sn10) с магнием, мас. %: 0,03(1);0,3(2); 3,0(3) в среде электролита NaCl [129-131].

На рисунке 4.4 представлена зависимость плотности тока коррозии свинцового баббита Б(РbSb15Sn10), подвергнутого легированию с использованием магния. Добавление магния приводит к снижению плотности тока коррозии исходного баббита, демонстрируя улучшенные антикоррозионные свойства. Однако, с увеличением концентрации хлорид-ионов в растворе NaCl наблюдается повышение плотности тока коррозии сплавов, независимо от уровня содержания магния в их составе [129].

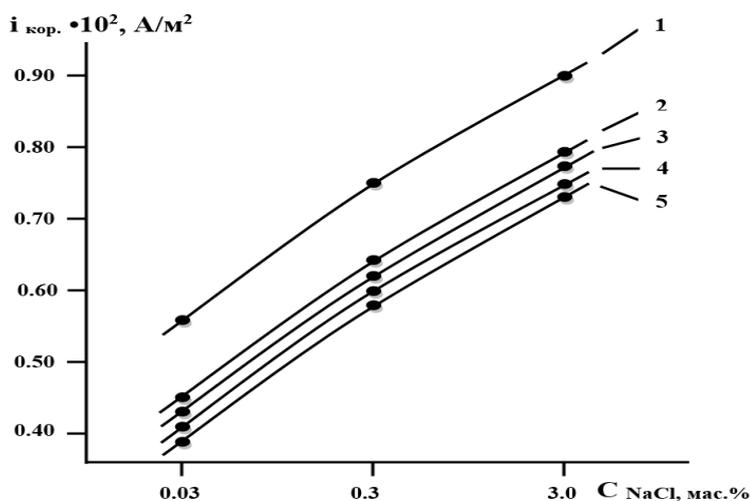


Рисунок 4.4. Зависимость плотности тока коррозии свинцового баббита Б(РbSb15Sn10) (1), содержащего магний, мас. %: 0,1 (2); 0,5 (3); 1,0 (4); 2,0 (5) от концентрации NaCl [129]

На рисунке 4.5 приведены анодные ветви потенциодинамических кривых для исследованных сплавов. Анализ показывает, что увеличение концентрации магния приводит к снижению плотности тока коррозии исходных сплавов, а также к заметному смещению потенциалов свободной коррозии ( $E_{св.кор.}$ ) и питтингообразования ( $E_{п.о.}$ ) в положительную область. Это свидетельствует о повышении коррозионной стойкости материалов при модификации их состава.

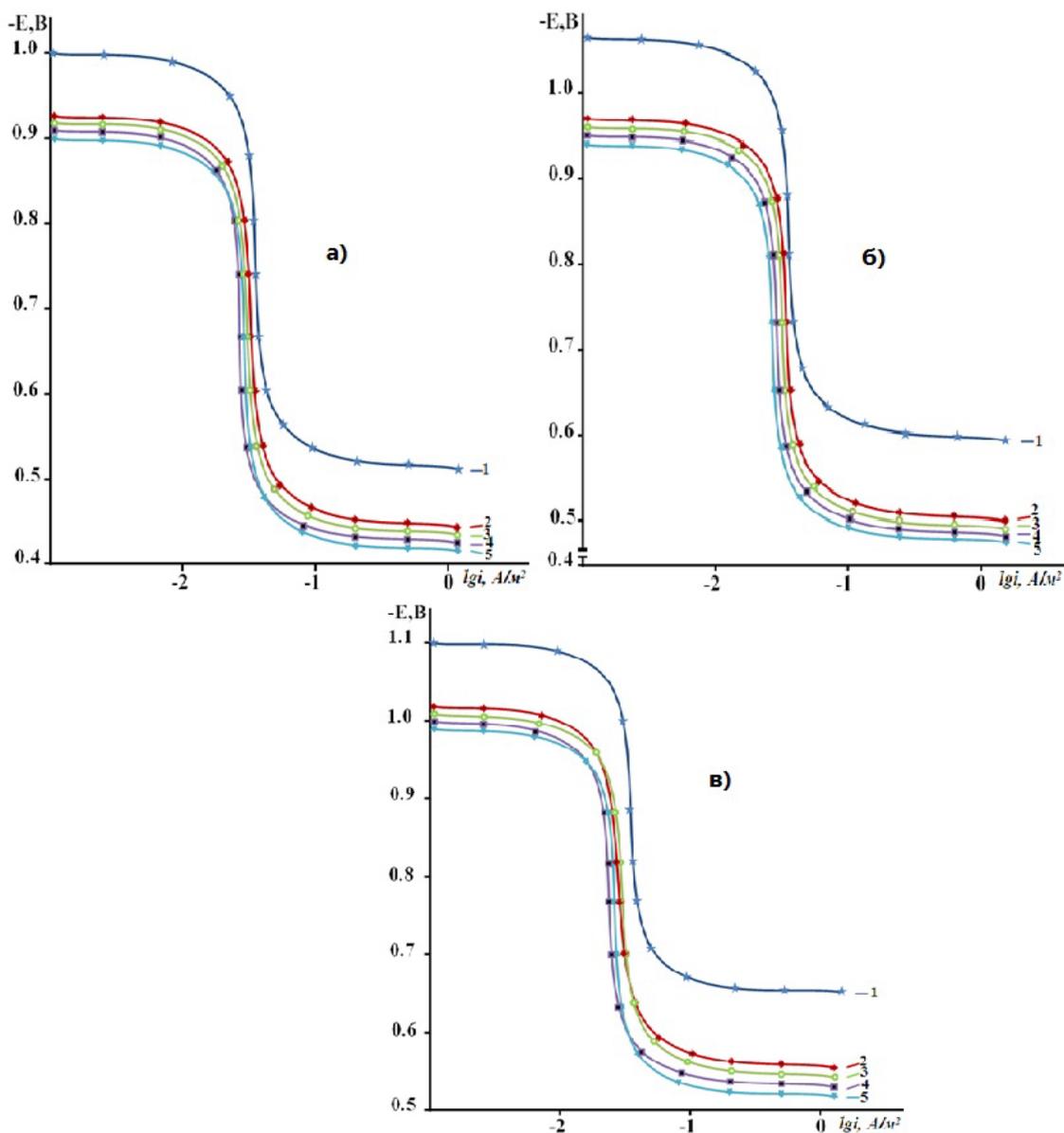


Рисунок 4.5. Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), содержащего магний, мас. %: 0,1 (2); 0,5 (3); 1,0 (4); 2,0 (5) в среде электролита 0,03 % (а), 0,3 % (б) и 3,0 %-го (в) раствора NaCl .

На основании данных литературных источников, магний оказывает благоприятное влияние на антикоррозионные свойства свинца в растворе электролита  $H_2SO_4$ . Установлено, что добавление магния в концентрации до 2,0 мас. % приводит к повышению коррозионной стойкости свинца в данной среде. Однако, дальнейшее увеличение содержания магния в свинцовом баббите Б(PbSb15Sn10) вызывает значительное снижение устойчивости электрода, обусловленное развитием межкристаллитной коррозии [129–131].

Свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10), модифицированный магнием, показывает снижение коррозионной устойчивости в нейтральной среде раствора хлорида натрия, что связано с высокой растворимостью магния в твёрдой фазе свинца, содержащей сурьму и олово. При концентрации магния до 2,0 мас. % в составе исходного сплава тенденция к снижению устойчивости материала сохраняется [129–131].

Анализ полученных данных позволяет заключить, что свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10), легированный магнием в концентрации до 2,0 мас.%, независимо от состава концентрации электролита хлорида натрия ведёт к снижению скорости коррозии на 18–30%.

Исследования показали, что свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) с магнием демонстрирует улучшение электрохимических свойств при значительном спаде концентрации хлорид-ионов в электролите (в 100 раз). Эти изменения способствуют уменьшению скорости коррозии сплава на 70% и смещению электродных потенциалов в положительную область значений [129–131].

#### **4.3. Влияние цинка на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в среде раствора NaCl**

В этой части описаны результаты потенциостатического анализа свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного цинком, выполненного в растворе хлорида натрия. Опыты проводились при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с. Концентрация цинка в составе баббита менялась в

пределах 0,1 ÷ 2,0 мас.%. Для опытов использовались среды электролита NaCl с концентрациями 0,03; 0,3 и 3,0 мас. % [132, 133].

Результаты эксперимента представлены в таблице 4.5 [132, 133]. Во время потенциодинамического анализа исследуемых сплавов была изучена временная динамика потенциала свободной коррозии в течение одного часа выдержки водного раствора хлорида натрия.

Таблица 4.5

Временная зависимость потенциала характеристики (х.с.э.) свободной коррозии ( $E_{св.корр}$ , В) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) от содержания цинка в среде раствора NaCl [132, 133].

Среда NaCl мас.%	Содержание цинка 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
	0,1	0,626	0,595	0,581	0,560	0,553	0,546	0,535	0,529
	0,5	0,618	0,585	0,567	0,540	0,532	0,526	0,515	0,508
	1,0	0,609	0,573	0,556	0,532	0,525	0,518	0,506	0,494
	2,0	0,596	0,556	0,538	0,511	0,504	0,497	0,485	0,477
0,30	0,0	0,834	0,793	0,772	0,748	0,741	0,735	0,725	0,720
	0,1	0,712	0,674	0,658	0,637	0,631	0,625	0,615	0,606
	0,5	0,704	0,668	0,650	0,626	0,619	0,612	0,600	0,594
	1,0	0,795	0,658	0,641	0,617	0,610	0,603	0,590	0,583
	2,0	0,682	0,640	0,624	0,600	0,593	0,586	0,575	0,569
3,0	0,0	0,950	0,914	0,894	0,871	0,864	0,858	0,852	0,850
	0,1	0,826	0,788	0,773	0,755	0,750	0,746	0,738	0,736
	0,5	0,814	0,782	0,767	0,748	0,743	0,738	0,728	0,724
	1,0	0,806	0,772	0,758	0,739	0,733	0,728	0,719	0,711
	2,0	0,798	0,764	0,750	0,732	0,726	0,720	0,710	0,700

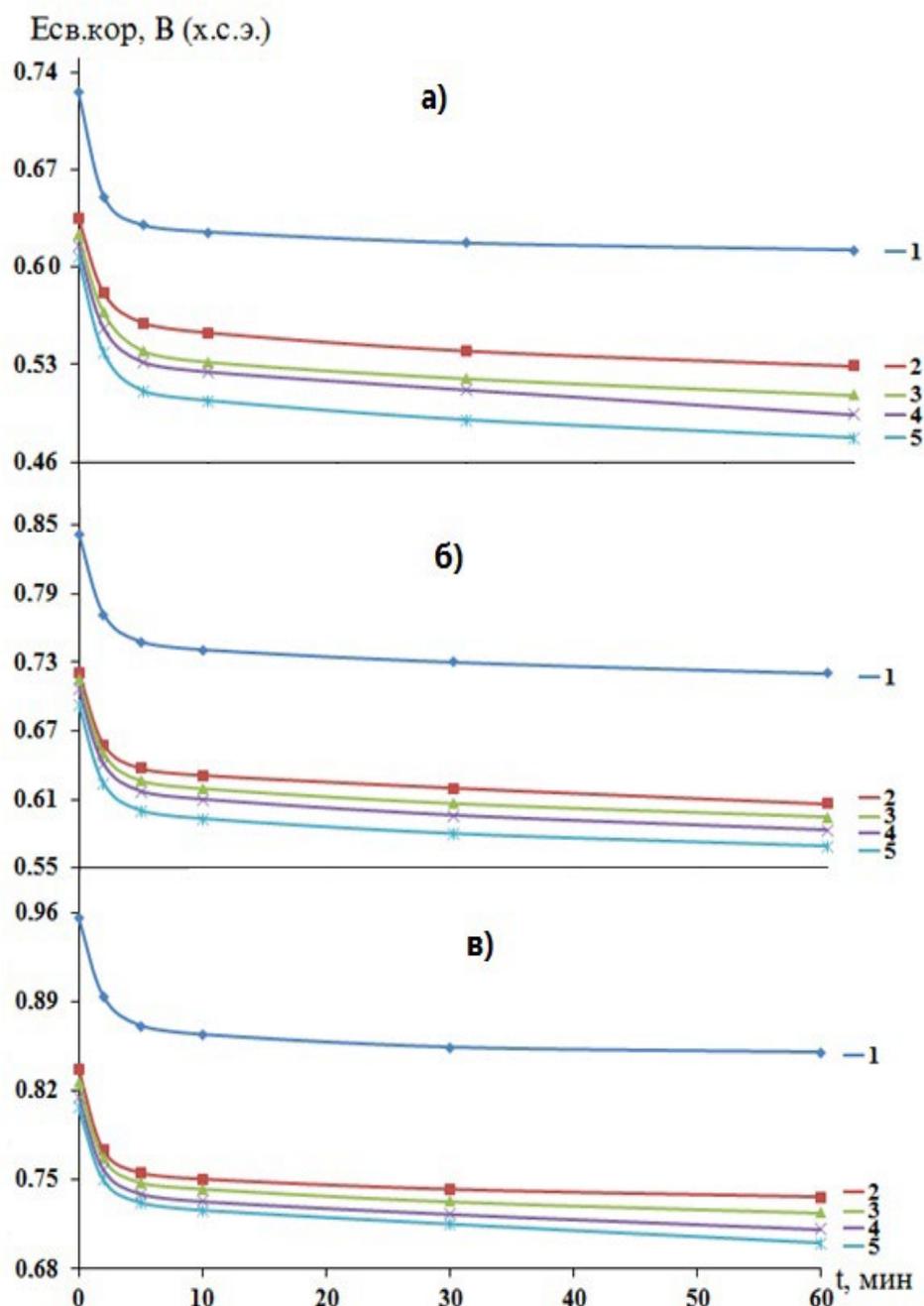


Рисунок 4.6. Временная зависимость потенциала свободной коррозии ( $E_{св.кор}$ , В) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), содержащего цинк, мас. %: 0,1(2); 0,5(3); 1,0(4); 2,0(5), в среде электролита 0,03 % (а), 0,3 % (б) и 3,0 %-го (в) раствора NaCl [132, 133].

На рисунках 4.6–4.9, а также в таблице 4.4 приведены результаты проведённых исследований. Как видно из рисунка 4.5, в процессе выдержки образцов в средах NaCl с концентрациями 0,03; 0,3 и 3,0 мас. %, происходит

смещение потенциала свободной коррозии ( $-E_{\text{св. кор.}}$ ) в положительную область значений.

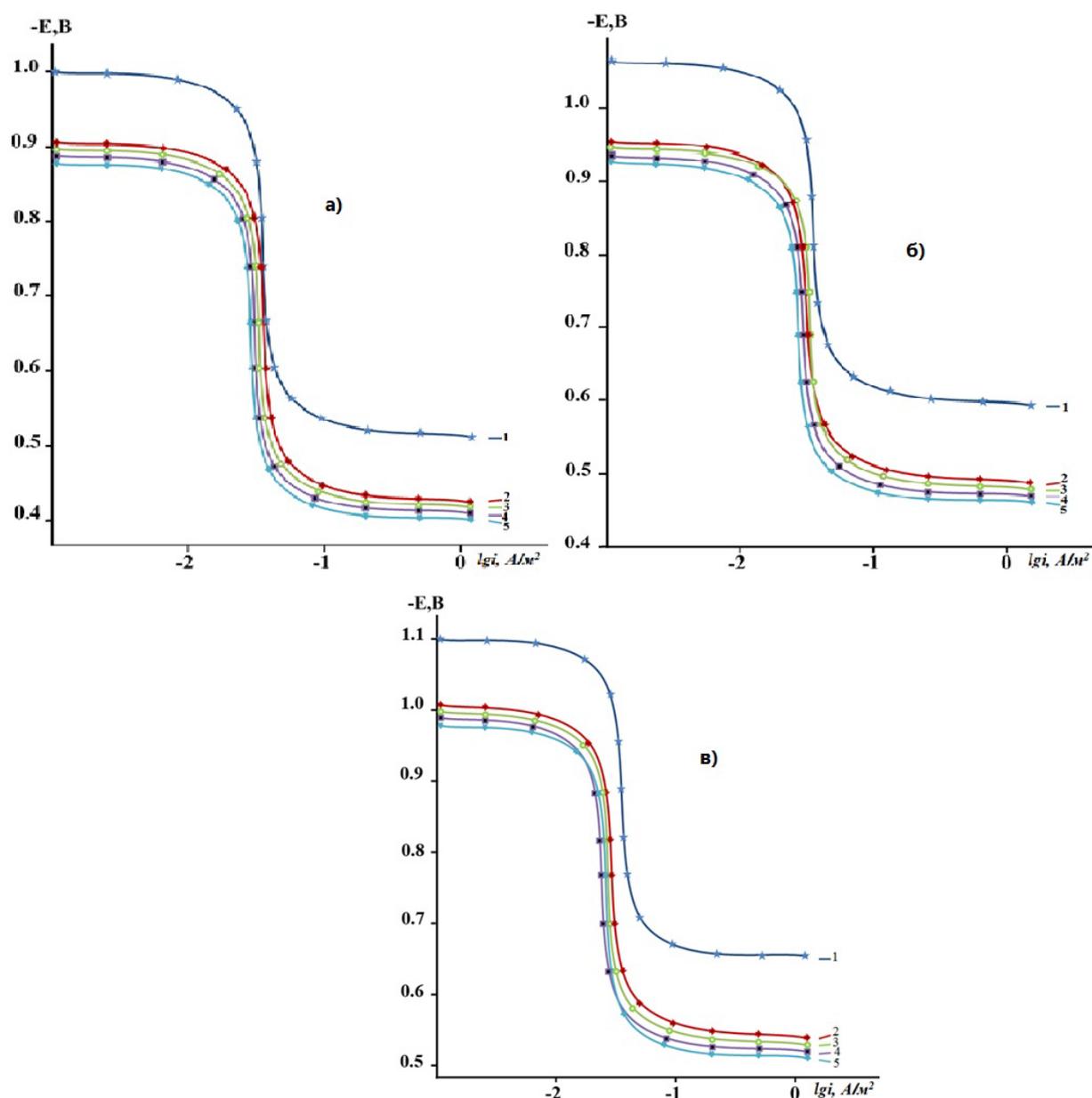


Рисунок 4.7. Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые свинцового баббита Б(PbSb15Sn10Na) (1), содержащего цинк, мас. %: 0,1(2);0,5(3);1,0(4);2,0(5), в среде электролита 0,03%(а) и 3,0%-ного (б) NaCl

В таблице 4.6 представлены ключевые параметры коррозионно-электрохимического процесса анодной коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного цинком. Установлено, что добавление цинка приводит к смещению потенциалов коррозии, питтингообразования и

репассивации в положительную область значений. Эта зависимость отчётливо проявляется во всех исследованных средах с содержанием NaCl в концентрациях 0,03, 0,3 и 3,0 мас. %.

Таблица 4.6

Коррозионно-электрохимические характеристики свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с цинком в среде электролита NaCl [132, 133].

Среда NaCl	Содержание цинка в сплаве (мас.%)	Электрохимические потенциалы, (В) (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		$-E_{св.кор.}$	$-E_{кор.}$	$-E_{п.о}$	$-E_{рп.}$	$i_{кор.} \cdot 10^2, \text{ А/м}^2$	$K \cdot 10^3 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$
0,03	0,0	0,611	1,000	0,510	0,611	0,56	21,64
	0,1	0,539	0,907	0,426	0,526	0,42	16,23
	0,5	0,519	0,898	0,417	0,518	0,40	15,46
	1,0	0,504	0,889	0,409	0,509	0,38	14,68
	2,0	0,476	0,880	0,400	0,500	0,36	13,91
0,3	0,0	0,719	1,066	0,595	0,690	0,75	28,98
	0,1	0,605	0,955	0,486	0,585	0,60	23,19
	0,5	0,593	0,946	0,477	0,577	0,58	22,41
	1,0	0,582	0,938	0,469	0,569	0,56	21,64
	2,0	0,568	0,930	0,460	0,561	0,54	20,87
3,0	0,0	0,849	1,100	0,650	0,700	0,90	34,78
	0,1	0,735	1,008	0,540	0,597	0,75	28,95
	0,5	0,723	0,988	0,531	0,588	0,73	28,21
	1,0	0,710	0,989	0,522	0,579	0,71	27,44
	2,0	0,700	0,980	0,512	0,570	0,69	26,66

С увеличением роста концентрации цинка отмечается плавное снижение скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) до 23–35%. Эта

тенденция прослеживается во всех трёх изученных средах. Данный процесс сопровождается смещением анодных потенциодинамических кривых в положительную область значений потенциалов (рис.4.7). При этом рост концентрации хлорид-ионов в электролите NaCl приводит к увеличению скорости коррозии сплавов вне зависимости от их состава [132, 133].

На рисунках 4.8 и 4.9 представлены графики, отражающие зависимости скорости коррозии и плотности коррозионного тока свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного цинком, в среде водного раствора NaCl. Анализ данных показывает, что увеличение содержания цинка в составе исходного материала приводит к уменьшению скорости коррозии на 23–35%. Кроме того, смещение параметров коррозии, питтингообразования и репассивации в положительную область значений свидетельствует об улучшении антикоррозионных характеристик.

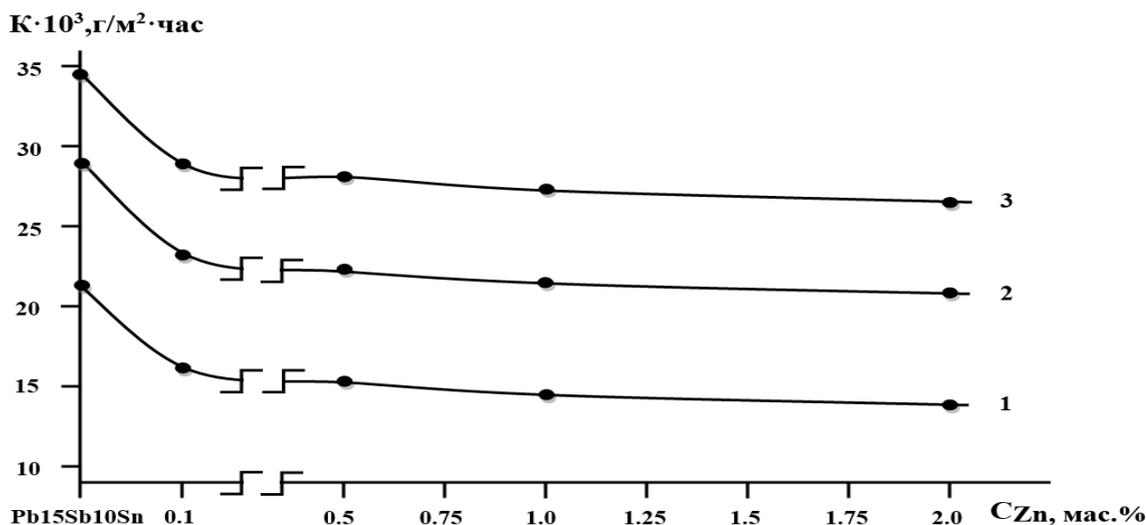


Рисунок 4.8. Зависимость скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного цинком, мас. %: 0,03 (1); 0,3 (2); 3,0 (3), в среде электролита NaCl [132, 133].

На рисунке 4.8 показана зависимость плотности тока анодной коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) от концентрации раствора хлорида натрия. Анализ данных демонстрирует, что увеличение содержания хлорид-ионов в электролите приводит к росту скорости коррозии сплавов, причём этот эффект

наблюдается независимо от уровня содержания цинка в составе баббита Б(PbSb15Sn10).

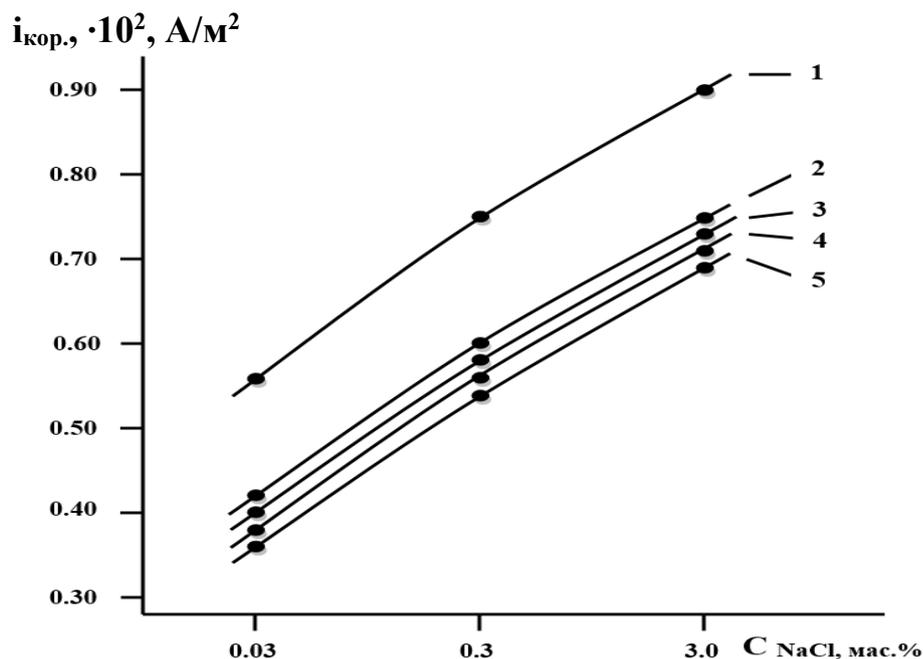


Рисунок 4.9. Зависимость плотности тока коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), содержащего цинк, мас. %: 0,1 (2); 0,5 (3); 1,0 (4); 2,0 (5) от концентрации электролита NaCl [132, 133].

Добавление цинка в концентрации до 2,0 мас. % в сплав способствует значительному улучшению его антикоррозионных свойств. Для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного цинком, благодаря высокой растворимости цинка в твёрдой фазе свинца с сурьмой и оловом, наблюдается дальнейшее повышение коррозионной устойчивости. Этот эффект сохраняется даже в нейтральной среде водного раствора хлорида натрия [132, 133].

Полученные значения коррозионно-электрохимических свойств свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного цинком, в растворе хлорида натрия демонстрируют высокую степень корреляции с данными, полученными для чистого свинца в среде серной кислоты. Проведённые исследования анодных свойств сплавов свинца, содержащих сурьму и олово, позволяют рекомендовать их в качестве основы для производства антифрикционных материалов. Это обеспечивает значительный

экономический эффект благодаря снижению материалоемкости продукции, увеличению её срока службы и усилению прочности.

#### **4.4. Влияние кадмия на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в среде электролита NaCl**

Предотвращение коррозии металлов представляет собой одну из ключевых научных и экономических задач современности. Эта проблема приводит к значительным потерям, составляющим около 12% от общего объёма годового производства чёрных металлов [134].

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 современных условиях значительно увеличилась доля потерь, вызванных опасными формами коррозии, такими как коррозионное растрескивание, межкристаллитная коррозия, питтингообразование и другие. Для предотвращения разрушения металлов и сплавов применяются методы, направленные на замедление скорости коррозии, которые учитывают особенности её протекания в различных средах [134].

Одним из наиболее эффективных способов улучшения коррозионной стойкости металлов и сплавов является их легирование. Этот метод позволяет значительно снизить скорость коррозии за счёт добавления специальных компонентов в состав материала. Кадмий, благодаря своим уникальным свойствам, представляет собой перспективную легирующую добавку свинцовому баббиту Б(PbSb15Sn10) в условиях воздействия агрессивных сред [134].

Анализ коррозионно-электрохимических свойств свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного кадмием, осуществлялся в среде водного

раствора хлорида натрия, который использовался в качестве аналога морской воды [134].

В ходе изучения коррозионно-электрохимических свойств синтезированных сплавов была проведена оценка временной динамики потенциала свободной коррозии в течение одного часа выдержки в растворе хлорида натрия; результаты эксперимента представлены в таблице 4.7. Установлено, что как для исходного материала, так и для сплавов, модифицированных кадмием, характерно начальное смещение потенциала свободной коррозии в положительную область, независимо от времени выдержки. Итоговые данные исследования потенциала свободной коррозии свинцового баббита, легированного кадмием, в трёх различных концентрациях водного раствора NaCl представлены на рисунке 4.10 [134].

На таблице 4.8 представлены данные, характеризующие коррозионно-электрохимические свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в растворе хлорида натрия. Установлено, что увеличение концентрации кадмия в составе баббита приводит к смещению потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации в положительную область, что свидетельствует о повышении антикоррозионных характеристик материала.

Эта закономерность прослеживается во всех исследованных средах водного раствора хлорида натрия с концентрациями 0,03; 0,3 и 3,0 %. Добавление кадмия позволяет снизить скорость коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) почти на 41% в данных средах. При увеличении содержания кадмия до 2,0 мас. % скорость коррозии исходного материала демонстрирует стабильное снижение. Анализ таблицы показывает, что увеличение концентрации хлорид-ионов водного раствора хлорида натрия приводит к ускорению коррозии сплавов, независимо от их состава, сопровождаясь смещением электрохимических потенциалов в отрицательную область [134].

Таблица 4.7

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

Среда NaCl	Содержание кадмия 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
	0,1	0,613	0,586	0,570	0,548	0,542	0,536	0,525	0,518
	0,5	0,606	0,577	0,559	0,533	0,525	0,518	0,506	0,496
	1,0	0,596	0,559	0,541	0,518	0,511	0,504	0,490	0,483
	2,0	0,584	0,545	0,527	0,500	0,493	0,486	0,475	0,467
0,30	0,0	0,834	0,793	0,772	0,748	0,741	0,735	0,725	0,720
	0,1	0,700	0,663	0,646	0,622	0,615	0,608	0,597	0,590
	0,5	0,685	0,646	0,630	0,609	0,602	0,596	0,585	0,577
	1,0	0,670	0,636	0,620	0,599	0,592	0,586	0,574	0,568
	2,0	0,658	0,624	0,608	0,586	0,579	0,572	0,560	0,554
3,0	0,0	0,950	0,914	0,894	0,871	0,864	0,858	0,852	0,850
	0,1	0,818	0,784	0,768	0,746	0,740	0,735	0,726	0,721
	0,5	0,807	0,772	0,756	0,736	0,730	0,724	0,713	0,709
	1,0	0,799	0,764	0,748	0,726	0,719	0,712	0,702	0,698
	2,0	0,787	0,751	0,735	0,713	0,707	0,701	0,690	0,685

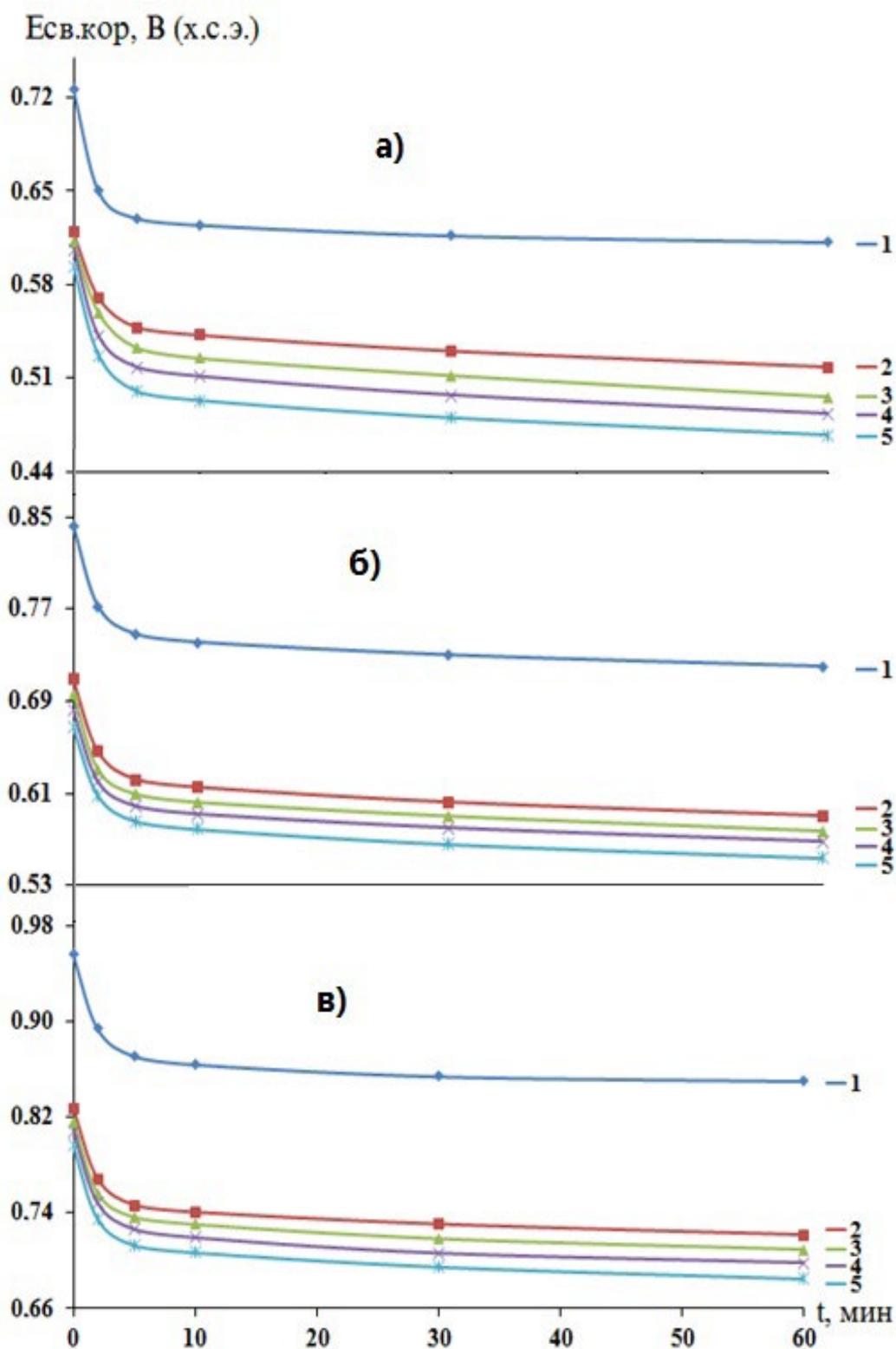


Рисунок. 4.10. Временная зависимость потенциала свободной коррозии ( $E_{св.кор.}$ , В) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), содержащего кадмий, мас.‰: 0,1 (2); 0,5 (3); 1,0 (4); 2,0 (5) в среде электролита 0,03 % (а), 0,3 % (б) и 3,0 %-го (в) раствора NaCl

Таблица 4.8

Коррозионно-электрохимические характеристики свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с кадмием в среде электролита NaCl [134].

Среда NaCl, мас. %	Содержание кадмия в сплаве, масс. %	Электрохимические потенциалы(х. с. э. )(В)				Скорость коррозии	
		$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{рп.}}$	$i_{\text{кор.}}$ $\cdot 10^2,$ $\text{А/м}^2$	$K \cdot 10^3,$ $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$
0,03	0,0	0,611	1,000	0,510	0,611	0,56	21,64
	0,1	0,517	0,896	0,414	0,515	0,39	15,07
	0,5	0,419	0,887	0,406	0,506	0,37	14,30
	1,0	0,482	0,878	0,398	0,498	0,35	13,57
	2,0	0,466	0,869	0,390	0,490	0,33	12,75
0,3	0,0	0,716	1,066	0,595	0,690	0,75	28,98
	0,1	0,589	0,9470	0,475	0,574	0,57	22,03
	0,5	0,576	0,938	0,467	0,566	0,55	21,25
	1,0	0,567	0,929	0,459	0,558	0,53	20,48
	2,0	0,563	0,920	0,451	0,550	0,51	19,71
3,0	0,0	0,849	1,100	0,650	0,700	0,90	34,78
	0,1	0,720	0,998	0,522	0,586	0,72	27,82
	0,5	0,708	0,985	0,513	0,577	0,70	27,05
	1,0	0,697	0,976	0,505	0,568	0,68	26,28
	2,0	0,684	0,968	0,496	0,559	0,68	25,50

На рисунке 4.11 отображена взаимосвязь между содержанием кадмия в свинцовом баббите Б(PbSb15Sn10) и скоростью его коррозии. Анализ данных показывает, что увеличение концентрации кадмия приводит к стабильному

снижению скорости коррозии первоначального материала во всех трёх экспериментальных средах.

Повышение коррозионной стойкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) при добавлении кадмия связано с его способностью легировать структуру твёрдого раствора на основе свинца. Этот процесс сопровождается увеличением активной поверхности анода, а также формированием более плотного защитного слоя, состоящего из малорастворимых продуктов окисления, что значительно снижает скорость коррозии материала.

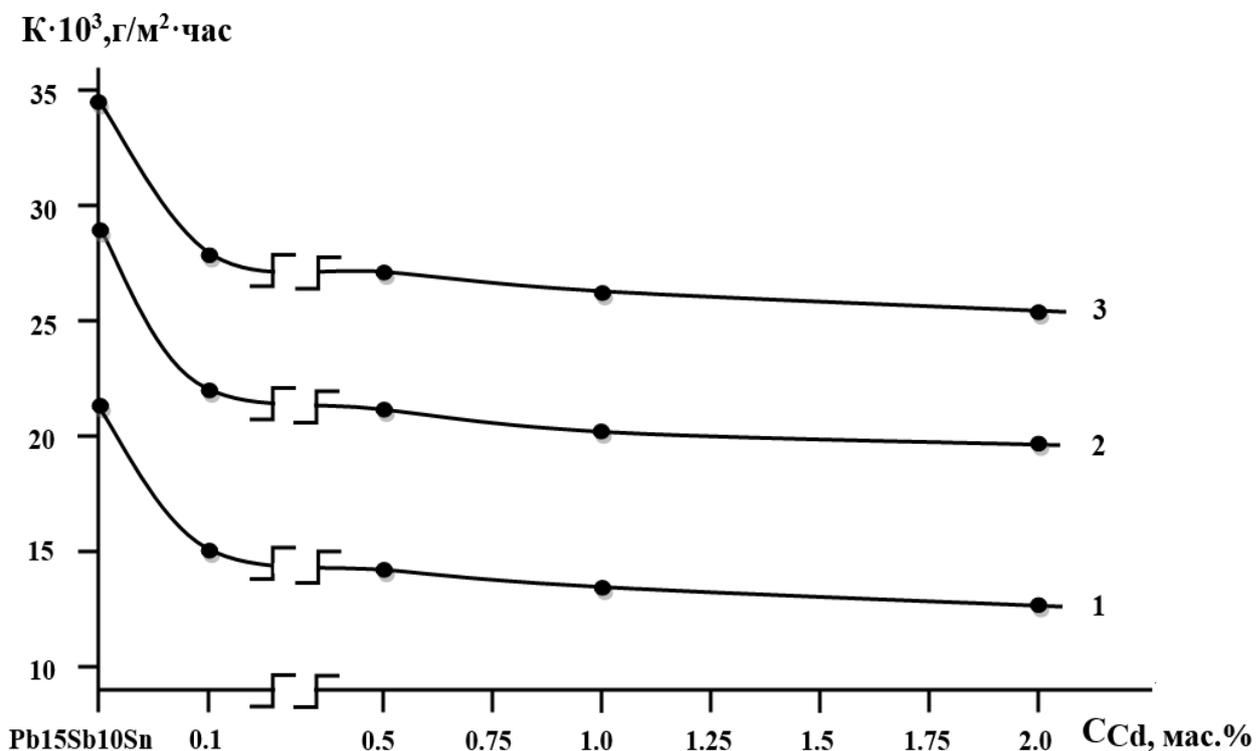


Рисунок 4.11. Зависимость скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с кадмием в среде электролита 0,03 (1); 0,3 (2); 3,0 (3) NaCl

На рисунке 4.12 представлена взаимосвязь между плотностью коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) и концентрацией водного раствора NaCl для сплавов с разным содержанием кадмия. Как и предполагалось, увеличение агрессивности среды приводит к росту плотности коррозионного тока, что подтверждает влияние концентрации хлорид-ионов на интенсивность коррозионных процессов [134].

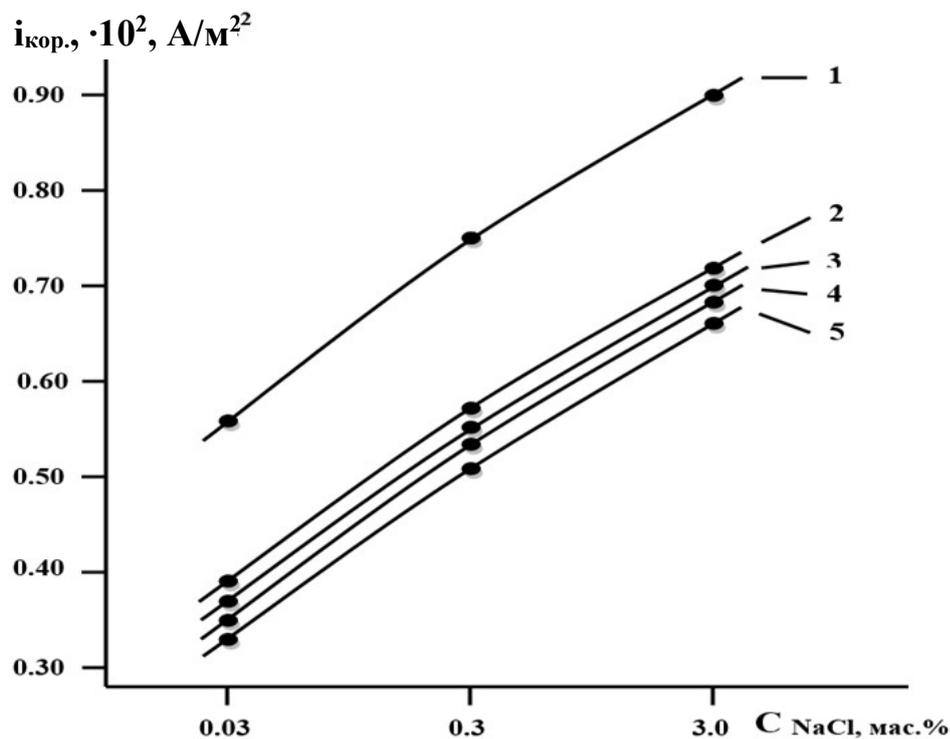


Рисунок 4.12. Зависимость плотности тока коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1) с кадмием мас.‰: 0,1(2); 0,5(3); 1,0(4); 2,0(5) от концентрации NaCl

На рисунке 4.13 представлены анодные ветви потенциостатических кривых для баббитов, содержащих различные концентрации кадмия. Увеличение содержания кадмия способствует смещению потенциалов свободной коррозии ( $E_{св.кор.}$ ) и питтингообразования ( $E_{п.о.}$ ) в положительную область, что сопровождается уменьшением плотности коррозионного тока. Эти изменения также отражаются в положительном сдвиге анодных ветвей потенциодинамических кривых для сплавов, легированных кадмием, в сравнении с исходным компонентом [134].

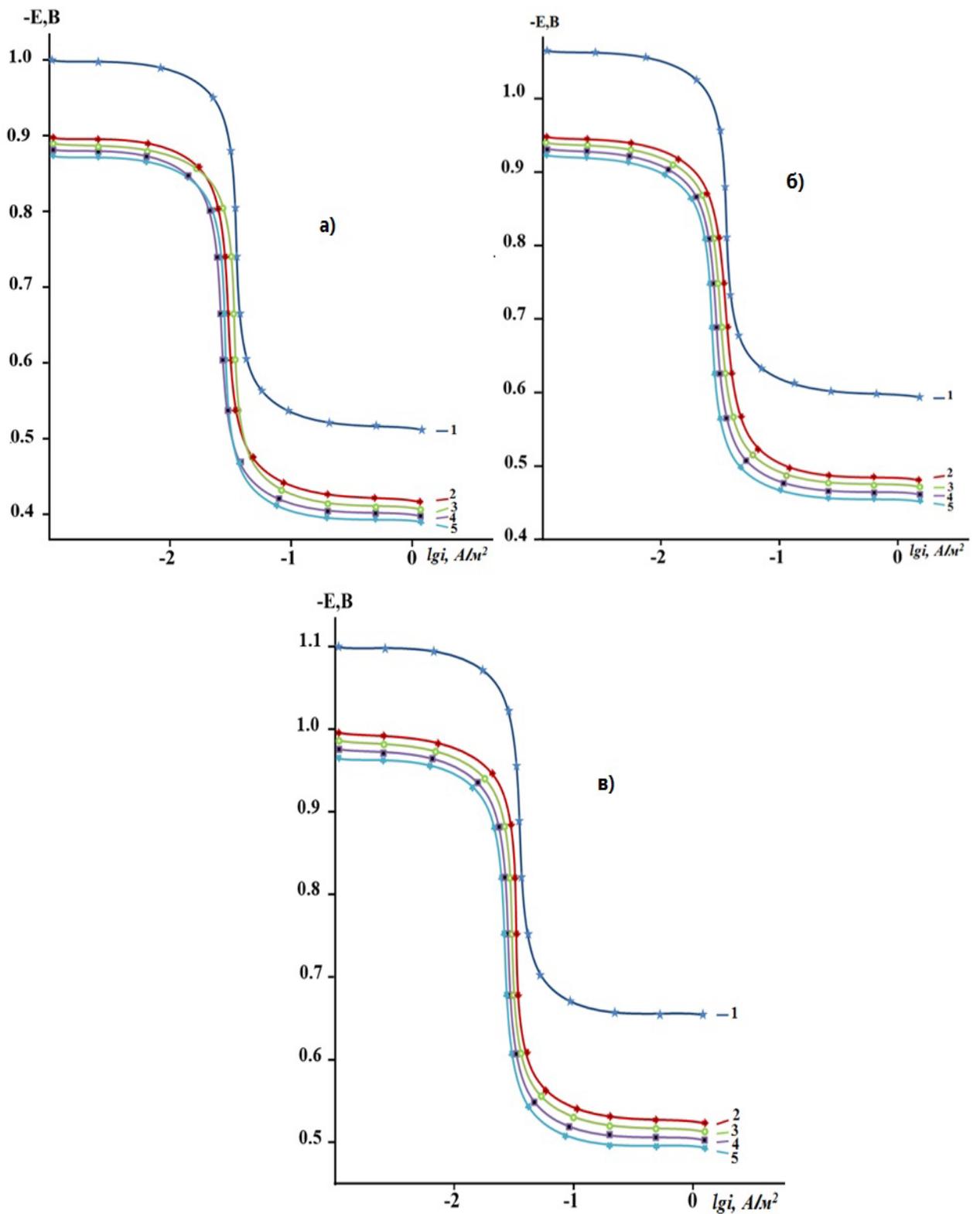


Рисунок 4.13. Потенциодинамические анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые свинцового баббита Б( $\text{PbSb}_{15}\text{Sn}_{10}$ ) (1), содержащего кадмий, мас. %: 0,1 (2); 0,5 (3); 1,0 (4); 2,0 (5) в среде электролита 0,03 % (а) и 3,0 % –го (б) раствора  $\text{NaCl}$

Используя потенциодинамический метод с развёрткой потенциала 2 мВ/с, были определены ключевые коррозионно-электрохимические характеристики свинцового баббита с кадмием Б(PbSb15Sn10) в водном растворе NaCl. Исследования показали, что добавление кадмия в концентрациях от 0,1 до 2,0 мас. % способствует увеличению коррозионной стойкости компонента до 41% в нейтральной среде NaCl. Это сопровождается смещением основных электрохимических потенциалов в положительную область [134].

#### 4.5. Заключение к 4-й главе

Сводные результаты исследований коррозионно-электрохимических характеристик свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного магнием, цинком и кадмием, отражены в таблице 4.7. Установлено, что добавление магния, цинка и кадмия в концентрациях от 0,1 до 2,0 мас. % способствует смещению потенциалов репассивации, коррозии и питтингообразования в положительную область. Эти изменения сопровождаются значительным увеличением коррозионной стойкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) во всех трёх исследуемых растворах NaCl.

Согласно данным таблицы 4.9, можно заключить, что добавление магния, цинка и кадмия в концентрациях от 0,1 до 2,0 мас. % к свинцовому баббиту Б(PbSb15Sn10) приводит к смещению потенциалов свободной коррозии ( $E_{\text{св.кор.}}$ ), питтингообразования ( $E_{\text{п.о.}}$ ) и репассивации ( $E_{\text{рп.}}$ ) в положительную область. Эти изменения сопровождаются снижением скорости коррозии и плотности коррозионного тока сплавов на 20–40%, что подтверждает эффективность легирующих добавок в улучшении антикоррозионных свойств материала.

Процесс воздействия щелочноземельных металлов на улучшение коррозионной стойкости баббита Б(PbSb15Sn10) заключается в смещении электрохимических потенциалов сплавов в положительную область и значительным снижением плотности коррозионного тока.

Зависимость скорости коррозии ( $K \cdot 10^{-3}$ ,  $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с магнием, цинком и кадмием в среде NaCl

Содержание магния, цинка и кадмия в баббите (мас. %)	Среда NaCl (мас. %)					
	0,03%		0,3%		3,0%	
	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2$ , А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^{-3}$ , г/м <sup>2</sup> ·ч	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2$ , А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^{-3}$ , г/м <sup>2</sup> ·ч	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2$ , А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^{-3}$ , г/м <sup>2</sup> ·ч
0,0	0,56	21,64	0,75	28,98	0,90	34,78
0,1Mg	0.45	17.39	0.64	24.73	0.79	30.53
0,5 Mg	0.43	16.61	0.62	23.96	0.77	29.76
1,0 Mg	0.41	15.84	0.60	23.19	0.75	28.98
2,0 Mg	0.39	15.07	0.58	22.41	0.73	28.21
0,1 Zn	0.42	16.23	0.60	23.19	0.75	28.95
0,5 Zn	0.40	15.46	0.58	22.41	0.73	28.21
1,0 Zn	0.38	14.68	0.56	21.64	0.71	27.44
2,0 Zn	0.36	13.91	0.54	20.87	0.69	26.66
0,1Cd	0.39	15.07	0.57	22.03	0.72	27.82
0,5 Cd	0.37	14.30	0.55	21.25	0.70	27.05
1,0 Cd	0.35	13.57	0.53	20.48	0.68	26.28
2,0 Cd	0.33	12.75	0.51	19.71	0.66	25.50

Лабораторные исследования по определению анодных характеристик свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с магнием, цинком и кадмием, демонстрируют перспективность вышеуказанных материалов в качестве базового материала для производства антифрикционных изделий. Применение данного сплава позволяет существенно снизить материалоемкость продукции, увеличить её эксплуатационный ресурс и повысить надёжность, что обеспечивает значительный экономический эффект.

## ВЫВОДЫ

1. Экспериментальным методом установлено, что добавление магния, цинка и кадмия оказывает положительное влияние на механические характеристики свинцового баббита Б(PbSb15Sn10). С увеличением концентрации легирующих элементов происходит рост показателей твердости и прочности материала. Металлографический анализ продемонстрировал, что при содержании магния, цинка и кадмия до 2,0 мас.% значительно уменьшается размер структурных компонента начального образца.

2. В режиме «охлаждения» изучена зависимость теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного магнием, цинком и кадмием, от температуры. Выявлено, что повышение температуры способствует увеличению теплоёмкости сплавов, а также содержания легирующих элементов. При сравнении свойств сплавов с магнием, цинком и кадмием наблюдается снижение теплоёмкости при переходе сплавов с магнием к сплавам кадмия.

3. Изучение термодинамических характеристик свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), магнием, цинком и кадмием, выявило снижение энтальпии и энтропии при переходе от сплавов с магнием к сплавам с цинком, тогда как энергия Гиббса демонстрирует противоположную динамику. Кроме того, снижение энергии Гиббса с увеличением температуры наблюдается рост энтальпии и энтропии.

4. С использованием термогравиметрического анализа изучены особенности кинетики окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного магнием, цинком и кадмием. Показано, что это наибольшая кажущаяся энергия активации зафиксирована для исходного баббита Б(PbSb15Sn10), тогда как минимальные значения отмечены у сплава с кадмием. Установлено, что процесс окисления подчиняется гиперболической зависимости с истинной скоростью порядка  $10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>.

5. Применение рентгенофазовый анализ, указывает на продукты окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), с магнием, цинком и кадмием,

представлены следующими оксидами:  $Pb_2Sn_2O_6$ ;  $MgO$ ;  $Pb_2O$ ;  $Mg(Se_2O_5)$ ;  $PbO$ ;  $ZnO$ ;  $SnO_2$ ;  $Se_6$ ;  $SnSe$ ;  $ZnSe_2O_5$ ;  $Pb_2SnO_4$ ;  $Pb_3O_4$ ;  $Cd(SeO_3)$ ;  $Pb_2Sn_2O_6$ .

6. Анодное поведение свинцового баббита  $B(PbSb_{15}Sn_{10})$ , легированного магнием, цинком и кадмием, изучено методом потенциостатического анализа в режиме потенциодинамики со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с. Результаты исследования показали, что добавление магния, цинка и кадмия в количестве до 2.0 мас.% увеличивает анодную устойчивость баббита в растворе электролита хлорида натрия на 20–40%. С увеличением концентрации хлорид-ионов в растворе хлорида натрия скорость коррозии свинцового баббита  $B(PbSb_{15}Sn_{10})$  возрастает, что сопровождается смещением электрохимических потенциалов в отрицательную область. Также выявляется начальное смещение потенциалов в положительную область. Среды легирующих элементов именно кадмий демонстрирует наибольшую эффективность в увеличении устойчивости баббита к коррозионным процессам.

7. Исходя из проведённых исследований созданы новые составы сплавов, основанные на свинцовом баббите  $B(PbSb_{15}Sn_{10})$  с добавками магния, цинка и кадмия. Данные разработки защищены малым патентом Республики Таджикистан (Патент №ТJ1545 от 13.06. 2024 г).

## Литература

1. 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.
2. 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.
3. Семёнов, А.П. Антифрикционные материалы: опыт применения и перспективы // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2007. № 12. С. 21-36.
4. ГОСТ 1320-74. Баббиты оловянные и свинцовые. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001.
5. Резай, Б. Влияние температуры отливки сплава Pb-Sb-Sn для решётки 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. Haase, 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. ГОСТ 29.110-86

12. Корогодов, Ю.Д. Исследование свойств и характеристик антифрикционного композиционного сплава на основе баббита Б83 / Ю.Д. Корогодов, М.В. Кравченко // Литейщик России. 2008. – № 7. – С. 31-32.

13. Корогодов, Ю.Д. Исследование свойств и характеристик антифрикционного композиционного сплава на основе баббита Б83 / Ю.Д. Корогодов, М.А. Федякова, А.И. Чабан, Д.В. Кулагин, В.А. Сорокин, О.Ю. Вершинин // В сборнике: Технические науки: тенденции, перспективы и технологии развития. Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. Владимир. 2015. – С. 68-70.

14. Дуюн, Т.А. Влияние технологических параметров на температурный режим и получаемое качество поверхности при фрезеровании баббитов / Т.А. Дуюн, О.Б. Бешевли // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2015. – № 2. – С. 112-117.

15. Эльбаева Р.И. Качество биметаллических соединений сталь-баббит при центробежном способе изготовления с нагревом токами высокой частоты / Р.И. Эльбаева, Р.А. Эльбаев // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2014. – Т. 4. № 5. – С. 42-45.

16. Чуев, К.В. Моделирование теплового состояния баббита в процессе фрезерования / К.В. Чуев, О.Б. Бешевли // В сборнике: Образование, наука, производство. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. 2015. – С. 1768-1772.

17. 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.

18. Валеева, А.Х. О механизме приработки при испытании на износ баббита Б83 / А.Х. Валеева, И.Ш. Валеев, Р.Ф. Фазлыахметов, А.И. Пшеничнюк // Физика металлов и металловедение. 2015. – Т. 116. № 5. – С. 538.

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

20. Штамповка антифрикционного слоя в процессе кристаллизации баббита Б83 при изготовлении подшипников скольжения / Р.Ф. Фазлыяхметов. Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук // Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук. Уфа. 2007.

21. Баббит // Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона: в 86 т. (82 т. и 4 доп.). – СПб., 1890–1907.

22. Ганиев, И.Н. Свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными металлами / Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К. Монография: - Душанбе: Дониш, 2024. - 157с.

23. Муллоева, Н.М. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функций сплавов системы Pb-Ca / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, З. Низомов, Ф.У. Обидов, Н.Ф. Ибрагимов // Теплофизика высоких температур. 2014. – № 1. – С. 147-150.

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

25. Ниёзов, О.Х. Физико-химические свойства свинцово-сурьмяного сплава SSu3 с щелочноземельными металлами: диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук: 02.00.04 – физическая химия / Ин-т химии им. В. И. Никитина Акад. наук. Республики Таджикистан - Душанбе, 2019. - 150 с.

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

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

28. Сингер, В.В. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ [Текст] / В.В. Сингер, И.З. Радовский. -1988.- № 4(72).- С. 3-102.
29. Физические величины. Справочник/ Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. –М.: Энергоатомиздат. - 1991. -323 с.
30. Низомов, З. Исследование удельной теплоёмкости алюминия, меди и цинка методом охлаждения и сравнение с теорией Дебая / З. Низомов, Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Авезов // Матер. IV Межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». ТТУ им. М.С. Осими, 2010.– С. 188-191.
31. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, Т. III. Элементы В, Al, Ga, In, Tl, Be, Mg, Ca, Sr, Ba и их соединения. Книга 1. Вычисление термодинамических свойств. -М.: Наука. - 1981.-472 с.
32. Лифшиц, Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов [Текст]/ Б.Г. Лифшиц, В.С. Крапошин, Я.Л. Линецкий. –М.: Metallurgy, 1980. -320с.
33. Славинский, М.П. Физико-химические свойства элементов. -М.: Академическая и специальная литература. -1952.- 765 с.
34. Новицкий, Л.А. Теплофизические свойства металлов при низких температурах / Л.А. Новицкий, И.Г. Кожевников: Справ. изд. –М.: Машиностроение. - 1975. -216 с.
35. Ганиев, И.Н. Теплоёмкость и термодинамические функции свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na), легированного натрием / И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, Ф.К. Ходжаев, Б.Б. Эшов // Журнал физической химии. – М.: РАН, 2023. – Т. 97. № 4. – С. 469-475.
36. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), легированного литием / И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, Ф.К. Ходжаев, Б.Б. Эшов // Metallurg. Научно-технический и производственный журнал. – М.: Metallurgizdat. 2023. – № 2. – С. 101-106.
37. Ganiev, I.N. Temperature dependence of the heat capacity and changes in the thermodynamic functions of Bli (PbSb15Sn10Li) lead babbitt doped with lithium /

I.N. Ganiev, K.M. Khodjanazarov, F.K. Khodzhaev, B.B. Eshov // Metallurg. Scientific, technical and industrial journal. – M.: Metallurgizdat, 2023. – Nos. 1-2. – P. 240-248.

38. Ганиев, И.Н. Теплоёмкость и термодинамические свойства свинцового баббита БК (PbSb15Sn10K), модифицированного калием в области 300...550 К / Ганиев И.Н., Одиназода Х.О., Ходжаев Ф.К., Ходжаназаров Х.М. // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2023. – № 5. – С. 7-15.

39. Ганиев, И.Н. Теплоёмкость и термодинамические свойства свинцового баббита БК (PbSb15Sn10K), модифицированием калием в области 300–550К / Ганиев И.Н., Одиназода Х.О. Ходжаев Ф.К., Ходжаназаров Х.М. // Журнал Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. – 2023. - №5. С.7-15.

40. Ганиев, И.Н. Свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными металлами / Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К. Монография: - Душанбе: Дониш, 2024. - 157с.

41. Муллоева, Н.М. Физико-химические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами: диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук: 02.00.04 – физическая химия / Ин-т химии им. В. И. Никитина Акад. наук Республики Таджикистан -Душанбе, 2015. - 170 с.

42. 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;

43. Денисова, Л.Т. Окисление жидких тройных сплавов на основе свинца / В.М. Денисов // Журнал Сибирский федеральный университет. Химия. №2. – С. 264 – 270

44. Смирнов, М.П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М.: Металлургия, 1977. 280 с.

45. Белоусова, Н.В. Взаимодействие жидких металлов и сплавов с кислородом. / В.М. Денисов, С.А. Истомин, и др.// Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 285 с.
46. 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.
47. Денисов, В.М. Окисление жидких сплавов олова с серебром / Л.Т. Антонова, Ю.С. Талашманова // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2007. № 6. С. 430-432.
48. 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.
49. 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.
50. Карлов, А.В. Окисление жидких сплавов системы висмут – олово – свинец / Н.В. Белоусова, Е.В. Карлов и др. // Расплавы. 2002. № 4. С. 22-26.
51. Антонова, Л.Т. Об окислении жидких бинарных сплавов олово – серебро / В.М. Денисов, Э.А. Пастухов и др. // Расплавы. 2008. № 2. С. 2-15.
52. 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.
53. Денисова, Л.Т. Окисление расплавов олово – медь и формирование окалины на этих сплавах / В.М. Денисов, В.С. Биронт, и др. // Журнал СФУ. Техника и технологии. 2010. Т. 3. № 3.
54. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), модифицированного литием, в твёрдом состоянии / И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, Х.О. Одиназода, Ф.К. Ходжаев // Металлы. – М.: Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, РАН. 2023. – № 1. – С. 93-99.

55. Ганиев, И.Н. Влияние добавок натрия на кинетику окисления свинцового баббита  $PbSb_{15}Sn_{10}Na$  в твёрдом состоянии / И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, Ф.К. Ходжаев // Журнал физической химии. – М.: РАН, 2023. – Т. 97. № 2. – С. 216-222.

56. Ходжаназаров, Х.М. Кинетика окисления свинцового баббита  $B(PbSb_{15}Sn_{10})$ , легированного калием, в твёрдом состоянии / Ходжаназаров Х.М. Заготовительные производства в машиностроении. 2023. Т. 21. № 12. С. 562-568.

57. Ходжаназаров, Х.М. Особенности окисления свинцового баббита  $BNa(PbSb_{15}Sn_{10})$  с натрием / Ходжаназаров Х.М., Ганиев И.Н., Ходжаев Ф.К. // В сборнике: XIII Ломоносовские чтения. Материалы международной научно-практической конференции, посвящённой 115-летию академика Бободжона Гафурова. Душанбе, 2023. С. 154-159.

58. Ходжаназаров, Х.М. Физико-химические свойства свинцового баббита  $B(PbSb_{15}Sn_{10})$  с литием, натрием и калием. Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук. Душанбе. -2023. - 188с.

59. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Н.П. Лякишев. – Москва: Машиностроение, 1996. – Т.3. – к.1. – С.872.

60. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Н.П. Лякишев. – Москва: Машиностроение, 1996. – Т.1. – С.991.

61. Смирнов, М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах / М.В. Смирнов. – Москва: Наука, 1973. – 248 с.

62. 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.

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

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

65. 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.

66. 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.

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

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

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

70. 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.

71. 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.

72. 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.

73. 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.

74. Ганиев, И.Н. Влияние добавки кальция на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев, А.Х. Одинаев // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2024. № 1. – С. 68-75.

75. Ганиев, И.Н. Влияние добавок калия на анодную устойчивость свинцового баббита БК (PbSb15Sn10K) / И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, Ф.К. Ходжаев, Х.О. Одиназода // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2022. – № 1. – С. 52-63.

76. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование свинцового баббита БТ (PbSb15Sn10), с натрием, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, Ф.К. Ходжаев // Ползуновский вестник. 2022. – № 1. – С. 126-133.

77. Ганиев, И.Н. Влияние добавок лития на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита БЛ (PbSb15Sn10L) в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, Ф.К. Ходжаев // Вестник Казанского государственного технического университета. 2022. – Т. 78. № 1. – С. 7-12.

78. Ганиев, И.Н. Влияние добавок лития, натрия и калия на микроструктуру и механические свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) / И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, Р.Д. Исмонов // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. 2024. № 3(67). С.31-37.

79. Ганиев, И.Н. Микроструктура свинцового баббита БК (PbSb15Sn10K) с калием и фазовый состав продуктов их окислений / Ганиев И.Н., Ходжаев Ф.К., Джайллоев Дж.Х., Ходжаназаров Х.М. // В сборнике: Технологическая

независимость и конкурентоспособность Союзного Государства, стран СНГ, ЕАЭС и ШОС. Сборник статей VI Международной научно-технической конференции. В 3-х томах. Минск, 2023. С. 63-66.

80. Ходжаназаров, Х.М. Микроструктура свинцового баббита  $B_{Na}$  ( $PbSb_{15}Sn_{10}Na$ ) с натрием и фазовый состав продуктов их окислений Нумановские чтения. «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке» / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев, А.Х. Одинаев // ГНУ «Институт химии имени В.И. Никитина НАНТ», 2022. С.112-115.

81. Давлатзода, Ф.С. Влияние титана, ванадия и ниобия на микроструктуру и механические свойства алюминиевого сплава  $AlMg_2$  / И.Н. Ганиев, Н.Ф. Иброхимов, С.С. Раджабалиев, П.Н. Караев // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования, 2019, Т.46, №2. –С. 67-71.

82. Ганиев, И.Н. Микроструктура механические свойства алюминиевого сплава  $AlCu_{4.5}Mg_1$  типа дюралюминий с литием / Ганиев И.Н., Элмурод А., Ходжаназаров Х.М. // Вестник Дангаринского государственного университета. – 2024. №3(29). С.114-125.

83. Ганиев, И.Н. Влияние калия на микроструктуру и механические свойства алюминиевого сплава  $AlCu_{4.5}Mg_1$  типа дюралюмин / Ганиев И.Н., Абуали Э., Валиев С.З., Ходжаназаров Х.М. // Маҷаллаи назариявӣ ва илмию истеҳсоли “Кишоварз”. 2024. №4 (105). С.85-89.

84. Окилов, Ш.Ш. Микроструктуры свинцово-сурьмяного сплава  $SSu_3$  с литием и фазовый состав продуктов их окислений / Окилов Ш.Ш., Ганиев И. Н., Ходжаназаров Х.М., Азизова Д.К. // Мат-лы межд. научно-практ. конф. «Развитие технического, экологического мышления и интеллектуального потенциала в формировании и развитии различных отраслей промышленности страны», посвящённой объявлению 2022-2026 годов годами развития промышленности в Республике Таджикистан и 20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук на период 2020-2040 г.г. (25-26 октября 2024 г.). г. Куляб. 2024. С.200-203.

85. Зарифова, М.С. Микроструктура и механические свойства свинцового баббита  $B(PbSb_{15}Sn_{10})$  с некоторыми редкоземельными металлами (La, Ce, Nd) / Зарифова М.С., Ганиев И.Н., Холов Х.И., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К. // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. 2024. № 4. С. 119-129.

86. Киров, С.А. Измерение теплоёмкости 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.

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

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

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

90. Гафнер, Ю.Я. Анализ теплоёмкости нанокластеров ГЦК-металлов на примере Al, Ni, С, 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.

91. Кокин, С.М. Постановка лабораторной работы «Определение удельной теплоёмкости 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.

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

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

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

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

96. 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.

97. Муллоева, Н.М. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций 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.

98. 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.

99. 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.

100. 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.

101. 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.

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

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

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

105. 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.

106. Ganiev, I. N. Heat Capacity and Thermodynamic Functions of Sodium-Alloyed Lead Babbitt BNa (PbSb15Sn10Na) / Kh.M. Khodzhanazarov, F. K. Khodzhaev, B. B. Eshov // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2023, Vol. 97, No. 4, pp. 550–555. Ходжаназаров, Х.М. Исследование теплоёмкости свинцового баббита БК (PbSb15Sn10K) с калием / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев, Х.О. Одиназода, Б.Б. Эшов // Мат-лы VIII Международной конференции «Современные проблемы физики». ГНУ «Физико-технический институт им. С.У. Умарова НАНТ», 2022г. С.173-176.

107. Ходжаназаров, Х.М. Микроструктура свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием и фазовый состав продуктов их окислений Нумановские чтения. «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке» / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев, А.Х. Одинаев // ГНУ «Институт химии имени В.И. Никитина НАНТ», 2022. С.112-115.

108. Давлатзода, Ф.С. Влияние титана, ванадия и ниобия 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.

109. Раиса, Ф.В. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов – Киев: / И.Г. Эмма // «Наукова Думка». 1980, 292 с.

110. Ганиев, И.Н. Влияние стронция на теплоёмкость и термодинамические функции свинцового баббита БСт (PbSb15Sn10Sr) / И.Н. Ганиев, А.Х. Одинаев, Ф.К. Ходжаев, Х.М. Ходжаназаров // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2023. № 67(93). – С. 28-33.

111. Ганиев, И.Н. Влияние добавок магния на твёрдость и прочность свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) / И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, М.Б. Джумъева, Р.Д. Исмонов // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. 2025. № 1 (5). – С. 14-31.

112. Ганиев, И.Н. Микроструктура и механические свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с кадмием / Х.М. Ходжаназаров, И.Н. Ганиев, М.Б. Джумъева // Вестник Бохтарского государственного университета имени Носира Хусрава. Серия естественных наук. 2025. № 2/3 (126).С. 61-66.

113. Ганиев, И.Н. Расчёт коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного магнием // Ганиев И.Н. Джумъева М.Б., Ходжаназаров Х.М., Назаров О.Н. // Мат-лы III международной научной конференции «Инновационное развитие науки». Центр по исследованию инновационных технологий НАН Таджикистана. 2024. С.61-64.

114. Ганиев, И.Н. Влияние цинка на теплофизические свойства и термодинамические функции свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) / И.Н. Ганиев, М.Б. Джумъева, Х.М. Ходжаназаров, Х.О. Одиназода // Инженерно-физический журнал. 2025,Т.98 №3. С.749-756.

115. Кубашевский, О. Окисление металлов -М.: / Г. Гопкинс // Металлургия. 1985. С. 360-363.

116. Резай, Б. Влияние температуры отливки сплава Pb-Sb-Sn для решётки 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 // Мат-лы 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 твёрдом состоянии / И.Н. Ганиев, Irene Calliari., А.Э. Бердиев, Н.И. Ганиева // Металлы. -2018. -№1. -С. 34-40.

122. 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.

123. 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.

124. 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.

125. Худойбердизода, С.У. Влияние теллура на кинетику окисления свинцово – сурьмяного сплава  $SSu_3$ , в твёрдом состоянии / И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, Дж.Х. Джайлоев, У.Ш. Якубов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. 2020. №3. С. 181-189.

126. Васильев Е.К., Нахмансон М.М. Качественный рентгенофазовый анализ. Новосибирск: Наука, 1986, 356 с.

127. Кочергин, В.П. Защита металлов от коррозии в ионных расплавах и растворах электролитов. Учеб. пособие. Екатеринбург. Изд-е Урал. ун-та, 1991. - 304 с.

128. Ганиев, И.Н. Влияние добавки магния на анодную устойчивость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в среде водного раствора NaCl / Ганиев И.Н., Джумъева М.Б., Ходжаназаров Х.М. // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2024. № 3 (163). С. 109-118.

129. Ганиев, И.Н. Влияние добавок магния на коррозионно-электрохимические свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в среде 0,03%-электролита NaCl // Ганиев И.Н., Джумъева М.Б., Ходжаназаров Х.М. // Сборник статей VI Международной научной конференции: «Вопросы физической и координационной химии», посвящённой «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования», 90-летию доктора химических наук, профессора Якубова Хамида Мухсиновича и памяти доктора химических наук, профессора Юсуфова Зухуриддина Нуриддиновича, 75-летию и 53-летию научно-педагогической деятельности доктора химических наук, профессора Рахимовой Мубаширхон (15-16 мая 2024 г.). Таджикский национальный университет. 2024.С.409-415.

130. Ганиев, Анодное поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с магнием в среде электролита 3.0%-ного NaCl / И.Н. Ганиев И.Н., Джумъева М.Б., Ходжаназаров Х.М., Мирзоалиев А.И. // Мат-лы межд. научно-практ. конф. “Роль химии и химической промышленности в ускоренной индустриализации страны”, посвящённая провозглашению 2020-2040 годов “Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования” (24 мая 2024 года). ТТУ имени М.С. Осими. С.265-268.

131. Ганиев, И.Н. Влияние цинка на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в среде раствора NaCl / Ганиев И.Н., Джумъева М.Б., Ходжаназаров Х.М. // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2024. №3(102).64-74.

132. Ганиев, И.Н. Коррозионно-электрохимические свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного цинком, в среде раствора 0,03% NaCl Ганиев И.Н., Джумъева М.Б., Ходжаназаров Х.М., Худойбердизода С.У. // XIX Нумановские чтения «Развитие фундаментальной и прикладной химии и её вклад в индустриализацию страны», Институт химии имени В.И. Никитина. г.Душанбе.2024г. С.358-361.

## **ПРИЛОЖЕНИЕ**

ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ПАТЕНТИ

## ШАҲОДАТНОМА

Шахрванд Чумъаева М.Б.

муаллифи ихтирои *Баббита сурби*

Ба ихтирои  
нахустпатенти № Т.П. 1545 дода шудааст.

Дорандаи МДН "Маркази таҳқиқоти технологияҳои инноватсионӣ"-и  
нахустпатент назди Академияи миллии ҷиҳмҳои Тоҷикистон

Сарзамини Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ғаниев И.Н., Эштов Б.Б., Муллоева Н.М., Хочаназаров Х.М.,  
Хочасов Ф.К., Одиназода Х.О.

Аввалияти ихтирои 13.06.2024

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 13.06.2024

Аризаи № 2401966

Дар Феҳристи давлатии ихтироҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

18 октябри с. 2024 ба ҳаид-ширфти шуд

Нахустпатент аз 13-июни с. 2024 то 13-июни 2034 с.

Ин шаҳодатнома ҳаётомӣ амали гардонидани ҳукуку  
имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунигузории  
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад.

ДИРЕКТОР

Исмоилова М.Х.



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ  
ВЕДОМСТВО

## (12) Описание изобретения К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

- (21) 2401966  
 (22) 13.06.2024  
 (46) Бюл. 212, 2024  
 (71) Государственное научное учреждение "Центр исследования инновационных технологий" при Национальной академии наук Таджикистана  
 (72) Ганиев И.Н. ТД; Эшов Б.Б. ТД; Джумъева М.Б. ТД; Муллоева Н.М. ТД; Ходжаназаров Х.М. ТД; Ходжаев Ф.К. ТД; Одиназода Х.О. ТД;  
 (73) Государственное научное учреждение "Центр исследования инновационных технологий" при Национальной академии наук Таджикистана  
 (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 изго-

2

товления антифрикционного слоя в многослойных подшипниках скольжения для двигателей внутреннего сгорания, шатунных подшипников, вкладышей, упорных подшипников и другое.

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 магний, цинк, кадмий при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Сурьма	14-16
Олова	9-11
Один металл из группы магний, цинк, кадмий	0,1 – 2,0
Свинец	остальное.



ВАЗОРАТИ САНОАТ ВА ТЕХНОЛОГИЯҶОИ НАВИ ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН

MINISTRY OF INDUSTRY AND NEW  
TECHNOLOGIES OF THE  
REPUBLIC OF TAJIKISTAN  
Корхонаи воҳиди давлатии  
«Коргоҳи машинасозӣ»  
734042 ш. Душанбе, куч Назаршоева 7 тел: 2222111, 2222197

МИНИСТЕРСТВО ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
И НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ  
РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН  
Государственное унитарное предприятие  
«Коргоҳи машинасозӣ»  
734042 ш. Душанбе, куч Назаршоева 7 тел: 2222111, 2222197

№ \_\_\_\_\_ аз “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2024 с.

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор  
ГУП «Коргоҳи машинасозӣ»  
/ Ходжаев Ф.К. /  
«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024г.

АКТ

опытно-промышленного испытания свинцового баббита  $B(PbSb15Sn10)$  с кадмий  
(по малому патенту РТ №ТJ1545 от 18.10.2024г.).

Мы, нижеподписавшиеся начальник алюминиевого участка ГУП «Коргоҳи машинасозӣ» Хофизов.З. и главный технолог Ходиев Д.М. и авторы патента РТ №ТJ1545 заведующей лабораторией ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана» академик И.Н. Ганиев, научный сотрудник института Джумъева М.Б., к.т.н., старший научный сотрудник Ходжаев Ф.К., к.т.н., старший научный сотрудник института Ходжаназаров Х.М., с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в ГУП «Коргоҳи машинасозӣ» проведены опытно-промышленные испытания и приняты к внедрению «Свинцовый баббит  $B(PbSb15Sn10)$  с кадмием» на основе патента РТ №ТJ1545 от 18.10.2024г.

В течение сентябрь-декабрь месяцев 2024 года на территории ремонтно-механического цеха (РМЦ) ГУП «Коргоҳи машинасозӣ» были проведены испытания опытных образцов из свинцового баббита  $B(PbSb15Sn10)$  с кадмием. Баббит использовался в качестве исходного материала для обмазки поверхности подшипников скольжения агрегатов Варзобского ГЭС, работающего в агрессивных средах методом газопламенного напыления.

В результате испытаний выявлено, что покрытия из свинцового баббита  $B(PbSb15Sn10)$  с кадмием положительно влияют на коррозионную стойкость деталей, работающих в агрессивных средах. Скорость коррозии деталей снижается до 20-27% в зависимости от состава баббита. Таким образом, можно прийти к выводу, что все образцы деталей, покрытые указанными баббитом и подвергнутые испытанию, имеют высокие антикоррозионные свойства.

Повышение на 10% коррозионной устойчивости свинцового баббита  $B(PbSb15Sn10)$  легированием кадмием позволяет на столько же уменьшить металлоёмкость изготавливаемых из них изделий. При стоимости 1 тонны свинца 2400\$ США 10% снижение металлоёмкости изготавливаемых из его сплавов изделий при объеме производства 1000 тонн в год составляет:  $2400\$ \cdot 100 \text{ Тн} = 240000\$$ .

От ГНУ «Института химии  
им. В.И. Никитина НАН «Таджикистана»  
д.х.н., профессор, академик  
НАН Таджикистана Ганиев И.Н.  
науч. сотр. Джумъева М. Б.

к.т.н. старший науч.сотр.  
Ходжаназаров М.Х.,  
к.т.н. старший науч.сотр.  
Ходжаев Ф.К.,

От ГУП «Коргоҳи машинасозӣ»

Начальник алюминиевого участка.  
Хофизов.З.  
Главный технолог  
Ходиев Д.М.