

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА

Физико-технический институт им. С.У. Умарова

ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина»

На правах рукописи



ХОДЖАЕВ Фируз Камолович

**ПРОГНОЗ ВИДОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВИНЦА С ПЕРЕХОДНЫМИ
МЕТАЛЛАМИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦОВОГО
БАББИТА Б(PbSb15Sn10) С ЩЕЛОЧНЫМИ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ
МЕТАЛЛАМИ**

Специальность 2.6.17 – Материаловедение

Диссертация

на соискание ученой степени

доктора технических наук

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор,

академик НАН Таджикистана,

Ганиев Изатулло Наврузович

Душанбе – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВИНЦА И ЕГО СПЛАВОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА (Обзор литературы)	
1.1. Физико-механические и химические свойства свинцовых сплавов и области их применения.....	21
1.2. Оценка изученности взаимодействия свинца с элементами периодической таблицы (ПТ) Д.И. Менделеева.....	31
1.3. Физико-химические критерии для прогноза типа взаимодействия компонентов.....	40
1.4. Теплофизические свойства свинца и его сплавов, щелочных и щелочноземельных металлов.....	41
1.5. Особенности высокотемпературного окисления свинцовых сплавов.....	61
1.6. Влияние щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов на анодное поведение свинца.....	69
1.7. Заключение по обзору литературы и постановка задачи.....	73
ГЛАВА 2. ПРОГНОЗ ВИДОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ	
2.1. Прогноз взаимной растворимости свинца с элементами периодической таблицы (ПТ) в жидком состоянии.....	76
2.2. Прогноз взаимной растворимости свинца с элементами периодической таблицы (ПТ) в твердом состоянии.....	78
2.3. Прогноз образования промежуточных фаз в системах свинца с элементами периодической таблицы (ПТ).....	85
2.4. Прогнозирование невариантных превращений в сплавах свинца с элементами ПТ.....	88
2.5. Заключение по главе 2.....	89

ГЛАВА 3. ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ НА ОСНОВАНИИ СТАТИСТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

3.1. Определение энергетических параметров взаимодействия в системах свинца с элементами ПТ.....	92
3.2. Применение статистических и термодинамических критериев для прогноза фазовых превращений в системах свинца с переходными металлами (ПМ) IV периода ПТ.....	96
3.3. Расчет и построение диаграмм состояния свинца с переходными металлами (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn).....	100
3.4. Термодинамическая активность и свободная энергия Гиббса сплавов систем свинец-переходные металлы (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn).....	104
3.5. Расчёт взаимной растворимости компонентов в жидком и твердом состояниях в системах свинца с щелочноземельными металлами (ЩЗМ)	108
3.6. Теоретические разработки основ ликвационного рафинирования свинца.....	111
3.7. Заключение по главе 3.....	114

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМ Pb-Cu, Pb-Zn и Pb-РЗМ

4.1. Исходные материалы и методика экспериментальных исследований области расслаивания систем Pb-Cu и Pb-Zn.....	116
4.2. Определение координат критического распада в расплавах систем Pb-Cu и Pb-Zn.....	119
4.3. Корреляционный анализ и определение температуры и энтальпии плавления интерметаллидов редкоземельных металлов (РЗМ), богатых свинцом.....	123

4.4. Моделирование закономерности изменения температуры и энтальпии плавления интерметаллидов систем Pb-PЗМ.....	132
4.5. Заключение по главе 4.....	138

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВИНЦОВОГО БАББИТА Б(PbSb15Sn10) С ЩЕЛОЧНЫМИ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

5.1. Установка и методика исследования механических и теплофизических свойств металлов и сплавов.....	139
5.2. Влияние добавки щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов на микроструктуру и механические свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).....	148
5.3. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного литием.....	155
5.4. Теплоёмкость и термодинамические функции свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного натрием.....	163
5.5. Теплоёмкость и термодинамические свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием.....	170
5.6. Влияние добавки кальция на температурную зависимость теплофизических свойств и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).....	178
5.7. Влияние стронция на теплоёмкость и термодинамические функции свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).....	185
5.8. Влияние бария на теплофизические свойства и термодинамические функции свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).....	191
5.9. Влияние кальция, стронция и бария на температурную зависимость теплофизических свойств и изменений	

термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).....	198
5.10. Заключение по главе 5.....	208
ГЛАВА 6. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СВИНЦОВОГО БАББИТА Б(PbSb15Sn10) С ЩЕЛОЧНЫМИ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ	
6.1. Установка и методика исследования кинетики окисления металлов и сплавов.....	213
6.2. Кинетика окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием, в твердом состоянии.....	218
6.3. Влияние натрия на кинетику окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в твердом состоянии.....	226
6.4. Кинетика окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного калием, в твердом состоянии.....	233
6.5. Влияние добавки кальция на кинетику окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в твердом состоянии.....	240
6.6. Кинетика окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) со стронцием, в твердом состоянии.....	247
6.7. Кинетические характеристики процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием, в твердом состоянии.....	255
6.8. Заключение по главе 6.....	263
ГЛАВА 7. ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОСТИ СВИНЦОВОГО БАББИТА Б(PbSb15Sn10), ЛЕГИРОВАНИЕМ ЩЕЛОЧНЫМИ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, В СРЕДЕ РАСТВОРА NaCl	
7.1. Установка и методика исследования коррозионно- электрохимических характеристик сплавов.....	267

7.2. Влияние добавки лития на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в среде раствора NaCl.....	272
7.3. Потенциостатическое исследование свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием, в среде раствора NaCl.....	279
7.4. Влияние добавки калия на анодную устойчивость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).....	286
7.5. Исследование влияния щелочноземельных металлов на коррозионные характеристики свинца в нейтральной среде....	294
7.6. Влияние добавки кальция на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в среде раствора NaCl.....	300
7.7. Анодное поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) со стронцием в среде раствора NaCl.....	306
7.8. Влияние бария на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в среде раствора NaCl.....	312
7.9. Заключение по главе 7. Влияние щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в среде раствора NaCl.....	318
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	328
Перечень сокращений и условных обозначений.....	331
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	332
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	362

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Среди широко используемых материалов часто встречаются материалы, о которых у пользователей нет достаточной информации. Одним из таких материалов являются баббиты – антифрикционные сплавы на основе олова или свинца с добавками различных легирующих элементов, применяющиеся для заливки подшипников, работающих со смазкой при высоких нагрузках и скоростях скольжения. Эти материалы характеризуются хорошей прирабатываемостью, низкой температурой заливки и малым коэффициентом трения.

Баббиты искусственные сплавы металлов, обладающих разными химическими свойствами. Основу этих сплавов составляют металлы, которые имеют невысокую температуру плавления. К этим металлам относятся свинец, олово, мышьяк и сурьма. Поскольку одни элементы более мягкие, а другие более твердые, то получается специфический сплав, обладающий хорошими свойствами, позволяющими снижать коэффициент трения (так называемыми антифрикционными свойствами), износоустойчивостью и долговечностью.

Баббиты широко применяются в качестве антифрикционного материала опор подшипников скольжения. Баббит является легкоплавким, пластичным материалом, поэтому его механическая обработка связана с такими явлениями как оплавление и наростообразование. Оплавление возникает в случаях, когда температура в зоне резания превышает температуру плавления баббита. Обеспечение допустимой температуры в зоне резания является особенно важной задачей, так как исходя из физико-механических свойств уже при 240 °С баббиты размягчаются, интенсифицируется наростообразование и процесс резания существенно усложняется.

Свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) – металлический сплав, основу которого составляет свинец, его содержание в сплаве может колебаться в диапазоне от 71.58% до 77% с присутствием сурьмы и олова. Свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) – мягкий сплав, с относительно хорошими свойствами при

ограниченной смазке, малой усталостью и прочностью; работает с твердым и мягким валом. Применяется для изготовления подшипникового слоя (литого, спеченного, накатанного) в многослойных тонкостенных подшипниках скольжения; для малонагруженных коренных и шатунных подшипников, вкладышей, упорных подшипников. Данные сплавы обладают недостаточным уровнем коррозионностойкостью в агрессивных средах, что ограничивает области их использования. Поэтому в нашу задачу входило повышение коррозионностойкости свинцовых баббитов, содержащих сурьму и олова, при сохранении усталостной прочности.

Степень разработанности темы исследования

В связи с активным развитием современной техники существует потребность в создании материалов, надежно работающих в сложной комбинации силовых и температурных полей, при воздействии агрессивных сред и высоких давлений. Одним из эффективных путей решения этой задачи является создание конструкционных материалов, с повышенной коррозионностойкостью благодаря чему эти материалы приобретают качественно новые, зачастую уникальные свойства. Следует отметить, что разработка новых конструкционных материалов является, в настоящее время, ключевым направлением развития современного материаловедения [1, 2].

Проблема борьбы с коррозией автомобилестроительных конструкций, технологического оборудования и других различных предметов потребления является актуальной во всех цивилизованных странах. В последнее время растет спрос на эксплуатационные и устойчивые к коррозии конструкционные материалы. Поэтому разработка и производство этого типа материалов вынуждает исследователей использовать другие элементы в качестве структурного модификатора для повышения коррозионных свойств материала. Одним из самых известных материалов сегодня являются сплавы на основе свинца (баббиты). Свинцовые баббиты обладают недостаточной коррозионностойкостью в агрессивных средах, что ограничивает область их применения.

Легирование свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$, щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами в оптимальных концентрациях позволило получить высокоэффективные сплавы для защитных слоев подшипников. Щелочные (Li, Na, K) и щелочноземельные (Ca, Sr, Ba) металлы значительно улучшают физико-химические, механические, теплофизические, коррозионно-электрохимические и эксплуатационные свойства баббитов [3, 5].

В литературе отсутствуют данные о физико-химических, теплофизических и термодинамических свойствах, кинетике окисления, микроструктуре и механических характеристиках, а также коррозионно-электрохимическом поведении свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$, легированного щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами. Свинцовые баббиты широко применяются в промышленности, а ведущиеся исследования направлены на улучшение их эксплуатационных характеристик. В связи с отсутствием в литературе данных о влиянии щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов на физико-химические свойства свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$, данный сплав был выбран нами в качестве объекта исследования и подверглся легированию указанными металлами. Полученные экспериментальные данные дополняют справочные материалы и являются ценной информацией при выборе материала конструкций из свинцовых баббитов.

Диссертационная работа выполнялась в рамках Национальной стратегии развития Республики Таджикистан на период до 2030 года, утвержденной постановлением Маджлиси намояндагон, Маджлиси Оли Республики Таджикистан от 1 декабря 2016 года, № 636 и Программой ускоренной индустриализации Республики Таджикистан на 2020-2025 годы от 27 мая 2020 года, № 293.

Цель работы заключается в разработке новых коррозионностойких сплавов на основе свинца, в частности свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$, легированного щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами для различных отраслей машиностроения, путем выявления общих закономерностей взаимодействия свинца с элементами периодической таблицы, прогноза и расчёта

термодинамических свойств, а также построения двойных диаграмм состояния свинца с переходными металлами, исследования температурных зависимостей теплоёмкости и изменений термодинамических функций, кинетики и механизма процесса окисления и электрохимического поведения сплавов.

Задачи исследования:

1. Обобщение анализа по исследованию типов взаимодействия в двойных системах свинца с элементами периодической таблицы ПТ, позволяющего предопределить стехиометрический состав соединений, растворимость компонентов и характер сплавообразования между ними.

2. Применение статистических и термодинамических критериев для прогноза и оценки видов взаимодействия свинца с элементами ПТ.

3. Экспериментальное и расчётное построение диаграмм состояния двойных систем с участием свинца и их применение в разработке теоретических основ технологии ликвационного рафинирования и получения сплавов в виде модификаторов и лигатур.

4. Определение термодинамических характеристик сплавов 2-х компонентных систем свинца с переходными металлами.

5. Изучение температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием, натрием, калием, кальцием, стронцием и барием.

6. Изучение влияния добавок лития, натрия, калия, кальция, стронция и бария на изменения микроструктуры и механических свойств свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).

7. Исследование кинетики окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием, натрием, калием, кальцием, стронцием и барием в твёрдом состоянии и определении механизма их окисления.

8. Изучение фазового состава продуктов окисления сплавов методом рентгенофазового анализа.

9. Изучение изменений анодных характеристик свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием, натрием, калием, кальцием, стронцием, барием и

выявление влияния концентрации хлорид-иона на коррозионную стойкость сплавов, в среде раствора NaCl.

Научная новизна

В работе впервые:

- На основании применения статистических критериев для прогноза и расчета термодинамических параметров взаимодействия свинца с элементами ПТ построено 6 двойных диаграмм состояний систем Pb-Э элемент (В, С, Р, Ge, Nb, W).

- С использованием уравнений двухзонной модели и теории регулярных растворов получены координаты узловых точек недостаточно изученных систем Pb-ПМ (переходные металлы), которые позволили построить 7 двойных диаграмм состояний систем Pb-ПМ (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn).

- Экспериментально изучены координаты критического распада несмешивающихся фаз в системах Pb-Cu и Pb-Zn импульсно-фазовым методом, которые позволили построить их диаграммы состояния.

- На основании построенных диаграмм состояния сплавов систем Pb-ПМ переходные металлы, получены уравнения и рассчитаны значения термодинамической активности и избыточной свободной энергии Гиббса компонентов в зависимости от концентрации и температуры сплавов.

- С применением корреляционных методов проведён системный анализ данных по температурам и энтальпиям плавления около 50 интерметаллидов свинца с редкоземельными металлами РЗМ и выявлены закономерности в изменении этих величин от состава и порядкового номера РЗМ.

- Установлены основные закономерности изменения теплоёмкости и термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в зависимости от концентрации легирующего элемента. Показано, что с повышением температуры и содержания щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплава увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается.

– Методом металлографии установлено, что добавки лития, натрия, калия кальция, стронция и бария, особенно до 1.0 мас. % значительно измельчают структурные составляющие свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).

– Стандартными методами измерения твёрдости (метод Бринелля) сплавов показало, что добавки до 1.0 мас. % щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов повышают твёрдость и прочность свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).

– Методом термогравиметрии показало, что с повышением температуры и содержания лития, натрия, калия, кальция, стронция и бария в свинцовом баббите Б(PbSb15Sn10) скорость его окисления незначительно увеличивается. Установлены закономерности изменения кинетических характеристик окисления сплавов в твёрдом состоянии от концентрации легирующих элементов.

– Методом рентгенофазового анализа определено, что при окислении исследованных сплавов образуются следующие оксиды: PbO, Li_2SnO_3 , $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, Sb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , $(\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_{8.47})_{6.4}$, Pb_3O_4 , $\text{Pb}_{0.828}\text{O}_2$, Na_3SbO_3 , NaSbO_3 , PbSb_2O_6 , $\text{Pb}_{0.986}\text{O}_2$, $\text{Pb}_2(\text{SnSb})\text{O}_{6.5}$, Pb_2SnO_4 , $\text{K}_4(\text{PbO}_3)$, $\text{K}_3\text{Sb}_5\text{O}_{14}$, $\text{Pb}_2\text{Sn}_2\text{O}_6$, Sn_2O_4 , SnO , $\text{Pb}_{0.866}\text{O}_2$, $\text{Ca}(\text{Sb}_2\text{O}_6)$, $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, SrSnO_3 , Sr_2SnO_4 , $\text{Sb}_2\text{Sr}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_5\text{Sn}_3\text{O}_2$, $\text{Sr}(\text{PbO}_3)$, $\text{Pb}_2(\text{SnSb})\text{O}_{6.5}$, $\text{Ba}_2(\text{SnO}_4)$. Установлена роль легирующих элементов в формировании фазового состава продуктов окисления сплавов и механизм процесса их окисления.

– Потенциостатическим методом при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с показано, что добавки (0.01-1.0 мас. %) лития, натрия, калия на 5-15% кальция, стронция и бария на 15-25% повышают коррозионную стойкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10). Установлены закономерности изменения основных коррозионно-электрохимических характеристик (потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации) сплавов от концентрации легирующего компонента и хлорид-иона в растворе NaCl.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем:

– Построенные диаграммы фазового равновесия и полученные расчётом значения термодинамических характеристик сплавов свинца способствуют снижению материальных затрат на эксперименты и повышают экономическую эффективность процессов при разработке технологии ликвационного рафинирования свинца и синтеза новых сплавов.

– Разработке свинцово-сурьмяных сплавов марки ССуМТ $\frac{1}{2}$ легированных щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами для изготовления защитной оболочки силовых и телефонных кабелей и их испытаний в условиях предприятия ООО «ТАЛКО-КАБЕЛЬ» Республики Таджикистан.

– Разработке свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием и стронцием для обмазки поверхности подшипников скольжения агрегатов Варзобского ГЭС-а, и его испытаний в условиях предприятия ГУП «Коргохи машинасози» Республики Таджикистан.

– Установлении оптимальных концентрации щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов в свинцовом баббите Б(PbSb15Sn10), повышающих его коррозионную стойкость.

– Установлении температурной зависимости теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами, которые дополняют страницы соответствующих справочников.

– Разработанные методы расчета могут найти применение в материаловедческих и металлургических промышленности при создании новых коррозионностойких сплавов для машиностроения и других отраслей промышленности.

– Выполненные научные исследования послужили основой для разработки состава новых материалов для изготовления антифрикционного слоя в многослойных подшипниках скольжения для двигателей внутреннего сгорания,

шатунных и упорных подшипников, вкладышей, которые защищены малыми патентами Республики Таджикистан № TJ 1327 от 2022г; № TJ 1383 от 2023г; № TJ 1424 от 2023г; № TJ 1545 от 2024г; № TJ 1626 от 2024.

Методы исследования и использованная аппаратура:

- метод микрорентгеноспектрального анализа состава сплавов на сканирующем микроскопе SEM;
- импульсно-фазовый метод изучения координат критического распада в несмешивающихся системах;
- метод исследования теплоёмкости сплавов в режиме «охлаждения» с использованием автоматической регистрации температуры образца от времени охлаждения;
- метод металлографии для проведения микроструктурного анализа сплавов (металлографический микроскоп марки БИОМЕД-1 Украина);
- метод Бринелля для определения твёрдости сплавов (твердомер MODEL HBRV-187.5D);
- метод термогравиметрии для изучения кинетики процесса окисления сплавов;
- рентгенофазовый анализ продуктов окислений сплавов (ДРОН-3М);
- потенциостатический метод для изучения анодных свойств свинцового баббита (прибор ПИ 50-1.1).

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты статистического и термодинамического прогноза по определению видов взаимодействия свинца с элементами периодической таблицы в жидком и твёрдом состояниях.

2. Результаты экспериментального и расчётного построения двойных диаграмм состояния 5-го типа (с монотектикой и отсутствием взаимодействия) и их применения в разработке теоретических основ технологий ликвационного рафинирования и получения сплавов с участием свинца.

3. Результаты расчёта термодинамических характеристик (энергии смешения и связи одноимённых и разноимённых частиц, активности компонентов и избыточной свободной энергии Гиббса, температуры и энтальпии плавления) двойных сплавов свинца.

4. Результаты исследования температурных зависимостей теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием, натрием, калием, кальцием, стронцием и барием.

5. Результаты микроструктурного анализа и механических свойств свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием, натрием, калием, кальцием, стронцием и барием.

6. Закономерности изменения энергетических и кинетических параметров процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием, натрием, калием, кальцием, стронцием и барием.

7. Результаты исследований продуктов окисления сплавов, установление роли продуктов окисления сплавов в процессе окисления и определении механизма окисления сплавов в твёрдом состоянии.

8. Зависимости анодных характеристик и скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием, натрием, калием, кальцием, стронцием и барием в среде раствора NaCl.

9. Установленные оптимальные концентрации лития, натрия, калия, кальция, стронция и бария как легирующего компонента, улучшающие коррозионную стойкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).

Выносимые на защиту положения диссертации полностью соответствуют паспорту научной специальности 2.6.17. «Материаловедение» (отрасль науки – технические), в частности, следующим направлениям исследований:

Пункт 1 Паспорта. Разработка новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, в том числе капиллярно-пористых, с заданным комплексом свойств путем установления фундаментальных закономерностей влияния дисперсности, состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и иных факторов на функциональные свойства материалов.

Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры металлических, неметаллических материалов и композитов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности деталей, изделий, машин и конструкций (химической, нефтехимической, энергетической, машиностроительной, легкой, текстильной, строительной).

Прямое соответствие: все положения (1-9) посвящены теоретическому и экспериментальному исследованию свинца, в частности свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами. В положениях (1-9) исследуются физико-химические, теплофизические и термодинамические свойства; кинетика окисления, микроструктура и механические характеристики, а также коррозионно-электрохимические параметры легированного свинцового баббита Б(PbSb15Sn10). Полученные фундаментальные и прикладные результаты устанавливают взаимосвязь между легированным составом, структурой и свойствами сплава, что в полной мере составляет ядро специальности 2.6.17 в материаловедческом и металлургическом аспекте.

Пункт 2 Паспорта. Установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих в гетерогенных и композиционных структурах.

Прямое соответствие: установлены новые закономерности изменения коррозионно-электрохимических потенциалов свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами, в зависимости от концентрации раствора NaCl в агрессивной среде. Выявлены особенности изменения термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса), теплоёмкости и кинетических характеристик окисления сплавов в твёрдом состоянии в зависимости от концентрации легирующих элементов.

Пункт 3 Паспорта. Разработка научных основ выбора металлических, неметаллических и композиционных материалов с заданными свойствами

применительно к конкретным условиям изготовления и эксплуатации деталей, изделий, машин и конструкций.

Прямое соответствие: разработка и обоснование химического и фазового состава новых многокомпонентных материалов (включая композиционные) для антифрикционного слоя многослойных подшипников скольжения (в т.ч. шатунных, вкладышей, упорных) двигателей внутреннего сгорания, обеспечивающих заданный комплекс триботехнических и прочностных свойств путем установления закономерностей влияния состава на структуру и служебные характеристики.

Пункт 6 Паспорта. Разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры, испытание и определение физико-механических и эксплуатационных свойств металлических, неметаллических и композиционных материалов и функциональных покрытий.

Прямое соответствие: установление взаимосвязи между химическим составом (легированием свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием, натрием, калием, кальцием, стронцием и барием), его микроструктурой и комплексом механических свойств с применением современных методов микроструктурного анализа.

Пункт 9 Паспорта. Компьютерное проектирование композиционных материалов и функциональных покрытий. Компьютерный анализ и оптимизация процессов получения и эксплуатации металлических и неметаллических материалов и функциональных покрытий.

Прямое соответствие: для определения теплоемкости исследуемых образцов строились кривые охлаждения с последующей математической обработкой экспериментальных данных в программном пакете SigmaPlot 10.0.

Пункт 10 Паспорта. Разработка способов повышения коррозионной стойкости металлических, неметаллических и композиционных материалов в различных условиях эксплуатации.

Прямое соответствие: разработка способов повышения коррозионной стойкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного литием, натрием,

калием, кальцием, стронцием и барием, путем формирования многослойных электрохимических покрытий, обеспечивающих снижение скорости коррозии в среде раствора NaCl.

Пункт 16 Паспорта. Создание металлических, неметаллических и композиционных материалов, способных эксплуатироваться в экстремальных условиях: агрессивные среды, электрические и магнитные поля, повышенные температуры, механические нагрузки, вакуум и др.

Прямое соответствие: легирование свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), оптимальными концентрациями щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов позволило получить высокоэффективные сплавы для защитных слоев подшипников скольжения.

Вывод: таким образом, совокупность сформулированных положений, выносимых на защиту, охватывает все ключевые направления исследований специальности 2.6.17. «Материаловедение» (технические науки). Работа вносит вклад в разработку новых коррозионностойких сплавов на основе свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированные щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами с повышенными эксплуатационными характеристиками для отраслей машиностроения.

Степень достоверности и апробация результатов

Основные результаты диссертации обсуждались на: Всероссийской с международным участием научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых ТюмГНГУ «Новые технологии – нефтегазовому региону» (Тюмень, 2015); Межд. научно-практической конференции «Энергосбережение и инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе» Тюменского индустриального университета (Тюмень, 2016); Межд. научно-практическом семинаре «Наука – производству» ДФ НИТУ «МИСиС» (Душанбе, 2017); Межд. научно-практической конференции «XIII Ломоносовские чтения», Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова в городе Душанбе (Душанбе, 2023); Межд. научно-практической конференции «Новые достижения в области естественных наук и информационных технологий», Российско-Таджикский

(Славянский) университет (Душанбе, 2023); Материалы докладов 88-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием). Белорусского государственного технологического университета (Минск, 2023). Материалы IX Международной научной конференции «Современные проблемы физики», Физико-технический институт им. С.У. Умарова Национальной Академии наук Таджикистана. (Душанбе, 2024). Материалы II-ой международной научно-практической конференции, посвящённой годам развития промышленности и 20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования. (Душанбе, 2025). Респ. конференции ТНУ «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана» (Душанбе, 2013); Респ. научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан», Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан (Душанбе, 2016); Респ. научно-практической конференции «Актуальные проблемы и перспективы развития естественных и точных наук», Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в городе Душанбе (Душанбе, 2022); Респ. научно-практической конференции «Развитие и достижения физической науки в годы независимости», Физико-технический институт им. С.У. Умарова Национальной Академии наук Таджикистана (Душанбе, 2023).

Публикации по теме диссертации

По результатам исследований опубликовано 71 научных работ, из них 2 научных монографии, 37 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, из которых 10 статей опубликованных в журналах, индексируемых в международной реферативной базе данных Scopus и Web of Science, а также получено 5 малых патента Республики Таджикистан.

Личный вклад автора

Заключается в формулировке цели и постановки задач, в анализе литературных данных, в постановке и решении задач исследований, в подготовке и проведении экспериментальных исследований в лабораторных условиях, в анализе полученных результатов, в формулировке основных положений и выводов диссертации.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, выводов, перечня сокращений и условных обозначений, 13 приложения, изложена на 361 страницах машинописного текста и содержит 158 рисунков, 102 таблиц, библиографический список из 234 наименований.

ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВИНЦА И ЕГО СПЛАВОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА (Обзор литературы)

1.1. Физико-механические и химические свойства свинцовых сплавов и области их применения

Баббиты – это специальные сплавы на основе олова, свинца и некоторых других металлов. Такие сплавы обладают высокими антифрикционными свойствами, т.е. низкими коэффициентами трения [6]. Свинцовые баббиты обладают удивительными свойствами при использовании в качестве материала подшипников. Они пластичны, но при этом устойчивы к коррозии. Этот материал может выдерживать большие нагрузки и иметь хорошую приработку при использовании с другими материалами вала, такими как сталь [7].

В качестве дополнительного к свинцу и олову металла при изготовлении баббита чаще всего используются медь либо сурьма. Высокие антифрикционные свойства этот сплав имеет прежде всего потому, что состоит как из твердых, так и из мягких элементов. К положительным свойствам баббита, помимо низкого коэффициента трения, относят еще и износостойкость, и легкоплавкость. Даже при сильной нагрузке такой сплав способен прослужить очень долгое время [2].

Температура плавления большинство марок баббитов составляет от 300-440 °С. Также преимуществами баббитов являются: устойчивость к коррозии; твердость по Бринеллю (НВ), 270-300 МПа; предел прочности 5-12 МПа; износоустойчивость; высокая теплопроводность; незавышенная 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].

Физико-механические свойства баббитов. Баббиты обладают хорошей пластичностью и текучестью, что позволяет легко формировать из них различные детали и подшипники. Они также обладают высокой износостойкостью и

хорошей смазываемостью, что делает их идеальными для использования в подшипниках и других трущихся механизмах.

Среди физических характеристик наибольший интерес представляют: удельный вес, плотность, сопротивление электрическому току. У всех видов баббитов эти показатели очень близки [8-10].

К механическим свойствам относят: допустимые размеры изделий, предел прочности заливки при кратковременной нагрузке, относительное удлинение, ударную вязкость и твёрдость. Физико-механические свойства оловянно-свинцовых баббитов представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Физико-механические свойства оловянно-свинцовых баббитов [11].

Марка баббита	Плотность, г/см ³	Твёрдость по Бринеллю НВ 5/62, 5/60, НВ2, 5/15, 6/60 при 20 °С	Предел текучести при сжатии, кгс/мм ²	Предел прочности при сжатии, кгс/мм ²	Температура начала расплавления, °С	Температура плавления, °С
Б88	7.35	27.0-30.0	–	–	–	320
Б83	7.38	27.0-30.0	8.0-8.5	11.0-12.0	240	370
Б83С	7.4	27.0-30.0	–	–	230	400
БН	9.55	27.0-29.0	7.0-7.4	12.5-13.0	240	400
Б16	9.29	30.0	8.6	14.7	240	410
БС6	10.05	15.0-17.0	–	–	247	280

Оценка свойств нижеуказанных марок баббитов производится на основе следующих характеристик: полный состав химических элементов сплава; физические характеристики сплава; предельно допустимые режимы работы; область применения сплава [8-10].

Для придания баббитам требуемых свойств в их состав включают твёрдые элементы. К этим элементам относится почти вся группа редкоземельных металлов, а также кадмий, теллур, сурьма и др.

Механические свойства оловянных и свинцово-кальциевых баббитов. Оловянный баббит Б83 обладает высокими механическими свойствами, хорошей пластичностью и высокой стойкостью при ударных нагрузках. Является лучшим антифрикционным сплавом для подшипников. Однако баббит Б83 является наиболее дорогим и применяется только в ответственных и мощных агрегатах, с ударной нагрузкой или с напряженной работой. Нагрев подшипников не должен быть выше 110 °С. При дальнейшем повышении температуры баббит размягчается. Подшипники с вкладышами из таких свинцовистых баббитов обладают высокими механическими свойствами, но недостаточно устойчивы против коррозии. Под действием продуктов окисления масла они легко разрушаются [6].

Свинцово-кальциевый баббит (БКА, БК2, БК2Ш) является хорошим заменителем баббита Б16, так как обладает более высокими механическими свойствами, большей пластичностью, меньшим коэффициентом трения и износа, большим сопротивлением ударным нагрузкам и хорошей обрабатываемостью. Благодаря высоким механическим свойствам кальциевый баббит может применяться в подшипниках машин с удельным давлением до 200 кг/см. В основном он применяется для изготовления подшипников железнодорожного транспорта, а также для заливки подшипников прокатных станов, нефтяных двигателей, центробежных насосов, вентиляторов и пр. В таблице 1.2 приведены области применения оловянно-свинцовых и свинцово-кальциевых баббитов.

Таблица 1.2 – Области применения оловянно-свинцовых и свинцово-кальциевых баббитов [11].

Марка баббита	Условия применения	Виды заготовок	Номер ГОСТа	Области применения
Б88	Спокойная ударная нагрузка, удельное давление 19.6; 14.7 МПа, окружная скорость 50 м/с, рабочая температура 75 °С.	Чушки	1320-74	Подшипники, работающие при больших скоростях и высоких динамических нагрузках. Подшипники для быстроходных и среднеоборотных дизелей.
Б83 Б83С	Спокойная ударная нагрузка, удельное давление 14.7; 9.8 МПа, окружная скорость 50 м/с, рабочая температура 70 °С.	Чушки	1320-74	Подшипники, работающие при больших скоростях и средних нагрузках. Подшипники турбин, крейцкопфные; мотылевые и рамные подшипники малогабаритных дизелей, подшипники гребных валов.
БН	Спокойная ударная нагрузка, удельное давление 9.8; 7.4 МПа, окружная скорость 30 м/с, рабочая температура 70 °С.	Чушки	1320-74	Подшипники, работающие при средних скоростях и средних нагрузках. Подшипники дизелей, компрессоров.
Б16	Спокойная ударная нагрузка, удельное давление 9.8 МПа, окружная скорость 130 м/с, рабочая температура 70 °С.	Чушки	1320-74	Моторно-осевые подшипники электровозов, путевых машин, детали паровозов и др. оборудование тяжелого машиностроения.
БС6	Ударная нагрузка, удельное давление 14.7 МПа, рабочая температура 70 °С.	Чушки	1320-74	Подшипники автотракторных двигателей.
БКА БК2	–	Чушки	1209-90	Для заливки подшипников трения подвижного состава.
БК2Ш	–	Подшихтовки		Для подшихтовки сплавов при заливке коренных и шатунных подшипников.

Химические свойства баббитов с различными добавками. По химическому составу баббиты отличаются тем, какой металл был выбран за основу. Так, например, оловянный баббит Б83 включает до 85% олова, до 12% сурьмы, около

6.0% меди. Свинцовый баббит Б16 имеет в своём составе 87% свинца и ~ 13% сурьмы. Основным металлом в кальциевых баббитах используется до 96% свинца с добавлением ~ 1% кальция. Химический состав оловянно-свинцовых и свинцово-кальциевых баббитов по ГОСТ 1320-74 и ГОСТ 1209-90 приведены в таблицах 1.3 и 1.4.

По химическому составу баббиты делят на три группы в зависимости от процентного соотношения компонентов. Состав первой группы составляет: 10% меди и 90% олова; второй группы: 4.0% меди, 7.0% сурьмы и 89% олова; третьей группы: 5.0% олова, 15% сурьмы и 80% свинца. Первые две группы с преобладанием олова используются для производства антифрикционного материала с повышенной вязкостью и малым коэффициентом трения. Третья группа на основе свинца применяется для производства подшипников прокатных станов и дизельных двигателей, обладающий большей рабочей температурой. Для придание необходимых свойств в качестве легирующих элементов используется: Cu, As, Sb, Ni, Te, Na, Cd и др.

Таблица 1.3 – Химический состав оловянно-свинцовых баббитов по ГОСТ 1320-74 [11].

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: Б – баббит.

Таблица 1.4 – Химический состав свинцово-кальциевых баббитов по ГОСТ 1209-90 [11].

Марка баббита	Основные компоненты, мас. %		
	Ca	Al	Pb
БКА	0.95-1.15	0.2	Остальное
БК2	0.3-0.55	–	Остальное
БК2Ш	0.65-0.9	–	Остальное

Требования к баббитам. В зависимости от конкретного применения, баббиты могут подвергаться различным требованиям и испытаниям. Некоторые из основных требований к баббитам включают: высокая износостойкость; хорошая смазываемость; устойчивость к коррозии; высокая теплостойкость; устойчивость к ударным нагрузкам. Все эти требования помогают обеспечить надежность и долговечность баббитов в различных условиях эксплуатации.

Эффективность и надежность эксплуатации крупных и ответственных агрегатов, широко применяющихся в энергетическом оборудовании, мощных насосах, компрессорах, электродвигателях и т.д. напрямую связана с использованием подшипников скольжения [12].

Подшипники скольжения представляют собой опоры или направляющие механизма, в котором трение происходит при скольжении вала о внутреннюю поверхность подшипника. Подшипники скольжения состоят из трех элементов: антифрикционного вкладыша, поверхности вала и слоя масла между ними (пара трения).

Подшипники скольжения из современных материалов, изготавливаемых высокопроизводительными технологическими процессами, имеют в ряде случаев несомненные преимущества по сравнению с широко применяемыми подшипниками качения. По наружному диаметру подшипники скольжения в два раза меньше шариковых подшипников средней серии, а по массе в более раз. Разработаны материалы, подшипники из которых работают без смазки или используют в качестве смазки воду и другие маловязкие жидкости, не

обладающие смазочными свойствами. Подшипники скольжения не вызывают, в отличие от подшипников качения, дополнительных вибраций и могут работать в сложных по уровню виброактивности узлах машин. Конструкторы же вынуждены в большинстве случаев применять ставшие привычными подшипники качения, неоправданно увеличивая вес и габариты конструкций, а в ряде случаев еще и ухудшая рабочие характеристики машин.

Рабочая поверхность подшипника непосредственно подвергается износу, приводящему оборудование в неработоспособное состояние. Для ее восстановления требуется производить замену или ремонт узла подшипника скольжения. Затраты, с простоем оборудования, значительно превышают стоимость заменяемых деталей [13].

Все возникающие в процессе эксплуатации проблемы состояния многослойных подшипников скольжения могут быть объединены в три группы: проблемы состояния рабочих поверхностей подшипника, проблемы величины зазора между шейкой гребного вала и антифрикционным вкладышем и проблемы несущей способности слоя смазочного масла [14]. Все эти проблемы в большой степени зависят от износа деталей подшипникового узла, на который влияет свойства тонкого поверхностного слоя подшипника скольжения [15, 16]. К этим свойствам относятся: твердость, износостойкость и коэффициент трения. С одной стороны, поверхностный слой должен обладать твердостью для повышения износостойкости, а с другой – должен быть мягким для снижения коэффициента трения. Таким противоречивым требованиям частично удовлетворяют антифрикционные сплавы, самыми распространенными из них являются сплавы на основе меди, алюминия и баббиты. Согласно правилу Шарпи [17], структура сплава с высокими антифрикционными свойствами должна состоять из мягкой пластичной основы и крупных твердых включений второй фазы. При этом основа обеспечивает хорошую прирабатываемость, а вторая фаза образует прочный каркас, который повышает несущую способность поверхности сплава и способствует снижению его коэффициента трения. В последнее время особое

внимание уделяется сплавам на основе алюминия и баббитов, в том числе композиционным материалам на их основе.

Антифрикционные сплавы на свинцовой основе. Антифрикционными сплавами на основе свинца являются баббиты. Их применяют для заливки подшипников скольжения. Металл вкладыша должен обладать следующими свойствами: небольшим коэффициентом трения со стальной поверхностью; малой изнашиваемостью обеих трущихся поверхностей; способностью выдерживать достаточные удельные давления.

Первое и второе требования удовлетворяются, если поверхности вала и вкладыша разделены пленкой смазки. Если структура вкладыша неоднородна и состоит из твердых включений и мягкой основы, то после непродолжительной работы (приработки) на поверхности вкладыша образуется микрорельеф – выступают твердые включения и между валом и вкладышем образуется пространство, в котором удерживается смазка (принцип Шарпи) [17].

Кроме того, подшипниковые сплавы должны быть недорогими, иметь высокую коррозионную стойкость в среде масел и хорошие технологические свойства: невысокую температуру плавления (для удобства заливки), хорошую адгезию (сцепляемость) со стальной основой (вкладышем). Желательно, чтобы они обладали высокой теплопроводностью для быстрого отвода теплоты от трущихся поверхностей, достаточно хорошими механическими свойствами, особенно пределом выносливости, для предотвращения выкрашивания из-за появления усталостных трещин.

Чтобы подшипник надежно работал в условиях ударных нагрузок, его материал должен обладать достаточно высокой ударной вязкостью. Чтобы передавать нагрузку на более прочную стальную основу, сплавы должны иметь невысокий модуль упругости.

Свинцово-кальцевые баббиты. Самыми дешевыми являются свинцовые баббиты с кальцием и натрием: БКА, БК2, БК2Ш. Кальций и натрий образуют со свинцом твердые растворы переменной растворимости, что вызывает у этих баббитов склонность к естественному старению с повышением твердости.

Растворимость кальция в свинце очень мала (при комнатной температуре – около 0.01%), и он присутствует в основном в виде химического соединения Pb_3Ca . В литом состоянии структура представляет собой α -твердый раствор натрия и кальция в свинце (мягкая основа) и дендриты химического соединения Pb_3Ca (твердые включения) [18].

Области применения баббитов. Баббиты обозначают буквой Б и двух или однозначной цифрой, указывающей среднее содержание олова в процентах Б88, Б83, Б83С, Б16, БН, БС6 (для оловянных и свинцовых баббитов) и БКА, БК2, БК2Ш (для безоловянных баббитов). Буквы Н, К, С, Т обозначают наличие в баббите никеля, кальция, свинца и теллура.

К первой группе относят баббиты марок Б83 и Б89, содержащие соответственно 83 и 89% олова и легированные медью (до 6%) и сурьмой (до 11%) предназначен для подшипников, работающих при средних нагрузках. Допустимое рабочее давление 10-15 МПа. Баббит, основу которого составляет олово – марки Б88, Б83, Б83С (зарубежные марки SAE11, SAE12, ASTM2) – используют, когда от антифрикционного материала требуются повышенная вязкость и минимальный коэффициент трения. Оловянный баббит по сравнению со свинцовым обладает более высокой коррозионностойкостью, износостойкостью и теплопроводностью [13].

Ко второй группе относятся баббиты на основе свинца – марки Б16, БН, БС6, БКА, БК2, БК2Ш (зарубежные марки SAE13, SAE14, ASTM7, SAE15, ASTM15) – обладают более высокой рабочей температурой, чем баббиты на основе олова. Низкая температура плавления баббитов облегчает их применение для заливки подшипников. Например, баббит Б16 – сплав, состоящий из следующих элементов: олова (15-17%); сурьма (15-17%); медь (1.5-2.0%); свинец (ост.) предназначен для моторно-осевых подшипников электровозов, путевых машин, деталей паровозов и другого оборудования тяжёлого машиностроения. Допустимое рабочее давление 10 МПа. Баббиты на основе свинца применяются для подшипников дизельных двигателей, прокатных станов [6].

Для того чтобы на основе олова можно было получить антифрикционный сплав, в него вводят элементы, которые упрочняют слишком мягкое и непрочное олово, образуя твердые включения. Для этой цели служат добавляемые в сплав сурьма и медь. Сурьма растворяется в олове с образованием твердого раствора, который имеет большую твердость и прочность, чем чистое олово, почти при той же пластичности. Кроме того, сурьма с оловом образуют химическое соединение SbSn с высокой твердостью. Таким образом, сурьма упрочняет основу оловянных антифрикционных сплавов и создает опорные включения высокой твердости в виде химических соединений. Медь с оловом образуют кристаллы химического соединения Cu_3Sn [2].

Так как олово дорогой и дефицитный элемент, оловянные баббиты применяют только в особо ответственных случаях. Для подшипников более широкого применения, например, в автомобильных и тракторных двигателях, прокатных станах, металлообрабатывающих станках, в баббиты в значительных количествах вводят свинец и понижают содержание олова до 5-17%. В таких сплавах основой служит свинец.

Для упрочнения свинца и создания твердых частиц в сплав также вводят сурьму и медь. Вводимый в баббит никель (БН) улучшает форму включений и измельчает структуру [1].

Все баббиты имеют существенный недостаток – низкое сопротивление усталости, что снижает ресурс подшипника. Из-за невысокой прочности баббиты могут успешно эксплуатироваться только в подшипниках, имеющих прочный стальной (чугунный) или бронзовый корпус. Обычно тонкостенные подшипниковые вкладыши автомобильных двигателей внутреннего сгорания изготавливают штамповкой из биметаллической ленты, изготавливаемой на линии непрерывной заливки.

Продолжительность работы подшипников зависит от толщины баббитового слоя, залитого на стальной вкладыш. Уменьшение толщины слоя увеличивает срок службы подшипника.

1.2. Оценка изученности взаимодействия свинца с элементами периодической таблицы (ПТ) Д.И. Менделеева

Расположение элементов в системе элементов Д.И. Менделеева позволяет подразделить их на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы. Такой расклад осуществляется на основе того, сколько уровней имеет электронная оболочка атома элемента, а также, каким электроном заканчивается заполнение оболочки электронами.

Систематический анализ взаимодействия свинца с s-элементами ПТ. Ниже (табл. 1.5) представлена информация о диаграмме состояния и видах взаимодействия *s*-элементов со свинцом. Эти данные, безусловно, являются очень нужными при сплавообразовании в теоретическом и практическом отношении. Проведённый анализ показал, что *s*-элементы (Li, H, Na, Rb, Cs, K, Mg, Ca, Sr, Ba) со свинцом образуют химические соединения. Диаграммы состояния построены для 9 (из 14) систем Pb с Na, Li, Rb, K, Mg, Cs, Ca, Sr, Ba. Они характеризуются образованием перитектических и эвтектических реакций и узких твёрдых растворов. Лишь в системе свинца с рубидием наблюдается монотектическое равновесие с расслаиванием элементов в жидком состоянии [19, 234].

Таблица 1.5 – Анализ взаимодействия свинца с *s*-элементами ПТ [19, 234].

Элемент	Диаграмма состояния построена	Тип взаимодействия	При температуре, °C растворимость, ат. %		При кристаллизации образуются соединения	Структурный тип
			элемента в свинце	свинца в элементе		
1	2	3	4	5	6	7
Элементы IA подгруппы						
H	Нет	C	НИ	600°- $1.85 \cdot 10^{-6}$	PbH ₄	-
Li	Да	ОТР Э П С	235°-3.2	НИ	Li ₂₂ Pb ₅ Li ₇ Pb ₂ Li ₃ Pb Li ₈ Pb ₃ LiPb(BT) LiPb(HT)	Li ₂₂ Pb ₅ Li ₇ Pb ₂ - Li ₈ Pb ₃ CsCl -
Na	Да	ОТР Э П С	0°-1.2 307°-12.7	$17^\circ-2.5 \cdot 10^{-4}$ $91^\circ-2.7 \cdot 10^{-3}$	Pb ₄ Na ₁₅ Pb ₄ Na ₉ PbNa Pb ₂ Na ₅ Pb ₃ Na	- - - - Cu ₃ Au

Продолжение таблицы 1.5						
1	2	3	4	5	6	7
K	Да	Э П С	НИ	НИ	KPb KPb ₂ K ₂ Pb ₃ KPb ₄	NaPb MgZn ₂ - -
Rb	Да	Э П М С	НИ	НИ	RbPb ₃ RbPb ₂ Rb ₂ Pb ₃ Rb ₄ Pb ₅ RbPb	- - - - NaPb
Cs	Да	Э П С	НИ	НИ	CsPb ₃ CsPb ₂ Cs ₄ Pb ₅ CsPb	- - - NaCl
Fr	Сведения отсутствуют					
Элементы IIA подгруппы						
Be	нет	НИ	1000°-0.01	НИ	Нет	Нет
Mg	Да	ОТР Э С	248.7°-6	466.2°-7.7	Mg ₂ Pb	CaF ₂
Ca	Да	ОТР Э П С	326.1°-0.36	Нет	CaPb Ca ₂ Pb Ca ₅ Pb ₃ CaPb ₃	AuCu PbCl ₂ Mn ₅ Si ₃ AuCu ₃
Sr	Да	ОТР Э П С	324.5°~0.33	Нет	Sr ₂ Pb Sr ₅ Pb ₃ Sr ₅ Pb ₄ SrPb Sr ₂ Pb ₃ Sr ₃ Pb ₅ SrPb ₃	антиPbCl ₂ Cr ₅ B ₃ Pu ₅ Rh ₄ CrB - - TiCu ₃
Ba	Да	Э П С	НИ	НИ	Ba ₂ Pb Ba ₅ Pb ₃ Ba ₃ Pb ₅ BaPb ₃ BaPb	анти PbCl ₂ Cr ₅ B ₃ Pu ₃ Pd ₅ BaPb ₃
Ra	Данные отсутствуют					
Элемент VIIIA подгруппы						
He	Данные отсутствуют					

Примечание: ОТР – ограниченные твёрдые растворы, С – соединение, Э – эвтектика, П – перитектика, М – монотектика, НИ – не изучено.

Весьма скудные данные о растворимости в твёрдом состоянии приведены для систем свинца с бериллием и водородом, с последним из которых он может образовать при кристаллизации химическое соединение. Сведений о взаимодействии франция, радия и гелия со свинцом найти не удалось [19, 20].

Результаты изученности двойных систем свинца с p-элементами ПТ.

К p-элементам относится 30 элементов IIIВ-VIIIВ групп периодической таблицы ПТ. Для выявления и последующего развития общих и частных закономерностей взаимодействия свинца с p-элементами нами проведены обобщения по их двойным системам, результаты которых представлены в таблице 1.6. Не рассматривалась при этом связь между свинцом с галогенами. Тогда их соединения различаются чисто ионным видом связи, а в отдельных случаях – взаимной ковалентной и ионной связью. Соединений с металлическим видом связи среди них нет [19, 234].

Таблица 1.6 – Анализ взаимодействия свинца с p-элементами ПТ [19, 234].

Элемент	Диаграмма состояния построена	Тип взаимодействия	При температуре, °С растворимость, ат. %		При кристаллизации образуются соединения	Структурный тип
			элемента в свинце	свинца в элементе		
1	2	3	4	5	6	7
Элементы IIIВ подгруппы						
B	Нет	Бор не взаимодействует со свинцом				
Al	Да	ВОТР Э М	НИ	658.5°-0.025	Нет	Нет
Ga	Да	ОТР М	110°-0.06 311°-0.5	НИ	Нет	Нет
In	Да	НТР П	100	100	Нет	Нет
Tl	Да	НТР П С	312°-13.8	312°-6.2	Tl ₃ Pb Tl ₇ Pb Tl ₂ Pb	- - -
Элементы IVВ подгруппы						
C	Нет	С	1170°-0.41 1415°-0.79 1555°-1.6	НИ	PbC ₂	-
Si	Да	ВОТР Э М	1420°-3.2 1550°-5.5	1420°-2.1	Нет	Нет
Sn	Да	ОТР Э	173°-26.4 80°-29 25°-2.2	183°-1.45	Нет	Нет
Ge	Да	Э	НИ	НИ	Нет	Нет

Продолжение таблицы 1.6						
1	2	3	4	5	6	7
Элементы VB подгруппы						
N	Нет	C	НИ	НИ	Pb ₃ N ₄ Pb(N ₃) ₂ Pb(N ₃) ₄ PbN ₃ PbN ₆	- - - - α PbN ₆
P	Нет	C	НИ	НИ	Pb ₃ P ₂	-
As	Данные отсутствуют					
Sb	Да	ОТР Э	252°-5.8	252°~2.0	Нет	Нет
Bi	Да	ОТР Э C	184°~24 50°~15	НИ	BiPb Bi ₅ Pb ₃ Bi ₇ Pb ₃ Bi ₇ Pb	- - α La -
Элементы VI-VIII подгруппы						
O	Да (частично)	Э М C	400°-0.01 872°-0.85 900°-0.50	НИ	PbO(ВТ) Pb ₃ O ₄ Pb ₁₂ O ₁₇ Pb ₁₂ O ₁₉ PbO ₂ Pb ₂ O ₃	PbO Pb ₃ O ₄ - - TiO ₂ -
S	Да	ВОТР Э М C	300°-6·10 ⁻⁴ 450°-0.03 925°-7.6	НИ	PbS	NaCl
Se	Да	Э М C	390°-0.026 825.9°-10 1006°-40	НИ	PbSe	NaCl
Te	Да	ОТР Э C	300°-0.0065	25°-0.85	PbTe	NaCl и GeS
Po	Нет	C	НИ	НИ	PbPo	NaCl
H	Нет	C	НИ	600°-1.85·10 ⁻⁶	PbH ₄	-
F	Данные отсутствуют					

Примечание: ВОТР – весьма ограниченные твёрдые растворы, ОТР – ограниченные твёрдые растворы, НТР – непрерывные твёрдые растворы, Э – эвтектика, М – монотектика, П – перитектика, С – соединение, НИ – не изучено.

Как видно из таблицы 1.6 анализ взаимодействия свинца с *p*-элементами периодической таблицы показывает, что диаграммы состояния построены почти для всех двойных систем. Отсутствуют системы с бором, фосфором, азотом, фтором, углеродом, полонием и мышьяком. Исследованные системы свинца с

галлием, кислородом, кремнием и алюминием характеризуются формированием узких твёрдых растворов монотектического и эвтектического равновесий. Образование широкой области твёрдых растворов отмечено в системах Pb-In и Pb-Tl. Химические соединения установлены в системах свинца с таллием, фосфором, азотом, кислородом, углеродом, висмутом, серой, теллуrom, полонием, селеном и водородом [19, 234].

Оценка взаимодействия свинца с d-элементами ПТ. К d-элементам относятся 32 элемента периодической таблицы IIIA-VIIIA и IB-IVB подгрупп периодической системы. Результаты анализа взаимодействия свинца с d-элементами периодической таблицы представлены ниже в таблице 1.7 [234].

Согласно проведенному литературному обзору нами установлено, что 13 диаграмм состояния свинца с d-элементами ПТ (Y, La, Cr, Co, Pd, Ni, Pt, Au, Cu, Ag, Zn, Hg, Cd) построено. В них наблюдается образование эвтектики, ограниченных твёрдых растворов и перитектики [19, 234].

Таблица 1.7 – Анализ взаимодействия свинца с d-элементами ПТ [19, 234].

Элемент	Диаграмма состояния построена	Тип взаимодействия	При температуре, °C растворимость, ат. %		При кристаллизации образуются соединения	Структурный тип
			элемента в свинце	свинца в элементе		
1	2	3	4	5	6	7
Элементы IIIA подгруппы						
Sc	Нет	C	НИ	НИ	Pb ₃ Sc ₅	Si ₃ Mn ₅
Y	Да	ОТР Э П С	НИ	НИ	Y ₅ Pb ₃ Y ₅ Pb ₄ YPb ₂ YPb ₃	Si ₃ Mn ₅ Ge ₄ Sm ₅ Si ₂ Zr Cu ₃ Au
La	Да	Э С	Нет	Нет	La ₅ Pb ₃ La ₃ Pb ₄ La ₅ Pb ₄ LaPb ₃	Mn ₅ Si ₃ P ₄ Th ₃ Sm ₅ Ge ₄ AuCu ₃
Ac	Данные отсутствуют					
Элементы IVA подгруппы						
Ti	Да (частично)	ОТР Э П С	НИ	725°-4.2	Ti ₄ Pb Ti ₂ Pb	- -

Продолжение таблицы 1.7						
1	2	3	4	5	6	7
Zr	Да (частично)	ОТР Э П С	НИ	900°-5 1100°-7.5	Zr ₅ Pb ₃	Mn ₅ Si ₃
Hf	Сведения отсутствуют					
Элементы VA подгруппы						
V	Сведения отсутствуют					
Nb	нет	С	НИ	НИ	Nb ₃ Pb	W
Ta	Сведения отсутствуют					
Элементы VIA подгруппы						
Cr	Да	ВОТР Э М	1210°-0.63 600°-5·10 ⁻⁴	НИ	Нет	Нет
Mo	Нет	НИ	1010°-10 ⁻⁴ 1206°-0.01	НИ	НИ	НИ
W		ОВ	1200°-0.005	НИ	НИ	НИ
Элементы VIIA подгруппы						
Mn	Да (схематично)	ВОТР Э и М	20°~0.02 1198°-26.4	НИ	НИ	НИ
Tc	Данные отсутствуют					
Re	Сведения отсутствуют					
Элементы VIIIA подгруппы						
Fe	Да (частично)	ВОТР Э М	600°- 8.5·10 ⁻⁴	1538°- 2.7·10 ⁻⁴ 1600°~0.07	НИ	НИ
Ru	Нет	НИ	НИ	НИ	НИ	НИ
Os	Данные отсутствуют					
Co	Да	ВОТР Э М	800°-0.05 1550°-1.15	326.5°~ 1.2·10 ⁻³	Нет	Нет
Rh	Да (частично)	Э П С	НИ	НИ	Rh ₃ Pb Rh ₃ Pb ₂ RhPb Rh ₅ Pb ₇ RhPb ₂ RhPb ₄	Cu ₃ Au NiAs CoSn Rh ₅ Pb ₇ CuAl ₂ -
Ir	Нет	С П	НИ	НИ	Ir ₃ Pb Ir ₂ Pb IrPb ₂ IrPb IrPb ₃	- - - NiAs -
Ni	Да	ВОТР Э М	25°-0.08 327°-0.68 727°-4.85 1340°-50	1340°~1.2	Нет	Нет

Продолжение таблицы 1.7						
1	2	3	4	5	6	7
Pt	Да	Э П С	НИ	НИ	Pt ₃ Pb PtPb PtPb ₄	Cu ₃ Au NiAs CuAl ₂
Pd	Да	ОТР Э П С	НИ	1197°~14	Pd ₃ Pb Pd ₅ Pb ₃ α Pd ₅ Pb ₃ Pd ₁₃ Pb ₉ PdPb PdPb ₂	Cu ₃ Au NiAs Ni ₅ Ge ₃ NiAs - CuAl ₂
Элементы IB подгруппы						
Cu	Да	ВОТР Э М	327°-0.023	600°-0.09	Нет	Нет
Ag	Да	ОТР Э	304°-0.19	200°-0.3	Нет	Нет
Au	Да	ОТР П Э С	212.5°-0.2	434°-0.11	Au ₂ Pb AuPb ₂ AuPb ₃	MgCu ₂ CuAl ₂ -
Элементы IIB подгруппы						
Zn	Да	ВОТР Э М	318.2°-0.36	417.8°~ 0.32·10 ⁻⁵	Нет	Нет
Cd	Да	ОТР Э	50°-0.5 130°-1.5 200°-2.5	248°~ 0.14	Нет	Нет
Hg	Да	ОТР Э П С	95°~24 ~145°-40	0°~0.9 18°-1.3	HgPb ₂	-

Примечание: ВОТР – весьма ограниченные твёрдые растворы, ОТР – ограниченные твёрдые растворы, ОВ – отсутствие взаимодействия, Э – эвтектика, П – перитектика, С – соединения, М – монотектика, НИ – не изучено.

Для 7 систем свинца с кобальтом, марганцем, хромом, железом, никелем, медью и цинком отмечен монотектический тип взаимодействия. Диаграммы состояния свинца с титаном, цирконием, железом и родием построены частично, а с марганцем – схематично. К неизученным или малоизученным системам относятся 13 других систем свинца с Sc, Ac, V, Hf, Nb, Ta, W, Mo, Tc, Ir, Re, Os, Ru. Образование химических соединений установлено в 12 системах свинца с Sc, Y, La, Ti, Zr, Nb, Rh, Ir, Pd, Pt, Au, Hg [19, 234].

Оценка степени изученности двойных сплавов свинца с f-элементами ПТ.

В целях разработки новых составов сплавов с участием свинца и f-элементов периодической таблицы нами произведена оценка изученности этих систем по данным о диаграммах состояния, существующим в периодической литературе. Результаты этого анализа представлены в таблице 1.8 [19, 234].

Обобщение литературных данных показало, что взаимодействие свинца с f-элементами периодической таблицы изучено, и построены диаграммы состояния для 9 (из 29) его систем с Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb, Lu, U и Pu, в которых установлены эвтектические и перитектические равновесия с образованием химических соединений [19, 234].

Таблица 1.8 – Анализ взаимодействия свинца с d-элементами ПТ [19, 234].

Элемент	Диаграмма состояния построена	Тип взаимодействия	При температуре, °С растворимость, ат. %		При кристаллизации образуются соединения	Структурный тип
			элемента в свинце	свинца в элементе		
1	2	3	4	5	6	7
Ce	Да (частично)	Э С	НИ	НИ	CePb CePb ₃ Ce ₅ Pb ₄ Ce ₅ Pb ₃	- AuCu ₃ Sm ₅ Ge ₄ Mg ₅ Si ₃
Pr	Да	ОТР Э П С	НИ	778°-4 824°~5	Pr ₃ Pb Pr ₅ Pb ₃ Pr ₅ Pb ₄ Pr ₁₁ Pb ₁₀ PrPb ₂ PrPb ₃ Pr ₃ Pb ₄	AuCu ₃ Mn ₅ Si ₃ Sm ₅ Ge ₄ Ho ₁₁ Ge ₁₀ HfGa ₂ AuCu ₃ -
Nd	Нет	С	НИ	НИ	Nd ₅ Pb ₃ Nd ₅ Pb ₄ NdPb ₃	Mn ₅ Si ₃ Sm ₅ Ge ₄ AuCu ₃
Pm	Данные отсутствуют					
Sm	Да	ОТР Э П С	НИ	НИ	Pb ₃ Sm Pb ₄ Sm ₅ Pb ₃ Sm ₅ Pb ₂ Sm Pb ₁₀ Sm ₁₁ PbSm ₃	Cu ₃ Au Ge ₄ Sm ₅ Si ₃ Mn ₅ - - -
Eu	Да	ВОР Э П С	Незначительно	EuPb ₃ EuPb Eu ₅ Pb ₃ Eu ₂ Pb	AuCu ₃ AuCu W ₅ Si ₃ PbCl ₂	- - - -

Продолжение таблицы 1.8						
1	2	3	4	5	6	7
Gd	Да	ОТР Э П С	НИ	НИ	GdPb ₃ Gd ₅ Pb ₄ Gd ₅ Pb ₃ GdPb ₂ Gd ₆ Pb ₇	AuCu ₃ Sm ₅ Ge ₄ Mn ₅ Si ₃ - -
Tb	Нет	С	НИ	НИ	Pb ₃ Tb ₅ Pb ₄ Tb ₅ Pb ₃ Tb	Si ₃ Mn ₅ Ge ₄ Sm ₅ Cu ₃ Au
Dy	Да	ОТР Э П С	НИ	НИ	Dy ₅ Pb ₃ Dy ₅ Pb ₄ DyPb ₂ DyPb ₃ DyPb	Mn ₅ Si ₃ - - - AuCu ₃
Ho	Нет	С	НИ	НИ	Ho ₅ Pb ₃ Ho ₅ Pb ₄ HoPb ₃	Mn ₅ Si ₃ Sm ₅ Ge ₄ AuCu ₃
Er	Данные отсутствуют					
Tm	Нет	С	НИ	НИ	Pb ₃ Tm ₅ Pb ₄ Tm ₅ Pb ₃ Tm	Si ₃ Mn ₅ Ge ₄ Sm ₅ Cu ₃ Au
Yb	Да	ОТР Э П С	329°-0.15	НИ	Pb ₃ Yb α PbYb Pb ₃ Yb ₅ PbYb ₂	AuCu ₃ AuCu Mn ₅ Si ₃ Co ₂ Si
Lu	Да	ОТР Э П С	1285°-1	Нет	Lu ₅ Pb ₃ β Lu ₅ Pb ₄ Lu ₆ Pb ₅ LuPb ₂	Mn ₅ Si ₃ - - MoSi ₂
Th	Данные отсутствуют					
Pa	Данные отсутствуют					
U	Да	ВОР Э П М С	Незначительно		Pb ₃ U PbU	- -
Np	Данные отсутствуют					
Pu	Да	Э П С	НИ	НИ	Pu ₃ Pb Pu ₅ Pb ₃ Pu ₅ Pb ₄ α PuPb ₂ PuPb ₃ Pu ₄ Pb ₅	Cu ₃ Au W ₅ Si ₃ Ti ₅ Ga ₄ HfGa ₂ Cu ₃ Au -
Am, Cm, Bk.	Сведения отсутствуют					
Cf, Es, Fm.						
Md, No, Lr.						

Примечание: ВОТР – весьма ограниченные твёрдые растворы, ОТР – ограниченные твёрдые растворы, Э – эвтектика, П – перитектика, С – соединения, М – монотектика, НИ – не изучено.

В системе свинца с ураном наблюдается монотектическое равновесие с расслаиванием компонентов в жидком состоянии. Диаграмма состояния свинца с церием построена частично. Никаких данных по 15 двойным системам свинца с Pm, Er, Ac, Np, Th, Pa, Am, Cm, Cf, Bk, Es, No, Fm, Lr и Md найти не удалось. В системах свинца с неодимом, тербием, гольмием и тулием диаграммы состояния, которые не построены, предполагается образование химических соединений. Взаимная растворимость свинца с *f*-элементами почти не изучена [19, 234].

1.3. Физико-химические критерии для прогноза типа взаимодействия компонентов

Ещё выдающимся физикохимиком Н.С. Курнаковым были заложены основы физико-химического анализа металлических систем, которые по сегодняшний день выполняют роль «фундамента» для разработки новых композиций, используемых в промышленности [21].

Из числа ведущих ученых, авторами работ [22-28], огромный вклад в разработку данных положений внесли Мотт, Юм-Розери, Полинг, Кубашевский, Миедема, В.М. Воздвиженский, Гшнейдер, В.П. Гладышев, Даркен-Гурри [22-28] и др. [29-46]. Указанные критерии дают возможность предсказать с определенным схождением (80-98%) характер взаимодействия компонентов в двухкомпонентных системах.

Известно, что диаграмма состояния может принимать различный вид в зависимости от расположения элементов в периодической таблице и влияния следующих металлохимических факторов: атомный диаметр, электронная конфигурация и степени окисления металлов, электроотрицательности, ионизационного потенциала, энтропии фазового перехода, температуры плавления и кипения, теплоты атомизации, коэффициента всестороннего сжатия, объема элементарной примитивной ячейки, виды кристаллических решеток и других факторов. Характеристики каждого фактора в отдельности не считаются

достаточными для выявления оценки и свойств взаимодействия компонентов. Они взаимосвязаны между собой и дополняют друг друга [234].

В настоящей работе нами применялись факторы, оценивающие некоторые виды взаимодействия компонентов в системах:

- 1) взаимная растворимость компонентов или её отсутствие в жидком состоянии;
- 2) смешиваемость элементов друг в друге в твёрдом состоянии;
- 3) возникновение химических соединений;
- 4) эвтектические, перетектические и монотектические равновесия.

Используя критерии В.М. Воздвиженского, оценивали возможность взаимодействия компонентов в жидком состоянии (2.1); в твёрдом (2.2) – Гладышева В.П., соответствующие графические методы В.М. Воздвиженского и Даркена-Гурри; для определения образования химических соединений и эвтектических превращений (2.3) и (2.4) – графические методы Воздвиженского В.М. При этом предусматривались теплоты сублимации, размерный, структурный, объёмный и электрохимический факторы. Также учитывались температурные факторы с учётом потенциала ионизации и поверхностного натяжения межсобой взаимодействующих компонентов [19, 234].

1.4. Теплофизические свойства свинца и его сплавов, щелочных и щелочноземельных металлов

Теплофизические свойства свинца. Свинец при нормальном давлении вплоть до $T_{пл} = 600.652$ К имеет ГЦК структуру решетки с периодом при 298 К $\text{\AA} = 0.49502$ нм. Температурный коэффициент линейного расширения свинца насыщается выше θ_D^0 (рис. 1.1) и выше $2 \theta_D^0 = 900$ К уже слабо зависит от температуры, что свойственно нормальным металлам [47]. Теплофизические свойства свинца, рассчитанная по данным [48] и [49], приведена в таблице 1.9.

Модель свободных электронов дает достаточно хорошее описание поверхности Ферми свинца (рис. 1.2). Первая зона Бриллюэна заполнена

полностью, поверхность Ферми во 2-й зоне состоит из искаженной дырочной сферы с центром, а в 3-й зоне она имеет вид много-связанной сетки трубок. Наконец, в 4-й зоне она имеет шесть изолированных карманов в углах зоны Бриллюэна [50].

Коэффициент упругой анизотропии $A = 2c_{44}/(c_{11}-c_{12})$ растет с повышением температуры и особенно резко – вблизи точки плавления (рис. 1.3). Модуль Юнга поликристаллического свинца вблизи точки плавления несколько увеличивается, а затем быстро уменьшается (рис. 1.4).

Теплоёмкость свинца имеет обычную для простых металлов температурную зависимость (рис. 1.5). Пересекая классическое значение $3R$ в области Θ_D^0 , она далее лишь слабо и приблизительно линейно возрастает с повышением температуры вследствие влияния ангармонического и электронного вкладов, а вблизи точки плавления достигает значения $1.21 \cdot 3R$. При плавлении теплоёмкость возрастает скачком еще на 3%, но при жидком состоянии свинца несколько уменьшается с повышением температуры. Коэффициент электронной теплоёмкости свинца $\gamma_e = 3.13$ мДж/(моль $\cdot$ К²).

Температурная зависимость удельного электросопротивления свинца чистотой 99.999% представлена на рисунке 1.6. В диапазоне температур 260-550К электросопротивление (мкОм $\cdot$ см) высокочистого свинца ($r = 980$) описывается уравнением $\rho = -0.9102 + 7.0943 \cdot 10^{-2} \cdot T + 3.326 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 2.354 \cdot 10^{-8} \cdot T^3$.

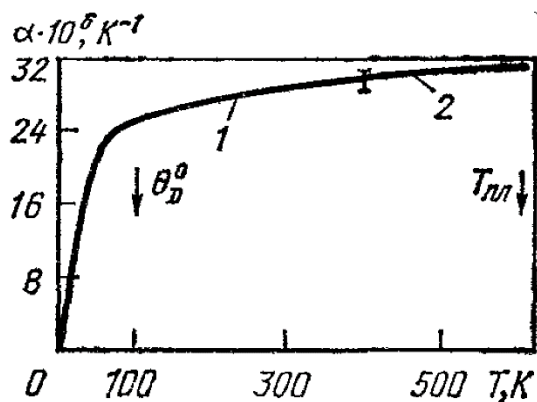


Рисунок 1.1 – Температурная зависимость коэффициента линейного расширения (α) свинца.

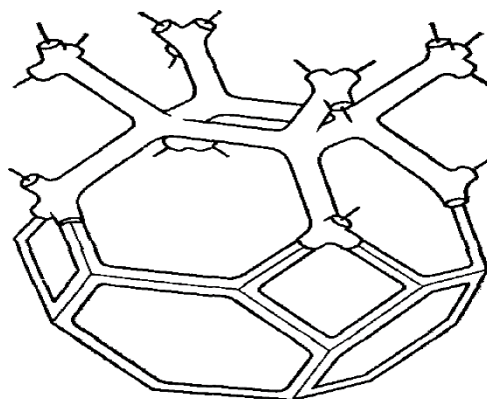


Рисунок 1.2 – Схематический рисунок поверхности Ферми свинца в 3-й зоне.

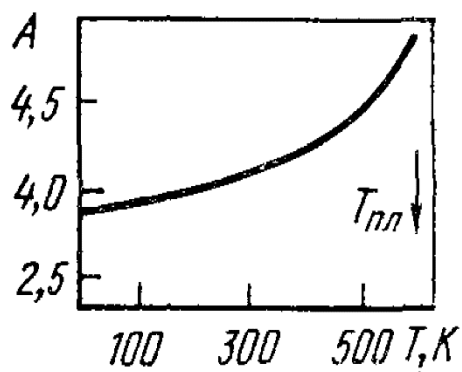


Рисунок 1.3 – Температурная зависимость коэффициента упругой анизотропии (A) свинца.

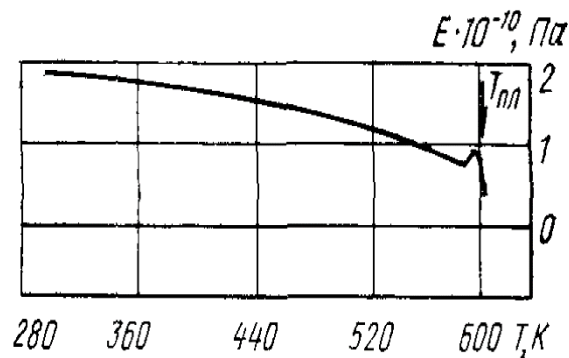


Рисунок 1.4 – Температурная зависимость модуля Юнга (E) свинца.

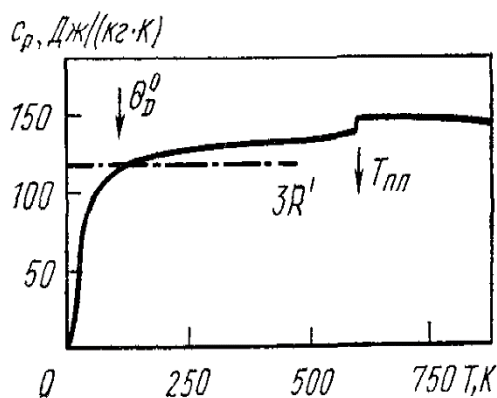


Рисунок 1.5 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (C_p) свинца.

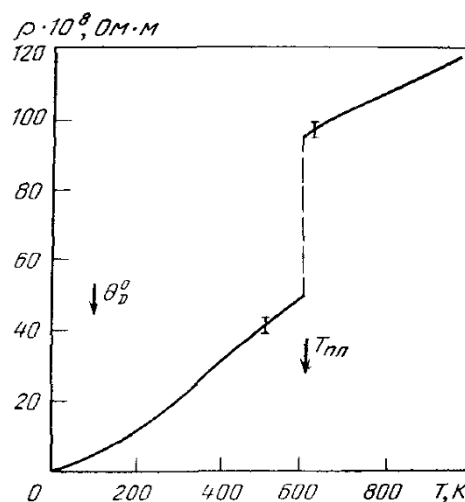


Рисунок 1.6 – Температурная зависимость удельного электросопротивления свинца.

Температуропроводность свинца имеет отрицательный температурный коэффициент в твёрдой фазе и положительный в жидкой. Погрешность приведенных данных 5.0% при средних температурах, около 8.0% вблизи точки плавления в твёрдом состоянии и около 15% в жидком. Все данные относятся к высокочистому (99.999%) металлу [51].

Теплопроводность свинца (рис. 1.7), подобно олову, носит электронный характер как в жидком, так и в твёрдом состоянии металла, с $\lambda_e^L \approx \lambda_y^g$ выше 200 K [51].

Термоздс свинца, особенно при низких температурах, изучена весьма тщательно, так что во многих исследованиях она принимается эталонной и относительно термоздс свинца определяется термоздс других металлов (рис. 1.8).

Коэффициент Холла свинца вблизи точки плавления в твердом состоянии составляет $0.5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$ и при плавлении уменьшается на 10% [49].

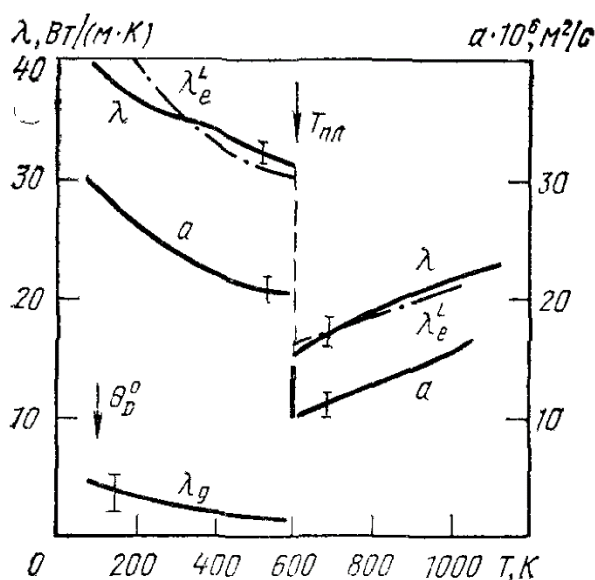


Рисунок 1.7 – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности (λ) и температуропроводности (α) свинца.

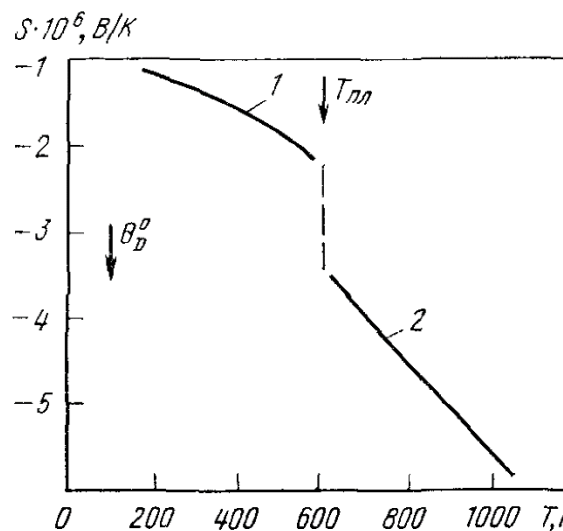


Рисунок 1.8 – Температурная зависимость абсолютной термоэдс (S) свинца.

Таблица 1.9 – Теплофизические свойства свинца [47-49, 51].

T, K	d, г/см³	C _p , Дж/(кг·K)	$\alpha \cdot 10^8$, м²/с	λ , Вт/(м·K)			R · 10⁸, Ом·м	L/L₀	S · 10⁶, В/К
				1	2	3			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
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	-

<i>Продолжение таблицы 1.9</i>									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
600, 652 _s	11.058	142.2	20.1	31.6	31.4	-	47.95	1.03	-
600, 652 _l	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	1.0	-

Имеющиеся в литературе данные о теплофизических свойствах свинца получены в режиме «нагрева». По чисто физическим соображениям соблюдение достаточно монотонного изменения температуры объекта в режиме «нагрев» крайне сложно из-за наличия целой цепочки внешних факторов (напряжение в сети печи, теплопроводность окружающей среды и пр.), то есть из-за многофакторностью эксперимента. Наиболее удобным и простым, с этой точки зрения, является режим «охлаждения» [52].

Теплофизические свойства свинцовых сплавов. Из таблицы 1.10 видно, что у сплавов свинца с щелочноземельными металлами с ростом температуры теплоёмкость увеличивается. Однако при переходе от кальция к стронцию и барию с ростом число электронных оболочек, и соответственно количество электронов в атоме величина теплоёмкости уменьшается.

Таблица 1.10 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) [53, 54].

Т, К	Pb	Pb+0.5Ca	Pb+0.5Sr	Pb+0.5Ba	ЩЗМ		
	Теплоёмкость, (Дж/(кг·К))				Ca	Sr	Ba
300	119.12	202.67	131.26	128.91	647.40	305.70	206.11
400	128.43	241.81	140.36	138.01	670.39	313.60	258.70
500	140.83	285.66	152.54	150.20	710.79	327.10	284.50

Для металлического свинца и его сплавов с щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами ЩЗМ указанная закономерность также сохраняется, т.е. с ростом температуры теплоёмкость увеличивается. Что касается сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) здесь с ростом содержания щелочноземельного металла наблюдается увеличение величины теплоёмкости. В таблице 1.10 в качестве примера приведены данные для свинца и его сплавов с 0.5 мас. % ЩЗМ (Ca, Sr, Ba), где видно, что легирование свинца щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами повышает его теплоёмкость, однако у сплавов при переходе от кальция к барию наблюдается уменьшение теплоёмкости, что коррелируется с данными для чистых ЩЗМ (Ca, Sr, Ba). Величина теплоёмкости для сплавов в целом превышает теплоёмкость чистого свинца [55, 56].

Выполненные с авторами [57-59] исследования показывают увеличение удельной теплоёмкости свинца и его сплавов с ЩЗМ (Ca, Sr, Ba) с ростом температуры и с ростом содержания ЩЗМ (Ca, Sr, Ba). Однако, при переходе от кальция к стронцию и барию удельная теплоёмкость уменьшается, что коррелируется с данными по теплоёмкости сплавов свинца с 0.5 мас. % ЩЗМ (Ca, Sr, Ba) близка к таковым для чистого свинца [55, 56].

В таблице 1.11 обобщены значения термодинамических функций сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) в зависимости от температуры и состава. Видно, что с ростом температуры величины энтальпии и энтропии увеличиваются.

При легировании свинца щелочноземельными металлами энтальпия и энтропия сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) в целом увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается, что объясняется ростом степени гетерогенности структуры при легировании свинца ЩЗМ (Ca, Sr, Ba). При переходе от кальция к стронцию и барию величина энтальпии и энтропии уменьшается. Однако, величины указанных функции только для сплавов с 0.5 мас. % барием близки к таковым для чистого свинца [55, 56].

Таблица 1.11 – Температурная зависимость энтальпии энтропия и энергии Гиббса для сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) [56, 57].

Т, К	Pb	Pb+0.5 Ca	Pb+0.5 Sr	Pb+0.5 Ba
	Энтальпия (кДж/(моль·К))			
300	10.20	16.51	11.70	11.55
400	12.19	21.07	14.52	14.32
500	14.29	26.55	17.61	17.36
Энтропия (Дж/(моль·К))				
300	298.17	453.15	319.05	316.27
400	303.88	466.21	329.23	326.31
500	308.54	478.39	339.58	336.56
Энергия Гиббса (Дж/(моль·К))				
300	-74.99	-119.44	-84.50	-83.81
400	-95.90	-165.42	-118.69	-117.71
500	-107.11	-212.66	-155.86	-154.59

В работе [60] исследована температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функции сплава CCu_3 с щелочноземельными металлами. Результаты исследования (табл. 1.12 и 1.13) термодинамических и теплофизических свойств сплава Pb-Ca (Ba, Sr) обобщены. У сплавов с 0.5% содержанием третьего компонента, наблюдается рост теплоёмкости, энтальпии, энтропии, а также уменьшение энергии Гиббса.

Таблица 1.12 – Зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) сплава CCu_3 с кальцием, стронцием и барием от температуры и эталона (Cu).

Содержание легирующего компонента в сплаве, мас. %	Т, К				
	300	350	400	450	500
CCu_3	204.31	352.80	391.10	397.91	453.91
0.5 Ca	129.01	239.59	422.19	581.11	741.41
0.5 Sr	120.10	235.80	386.41	390.39	416.50
0.5 Ba	119.81	230.89	372.01	360.51	389.59
Эталон	385.90	391.71	397.60	403.10	408.11

Сравнения полученных характеристик теплофизических свойств и изменений термодинамических функций свинцового сплава систем CCu_3+Ca (Sr, Ba). Установлено, что с ростом температуры увеличивается теплоёмкость. Таким же образом изменяются энтальпия и энтропия, а энергия Гиббса, уменьшается.

Таблица 1.13 – Зависимость энтальпии, энтропии ($\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$), энергии Гиббса сплава CCu_3 кальцием, стронцием и барием от температуры [60].

Содержание легирующего компонента в сплаве, мас. %	Т, К				
	300	350	400	450	500
$[\text{H}^\circ(\text{T}) - \text{H}(\text{T}_0^*)]$, Дж/кг для сплавов					
0.0	0.222	11.535	30.722	55.123	83.207
0.5 Ca	0.039	6.481	22.823	48.216	81.659
0.5 Sr	0.306	13.582	31.982	51.453	71.418
0.5 Ba	0.381	14.939	33.232	51.540	69.932
$[\text{S}^\circ(\text{T}) - \text{S}^\circ(\text{T}_0)]$, $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$ для сплавов					
Сплав CCu_3 (1)	0.0008	0.0385	0.0938	0.1566	0.2225
(1)+0.5 Ca	0.0001	0.0196	0.0629	0.1226	0.1928
(1)+0.5 Sr	0.0010	0.0416	0.0907	0.1365	0.1786
(1)+0.5 Ba	0.0013	0.0458	0.0947	0.1378	0.1766
$[\text{G}^\circ(\text{T}) - \text{G}^\circ(\text{T}_0)]$, $\text{кДж}/\text{кг}$ для сплавов					
Сплав CCu_3 (1)	-0.030	-1.945	-6.795	-15.347	-28.039
(1)+0.5 Ca	-0.0001	-0.374	-2.355	-6.938	-14.789
(1)+0.5 Sr	-0.0009	-0.987	-4.294	-9.996	-17.882
(1)+0.5 Ba	-0.0012	-1.121	-4.649	-10.491	-18.357

Примечание: $*\text{T}_0 = 298.15 \text{ K}$.

Теплофизические свойства щелочных и щелочноземельных металлов.
Теплофизические свойства лития. По сравнению с другими металлами литий имеет наименьшую плотность и наибольшую высокую массовую удельную теплоёмкость ($3390 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$) при обычных температурах. При нагревании теплоёмкость твердого лития увеличивается. Удельная теплоёмкость лития не изменяется при плавлении, что характерно и для жидкого лития.

В ряду щелочных металлов литий имеет относительно среднюю величину теплопроводности, он имеет большой коэффициент теплопроводности по

сравнению с калием и менее теплопроводный, чем натрий. При комнатной температуре теплопроводность лития составляет величину 85 Вт/(м·К), она снижается при нагревании и становится равной 42.8 Вт/(м·К) по достижении температуры плавления. В таблице 1.14 приведены теплофизические свойства особо чистого лития.

Таблица 1.14 – Теплофизические свойства особо чистого лития

Температура t , °С	Плотность d , кг/м ³	Удельная теплоёмкость, C , Дж/(кг·К)	Коэффициент температуропроводности, a , 10 ⁶ , м ² /с	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м·К)	Удельное электрическое сопротивление $\rho \cdot 10^8$, Ом·м
-223	542	-	713	-	0.162
-173	540	1869	104	105	1.73
-73	537	3105	55.3	92.2	5.71
27	536.8	3585	45.2	86.7	9.55
127	527.9	3974	38.2	78.9	13.4
180.7	513.4	4376	19.2	42.8	24.9
227	513.6	4332	20.3	44.4	26.3
327	503.4	4262	22.7	47.9	29.3
527	483	4181	27.1	54.4	34.7
727	462.6	4149	31.2	59.9	39.7
927	442.2	4154	34.7	64.9	44.6
1227	411.5	4226	39.7	69.0	53.2

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

Теплофизические свойства натрия. Натрий – химический элемент первой группы с атомным номером 11 в периодической системе элементов, при

нормальных условиях – серебристо-белый металл, пластичен, свежий срез натрия блестит, мягок и легко режется ножом.

Теплофизические свойства жидкого натрия в зависимости от температуры представлены в таблице 1.15.

Таблица 1.15 – Теплофизические свойства особо чистого натрия

Температура t , °C	Плотность d , кг/м ³	Удельная теплоёмкость, C , Дж/(кг·K)	Коэффициент температуропроводности, a , 10 ⁶ , м ² /с	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м·K)	Удельное электрическое сопротивление $\rho \cdot 10^8$, Ом·м
100	928	1385	67.0	86.1	1.15
200	903	1325	68.2	81.6	0.74
300	878	1280	67.2	75.7	0.59
400	854	1270	63.5	68.8	0.52
500	829	1270	60.3	63.9	0.48
600	805	1275	58.5	60.6	0.44
700	780	1275	59.4	59.1	0.39

Теплопроводность натрия уменьшается при повышении температуры (табл. 1.15). Натрий в жидком состоянии наиболее теплопроводный. Теплопроводность жидкого натрия имеет величину 60-86 Вт/(м·гк). По сравнению с другими жидкими металлами натрий обладает более высокой теплопроводностью.

Теплофизические свойства калия. Калий очень мягкий металл, который легко разрезать обычным ножом. Его твердость по Бринеллю составляет 400 НВ/м² (или 0.04 кгс/мм²). Он имеет объёмно-центрированную кубическую кристаллическую решетку ($a = 5.33 \text{ \AA}$). Его плотность составляет 0.862 г/см³ (20°C). Вещество начинает плавиться при температуре 63.55°C, закипать - при 760°C. Имеет коэффициент термического расширения, который равняется $8.33 \cdot 10^{-5}$ (0-50°C). Его удельная теплоёмкость при температуре 20°C составляет 741.2 Дж/(кг·K) или же 0.177 кал/(г·°C). При той же температуре имеет удельное

электросопротивление, равное $7.118 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Температурный коэффициент электросопротивления металла составляет $5.8 \cdot 10^{-15}$. Калий образует кристаллы кубической сингонии, пространственная группа $I m\bar{3}m$, параметры ячейки $\text{\AA} = 0.5247$ нм, $Z = 2$.

В таблице 1.16 представлены теплофизические свойства жидкого калия в зависимости от температуры.

Таблица 1.16 – Теплофизические свойства особо чистого калия

Температура t , °C	Плотность d , кг/м ³	Удельная теплоёмкость, C , Дж/(кг·K)	Коэффициент температуропроводности, $a, 10^6$, м ² /с	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м·K)	Удельное электрическое сопротивление $\rho \cdot 10^8$, Ом·м
100	818	817	69.5	46.50	0.81
200	795	792	73.0	46.00	0.59
300	773	775	73.5	43.11	0.49

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

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

Кальций. Кальций при нормальном давлении имеет две кристаллографические модификации ГЦК гранецентрированная кубическая (α -Ca) с периодом решетки $\text{\AA} = 0.55884$ нм при 299 К и ОЦК объёмно-центрированная кубическая (β -Ca) с периодом решётки $\text{\AA} = 0.448$ нм при 740 К, температура перехода между которым 716 К по [53] 737 и 740 К по [54].

Температурная зависимость ТКЛР α -кальция приведена на рисунке 1.9. Она является типичной для простых металлов с сильной нелинейной зависимостью до θ_D^0 , линейной и слабой – выше нее. Сведения о теплофизических свойств кальция в зависимости от температуры приведена в таблице 1.17. Выше 700 К они

требуют уточнения. Наличие в кальции малых электронных карманов во второй зоне приводит к тому, что его электросопротивление сильно зависит от давления [52].

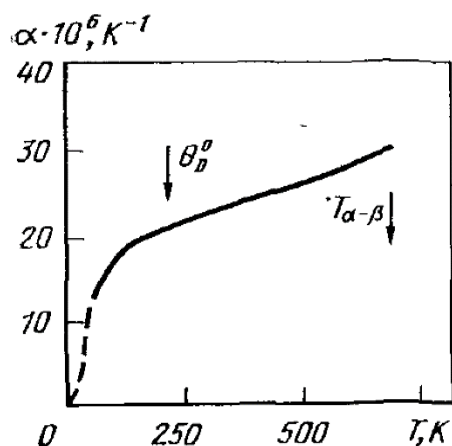


Рисунок 1.9 – Температурная зависимость коэффициента линейного расширения (α) кальция.

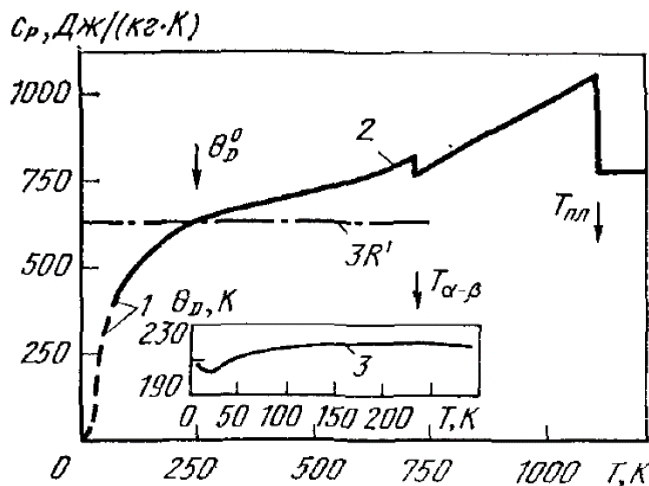


Рисунок 1.10 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (C_p) кальция.

Сведения об упругих характеристиках металлов подгруппы магния при $T=300$ К приведены в таблице 1.18. Ниже представлены значения модуля Юнга поликристаллического кальция в интервале температур 93–873 К [49, 51].

T, К	93	293	473	673	873
$E \cdot 10^{-11}$, Па	20.6	9.6	17.7	15.7	12.3

Сведения о теплоёмкости кальция приведены на рисунке 1.10 и в таблице 1.17. Отметим сходство зависимостей $C_p(T)$ и $\alpha(T)$ кальция в α -области. В β -области отмечается аномальный рост теплоёмкости при приближении к точке плавления, сопровождающийся большим скачком вниз при переходе в жидкое состояние, так что $C_p^{\text{ж}}/3R = 1.28$.

Таблица 1.17 – Теплофизические свойства кальция [49, 51].

T, К	D, г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)		$\alpha \cdot 10^8$, м ² /с	Теплопровод- ность λ , Вт/(м·К)	R·10 ⁸ , Ом·м
50	-	-	-	-	-	0.232
100	1.552	500.0	-	-	-	0.868
200	1.540	612.8	-	230	-	2.14
300	1.528	647.4	647.4	199	198	3.45
400	1.517	670.4	670.4	178*	182*	4.73
500	1.505	710.8	710.8	166*	176*	6.02
600	1.549	758.0	758.0	152*	173*	7.35*
700	1.547	808.5	808.5	140*	173*	8.70*
716 α	1.52	816.8	816.8	142*	179*	8.92*
716 β	-	786.0	786.0	138*	165*	-
800	-	843.8	859.5	125*	160*	10.0*
900	-	915.9	928.1	94.2*	131*	11.4*
1000	-	990.7	983.5	81.0*	121*	12.8*
1100	-	1066.9	1072.8	-	-	14.3*
1115 _s	-	1078.4	1137.7	-	-	14.5*
1115 _l	-	773.5	814.9	-	-	33.0*
1200	-	773.5	808.4	-	-	33.0*
1400	-	773.5	793.2	-	-	-
1600	-	773.5	778.7	-	-	-

Примечание: *Данные требуют уточнения.

Как следует из таблицы 1.17 прецизионные исследования указывают на некоторое уменьшение теплоёмкости кальция в жидком состоянии с повышением температуры. Коэффициент электронной теплоёмкости кальция $\gamma_e = 2.9$ мДж/(моль·К⁴) [49, 51].

Сведения об удельной электросопротивлении кальция приведены на рисунке 1.11 и в таблице 1.17. Обобщенные данные характеризуются

погрешностью в 5% до 300 К и 20% при более высоких температурах и относится к металлу с $\gamma = 70$ чистотой 99.96%. Выше 300 К они могут рассматриваться лишь как предварительные данные. В целом зависимость $\rho(T)$ близка к ожидаемой из формулы Блоха-Грюнейзена.

Сведения о теплопроводности кальция, приведенные в таблице 1.17, следует рассматривать лишь как предварительные с погрешностью около 30%. Сведения о теплопроводности, приведенные на рисунке 1.12, также отличаются большой неопределённостью. Теплопроводность кальция носит в основном электронный характер, а различие данных [61] и [62] связано, возможно, с влиянием примесей.

Термоэдс кальция положительная и растёт с повышением температуры выше комнатной (рис. 1.13), хотя для кальция в жидком состоянии $dS/dT < 0$ [63].

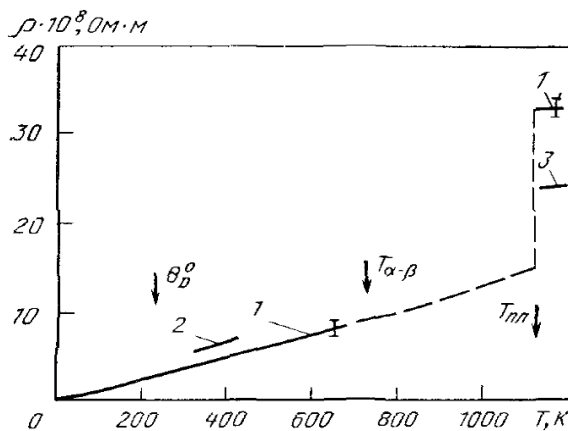


Рисунок 1.11 – Температурная зависимость удельного электросопротивления (ρ) кальция.

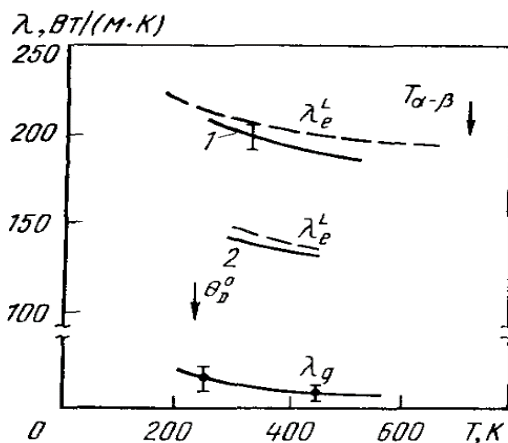


Рисунок 1.12 – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности (λ), кальция.
1-[61] для λ_e^L -значение ρ из [55];
2-[62] λ_e^L -оценки по данным [62].

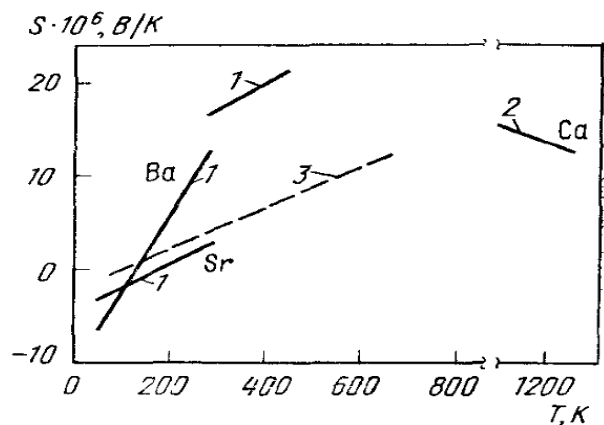


Рисунок 1.13 – Температурная зависимость абсолютной термоэдс (S) кальция (C_p), стронция и бария.
1-[62]; 2-[63]; 3-обобщенная зависимость для металлов II А подгруппы.

Таблица 1.18 – Упругие характеристики металлов подгруппы магния при $T = 300 \text{ K}$ [49].

Металл	$E \cdot 10^{-10}, \text{ Па}$	$G \cdot 10^{-10}, \text{ Па}$	$K \cdot 10^{-10}, \text{ Па}$	μ
Ca	2.0	0.75	1.76	0.31
Sr	1.29	0.5	0.98	0.28
Ba	1.6*	0.62*	1.23	0.28*

Примечание: *Расчетные значения.

Стронций. При нормальном давлении ниже 488 К стронций имеет ГЦК структуру решетки с периодом $\text{\AA} = 0.60849 \text{ нм}$ при 298 К.

В ряде справочников [64, 65] указывается, что между 488 и 815-820 К он переходит в ГПУ гексагональная плотноупакованная модификацию, но в работе [66] указывается, что ГЦК структура стабильна до 830 К, где она переходит в ОЦК с периодом $\text{\AA} = 0.485 \text{ нм}$ при 887 К. В обзоре [67] приведены иные температуры фазовых переходов: $T_{\alpha-\beta} = 828 \text{ K}$; $T_{\text{пл}} = 1041 \text{ K}$.

При комнатных температурах температурный коэффициент линейного термического расширения стронция $\alpha = 23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, для β -области $\alpha = 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Сведения о плотности стронция, полученные расчетным путем из значения при комнатной температуре, приведены в таблице 1.19 [49].

Электронная структура ГЦК решетки стронция подобна таковой для кальция, но дырочные и электронные карманы имеют существенно меньшие размеры [50].

Сведения об упругих свойствах стронция ограничен и, по-видимому, носят лишь предварительный характер.

Теплоёмкость стронция имеет в α -области такую же температурную зависимость, как у кальция и магния (рис. 1.14). Ее значения для β -фазы заметно выше, чем для α -фазы и для жидкого состояния. Отметим, что данные [68] указывают на отрицательный температурный коэффициент теплоёмкости в жидкой фазе. Коэффициент электронной теплоёмкости стронция $\gamma_e = 36 \text{ мДж/(моль} \cdot \text{K}^2)$ [49, 53, 57].

Температурная зависимость электросопротивления стронция приведена на рисунке 1.15 и в таблице 1.19. Данные, приведенные в работе [55], не показывают какого-либо изменения электросопротивления вблизи точки предполагаемого перехода ГЦК-ГПУ, так что возможность существования ГПУ-фазы представляется проблематичной. Данные приведенные в таблице 1.19 относятся к металлу чистотой 99.95% с $r = 16$; их погрешность, согласно [55], составляет 5% в интервале от 50 до 815 К, 10% – до точки плавления и 20% в жидком состоянии.

Таблица 1.19 – Теплофизические свойства стронция [47, 49].

Т, К	d, г/см ²	Ср, Дж/(кг·К)		$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ , Вт/(м·К)		$R \cdot 10^8$, Ом·м
1	2	3	4	5	6	7	8
50	-	-	-	-	-	-	2.01
100	-	268.0	-	-	-	-	4.58
200	-	293.5	-	-	-	-	9.04
300	2.63	305.7	305.8	45.2	36.3	48.6	13.5
400	2.61	313.6	313.4	39.0 [*]	31.9 [*]	-	17.8
500	2.59	327.1	327.0	32.6 [*]	27.6 [*]	-	22.2
600	2.58	342.9	342.9	30.0 [*]	27.4 [*]	-	26.7
700	2.57	359.8	359.6	29.6 [*]	27.7 [*]	-	31.2
800	2.55	377.2	277.1	29.4 [*]	28.5 [*]	-	35.6
830	2.54	382.2	382.2	-	28.6 [*]	-	36.1 [*]
850	-	413.0	436.3	23.7 [*]	-	-	48.8
900	-	424.9	467.5	23.3 [*]	-	-	-
1000	-	441.3	510.8	-	-	-	62.2 [*]
1040	-	448.1	528.6	-	-	-	64.8 [*]
1050	-	410.9	470.1	-	-	-	84.8 [*]
1200	-	410.9	453.1	-	-	-	-
1400	-	410.9	435.3	-	-	-	-
1600	-	410.9	421.4	-	-	-	-

Примечание: ^{*}Данные требуют уточнения.

Зависимость $\rho(T)$ близка к ожидаемой из выражения Блоха-Грюнайзена. Сведения о температуропроводности стронция, приведенные в работе [56] и в таблице 1.19, являются лишь предварительными, поскольку отсутствуют

результаты прямых экспериментальных исследований, и их погрешность оценивается в 25%. Сведения о теплопроводности стронция также нуждаются в уточнении (рис. 1.16). Данные [62] соответствуют металлу с $r = 15.5$.

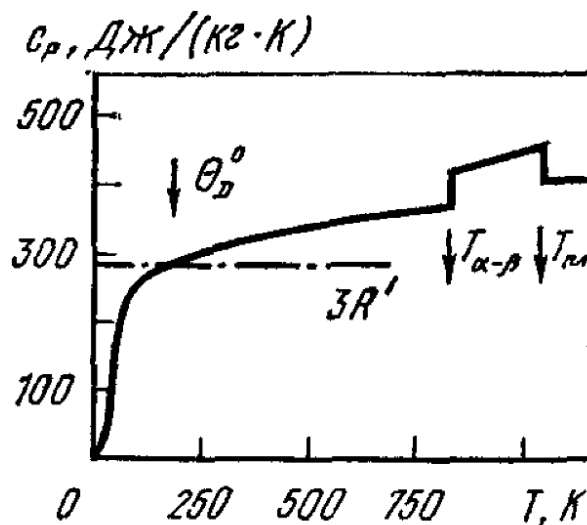


Рисунок 1.14 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (C_p) стронция.

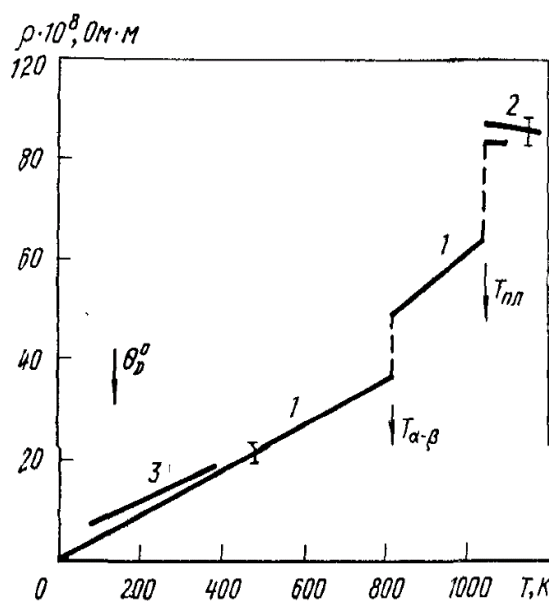


Рисунок 1.15 – Температурная зависимость удельного электросопротивления (ρ) стронция.

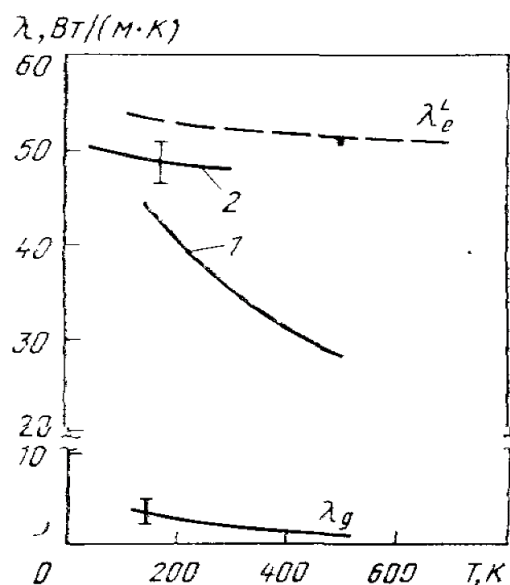


Рисунок 1.16 – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности (λ), стронция.

Для них $\lambda = \lambda e^L$ хотя, возможно, имеет место занижение функции Лоренца. Термоэдс стронция имеет положительный температурный коэффициент и точку инверсии вблизи 200 К (см. рис. 1.13) [49, 51].

Барий. Барий при нормальном давлении имеет ОЦК структуру решетки с периодом $\text{\AA} = 0.5013$ нм при 298 К. В работе [49] отмечается, что примеси могут приводить к аномалиям в физических свойствах бария при средних температурах, отождествляемым со структурными превращениями. Температура плавления бария, по данным разных авторов, лежит в интервале от 950 до 1004 К; по данным [59] 995 ± 3 К, при этом отмечается тенденция к ее повышению по мере роста степени чистоты образца [49, 51].

Сведения о тепловом расширении бария довольно скудны. На рисунке 1.17 приведены имеющиеся в справочнике [48] данные, показывающие на то, что общий вид температурной зависимости и значения α бария близки к таковым для магния и стронция. Плотность бария при комнатных температурах $d = \sim 3.594$ г/см³, а ее температурная зависимость, также имеющая предварительный характер, получена с использованием данных о среднем температурном коэффициенте линейного расширения расчетным путем и приведена в таблице 1.20 [48, 49, 51, 53].

Структура поверхности Ферми бария имеет некоторое сходство с таковыми ГЦК кальция и стронция [50].

Известны следующие упругие характеристики бария при $T = 293$ К:

$$v_l = 2235 \text{ м/с}; E = 1.585 \cdot 10^{10} \text{ Па}; G = 0.645 \cdot 10^{10} \text{ Па};$$

$$v_t = 1325 \text{ м/с}; K = 0.976 \cdot 10^{10} \text{ Па}; \mu = 0.229.$$

Сведения о теплоёмкости бария приведены в таблице 1.20 и на рисунке 1.18. Видно, что в области средних температур они достаточно противоречивы, что связано с сильным влиянием примесей. В ряде работ [59, 60] отмечалось, что в более чистых образцах аномалий при средних температурах не наблюдается и в этой связи, по-видимому, предпочтительными являются данные работы [60]; их погрешность оценивается в 3-4% [51].

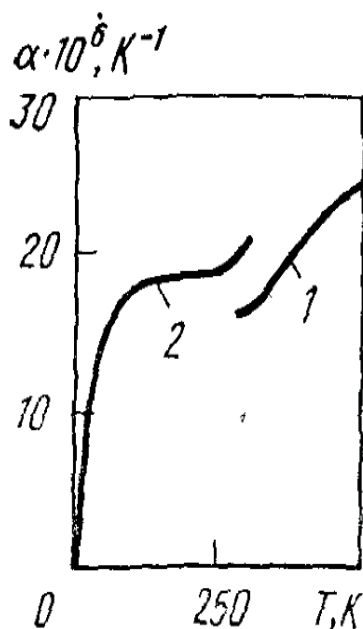


Рисунок 1.17 – Температурная зависимость коэффициента линейного расширения (α) бария.

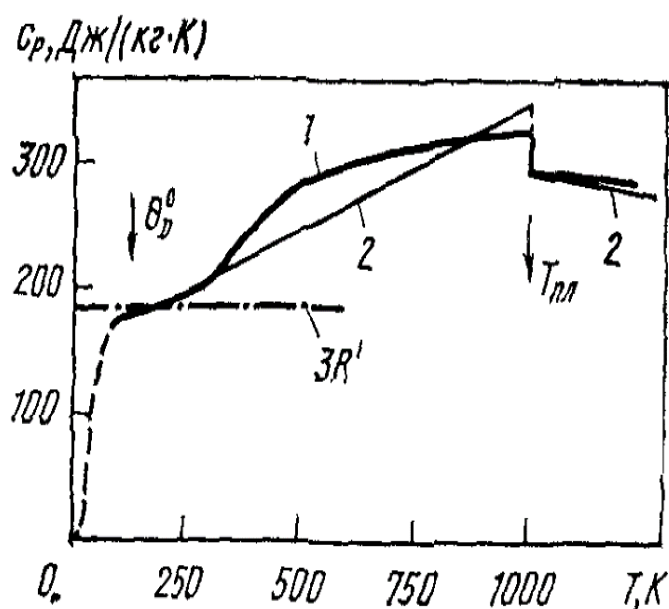


Рисунок 1.18 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (C_p) бария.

Таблица 1.20 – Теплофизические свойства бария [48, 49, 53, 51, 59].

T, K	d, г/см ²	C _p , Дж/(кг·K)		$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ , Вт/(м·K)		R · 10 ⁸ , Ом·м
		[53]	[59]		[49]	Оценки	
50	-	-	-	-	-	-	3.88
100	-	176.9	-	-	29.0	27.6	8.85
200	3.61	192.0	-	31.4	24.5	24.2	20.2
300	3.59	206.1	205.3	27.4	20.2	21.3	34.3
400	3.57	258.7	238.3	-	-	19.0	51.4
500	3.55*	284.5	261.5	-	-	16.9	72.4
600	3.53*	199.7	280.5	-	-	14.9	98.2
700	3.50*	310.0	298.4	-	-	13.2	130*
800	3.49*	317.6	314.9	-	-	11.6	168*
900	3.47*	323.6	330.9	-	-	10.1	216*
1002	3.44*	328.7	346.3	-	-	8.8	276*
1002	-	297.0	301.9	-	-	7.9	306*
1200	-	290.7	293.4	-	-	-	-
1400	-	284.4	285.6	-	-	-	-

Сведения об электросопротивлении бария приведены в таблице 1.20 и на рисунке 1.19. Данные [55] относятся к металлу чистотой 99.5% с $\gamma = 40$; погрешность приведенных значений до 700 К 5%, при более высоких температурах – 10%. Удельное электросопротивление бария достигает рекордных для металла значений – 300 мкОм·см, а его температурная зависимость отличается сильной положительной кривизной (для металла в твердом состоянии) и отрицательным значением $\partial\rho/\partial T$ (для металла в жидком состоянии). Отметим, что данные [60] при $T < T_{\text{пл}}$ существенно отличаются от данных [55], что указывает на предварительный характер имеющихся сведений [51].

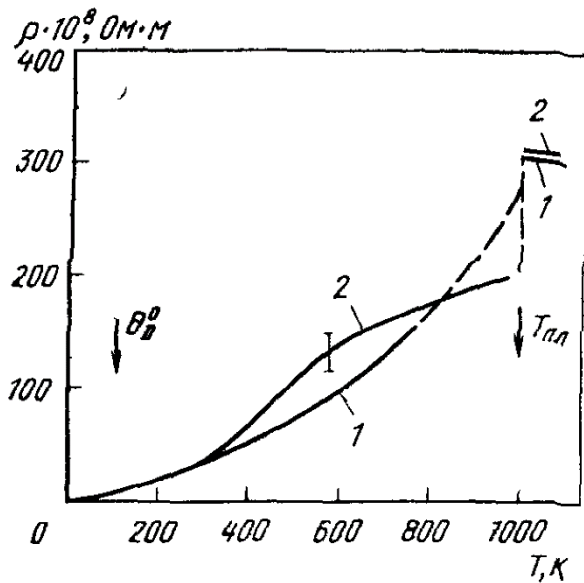


Рисунок 1.19 – Температурная зависимость удельной электросопротивления (ρ) бария.

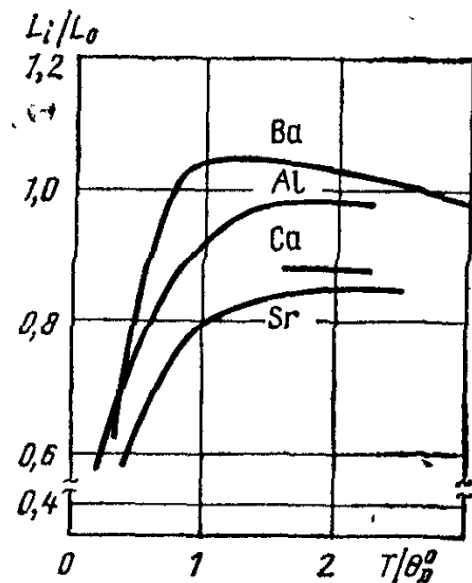


Рисунок 1.20 – Зависимость между приведённой функцией Лоренца (L_i/D_0) и приведённой температурой (T/θ_D^0) для бария, кальция, стронция и алюминия.

Коэффициент электронной теплоёмкости бария $\gamma_e = 2.7$ мДж/(моль·К²) [49]. Значения коэффициента температуропроводности бария, приведенные в таблице 1.20, носят даже в указанном температурном интервале предварительный характер с погрешностью $\sim 25\%$ из-за отсутствия прямых экспериментальных исследований. Сведения о теплопроводности бария также ограничены (табл. 1.20). Отметим, что при комнатной температуре $\lambda^L_e = \lambda$, но при более низких температурах возможно $\lambda^L_e < \lambda$ [49, 51].

На рисунке 1.20 приведены температурные зависимости функции Лоренца кальция, стронция и бария на фоне для алюминия в зависимости от приведенной температуры $T/\theta D$. Видно, что лишь для бария можно ожидать незначительного превышения λ над λ^L_e (возможно, за счет решеточного вклада), а для остальных металлов $\lambda^L_e = \lambda$, причем вследствие неупругого характера рассеяния электронов ниже 0.50 существенно меньше, чем L_o , что имело место и для щелочных металлов [49].

Термоздс бария имеет положительный температурный коэффициент и точку инверсии вблизи 140 К.

1.5. Особенности высокотемпературного окисления свинцовых сплавов

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

Авторами [69, 70] было проведено эксперименты по окислению жидких сплавов на основе свинца на воздухе методом высокотемпературной гравиметрии с непрерывным взвешиванием образцом. Предварительно сплавы Pb-Cu, Pb-Ag, Pb-Zn, Pb-Ge, Pb-Sn и Pb-Bi сплавляли в инертной атмосфере.

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

сплаве свинца в нее переходит также много PbO. Естественно, что все это также может сказываться на кинетике окисления расплавов свинец-олово [69, 70].

Авторами [71] методом высокотемпературной гравиметрии исследовано окисление тройных жидких сплавов Pb-Ge-Ag, Pb-Sn-Ag, Pb-Sn-Cu на воздухе. Определены составы оксидных слоев, образующихся при взаимодействии жидких сплавов с кислородом. Показано, что замена одного из компонентов тройного сплава существенным образом меняет как закон окисления, так и состав образующейся окалины.

При получении различных металлов довольно часто используют окислительное рафинирование. В то же время многие вопросы взаимодействия жидких металлов и сплавов с кислородом до конца не выяснены. Особенно это касается многокомпонентных сплавов, так как для бинарных сплавов на основе свинца такие сведения изложены в работе [72]. Поэтому рассмотрим взаимодействие тройных жидких сплавов на основе свинца Pb-Ge-Ag, Pb-Sn-Ag и Pb-Sn-Cu с кислородом в зависимости от состава сплавов.

Исследование окисления жидких сплавов на основе свинца проводили методом высокотемпературной гравиметрии подобно [73], измеряя увеличение массы образца вследствие роста оксидной пленки во времени при постоянной температуре.

Авторы [74] отмечают, что в тройной системе Pb-Ge-Ag окисление граничащих бинарных сплавов изучено ранее: Pb-Ag при температурах 1123, 1273 К [75], Ag-Ge при 1273 К [72] и Ge-Pb при 1273 К [73]. Установлено, что все сплавы Pb-Ag при высокой температуре окисляются по линейно-параболическому закону. При окислении расплавов Ag-Ge защитная пленка не образуется. Такое поведение этих расплавов связано со свойствами компонентов сплава (как с высокой растворимостью кислорода в серебре и нестойкостью его оксидов, так и с наличием летучего оксида германия GeO).

Все сплавы Pb-Ge окисляются по линейному закону до $\tau \leq 1200$ с. При дальнейшем увеличении времени окисления с ростом толщины образующегося оксидного слоя происходит изменение закона окисления на параболический.

В таких случаях скорость окисления описывают полным параболическим уравнением [73]:

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

или уравнением Эванса:

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

где δ – толщина образующегося оксидного слоя (или изменение массы образца на единицу поверхности – $\Delta m/s$); τ – время; a , b , c – постоянные; q – изменение массы; $K_{\text{л}}$ и $K_{\text{п}}$ – константы скорости окисления по линейному и параболическим законам соответственно. Справедливость уравнений (1.1) и (1.2), по мнению [76], свидетельствует о нестационарности процесса окисления и, следовательно, соизмеримости контроля скорости диффузии и межфазными реакциями. Рентгенофазовый анализ образующейся окарины на расплавах Pb-Ge показал, что при наличии в исходных сплавах до 50 ат. % Pb в окарине находится только GeO_2 (при $\text{Pb} \geq 60$ ат. % в окарине появляются химические соединения на основе германия и свинца PbGeO_3 , Pb_3GeO_5 и др.).

Принимая последнее во внимание, исследование окисления расплавов (Pb-Ge) + Ag проводили (с авторами [74]) при концентрации германия ≤ 50 ат. % (состав образующегося оксидного слоя при изменении содержания германия и свинца должен быть одним и тем же, а это позволило определить влияние серебра на окисление таких расплавов). Установлено, что окисление расплавов, содержащих 20, 40 и 60 ат. % Ag, происходит, как и без серебра, по линейно-параболическому закону (исключение составляет сплав (50% Pb – 50% Ge) + 60% Ag, который окисляется по паралинейному закону). Отметим, что при окислении расплавов (Pb-Ge) + Ag в чистом кислороде реализуется линейный закон роста окарины (исключением опять является сплав (50% Pb – 50% Ge) + 60% Ag, для которого характерен линейно-параболический закон). В качестве примера некоторые данные по окислению тройных сплавов (Pb-Ge) + Ag показаны на рисунке 1.21.

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

В тройной системе Pb-Sn-Ag окисление граничащих бинарных жидких сплавов изучали в следующих работах: Pb-Ag [75]; Pb-Sn [69, 70, 72, 76]; Ag-Sn [77]. Отличительной особенностью данной системы является наличие для бинарных расплавов Ag-Sn катастрофического окисления. Этот эффект наблюдается при содержании серебра в сплавах от 60 до 75 ат. %, что сопровождается образованием хрупкой смеси высокодисперсных кристаллов, которые состоят из SnO_2 и микрочастиц серебра, достаточно равномерно распределенных как по поверхности крупных оксидных кристаллов, так и в виде изолированных частиц.

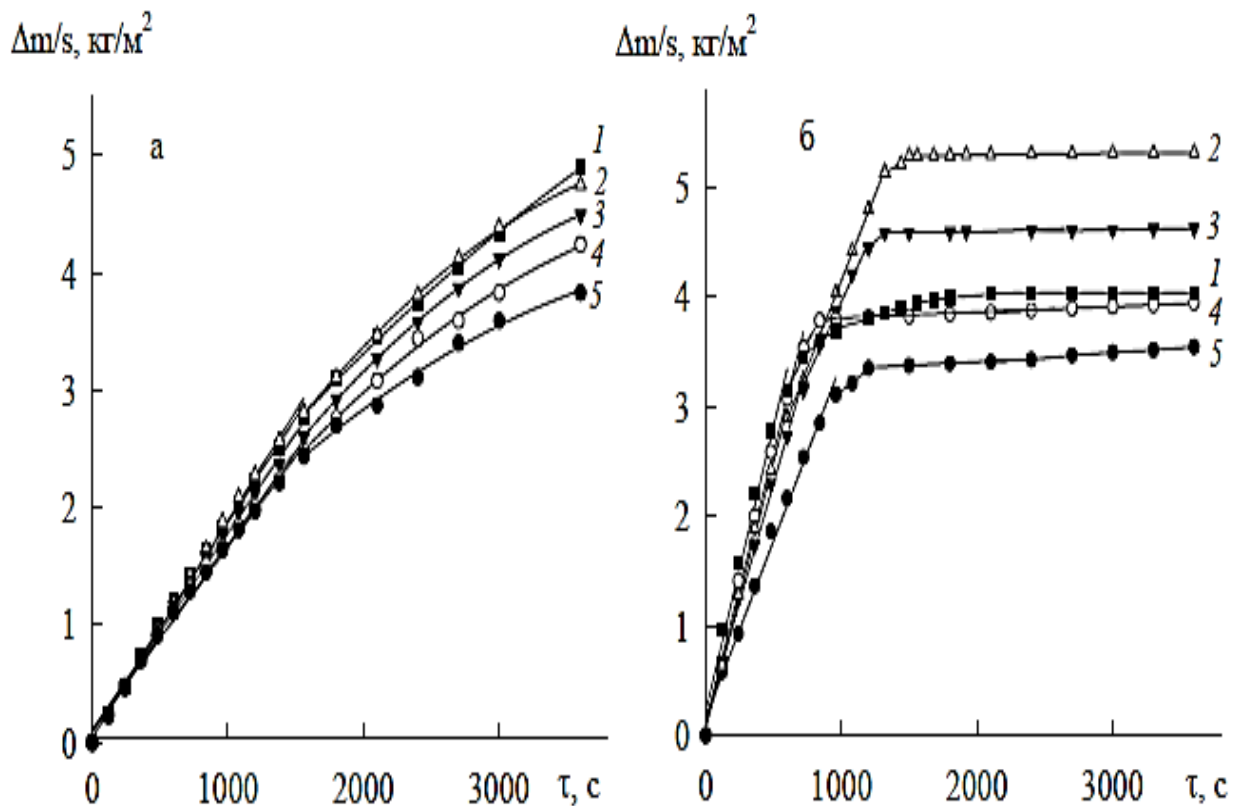


Рисунок 1.21 – Кинетика окисления расплавов (Pb-Ge) + Ag на воздухе (а) и в кислороде (б): 1 – (50-50) + 20; 2 – (60-40) + 20; 3 – (70-30) + 20; 4 – (80-20) + 20; 5 – (85-15) + 20 [74].

Авторами [78] показываемо, что катастрофическое окисление может наблюдаться в системах с электронными соединениями с электронной концентрацией $3/2$. В этой связи подобного явления не может быть в системах Ag-Pb, но должно наблюдаться в системах Ag-Zn и Ag-Cd. Действительно, экспериментально показано, что в бинарной системе Ag-Pb это явление отсутствует. Кроме того, и в тройной системе Pb-Ag-Sn оно не наблюдается (даже при наличии в системе Ag-Sn 1 ат. % Pb).

Установлено, что для всех расплавов Pb-Sn-Ag при 1273 К реализуются два последовательных линейных закона окисления (расплавы Pb-Ag-Sn, содержащие 10, 80 и 10 ат. % каждого элемента, окисляются по линейному закону). Некоторые данные по окислению этих расплавов приведены на рисунке 1.22. Обращает на себя внимание, что наименьшей скоростью окисления обладают сплавы с содержанием олова ≥ 40 ат. % и свинца менее 10 ат. %.

Такие результаты, по-видимому, могут быть связаны со структурой и составом образующейся окалины. Проведенный анализ показал, что практически на всех расплавах в окалине присутствует SnO_2 . Если в исходном сплаве содержится ≥ 30 ат. % Ag, то последнее содержится и в окалине. При содержании в сплавах ≤ 40 ат. % Sn в образующейся окалине имеется соединение SnPb_2O_4 . В то же время ни на одном из тройных сплавов Pb-Sn-Ag после окисления в окалине не обнаружено соединение Ag_2SnO_3 , образование которого возможно в системе Ag-Sn-O [79].

Что происходит при замене в расплавах Pb-Sn-Ag серебра на другой металл, который сам способен хорошо окисляться при температуре эксперимента (1273 К), рассмотрено на примере системы Pb-Sn-Cu. Окисление граничащих бинарных сплавов исследовалось в работах: Pb-Sn [76, 77], Pb-Cu [80], Sn-Cu [81].

Все расплавы Pb-Sn при $T = 973$ К окисляются по параболическому закону [76, 81], в то время как при $T = 1273$ К чистый свинец и его сплавы, содержащие 10, 20 и 30 ат. % Sn, окисляются по линейно-параболическому закону. Для остальных расплавов характерен линейный закон окисления. В окалине на сплавах, содержащих 40 и 60 ат. % Sn, согласно рентгенофазовому анализу

присутствуют SnO_2 и SnPb_2O_4 . При содержании в исходных сплавах 80 и 90 ат. % Sn оксидная пленка состоит только из SnO_2 , а на всех других сплавах – из PbO и SnO_2 .

Следует особо отметить, что для системы Pb-Cu характерно наличие достаточно большой области несмешивающихся жидкостей от ~ 15.5-65 ат. %. Учитывая это, а также то, что окисление систем с расслоением не изучено, в работе [74-77] исследовали окисление жидких сплавов Pb-Cu в большом интервале концентраций (от 15.5 до 100 ат. % Pb), охватывающем, в том числе и область расслоения.

Установлено, что большинство сплавов Pb-Cu вначале окисляются по линейному закону, а с течением времени при увеличении толщины образующегося оксидного слоя происходит его нарушение. Данное явление было связано со следующими фактами: образование оксидов как различных степеней окисления, так и с отклонениями от стехиометрии; наличие сложных химических соединений; окисление на поверхности сплавов металлов в пропорциях, которые зависят от их сродства к кислороду и от их концентраций на этой поверхности, а сами условия образования оксидов определяются составом исходного сплава, температурой и парциальным давлением кислорода в окислительной атмосфере [72, 82]. Рентгенофазовый анализ (РФА) образующейся окарины показал, что ее состав на разных сплавах очень отличается. Тем не менее во всех случаях присутствуют оксиды свинца и меди.

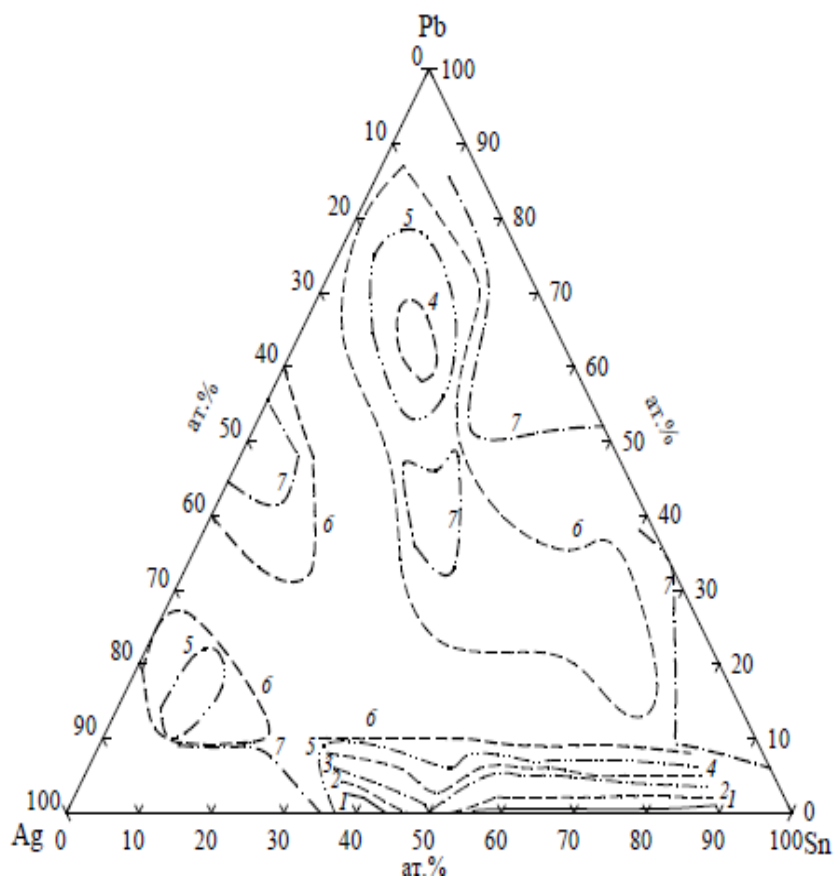


Рисунок 1.22 – Изохроны окисления расплавов системы Pb-Sn-Ag: 1-5, 2-6, 3-7, 4-8, 5-9, 6-10, 7-11, 10^{-4} кг/(м²·с). $\tau = 3600$ с [81].

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

Исследование взаимодействия тройных жидких сплавов Pb-Sn-Cu с кислородом воздуха показало, что при 1273 К расплавам с содержанием Sn 10 и 20 ат. % и Cu ~ 40 ат. % окисляются по линейно-параболическому закону, а остальные сплавы – по линейному. Установлено, что наличие области расслаивания не очень сказывается на кинетику окисления этих сплавов. Некоторые данные приведены на рисунке 1.23. Видно, что наименьшей скоростью окисления обладают сплавы с высоким содержанием свинца и медно-оловянные сплавы, а наибольшую скорость окисления имеют сплавы с содержанием от 20 до 60 ат. % каждого компонента. Полученные результаты

могут быть обусловлены сильным изменением состава образующихся на них окалин. Например, сплав 40% Pb – 30% Cu – 30% Sn дает окалину, содержащую SnO_2 , PbO , SnPb_2O_4 , Cu_2O , CuO , тогда как на сплаве 30% Pb – 60% Cu – 10% Sn она состоит из SnO_2 , SnPb_2O_4 , PbO , PbCu_2O_2 .

При окислении тройных расплавов медь присутствует в окалине только при содержании в исходном сплаве не более 30 ат. % Sn. В результате взаимодействия расплавов Pb-Sn-Cu с кислородом – в непосредственной близости к границе металл-оксид образуются три типа катионов, взаимное поведение которых в отношении ионов кислорода и определяет последующее развитие и морфологию образующейся окалины. Можно отметить, что замена в тройных сплавах серебра на медь изменяет кинетику взаимодействия расплавов с кислородом.

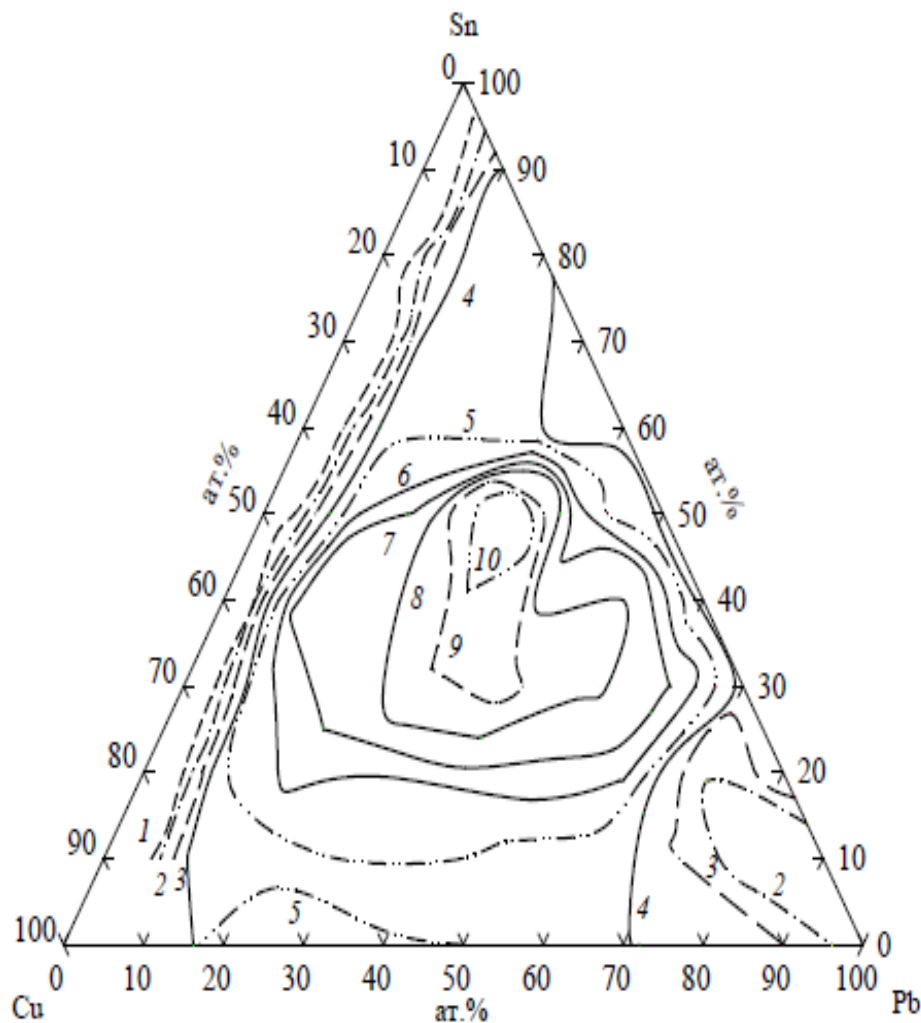


Рисунок 1.23 – Изохроны окисления расплавов Pb-Sn-Cu.

Значения $\nu \cdot 10^4$, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$: 1 – 7; 2 – 8; 3 – 9; 4 – 10; 5 – 11; 6 – 12; 7 – 12.5; 8 – 13.5; 9 – 14; 10 – 15; 11 – 16; 12 – 16.5. $\tau = 3600$ с.

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

1.6. Влияние щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов на анодное поведение свинца

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

На возможность использования электроотрицательных металлов в качестве легирующих добавок к свинцу указывали еще в 1935 г. Чаринг и Томас. Однако в последующих публикациях дается различная оценка влияния некоторых электроотрицательных металлов на коррозионное поведение свинца что, по-видимому, можно объяснить нелинейной во времени скоростью коррозии этих сплавов. Так, скорость анодной коррозии сплавов свинца с щелочноземельными металлами уже через 500 ч электролиза превышает скорость коррозии свинца. Недостаточная стойкость сплавов с некоторыми электроотрицательными металлами при анодной поляризации обусловлена интеркристаллической коррозией. Этим, в частности, объясняется резкое снижение анодной стойкости свинца при введение 0.011% магния [3, 83].

С точки зрения М.А. Дасояна [73, 78], процессы коррозии замедляются на тех сплавах, второй компонент которых изменяет условия кристаллизации свинца, т.е. приводит к образованию мелкой структуры сплава с тонкими межкристаллическими прослойками.

Важной особенностью щелочноземельных металлов является образование малорастворимых сульфатов магния, кальция, стронция, бария, что приводит к

уплотнению защитного слоя на аноде. Изоморфные кристаллы PbSO_4 с BaSO_4 способствуют образованию плотного слоя из сульфата свинца. Но при анодной поляризации сплавов, содержащих заметное количество указанных металлов на поверхности образуется рыхлая легко разрушающаяся двуокись свинца. Вредное действие примеси BaSO_4 проявляется особенно сильно в условиях циклической работы аккумуляторов, а также в том случае когда оно находится на внешнюю поверхность электрода. При анодной поляризации друзы из PbSO_4 превращаются в кристаллы PbO_2 не имеющие с PbO прочной связи с поверхностью и легко отпадающие, вследствие чего происходит необратимый вынос материала из активной массы [78]. Все это послужило основанием для исключения добавок BaSO_4 в активную массу аккумуляторных пластин. Обращает на себя внимание тот факт, что неизоморфное с PbSO_4 вещества CaSO_4 – в условиях аккумулятора не проявляет отрицательного влияния [3, 83].

Свинец-бериллий. Каких – либо данных о коррозионных свойствах сплавов этой системы не имеется, так же как и о диаграмме состояния [71].

Система свинец-магний. Введение в свинец уже 0.011% магния резко снижает коррозионную стойкость анода [74], что обусловлено интеркристаллитной коррозией. Кроме того, следует иметь в виду очень ограниченную растворимость магния в свинце (~ 0.1 мас. % при 100°C и предположительно около 0.01 мас. % при комнатной температуре) и высокую активность фазы Mg_2Pb [76].

При относительно больших количествах магния в сплаве (от 0.1 до 1%) резко усиливается разрушение анода с глубоким проникновением коррозионных процессов в основу. Более того, присадки магния в значительной степени ухудшают стойкость, особенно в начальный период поляризации, многокомпонентных свинцовых сплавов, содержащих серебро и таллий. Поэтому, несмотря на резкое увеличение присадками магния механической прочности сплава, применять его для легирования нецелесообразно [3, 71].

Система свинец-кальций. В рассматриваемом диапазоне концентраций сплавов в системе имеются [76] области незначительной растворимости кальция в

свинце (0.1 мас. % вблизи температуры перитектики) и эвтектической структуры химического соединения CaPb_3 (6 мас. % Ca) с твердым раствором кальция в свинце. Скорость коррозии, определяющаяся уменьшением веса образцов сплавов, количеством образуемого ими шлама и переносом свинца на катод, характеризуется минимумом, лежащим в области концентраций 1-1.3 ат. % (0.25 мас. %). При дальнейшем увеличении содержания кальция скорость коррозии резко возрастает, причем начальная скорость гораздо меньше, чем установившаяся в конце испытания. Рост потенциала обусловлен увеличением доли $\beta - \text{PbO}_2$ в слое [80].

Вместе с тем увеличение коррозии свинцово-кальциевых сплавов в области концентраций выше 1.3%, очевидно, связано не только со структурной сплава, но и с критическим соотношением CaPb_3 и фазы Pb, при котором она определяет коррозию [3, 80].

Коррозионное поведение сплавов свинца с кальцием в отсутствие внешней поляризации наиболее детально изучено в работе [80]. Если оба компонента образуют малорастворимые соли, то коррозия промежуточных сплавов будет плавно изменяться от их концентрационных соотношений, что было показано и на других сплавах. Скорость коррозии сплавов свинца с кальцием изменяется в очень узких пределах – от 0.155 для чистого свинца до 0.165 г/м²·сутки для соединения CaPb_3 (смена раствора через 10 суток). При более частом обновлении раствора скорость коррозии возрастает до 0.57 г/м²·сутки. Формирование защитного слоя на сплаве фиксируется смещением стационарного потенциала в электроположительную сторону.

Система свинец-стронций. Относительно коррозионного поведения сплавов свинца со стронцием в литературе [84] имелись указания на то, что этот металл в количестве 1-1.5% в составе бинарных и тройных систем придает анодам повышенную начальную стойкость, но в процессе электролиза это качество постепенно снижается. Систематические исследования [79] показали, что коррозионное и анодное поведение этого сплава аналогично сплаву свинца с

кальцием, что определяется аналоговыми физико-химическими свойствами компонентов и близостью структурного строения бинарных сплавов [3, 76].

Стабилизация скорости анодной коррозии в ходе поляризации достигается для низкопроцентных (до 0.5 мас. % Sr) сплавов. На сплавах с большим содержанием стронция в начальный период поляризации формируются значительные по толщине отложения из продуктов окисления компонентов, о чем можно судить по характеру изменения веса образцов от малых отрицательных до высоких положительных величин (в зависимости от количества стронция в сплаве). При дальнейшей поляризации скорость разрушения сплавов с относительно большим содержанием стронция нарастает и превосходит скорость коррозии чистого свинца. Поскольку стронций образует со свинцом очень ограниченные твердые растворы, коррозийноопределяющей фазой является соединение SrPb_3 . В связи с этим, а также учитывая стабильность скорости коррозии низкопроцентных сплавов в ходе длительной поляризации (после периода проработки и формирования фазового слоя), можно полагать, что граница растворимости стронция в свинце близка к 0.067 мас. % [3, 83].

Система свинец-барий. На положительную роль бария в повышении защитных свойств фазового слоя на сплаве и снижении перехода свинца в раствор давно было обращено внимание [81], однако не была определена его оптимальная концентрация. Присутствие большого количества бария в свинце (≥ 1 мас. %) приводит к увеличению во времени скорости анодной коррозии. Поскольку в рассматриваемом интервале концентраций в двухфазном сплаве $\text{Pb} + \text{BaPb}_3$ фаза соединения является нестойкой, можно сделать вывод о межкристаллитном характере коррозии, т.е. о преимущественном растворении этой фазы, что приводит к развитию поверхности, глубокому проникновению коррозионных процессов и усиленному осыпанию окисленных продуктов [3, 83].

Для сплавов соответствующих по составу области растворимости бария в свинце ($\geq 1\%$ Ba), можно отметить заметное повышение стойкости, стабильной в ходе длительной поляризации. Таким образом, как и в случае присадок стронция

и кальция, коррозионные свойства сплава свинца с барием зависят от его структуры и свойств составляющих сплава [3].

1.7. Заключение по обзору литературы и постановка задачи

На основании литературного обзора диаграмм состояний двойных систем, на основе свинца установлено, что его взаимодействие с элементами изучено в недостаточном объеме. В литературе опубликовано сравнительно мало полностью построенных двойных диаграммах состояния систем с участием свинца. Степень изученности диаграмм состояния свинца составляет ~ 54% от общего количества его систем с 93 элементами. Не удалось найти никаких сведений о взаимодействии для 26 систем свинца с такими элементами как франций, радий, прометий, эрбий, ванадий, тантал и др. Отсутствуют построенные диаграммы состояния, но они являются частично изученными системами свинца с 17 элементами, например, тербием, бериллием, неодимом скандием и т.д.

На основе проведенного анализа следует отметить, что:

1) в обычных условиях металлический свинец образует системы с неограниченной растворимостью с таллием и индием как в жидком, так и в твердом состояниях;

2) свинец с 34 элементами (Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb, Lu, U, Ti, Zr, Rh, Pu, Pd, Pt, Au, Hg, Tl, Ge, Bi, S, Se, Te) образует химические соединения;

3) к почти полностью изученным системам относится 50 систем свинца с элементами: IA, IIA, IIIA, VIA, VIIA, VIIIA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB (Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb, Lu, U, Pu, Cr, Mn, Co, Ni, Ag, Pd, Cu, Pt, Zn, Cd, Au, Al, Hg, In, Ga, Si, Tl, Ge, Sb, Sn, S, Bi, Te, Se) и частичные (Ce, Ti, Rh, Fe, O, Zr) групп ПТ. Данные системы в твердом и жидком состояниях обуславливаются неограниченной и ограниченной растворимостью. При этом

может быть образование монотектических, перитектических и эвтектических равновесий, а также химических соединений;

4) недостаточно изучена взаимная растворимость свинца с *d*-элементами периодической таблицы;

5) системы свинца с 43 элементами, в частности с элементами IIIA-VIIIA, VB группы периодической таблицы относятся к неизученным или малоизученным системам.

Баббиты – это специальные сплавы на основе олова, свинца и некоторых других металлов. Такие сплавы обладают высокими антифрикционными свойствами, т.е. низкими коэффициентами трения. Свинцовые баббиты обладают удивительными свойствами при использовании в качестве материала подшипников, а также они обладают высокой износостойкостью и хорошей смазываемостью, что делает их идеальными для использования в подшипниках и других трениях.

Из года в год применение свинцовых сплавов в различных областях промышленности возрастает. Поэтому интерес исследователей к свинцу и его сплавов увеличивается. К сожалению, в интернете и доступной литературе до настоящего времени найти данные о физико-химических свойствах свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами нам не удалось.

Из анализа литературы по теплофизическим и термодинамическим свойствам, а также кинетики окисления свинцового баббита можно сделать следующие выводы:

- выяснилось, что теплофизические и термодинамические функции свинцового баббита в зависимости от температуры и массовой концентрации щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов вообще не изучены;

- сведений о влиянии добавок щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов на кинетику окисления свинцового баббита в твердом состоянии в литературе отсутствуют;

– сведений о применении свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами в литературе отсутствуют.

Также на сегодняшний день, в научно-технической литературе отсутствует какая-либо информация о коррозионно-электрохимическом поведении и механизме коррозионного процесса свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами в среде раствора NaCl.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что исследование термодинамических, теплофизических, механических, коррозионно-электрохимических, а также кинетики окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами для производства подшипников скольжения деталей и механизмов, работающих в критериях трения и скольжения, являются актуальной задачей, имеющей фундаментальный и прикладной характер.

ГЛАВА 2. ПРОГНОЗ ВИДОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

2.1. Прогноз взаимной растворимости свинца с элементами периодической таблицы (ПТ) в жидком состоянии

Прежде чем приступить к изучению взаимодействия между компонентами в твёрдом состоянии, необходимо его исследование в жидкости. В этих целях применим критерий [37], при котором необходимо учитывать значения поверхностной энергии (σ_i). В данном случае применяется критерий В.М. Воздвиженского, в жидком состоянии возникновение несмешиваемости возрастает с увеличением различия поверхностной энергии компонентов. В сплавах электроотрицательных и электроположительных элементов в жидком состоянии при оценке взаимодействия предварительно выделяются системы с устойчивыми интерметаллидами. В этих системах несмешиваемость, как правило, исключается. Другие системы сплавов подвергаются анализу с помощью статистического графика. В качестве одной из осей системы координат используется соотношение [37, 234]:

$$n_{\sigma,u} = (\sigma_1 - \sigma_2) : [U_1(\ln) : U_2(\ln)], \quad (2.1)$$

где σ_i – поверхностное натяжение элементов; $U_1(\ln) = \ln U_{\text{отн}}^{+2}$. Здесь U – относительный ионизационный потенциал. Он является мерой прочности связи валентных электронов с ядром и определяется по формуле:

$$U_{\text{отн}} = \left(\sum_{i=1}^{i=n} U_i : n r_n \right) (U_n : r_n), \quad (2.2)$$

где U_i – ионизационный потенциал элемента; n – характеристичная валентность; r_n – ионный радиус; n , U_n , r_n – величины, соответствующие для элемента водорода. Показано, что при соблюдении выражения:

$$n_T + n_{\sigma,u} < 1.8, \quad (2.3)$$

возникают непрерывные жидкие растворы. В ином случае, образуется несмешиваемость, где n_T – температурный фактор, характеризующий различие прочности межатомной связи элементов:

$$n_T = 1 - T_1 : T_2 \quad (2.4)$$

при ($T_1 < T_2$), T_i – температуры фазового перехода элементов.

В системах электроотрицательных и электроположительных компонентов непрерывные жидкие растворы с переходными металлами образуются в случае, когда:

$$\sigma_i \cdot U_{\text{отн}} \geq 2500. \quad (2.5)$$

Для систем свинца с элементами ПТ для определения вероятности смешиваемости в жидком состоянии с помощью данного положения нами были проведены расчёты и построены графики зависимости температурного фактора (n_T) от объединённого фактора ($n_{\sigma,u}$ – поверхностного натяжения и ионизационного потенциала) (рис. 2.1) [37, 234].

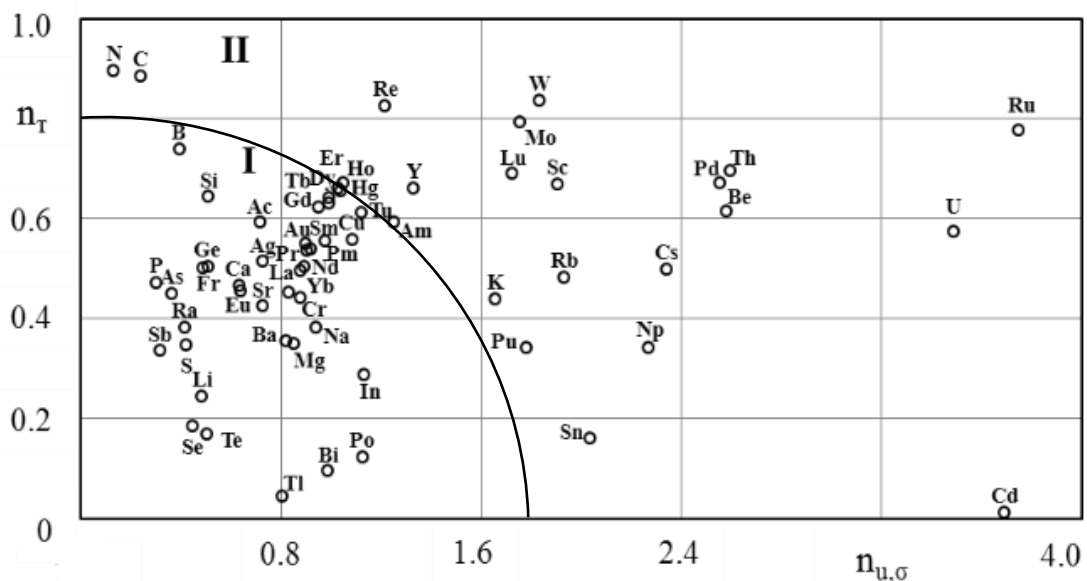


Рисунок 2.1 – График зависимости температурного фактора (n_T) от объединённого (поверхностного натяжения и ионизационного потенциала) фактора ($n_{\sigma,u}$) для определения вероятности смешиваемости в жидком состоянии систем на основе свинца с элементами ПТ [234].

Следует, что для сплавов на основе свинца смешиваемость в жидком состоянии должна наблюдаться в системах с металлами IA – Na, Li, Fr; IIA – Ca, Mg, Ba, Ra, Sr; IIIA – Pr, La, Pm, Nd, Sm, Gd, Eu, Tb, Tm, Dy, Yb, Ac; VIA – Cr; IB – Cu, Ag, Au; IIIB – B, In, Tl; IVB – Ge, Si; VB – As, P, Sb, Bi; VIB – S, Se, Te, Po групп ПТ. Точки, которые находятся внутри дуги эллипса (ближе к центру), описываются уравнением $n_T^2 = 0.37 n_{\sigma,u}^2$. Согласно графику к расслаивающимся

системам относятся системы свинца с элементами IA – K, Rb, Cs; IIA – Be; IIIA – Sc, Y, Lu, Th, U, Np, Pu; VIA – Mo, W; VIIA – Re; VIIIA – Ru, Pd; IIB – Cd; IVB – C, Sn; VB – N групп ПТ. В жидком расплаве частичная смешиваемость и расслаивание, согласно расчётам, могут наблюдаться в системах свинца с другими элементами IIIA – Ho, Er, Am; IIB – Hg групп ПТ, расположившимися ближе к границе с внутренней и внешней сторон дуги эллипса (рис. 2.1) [19, 234].

2.2. Прогноз взаимной растворимости свинца с элементами периодической таблицы (ПТ) в твердом состоянии

Для оценки образования твёрдых растворов обычно применяют размерный, структурный и электрохимический факторы [78]. По выражению (2.6) определяется размерный фактор:

$$n_r = [(d_1 - d_2)/d_1] \cdot 100\%, \quad (2.6)$$

где d_1 и d_2 – атомные диаметры компонентов.

Оценка электрохимического фактора проводится по разнице значений электроотрицательностей элементов. Электроотрицательность (эв/связь) компонента по Горди определяется по уравнению (2.7) [78, 234]:

$$E = 0.31 [(n + 1)/r] + 0.50, \quad (2.7)$$

где n – количество внешних электронов, r – атомный радиус. Связь E с работой выхода электрона (ϕ) описывается уравнением:

$$E = 0.44\phi - 0.15. \quad (2.8)$$

Малая величина атомного диаметра растворяющегося компонента – одно из важных условий при образовании раствора внедрения.

Чтобы образовались неограниченные твёрдые растворы типа замещения необходимо учитывать следующее: однотипность кристаллических решеток; близость атомных диаметров ($n_d \leq 8\%$); небольшое отличие электроотрицательности компонентов ($\Delta E \leq 0.2$). При низких величинах размерного фактора возможность образования твёрдых растворов с ограниченной областью ($n_d > 5\%$). При $n_r > 15\%$ имеет место образование малой растворимости.

При этом в качестве дополнительного фактора следует учесть влияние различия электроотрицательностей. Несоответствие размерного фактора $n_d > 15\%$ и большое различие $\Delta E \leq 0.4$ приводят к очень малой растворимости [37]. Указанные факторы в отдельности не являются достаточными для оценки взаимодействия компонентов в твёрдом состоянии [21-46, 85-100]. Даркеном Гурри [42] был предложен способ определения возможности образования твёрдых растворов с ограниченной или неограниченной областями между компонентами. Результаты обычно изображаются в виде графика. График строится между зависимостями электрохимического фактора (E) и размерного (d_i). На графике любой химический элемент ПТ – это точка, изображённая на нём [42, 234].

На графической зависимости размещаются 2 эллипса. Оси эллипсов отвечают образованию неограниченных твёрдых растворов. Они соответствуют условиям образования неограниченных областей твёрдых растворов. С большими осями размерами в пределах $\pm 15\%$ и ± 0.4 единиц E и малыми осями $\pm 8\%$ и ± 0.2 единиц E . Непрерывные области твёрдых растворов могут образовывать элементы-аналоги, располагающиеся внутри малого эллипса. Компоненты, образующие область твёрдых растворов, ширина которой может составить около 5%, расположены внутри большого эллипса. Другие элементы мало растворяются [42, 234].

При построении подобного графика для систем свинца установили, что таллий и технеций образуют с ним непрерывные и широкие области твёрдых растворов (рис. 2.2).

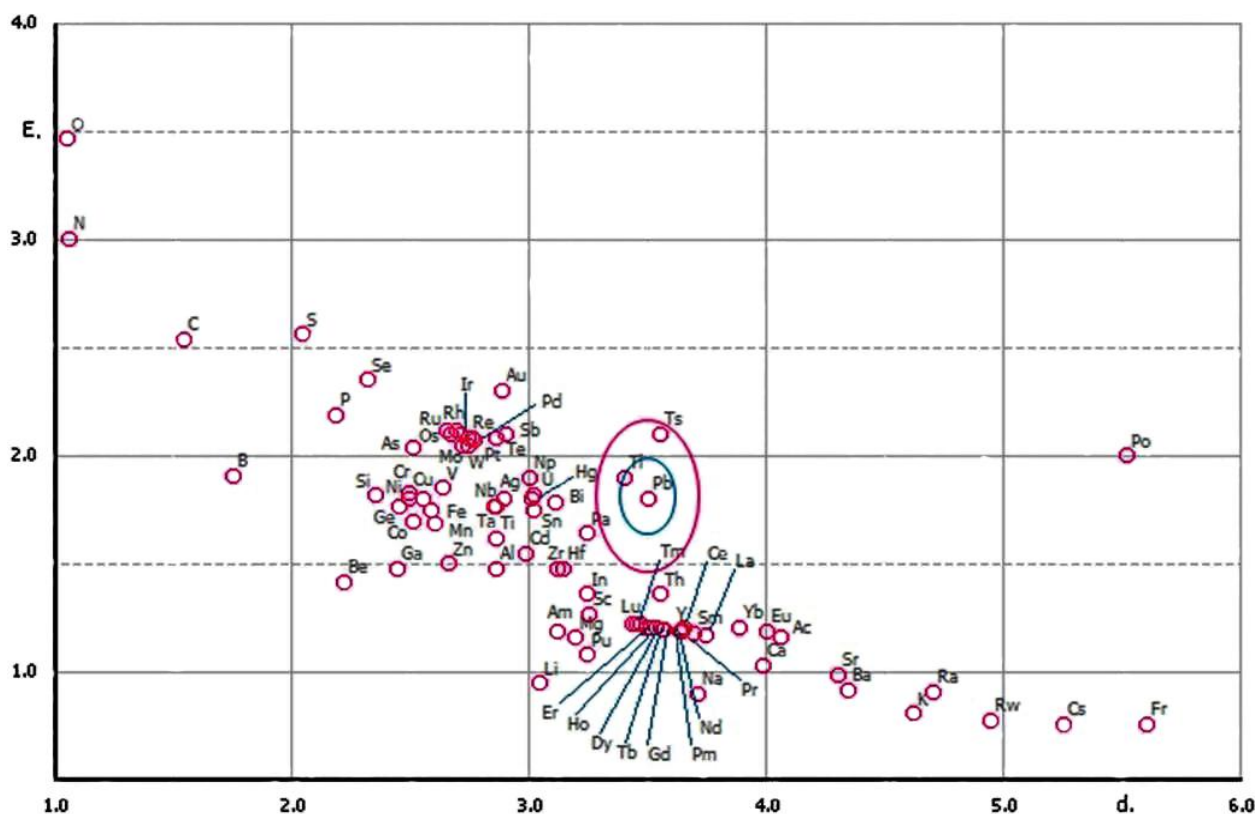


Рисунок 2.2 – График зависимости электрохимического фактора (E) от размерного (d_i) для свинца с другими элементами ПТ [234].

Рост разности значений (E) приводит к уменьшению области образования твёрдых растворов. При этом возрастает возможность образования химических соединений. Из рисунка 2.2 видно, что значительная часть компонентов расположилась в зоне образования незначительных областей твёрдых растворов и интерметаллидов [234].

Прогноз образования значительных областей твёрдых растворов, согласно высказываниям В.М. Воздвиженского, возможен применяя отношения объёмного и температурного факторов [37]. С учётом этих рекомендаций, нами был построен график температурный фактор (n_T) – объёмный фактор (n_V). Он используется в системах свинца с другими элементами ПТ для определения вероятности образования неограниченных и ограниченных растворов в твёрдом состоянии (рис. 2.3) [37, 234].

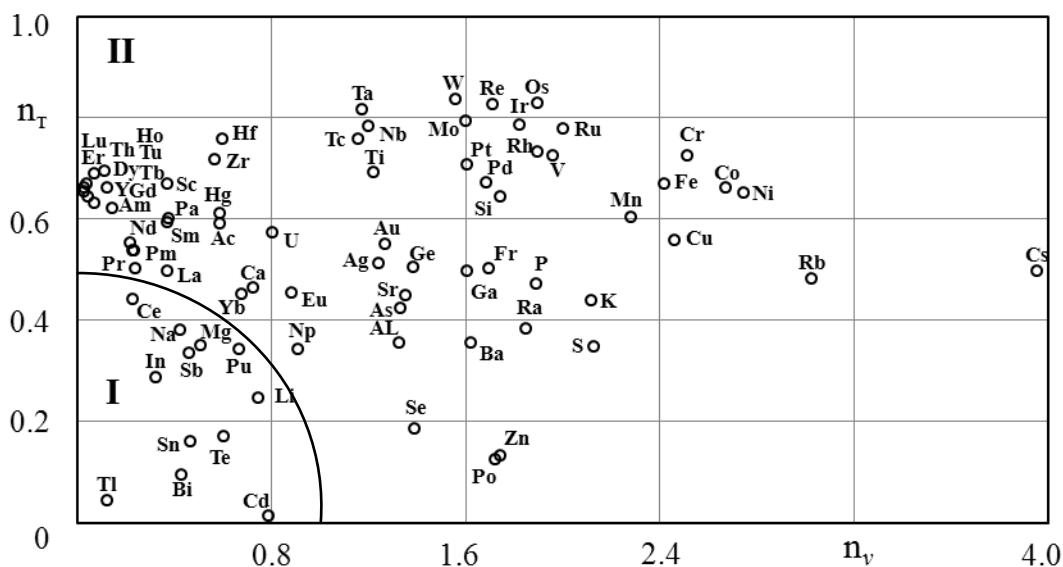


Рисунок 2.3 – График зависимости температурного фактора (n_T) от объемного (n_V) для свинца с элементами ПТ [234].

Из рисунка 2.3 видно, что системы свинца с элементами IA – Na; IIA – Mg; IIIB – Cd; IIIB – Tl, In; VB – Sb, IVB – Sn; Bi VIB – Te групп ПТ характеризуются кристаллизацией непрерывных и широких областей твердых растворов. С элементами же IA – Li; IIA – Ca; IIIA – Ce, La, Nd, Pr, Yb, Pm, Np, Pu групп ПТ свинец образует ограниченные твердые растворы. В системах свинца с элементами IA – K, Cs, Rb, Fr; IIA – Sr, Ra, Ba; IIIA – Sc, Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Lu, Tm, Ac, Pa, Th, U, Am; IVA – Zr, Ti, Hf; VA – V, Ta, Nb; VIA – Cr, Mo, W; VIIA – Mn, Tc, Re; VIIIA – Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Ni, Pt; IB – Ag, Cu, Au; IIB – Hg, Zn; IIIB – Al, Ga; IVB – Ge, Si; VB – P, As; VIB – S, Se, Po групп ПТ в твердом состоянии взаимная растворимость не должна наблюдаться [234].

Дополнили полученные результаты по прогнозу взаимодействия в твердом состоянии оценкой вида взаимодействия при учёте отношений n_T (размерный фактор), H_s (теплота сублимации) и типа кристаллической решётки свинца с другими металлами (табл. 2.1). Как известно [101], чем меньше значение теплоты сублимации металла, тем лучшую растворимость он имеет, и соответственно, при взаимодействии такие металлы образуют широкие области твердых растворов [101, 234].

Таблица 2.1 – Прогнозирование типа взаимодействия элементов со свинцом [234].

№	Элементы	Размерный фактор в % по отношению к Pb	Отношение теплоты сублимации элемента к теплоте сублимации Pb	Структурный тип элемента	Ожидаемый тип взаимодействия свинца с элементом
1	2	3	4	5	6
1.	Литий	13.14	0.81	куб.	ОР
2.	Натрий	5.66	0.55	куб.	ОР
3.	Калий	24.24	0.45	куб.	ВОР
4.	Рубидий	29.15	0.41	куб.	ВОР
5.	Цезий	33.33	0.39	куб.	ВОР
6.	Франций	37.50	0.35	-	ВОР
7.	Бериллий	36.57	1.65	гекс.*	ВОР
8.	Магний	8.86	0.75	гекс.	ОР
9.	Кальций	12.06	0.89	куб.	ОР
10.	Стронций	18.60	0.83	куб.	ВОР
11.	Барий	19.35	0.88	куб.	ВОР
12.	Радий	25.53	0.82	-	ВОР
13.	Скандий	7.14	1.72	гекс.*	ОР
14.	Иттрий	1.69	1.91	гекс.*	НР
15.	Лантан	6.42	2.13		ОР
16.	Церий	4.11	1.59	куб.	НР
17.	Празеодим	3.85	2.73	куб.	НР
18.	Неодим	3.58	1.63	гекс.*	НР
19.	Прометий	3.85	1.49	-	НР
20.	Самарий	5.15	1.06	ромбоэдр.*	ОР
21.	Европий	12.50	0.92	куб.	ОР
22.	Гадолиний	1.96	1.10	гекс.*	НР
23.	Тербий	0.86	1.53	гекс.	НР
24.	Диспрозий	0.29	1.51	гекс.	НР
25.	Гольмий	0.29	1.59	гекс.	НР
26.	Эрбий	0.86	1.49	гекс.	НР
27.	Тулий	1.43	1.23	гекс.	НР
28.	Иттербий	9.79	0.85	куб.	ОР

<i>Продолжение таблицы 2.1</i>					
1	2	3	4	5	6
29.	Лютеций	2.00	1.62	гекс.	НР
30.	Актиний	13.79	1.96	куб.	ОР
31.	Титан	18.29	2.40	гекс.*	ВОР
32.	Цирконий	10.86	3.10	гекс.*	ОР
33.	Гафний	10.29	3.09	гекс.*	ОР
34.	Торий	1.41	2.38	куб.	НР
35.	Ниобий	18.57	3.67	куб.	ВОР
36.	Тантал	18.29	3.97	куб.	ВОР
37.	Протактиний	7.43	2.34	тетр	ОР
38.	Ванадий	24.86	2.62	куб.	ВОР
39.	Хром	28.86	2.01	куб.	ВОР
40.	Молибден	22.29	3.37	куб.	ВОР
41.	Вольфрам	21.71	4.30	куб.	ВОР
42.	Уран	13.71	2.49	ромб.*	ОР
43.	Марганец	25.71	1.49	куб	ВОР
44.	Технеций	1.41	3.30	гекс.	НР
45.	Рений	21.71	3.95	гекс.	ВОР
46.	Железо	26.29	2.12	куб.	ВОР
47.	Рутений	24.29	3.40	гекс.	ВОР
48.	Осмий	23.71	3.72	гекс.	ВОР
49.	Кобальт	28.29	2.16	гекс.*	ВОР
50.	Родий	23.14	2.82	куб.	ВОР
51.	Иридий	22.57	3.22	куб.	ВОР
52.	Никель	28.86	2.15	куб.	ВОР
53.	Палладий	21.14	2.02	куб.	ВОР
54.	Платина	20.86	2.87	куб.	ВОР
55.	Медь	27.14	1.72	куб.	ВОР
56.	Серебро	17.43	1.45	куб.	ВОР
57.	Золото	17.71	4.00	куб.	ВОР
58.	Цинк	24.00	0.66	гекс.	ВОР
59.	Кадмий	14.86	0.57	гекс.	ОР
60.	Ртуть	14.00	0.31	ромбоэдр.	ОР
61.	Галлий	30.29	1.37	тетр.	ВОР

<i>Продолжение таблицы 2.1</i>					
1	2	3	4	5	6
62.	Индий	7.43	1.20	тетр.	ОР
63.	Таллий	2.86	0.91	гекс.*	НР
64.	Алюминий	18.29	1.59	куб.	ВОР
65.	Кремний	32.86	2.23	куб.	ВОР
66.	Германий	30.00	1.93	куб.	ВОР
67.	Олово	13.71	1.53	куб.	ОР
68.	Мышьяк	28.29	1.70	ромбоэдр.	ВОР
69.	Сурьма	17.14	1.33	ромбоэдр.	ВОР
70.	Висмут	11.14	0.94	ромбоэдр.	ОР
71.	Селен	33.71	1.05	гекс.	ВОР
72.	Теллур	18.29	0.99	гекс.	ВОР
73.	Полоний	36.59	0.71	куб.	ВОР

Примечание: НР – неорганическая растворимость; ОР – ограниченная растворимость; ВОР – весьма ограниченная растворимость; звездочкой () обозначены кристаллические структуры элементов, имеющих кубическую модификацию.*

Таким образом, полученные в ходе этой оценки данные показали следующее (табл. 2.1): свинец со следующими элементами весьма ограниченно растворяется (ВОР) в твёрдом состоянии. Это элементы IA (рубидием, калием, францием, цезием), IIА (стронцием, бериллием, радием, барием), IVА (титаном), VA (ванадием, ниобием, танталом), VIA (хромом, молибденом, вольфрамом), VIIА (ренийем, марганцем), VIIIA (рутением, железом, осмием, кобальтом, иридием, родием, палладием, никелем, платиной), IB (медью, золотом, серебром), IIB (цинком), IIIB (галлием, алюминием), IVB (германием, кремнием), VB (мышьяком, сурьмой), VIB (селеном, теллуром, полонием) групп ПТ. Со следующими металлами для свинца характерна неограниченная растворимость (НР) в твёрдом состоянии: IIIА (иттрием, празеодимом, церием, прометием, неодимом, тербием, гадолинием, диспрозием, эрбием, гольмием, лютецием, тулием, торием), VIIA (технецием), IIIB (таллием) групп ПТ. Со свинцом ограниченно растворяются (ОР) следующие элементы: элементы IA (литий, натрий), IIА (магний, кальций), IIIА (лантан, скандий, европий, самарий,

иттербий, протактиний, актиний, уран), IVA (гафний, цирконий), IIB (ртуть, кадмий), IIIB (индий), IVB (олово), VB (висмут) групп ПТ [19, 234].

На основании вышеуказанного следует, что полученные результаты по учёту физико-химических зависимостей свойств элементов способствуют прогнозу характера взаимодействия и вида фазовых превращений в двухкомпонентных системах свинца.

2.3. Прогноз образования промежуточных фаз в системах свинца с элементами периодической таблицы (ПТ)

На строение кристаллической решетки промежуточных фаз влияет образование твёрдых растворов. Это разность электроотрицательностей (электрохимический фактор), отношение атомных диаметров элементов (размерный фактор) и соотношение между их степенями окисления или номерами подгрупп (ряд аналогов) в ПТ. В некоторых системах эти факторы влияют на количество образующихся фаз [32, 43, 234].

Влияние размерного фактора в случае образования некоторых фаз, очень велико. Условия образования структурных типов фаз Лавеса являются тому примером. Фазами Лавеса являются интерметаллиды $MgZn_2$, $MgCu_2$, $MgNi_2$, а также близкая к ним фаза $CaCu_5$ [32]. Соотношение атомных радиусов элементов, образующих фазы Лавеса, колеблется в пределах от 1.50 до 1.68. В пределах от 1.05 до 1.68 образуется фаза типа $MgCu_5$. Фаза $MgZn_2$ существует только в интервале 1.05-1.40 [32, 234].

Кубашевским [27] предложена следующая формула для расчёта теплоты образования прогнозируемых фаз:

$$\Delta H_{\text{обр}} = \frac{x_A H_s^A [C(A)_{\text{спп}} - C(A)_{\text{ме}}]}{C(A)_{\text{ме}}} + \frac{x_B H_s^B [C(B)_{\text{спп}} - C(B)_{\text{ме}}]}{C(B)_{\text{ме}}}, \quad (2.9)$$

где x_i – мольная доля элементов, H_s – теплота сублимации, C – среднее координационное число.

С помощью уравнения (2.9) им был рассчитан $\Delta H_{\text{обр}}$ для ряда интерметаллидов. Построены кривые на графике зависимости отношений теплот сублимации (ΔH_i) и атомных диаметров (d_i) элементов с помощью которых определяется вероятность образования фаз Лавеса. Аналогично, с учетом кривых, для которых $\Delta H_{\text{обр}} = 0$, нами построен график (рис. 2.4), указывающий на образование и устойчивость фаз Лавеса в системах свинца с другими элементами ПТ. Согласно полученной зависимости спрогнозировали, что фазы Лавеса образуют свинец с металлами IA – K, Rb, Cs, Fr; IIA – Sr, Ba, Ra; IVA – Ti; Nb, Ta, VA – V; VIA – Mo, Cr, W; VIIA – Re, Mn; VIIIA – Ru, Fe, Os, Rh, Co, Ni, Ir, Pt, Pd; IB – Ag, Cu, Au; IIB – Cd, Zn, Hg; IIIB – Ga, Al; IVB – Ge, Si; VB – Sb, As; VIB – Te групп ПТ [234].

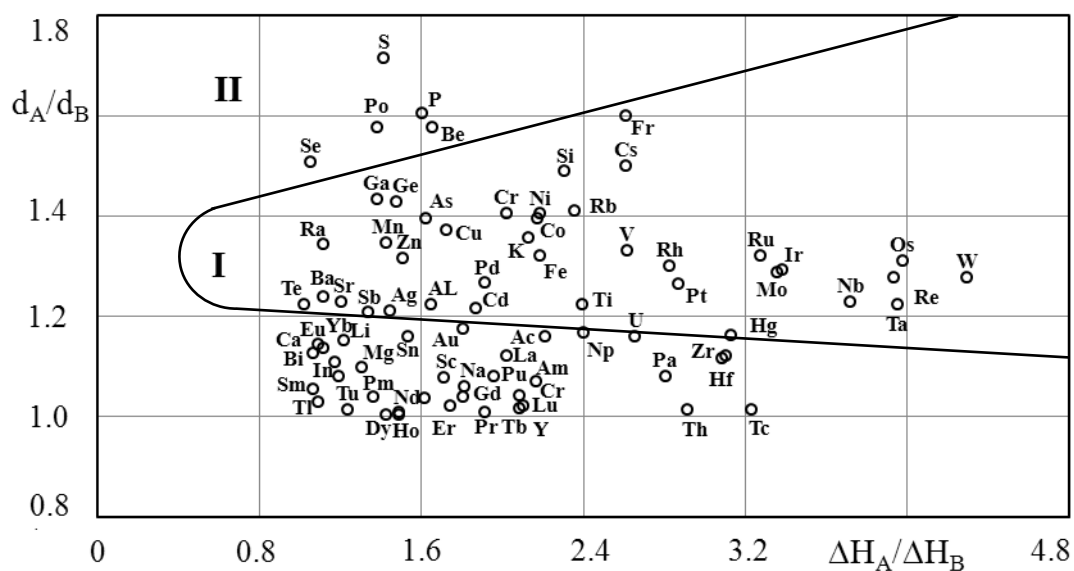


Рисунок 2.4 – График Кубашевского для определения вероятности образования фаз Лавеса со структурой MgZn_2 , MgCu_2 , MgNi_2 и CaCu_5 , а также типа BaAl_4 (I) в системах свинца [234].

Учитывая влияние относительного ионизационного потенциала ($\Delta U_{\text{отн.}}$) и температурного фактора (n_T), также возможно спрогнозировать образование химических соединений AB_n состава с различными типами структур [25]. Применяя данное соотношение к системам свинца, мы построили график зависимости, представленный на рисунке 2.5.

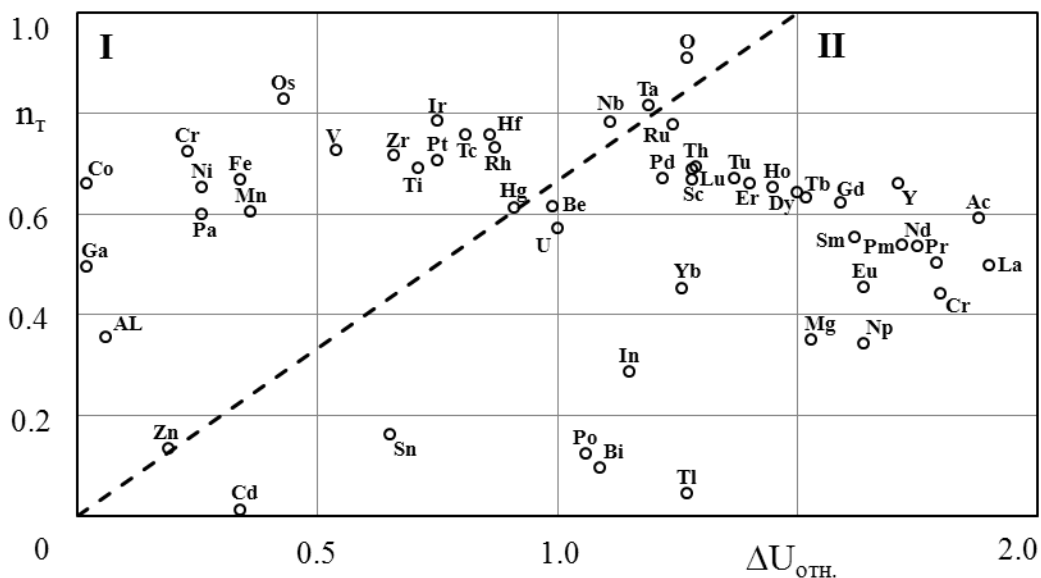


Рисунок 2.5 – График зависимости температурного фактора (n_T) от $\Delta U_{отн.}$ для систем свинца с элементами ПТ [234].

С помощью статистического анализа, указанного в работе [37], выведена область существования систем с интерметаллидами. К прямолинейной близка граница, разделяющая области существования систем без интерметаллидов (рис. 2.5). По мере увеличения значений n_T можно судить об образовании систем без промежуточных фаз, а повышение ионизационного потенциала должно приводить к образованию интерметаллидов. Последнее хорошо согласуется с результатами опыта для изученных бинарных сплавов свинца [19, 20, 234].

В изучаемых системах анализ влияния указанных величин (n_T и $\Delta U_{отн.}$) на возможность образования промежуточных фаз показал, что таковыми могут быть системы свинца с элементами IIA – Mg, Be; IIIA – Y, Sc, Pr, La, Pm, Nd, Eu, Sm, Tb, Gd, Ho, Dy, Tm, Er, Lu, Yb, Th, Ac, U, Np; VIA – Cr; VIIIA – Ru, Pd; IIB – Cd; IIIB – Tl, In; VB – Bi; IVB – Sn; VIB – Po групп ПТ [234].

Экспериментально установлено существование фаз Лавеса лишь для сплавов свинца с калием и золотом [19]. Для остальных систем свинца с металлами ПТ подобные интерметаллиды не обнаружены.

2.4. Прогнозирование невариантных превращений в сплавах свинца с элементами ПТ

Нонвариантные превращения в системах свинца можно спрогнозировать по величинам объемного (n_v) и температурного (n_T) факторов взаимодействующих элементов [37]. Такой график нами был построен для изучаемых систем, для которых величина n_T рассчитывалась из выражения (2.4), а n_v – из следующей формулы [234]:

$$n_v = (d_1:d_2)^3 + V_1:V_2 - 2, \text{ при } d_1 > d_2 \text{ и } V_1 > V_2, \quad (2.10)$$

где d_1 и V_1 – атомные диаметры и объёмы взаимодействующих элементов, соответственно.

На рисунке 2.6 приведены результаты расчётов по формулам (2.4) и (2.10), где показаны области появления разных типов невариантного превращения [234].

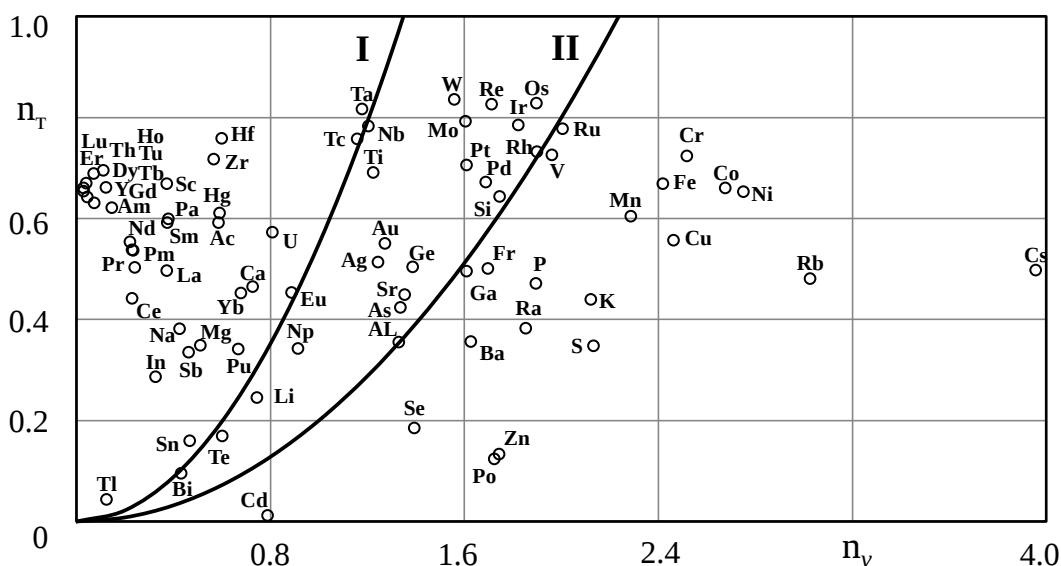


Рисунок 2.6 – Зависимость температурного фактора (n_T) от объемного (n_v) для систем свинца с элементами ПТ [234].

Кривая I (рис. 2.6) была построена с использованием выражения $n_T = 0.55 n_v^2$. Она разделяет границу области, соответствующей невариантным эвтектическим и перитектическим превращениям без химических соединений в системах свинца с Na, Mg, Ca, Y, Sc, Ce, La, Nd, Pr, Sm, Pm, Gd, Eu, Dy, Tb, Er,

Ho, Yb, Tm, Ac, Lu, Pa, Th, U, Pu, Np, Zr, Am, Nb, Hf, Ta, Tc, Hg, In, Tl, Sn, Sb, Bi. Для построения кривой II использовалось равенство $n_T = 0.20 n_V^2$. Левее линии расположились такие металлы как Li, Sr, Ti, Mo, W, Ru, Re, Os, Rh, Pd, Ir, Pt, Au, Ag, Al, Ga, Si, Ge, As, Te, которые со свинцом образуют системы с перитектическими равновесиями и неустойчивыми интерметаллидами. Правее от кривой II располагаются элементы K, Cs, Rb, Ba, Fr, Ra, Mn, V, Co, Cr, Fe, Cu, Zn, Ni, P, S, Cd, Se, Po образующие со свинцом системы с конгруэнтно плавящимися соединениями и эвтектическими превращениями [234].

2.5. Заключение по главе 2

С учётом полученных во второй главе диссертации статистических прогнозов по видам взаимодействия свинца с другими элементами ПТ следует отметить, что:

– щелочные металлы IA группы (Li, Na) со свинцом смешиваются в жидком и твёрдом состояниях, претерпевая эвтектические и перитектические превращения с образованием химических соединений. Другие представители этой группы – K, Rb и Cs со свинцом не образуют твёрдых растворов, и в них наблюдается частичное расслаивание в жидком состоянии, эвтектические превращения и образование химических соединений. Система Pb-Fr по прогнозам может характеризоваться таким же типом взаимодействия с наличием смешиваемости в жидком состоянии;

– с щелочноземельными металлами IIА группы (Ca, Sr, Ba), согласно прогнозу, свинец смешивается в жидком и весьма ограниченно в твёрдом состояниях. Широкие области твёрдых растворов образуются в системе свинца с магнием. Свинец со всеми элементами IIА группы образует промежуточные фазы. Эвтектика и перитектика предполагается в системах свинца с Mg, Ca, Sr, Ba и Ra.

– элементы IIIА группы (Sc, Y, лантаноиды и актиноиды) со свинцом предположительно могут образовать интерметаллиды, эвтектические и

перитектические смеси, ограниченные и весьма ограниченные области твёрдых растворов;

– элементы IV-VIIIA групп со свинцом предположительно образуют монотектический тип взаимодействия. На возможное образование промежуточных фаз при кристаллизации указывают некоторые критерии;

– элементы I-VIB групп со свинцом могут смешиваться в жидком состоянии, ограниченно растворяться в твёрдом состоянии и образовывать с ним промежуточные фазы. Системы свинца с кадмием, индием, оловом, сурьмой, висмутом и теллуром в отличие от других элементов этих групп могут образовать диаграммы состояния с широкими областями твёрдых растворов.

Таким образом, с помощью существующих металлохимических факторов и критериев нами осуществлено описание взаимодействия свинца с элементами ПТ, которое отражено на типовых диаграммах фазовых равновесий, приведённых на рисунке 2.7. Однако статистические прогнозы не дают полного представления о картине сплавообразования в неизученных системах свинца с другими компонентами. Эти критерии не достаточны для четкого разделения диаграмм состояния с несмешиваемостью, монотектикой, а также на системы, где элементы практически не растворяются друг в друге в твёрдом состоянии. В связи с этим перед нами была поставлена задача по применению термодинамического метода расчёта с целью построения их диаграмм фазового равновесия.

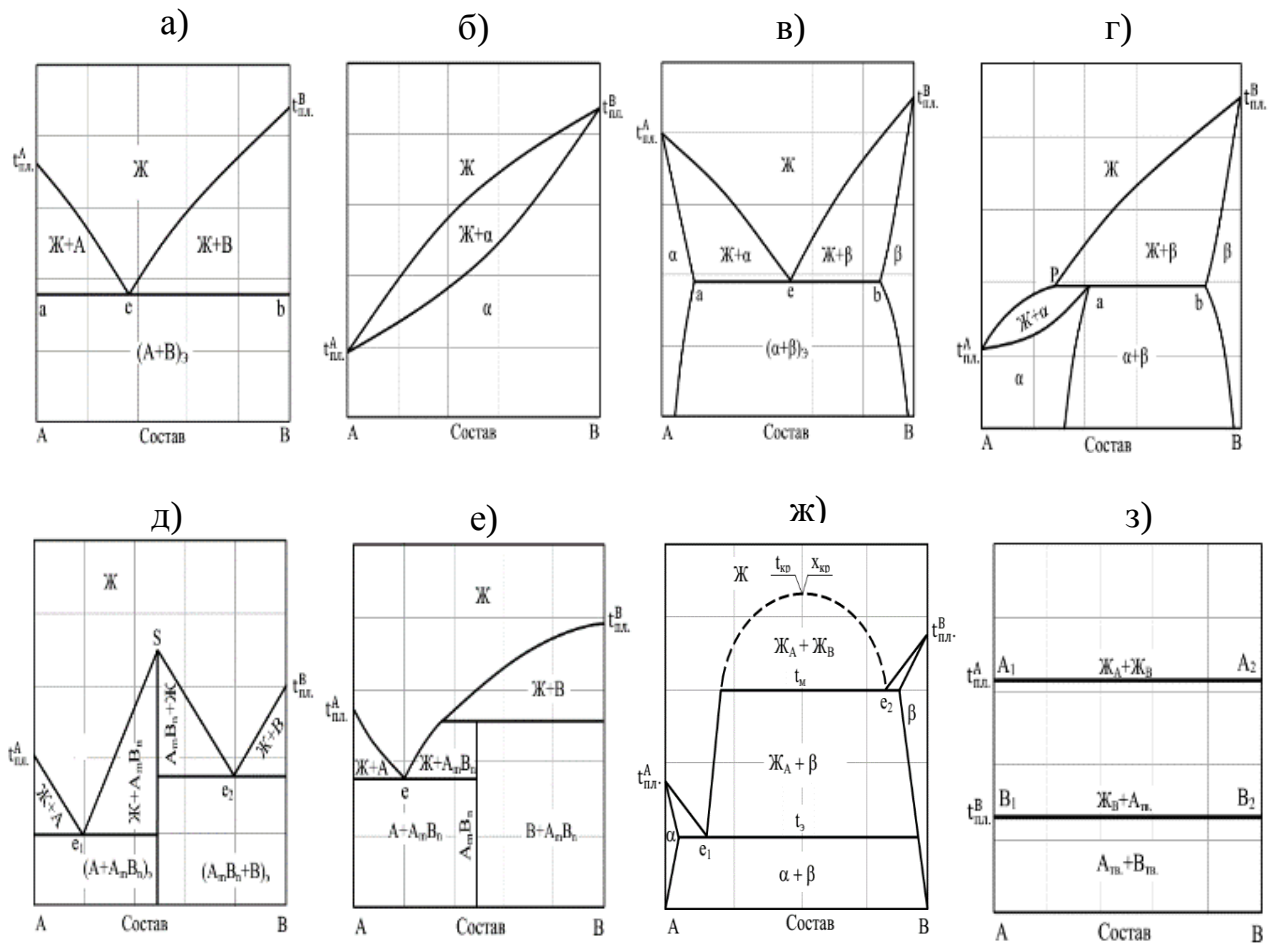


Рисунок 2.7 – Основные типы диаграмм состояния двухкомпонентных металлических систем:

а – первого типа; б – второго типа; в, г – третьего типа с эвтектикой и перитектикой; д, е – четвёртого типа с образованием устойчивого и неустойчивого соединений; ж, з – пятого типа с монотектикой и отсутствием сплавообразования, соответственно.

ГЛАВА 3. ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВИНЦА С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ НА ОСНОВАНИИ СТАТИСТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

3.1. Определение энергетических параметров взаимодействия в системах свинца с элементами ПТ

При определении энергии смешения (Q_{12}) свинца с элементами ПТ используется следующее выражение:

$$Q_{12} = ZN_0[H_{12} - 0.5(H_{11} + H_{22})], \quad (3.1)$$

где H_{12} , H_{11} и H_{22} – энтальпии связи разноимённых и одноимённых частиц; Z – координационное число (кч) системы; N_0 – число Авогадро.

Уравнение (3.1) указывает, что при вычисленных значениях Q_{12} , H_{11} и H_{22} можно определить величину энтальпии связи H_{12} , показывающую на возможность появления растворов. При отрицательных значениях Q_{12} энтальпия связи примет вид $H_{12} < 0.5 (H_{11} + H_{22})$, в этот момент взаимодействие разноимённых атомов 1-2 сильнее, чем одноимённых 1-1, 2-2, и атомы 1-2 стремятся образовать раствор. Если Q_{12} плюсовое, то при критической температуре произойдёт распад однородного раствора [33, 234].

Значения энергии смешения Q_{12} нами были определены по методу Гильдебранда-Мотта [23, 33]:

$$Q_{12} = V (\delta_1 - \delta_2)^2 - 96.4 Z/2 (E_1 - E_2)^2, \text{ кДж/г-ат} \quad (3.2)$$

где E – электроотрицательность, V – мольный объём и δ – параметр растворимости.

Оценка мольного объема (V) и энтальпии атомизации ($\Delta H^{\text{ат}}$) даёт возможность определить параметры растворимости (δ) в уравнении (3.2):

$$\delta = [(\Delta H^{\text{ат}} - RT/V)]^{1/2}, \quad (3.3)$$

где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Значения принятых констант в уравнениях были взяты из специальных справочников [102-104, 234].

Полученные результаты энергетических параметров в системах свинца с другими элементами ПТ представлены на рисунке 3.1 в качестве кривой, построенной в зависимости значений энергии смешения от порядкового номера элементов. Можно видеть, что образовалось два класса систем [234]:

- 1) с энергией взаимобмена $Q_{12} < 0$ и $[H_{12} < 0.5 (H_{11} + H_{22})]$;
- 2) с энергией взаимобмена $Q_{12} > 0$ $[H_{12} > 0.5 (H_{11} + H_{22})]$.

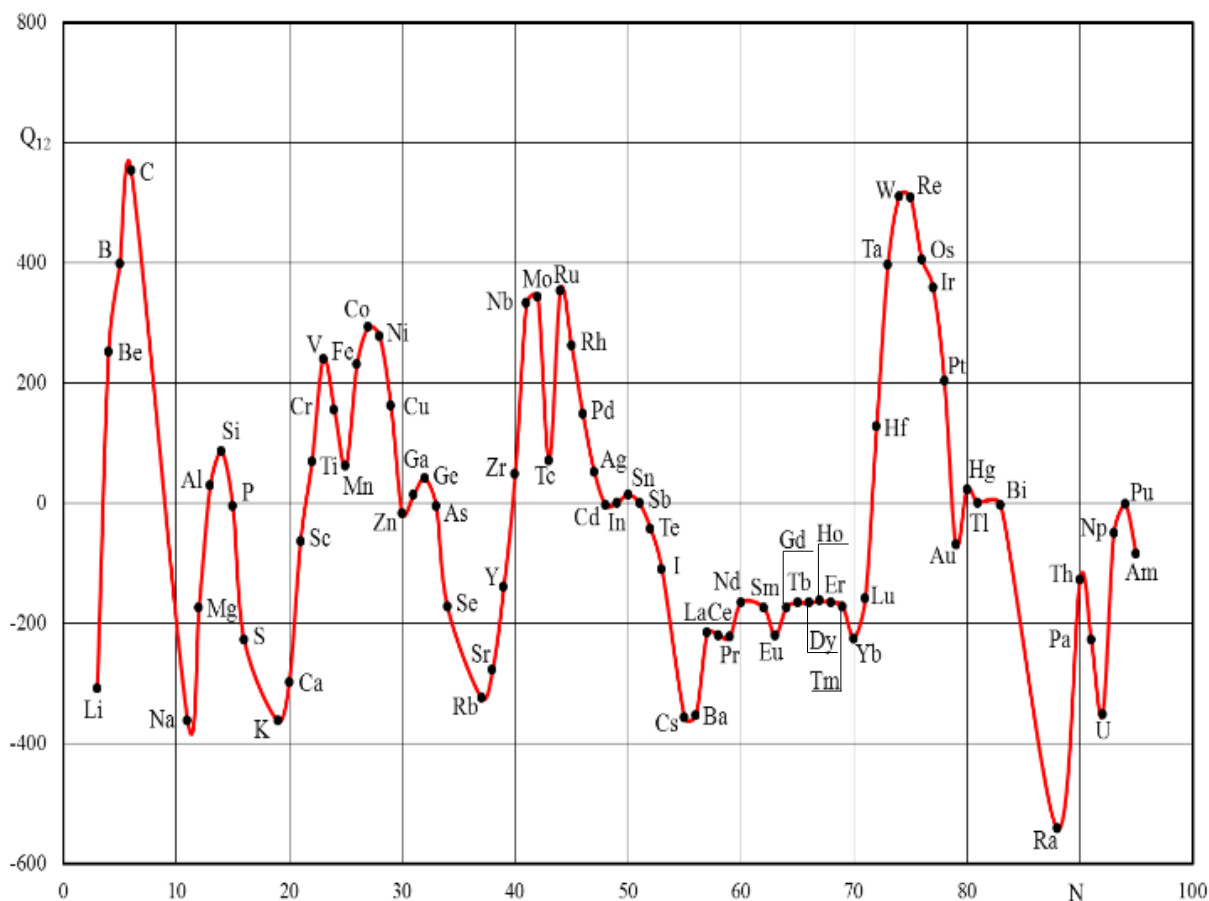


Рисунок 3.1 – Зависимость энергии смешения (Q , кДж/г-ат.) свинца с элементами ПТ от их порядкового номера (N) [234].

Отрицательные значения Q_{12} указывают на сплавообразование в системах свинец-элементы ПТ, диаграммы состояния которых характеризуются наличием областей жидких, твёрдых растворов и интерметаллидов (рисунок 2.7, а-е). Несмешиваемостью в жидком состоянии и образованием незначительных твёрдых растворов характеризуются двухкомпонентные системы свинца, когда

$Q_{12} > 0$ (рис. 2.7, ж, з). Анализ результатов прогноза показал, что они состыковываются с имеющимися расчётными и опытными данными [19, 234].

Несмотря на удобность использования энергетических параметров взаимодействия, они оказались недостаточными для прогноза диаграмм состояния с несмешиваемостью, монотектикой и полным отсутствием взаимодействия свинца с другими компонентами. В связи с этим в работе [105] предложен новый критерий – степень ближнего порядка σ_{12} для определения взаимодействия в подобных системах [88, 105, 106], который хорошо согласуется с экспериментальными данными [234].

Для разграничения несмешивающихся систем свинца с другими элементами нами также в расчётах применён указанный критерий, значения которого определяли по следующему уравнению [105, 234]:

$$(1 - \sigma)/(1 + \sigma) = \exp(-\Delta H/kT), \quad (3.4)$$

где k – постоянная Больцмана, а $\Delta H = [0.5(H_{11} + H_{22})]$.

Мы исходили из того, что если значения ΔH положительны, то σ_{12} аналогично примет плюсовые значения, что указывает на ближний порядок. Если ΔH отрицательна, σ_{12} также будет отрицательной, т.е. происходит взаимодействие одноименных частиц 1-1 (свинец-свинец) и 2-2 (элемент-элемент), а взаимодействие пар 1-2 (свинец-элемент) невозможно [234].

Для компонентов систем свинца можно рассчитать энтальпии образования связей, принимая в расчет теплоту испарения. При этом учитывая, что имеется 1 грамм-моль атомов 1-1 и 2-2:

$$-\Delta H_1^{\text{ат.}} = 0.5zN_0H_{11} \quad \text{и} \quad -\Delta H_2^{\text{ат.}} = 0.5zN_0H_{22} \quad (3.5)$$

Следовательно, с учетом уравнения (3.1), получим:

$$H_{12}zN_0 = Q_{12} - \Delta H_1^{\text{ат.}} - \Delta H_2^{\text{ат.}} \quad (3.6)$$

Вычисленные по уравнениям (3.1) - (3.6) значения Q_{12} и σ_{12} для систем свинца с другими элементами подверглись анализу. Общий вид диаграмм состояния систем с положительными значениями энергии смешения представлен на рисунке 3.2 [234].

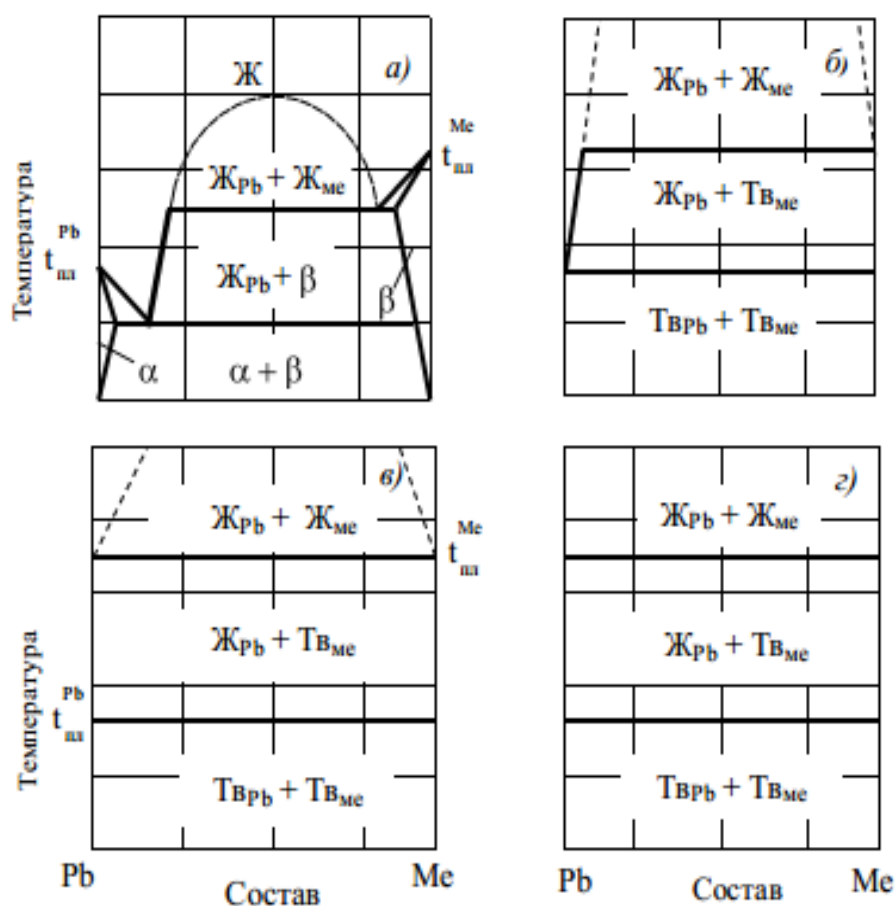


Рисунок 3.2 – Общий вид диаграмм фазовых равновесий с расслаиванием в двухкомпонентных системах свинца: а, г – предельные и б, в – промежуточные виды расслаивания [234].

Проведённый анализ расчёта показал, что к системам свинца, имеющим $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} \approx 1$, относятся системы с элементами: Be, Al, Si, Ga, Sn, In, Tl, Sb, V, Ti, Mn, Cr, Co, Fe, Cu, Ni, Mo, Zr, Ru, Tc, Pd, Rh, Hf, Ag, Re, Ta, Ir, Os, Hg, Pt. Диаграммы состояния указанных систем характеризуются несмешиваемостью компонентов в жидком и образованием ограниченных растворов в твёрдом состояниях. В них наблюдается монотектический тип взаимодействия (рис. 3.2, а) [234].

К системам, имеющим $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} \approx -1$, относятся системы свинца с В, С, Ge, Nb, W, в которых компоненты полностью несмешиваются не в жидком, и не в твёрдом состояниях. В них наблюдается в начале кристаллизация легкоплавкого, затем тугоплавкого элементов (рис. 3.2, г) [234].

Если значения степени ближнего порядка (σ_{12}) близки к нулевым отметкам, то система будет характеризоваться проявлением промежуточных типов несмешиваемости (рис. 3.2 (б, в)), многие из которых подтверждены экспериментально [19, 234].

3.2. Применение статистических и термодинамических критериев для прогноза фазовых превращений в системах свинца с переходными металлами (ПМ) IV периода ПТ

Согласно литературным данным (п. 1.2, гл. 1) по диаграммам состояния систем Pb-ПМ (Mn, Cr, Co, Fe, Cu, Ni и Zn) имеется следующая информация: полная диаграмма состояния для системы Pb-Cr построена ориентировочно; для системы Pb-Mn – схематически; для систем Pb-Fe – частично; для систем Pb-Co, Pb-Cu, Pb-Ni и Pb-Zn – построены, но не определены типы фазовых равновесий со стороны блока легкоплавкого компонента и растворимость в твёрдом состоянии. Исходя из проделанного анализа существующих сведений и учитывая, что имеющиеся результаты различных авторов по этим системам противоречивы, перед нами встала задача по построению полных диаграмм состояния этих систем с учетом растворимости и неинвариантных превращений со стороны блоков взаимодействующих компонентов. Для этого использовались статистические [37, 107] и термодинамические [105] критерии прогноза и расчета фазовых превращений [234].

Оценку взаимодействия свинца с ПМ в жидком состоянии производили, используя соотношения (2.1) - (2.4).

Исходя из положений работы [107], перитектические реакции характерны для систем без химического соединения при условии:

$$n_s \leq 1.20 \text{ и } n_T > 0.55 n_{v^2} \quad (3.7)$$

При несоблюдении хотя бы одного из этих условий наблюдаются эвтектические превращения со стороны блока легкоплавкого компонента.

Согласно критерию [105], вырожденная монотектика может существовать в этих системах при:

$$n_{\text{ПК}} = T_{\text{пл.т}} : T_{\text{кип.л}} \leq 1.03 - 1.10. \quad (3.8)$$

Взаимодействие компонентов в твёрдом и жидком состояниях [37, 107] можно прогнозировать по критерию:

$$K_{\text{в}} = \frac{n_{\text{в}}^2}{n_{\text{т}}}. \quad (3.9)$$

Используя пороговые значения вышепречисленных критериев, нами произведён прогноз вида диаграмм состояния недостаточно изученных систем Pb-ПМ, результаты которого приведены в таблицах 3.1-3.3. Можно видеть, что согласно этим показателям, во всех системах Pb-ПМ, кроме системы Pb-Zn, должна проявляться возможность образования расслоения в жидком состоянии. При соблюдении дополнительного критерия (3.9) с пороговыми значениями $K_{\text{в}} > 5$ в системе Pb-Zn подтвердилась несмешиваемость компонентов [234].

Таблица 3.1 – Результаты расчета температурного ($n_{\text{т}}$), энтропийного ($n_{\text{с}}$), объемного ($n_{\text{в}}$) $*n_{\text{ПК}}$ факторов и критерия взаимодействия ($K_{\text{в}}$) для систем Pb-ПМ

№	Элементы	$n_{\text{т}}$	$n_{\text{с}}$	$n_{\text{в}}$	$K_{\text{в}}$	$n_{\text{ПК}}$
1	Cr	0.83	1.12	2.29	6.31	1.07
2	Mn	0.74	1.10	2.91	11.43	0.71
3	Fe	0.79	1.06	3.07	11.92	0.87
4	Co	0.79	1.10	3.44	14.97	0.85
5	Ni	0.78	1.17	3.54	16.06	0.83
6	Cu	0.70	1.19	3.16	14.25	0.61
7	Zn	0.22	1.30	2.28	23.59	0.23

Примечание: $*n_{\text{ПК}} = T_{\text{пл.т}} : T_{\text{кип.л}}$ – отношение температур плавления тугоплавкого ($T_{\text{пл.т}}$) и температур кипения легкоплавкого ($T_{\text{кип.л}}$) компонентов.

Ввиду того, что статистические критерии не позволяют провести четкое разделение диаграмм состояния с расслаиванием на системы с монотектикой и на системы, где компоненты кристаллизуются из собственных расплавов, нами

применена оценка вида взаимодействия с помощью термодинамических представлений (п. 3.1). В таблице 3.4 представлены результаты прогноза типа диаграмм состояния на основании расчетов степени ближнего порядка (σ_{12}) и энергии смешения (Q_{12}) [234].

Таблица 3.2 – Результаты статистического прогноза расслоения в жидком состоянии в системах Pb-ПМ [234].

№	Элементы	n_T	$n_{\sigma,U}$	$n_T + n_{\sigma,U}$	$n_T + n_{\sigma,U} > 1.8$
1	Cr	0.83	3.28	4.11	P
2	Mn	0.74	2.38	3.12	P
3	Fe	0.79	3.78	4.57	P
4	Co	0.79	3.36	4.15	P
5	Ni	0.78	2.90	3.68	P
6	Cu	0.70	2.05	2.75	P
7	Zn	0.22	1.41	1.63	HP

Примечание: P – расслоение; HP – неограниченная растворимость.

Таблица 3.3 – Прогноз невариантного превращения со стороны блока легкоплавкого (Pb) компонента в системах Pb-ПМ [234].

№	Система	n_T	n_S	$0.55n_v^2$	$n_{ПК}$	Pb
						$n_{ПК} < 1.03; n_S \leq 1.20 - 1.24$ и $n_T < 0.55n_v^2$
1	Pb-Cr	0.83	1.12	2.88	1.07	Э
2	Pb-Mn	0.74	1.10	4.65	0.71	Э
3	Pb-Fe	0.79	1.06	5.18	0.87	Э
4	Pb-Co	0.79	1.10	6.50	0.85	Э
5	Pb-Ni	0.78	1.17	6.89	0.83	Э
6	Pb-Cu	0.70	1.19	5.48	0.61	Э
7	Pb-Zn	0.22	1.30	2.85	0.23	Э

Примечание: Э – эвтектика.

Можно видеть (табл. 3.4), что все системы отвечают условию $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} \approx 1$, где должно наблюдаться монотектическое равновесие. В таблице 3.3 приводятся результаты прогноза эвтектического превращения в монотектических диаграммах со стороны свинца в системах Pb-ПМ по статистическим критериям [107, 234].

Таблица 3.4 – Результаты расчета энергетических параметров взаимодействия для прогноза типа диаграмм состояния в системах Pb-ПМ [234].

Система Pb-ПМ	Q_{12}	σ_{12}	Тип диаграмм состояния	
			Со стороны блока Pb	Со стороны блока ПМ
Pb-Cr	154.80	0.77139	Э	М
Pb-Mn	61.52	0.96645	Э	М
Pb-Fe	231.61	0.31509	Э	М
Pb-Co	293.20	0.57134	Э	М
Pb-Ni	277.77	0.65749	Э	М
Pb-Cu	162.57	0.88813	Э	М
Pb-Zn	16.48	0.96082	Э	М

Примечание: Э – эвтектика, М – монотектика.

Таким образом, на основании методов статистического и термодинамического прогноза показано, что системы Pb-ПМ относятся к монотектическому типу взаимодействия с эвтектическими превращениями со стороны свинца. Результаты дают возможность произвести расчет полных диаграмм состояния указанных систем.

3.3. Расчет и построение диаграмм состояния свинца с переходными металлами (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)

Для определения первой и второй концентрационных границ в двухкомпонентных системах использовали уравнения двухзонной модели, предназначенные для твёрдых растворов:

$$a_1 = \frac{[\Delta P(t)]^2 R_1(t) [R_2(t)]^3}{k_1 [R_1(t)]^3} \text{ и } x_1 = \frac{100}{a_1 + 1} [\text{ат. \%}] \quad (3.10)$$

$$a_2 = \frac{[\Delta P(t)]^2 R_1(t) [R_1(t)]^3}{k_1 [R_2(t)]^3} \text{ и } x_2 = \frac{100}{a_2 + 1} [\text{ат. \%}], \quad (3.11)$$

где P_i – внутренний потенциал компонентов, R_i – атомные радиусы, k – предельная энергия электронов.

Вычислить значения внутренних контактных потенциалов возможно из выражения:

$$P = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}, \quad (3.12)$$

где h – постоянная Планка, n – удельная плотность электронов, m – масса электрона.

Следующая формула предназначена для определения значений предельной энергии электрона (k):

$$k = 16\pi e (C_{\text{пр.}}^{\text{эл.}} - z), \quad (3.13)$$

где e – элементарный заряд, $C_{\text{пр.}}^{\text{эл.}}$ – предельная электронная концентрация металла-растворителя, z – число свободных электронов на атом.

При учёте образования твёрдых и жидких растворов для определения температур фазовых превращений со стороны компонентов использовали выражение Шредера-Ван-Лаара:

$$T_3 = \left[T_1^{\text{пл}} / 1 - \left(R T_1^{\text{пл}} \ln \frac{x_{\text{ТВ}}}{x_{\text{Ж}}} \Delta H \right) \right], \quad (3.14)$$

где T_1 – температура плавления основного компонента; $x_{\text{ТВ}}$ и $x_{\text{Ж}}$ – значения концентраций твёрдых и жидких растворов; ΔH – теплота фазового перехода и R – газовая постоянная.

Применяя вышеуказанные уравнения (3.10) - (3.14), нами получены координаты узловых точек, по которым были построены полные диаграммы

состояния систем свинец-ПМ (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn) (рис. 3.3-3.5, табл. 3.6). При этом были использованы данные [35, 99, 102, 106, 108, 109], которые приведены в таблице 3.5. Опытные данные по ранее построенным диаграммам состояния свинец-ПМ были использованы для определения значений k [19, 234].

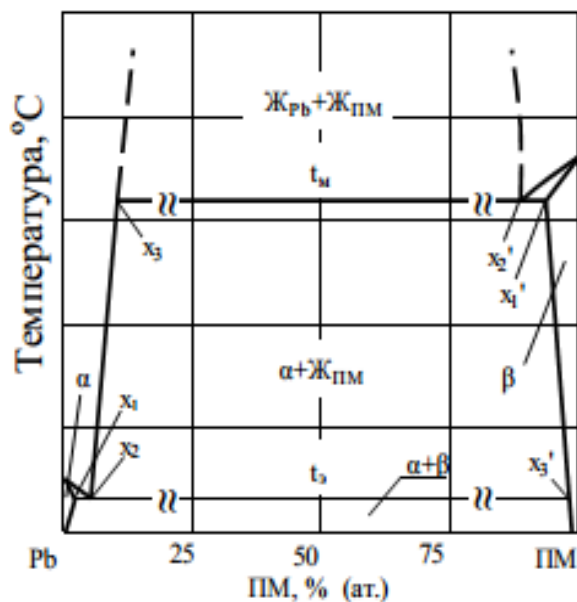


Рисунок 3.3 – Общий вид диаграммы состояния систем Рb-ПМ с монотектическим равновесием со стороны блока тугоплавкого и эвтектическим – со стороны легкоплавкого компонентов.

Таблица 3.5 – Исходные данные к расчету диаграмм состояния систем свинец-ПМ [234].

№	Элемент	P , эв.	R , Å	$k \cdot 10^8$, эв.	$t_{пл}$, °C	ΔH , Дж/г·ат.
1	Pb	3.77	1.75	0.229	327.5	4777
2	Cr	6.97	1.28	0.843	1857	13816
3	Mn	6.86	1.3	0.843	1244	14653
4	Fe	7.04	1.27	0.930	1539	15365
5	Co	7.38	1.25	0.930	1495	15239
6	Ni	7.38	1.25	0.915	1453	17626
7	Cu	7.02	1.28	0.950	1083	13062
8	Zn	5.97	1.37	0.950	419.58	7389

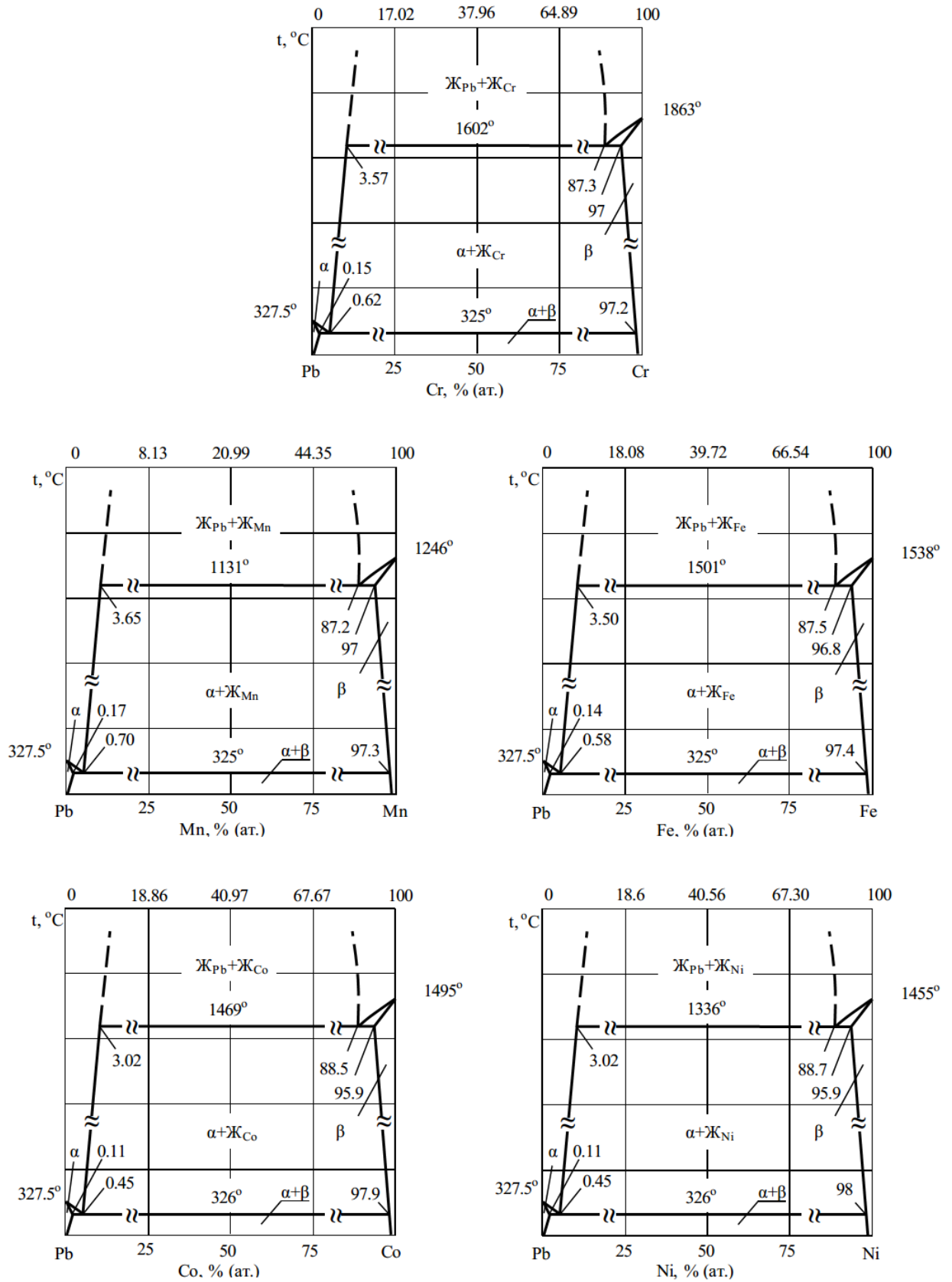


Рисунок 3.4 – Диаграммы состояния двойных систем свинца с хромом, марганцем, железом, кобальтом и никелем [234].

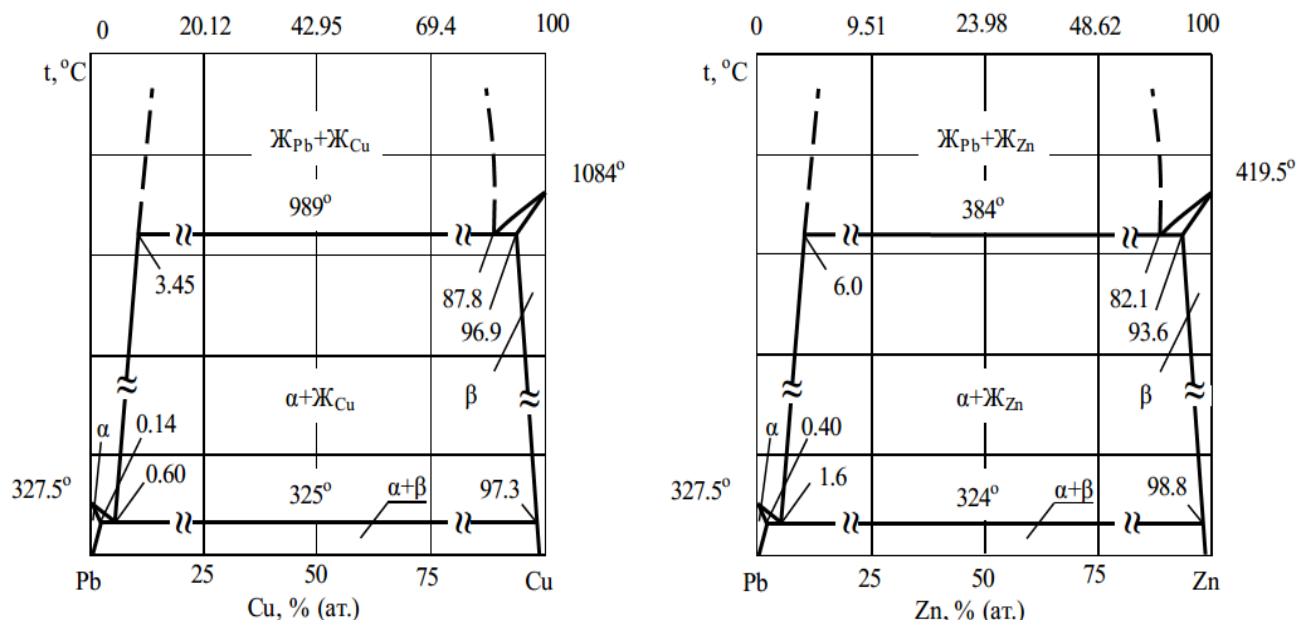


Рисунок 3.5 – Диаграммы состояния двойных систем свинца с медью и цинком [234].

Таблица 3.6 – Координаты узловых точек диаграмм состояния двухкомпонентных систем свинец – переходные металлы [234].

Система	Концентрация второго компонента, % ат.						Температура	
	x_1	x_2	x_3	x_1'	x_2'	x_3'	$t_3, ^\circ\text{C}$	$t_m, ^\circ\text{C}$
Pb-Cr	0.15	0.62	3.57	97.0	87.3	97.2	325	1602
Pb-Mn	0.17	0.70	3.65	97.0	87.2	97.3	325	1131
Pb-Fe	0.14	0.58	3.50	96.8	87.5	97.4	325	1501
Pb-Co	0.11	0.45	3.02	95.9	88.5	97.9	326	1469
Pb-Ni	0.11	0.45	3.02	95.9	88.7	98.0	326	1336
Pb-Cu	0.14	0.60	3.45	96.9	87.8	97.3	325	989
Pb-Zn	0.40	1.6	6.0	93.6	82.1	98.8	324	384

3.4. Термодинамическая активность и свободная энергия Гиббса сплавов систем свинец-переходные металлы (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)

Как известно, термодинамическая активность и свободная энергия Гиббса являются математическими величинами, позволяющими установить возможность протекания химической реакции в заданных условиях, например, при металлургическом процессе восстановления металла. Анализ литературных данных показал, что эти значения для сплавов систем свинец-ПМ в справочниках найти не удалось. Поэтому мы попытались получить их расчётным методом с использованием термодинамических представлений [110-112]. Исходя из того, что эти значения зависят от параметров системы, диаграмма состояния является удобным источником для определения указанных величин [234].

В качестве объектов мы использовали построенные и приведённые выше (п. 3.3) диаграммы состояния систем свинца с переходными металлами (Mn, Cr, Co, Fe, Cu, Ni и Zn), которые относятся к расслаивающимся системам.

При термодинамическом равновесии в расслаивающихся системах химические потенциалы компонент двух сосуществующих фаз равны:

$$\mu'_1 = \mu''_1 \text{ и } \mu'_2 = \mu''_2, \quad (3.15)$$

где штрихи сверху обозначают номер фазы, а индексы внизу – номер компонента.

Значения термодинамических функций компонентов в указанных системах находятся из выражений:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1 + x_2^2 (Q_1 - Q_2) + 2x_2^3 Q_2, \quad (3.16)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x_2 + x_1^2 (Q_1 - 2Q_2) + 2x_1^3 Q_2. \quad (3.17)$$

где x_1 и x_2 – мольные доли; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; Q_1 и Q_2 – константы межчастичного взаимодействия.

Подведя выражения (3.16) и (3.17) в равенство (3.15), получим:

$$RT \ln x_1'/x_1'' + [(x_2')^2 - (x_2'')^2] (Q_1 - Q_2) + 2Q_2 [(x_2')^3 - (x_2'')^3] = 0, \quad (3.18)$$

$$RT \ln x_2''/x_2' + [(x_1'')^2 - (x_1')^2] (Q_1 + 2Q_2) - 2Q_2 [(x_1'')^3 - (x_1')^3] = 0. \quad (3.19)$$

где $x_1' + x_2' = 1$ и $x_1'' + x_2'' = 1$.

Следующие уравнения использовали для определения температуры и состава критического распада в несмешивающихся системах:

$$T_{кр} = [2(Q_1 - Q_2) x_2^{кр} (1 - x_2^{кр})] / R + [6Q_2 (x_2^{кр})^2 (1 - x_2^{кр})] / R, \quad (3.20)$$

$$x_2^{кр} = - (Q_1 - 4Q_2) / 9Q_2 - \{[(Q_1 - 4Q_2) / 9Q_2]^2 + (Q_1 - Q_2) / 9Q_2\}^{1/2}. \quad (3.21)$$

В (3.15) - (3.21) вошли параметры, которые можно определить по данным о фазовых равновесиях в системах Pb-Cr, Pb-Mn, Pb-Fe, Pb-Co, Pb-Ni, Pb-Cu, Pb-Zn. Величины констант межчастичного взаимодействия компонентов подсчитали из условий равенства их химических потенциалов в равновесных жидкостях при монотектической температуре (табл. 3.7) [234].

Таблица 3.7 – Константы межчастичного взаимодействия и координаты критического распада в системах с участием свинца [234].

Система	Т _м	Состав фаз, ат. доли		Q ₁	Q ₂	Координаты критического распада	
		x ₂ '	x ₂ "			Дж/г-ат.	x ₂ ^{кр}
Pb-Cr	1875	0.0357	0.873	55308	-18393	0.3774	2953
Pb-Mn	1404	0.0365	0.872	41205	-13607	0.3781	2225
Pb-Fe	1774	0.0350	0.875	52573	-17454	0.3776	2841
Pb-Co	1742	0.0302	0.885	53406	-18048	0.3758	2884
Pb-Ni	1609	0.0302	0.887	49341	-16428	0.3773	2666
Pb-Cu	1262	0.0345	0.878	37534	-12305	0.6200	1510
Pb-Zn	657	0.0600	0.821	17131	-5565	0.6800	1250

Для примера нами рассматриваются расчёты по диаграмме состояния системы Pb-Cr, из которой можно видеть, что $x_2' = 0.0357$; $x_2'' = 0.873$ и $T_m = 1875$. При совместном решении уравнений (3.18) и (3.19) получили $Q_1 = 55308$ и $Q_2 = -18393$ Дж/г-ат.

Для коэффициентов активности компонентов в системе Pb-Cr с учётом выражений (3.16) и (3.17) при монотектической температуре 1875 К получили:

$$\ln f_{\text{Pb}} = 4.72 (1 - x_{\text{Pb}})^2 - 2.35 (1 - x_{\text{Pb}})^2, \quad (3.22)$$

$$\ln f_{\text{Cr}} = 1.18 (1 - x_{\text{Cr}})^2 + 2.35 (1 - x_{\text{Cr}})^2. \quad (3.23)$$

Построенные по уравнениям (3.22) и (3.23) кривые активности свинца и хрома при монотектической температуре с учётом $a = f \cdot x$ приведены на рисунке 3.6.

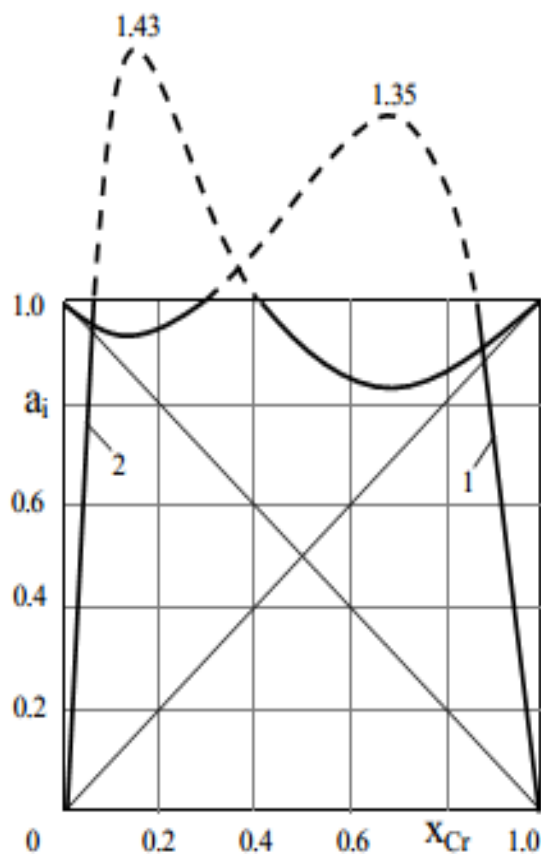


Рисунок 3.6 – Зависимость активности (a_i) свинца (1) и хрома (2) в системе Pb-Cr от концентрации (x_{Cr}).

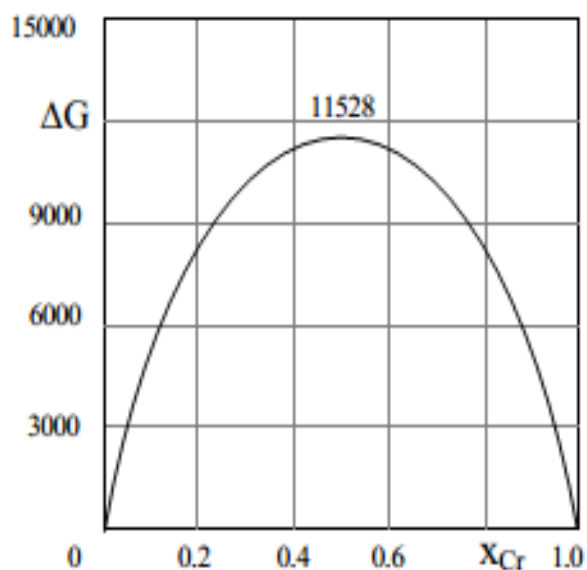


Рисунок 3.7 – Зависимость избыточной энергии Гиббса (ΔG , Дж/г-ат.) от концентрации (x_{Cr}) в системе Pb-Cr.

Из рисунков видно, что в области высоких концентраций система характеризуется наличием положительных отклонений от закона Рауля. Это указывает на отсутствие растворимости между компонентами. Подобные отклонения являются небольшими для областей с низкими концентрациями элементов. Здесь может наблюдаться ограниченная растворимость компонентов друг в друге или же образование невариантных превращений [234].

Участки концентрационной зависимости активностей компонентов (где $a_i > 1$), указывают на возможности расслоения раствора на две фазы. Эти участки свидетельствуют о появлении ограниченной растворимости в жидком состоянии. Точка пересечения кривых активностей определяет концентрацию раствора. Она соответствует критическому распаду гомогенного раствора [234].

С помощью выражения:

$$\Delta G^{\text{изб}} = \Delta H_{\text{см}} = 55308 x_{\text{Pb}} \cdot x_{\text{Cr}} + 18393 x_{\text{Pb}} \cdot x_{\text{Cr}}^2. \quad (3.24)$$

в рамках модели регулярного раствора можно определить концентрационную зависимость избыточной энергии Гиббса для сплавов системы Pb-Cr.

Полученные по уравнению (3.24) результаты расчётов приведены на рисунке 3.7. Они указывают, что сплавление свинца и хрома происходит со значительным поглощением тепла. Установленные результаты совпадают с фазовым равновесием в системе Pb-Cr. Расчёты по уравнениям (3.20) и (3.21) свидетельствуют, что координаты кривых распада на диаграмме состояния Pb-Cr соответствуют $x_2^{\text{кр}} = 0.3774$ и $T_{\text{кр}} = 2953$ [234].

Эти расчёты для систем Pb-Cr, Pb-Mn, Pb-Fe, Pb-Co, Pb-Ni, Pb-Cu и Pb-Zn приведены в таблице 3.7. В таблице 3.8 приведены полученные уравнения для расчётов термодинамической активности компонентов систем свинец-ПМ.

Таким образом, используя теорию регулярных растворов и построенные монотектические диаграммы состояния систем Pb-Cr, Pb-Mn, Pb-Fe, Pb-Co, Pb-Ni, Pb-Cu и Pb-Zn, были рассчитаны значения констант межчастичного взаимодействия, активности элементов и свободной энергии Гиббса в зависимости от содержания компонентов, которые подтверждают их ограниченную растворимость друг в друге как в жидком, так и в твёрдом состояниях [234].

Таблица 3.8 – Исходные уравнения для расчета коэффициентов термодинамической активности компонентов в системе свинец-ПМ [234].

Система	Т _м	Q ₁	Q ₂	Уравнения
		Дж/г-ат.		
Pb-Cr	1875	55308	-18393	$\ln f_{Pb} = 4.72 (1 - x_{Pb})^2 - 2.35 (1 - x_{Pb})^2$ $\ln f_{Cr} = 1.18 (1 - x_{Cr})^2 + 2.35 (1 - x_{Cr})^2$
Pb-Mn	1404	41205	-13607	$\ln f_{Pb} = 4.69 (1 - x_{Pb})^2 - 2.33 (1 - x_{Pb})^2$ $\ln f_{Mn} = 1.19 (1 - x_{Mn})^2 + 2.33 (1 - x_{Mn})^2$
Pb-Fe	1774	52573	-17454	$\ln f_{Pb} = 4.74 (1 - x_{Pb})^2 - 2.36 (1 - x_{Pb})^2$ $\ln f_{Fe} = 1.19 (1 - x_{Fe})^2 + 2.36 (1 - x_{Fe})^2$
Pb-Co	1742	53406	-18048	$\ln f_{Pb} = 4.93 (1 - x_{Pb})^2 - 2.49 (1 - x_{Pb})^2$ $\ln f_{Co} = 1.19 (1 - x_{Co})^2 + 2.49 (1 - x_{Co})^2$
Pb-Ni	1609	49341	-16428	$\ln f_{Pb} = 4.91 (1 - x_{Pb})^2 - 2.45 (1 - x_{Pb})^2$ $\ln f_{Ni} = 1.23 (1 - x_{Ni})^2 + 2.45 (1 - x_{Ni})^2$
Pb-Cu	1262	37534	-12305	$\ln f_{Pb} = 4.75 (1 - x_{Pb})^2 - 2.34 (1 - x_{Pb})^2$ $\ln f_{Cu} = 1.23 (1 - x_{Cu})^2 + 2.34 (1 - x_{Cu})^2$
Pb-Zn	657	17131	-5565	$\ln f_{Pb} = 4.15 (1 - x_{Pb})^2 - 2.03 (1 - x_{Pb})^2$ $\ln f_{Zn} = 1.09 (1 - x_{Zn})^2 + 2.03 (1 - x_{Zn})^2$

3.5. Расчёт взаимной растворимости компонентов в жидком и твердом состояниях в системах свинца с щелочноземельными металлами (ЩЗМ)

В современном мире интерес представляют сплавы свинца с ЩЗМ (Ca, Sr, Ba), добавки которых (до 1%) уменьшают величину его кристаллов, тем самым предотвращая рекристаллизацию сплавов и повышая их механическую прочность и коррозионную устойчивость. Однако взаимная растворимость этих элементов друг в друге полностью не изучена. Лишь в работе [19] указано, что в системе Pb-Ca растворимость кальция в свинце в твердом состоянии при температуре эвтектики 326.1 °С составляет 0.36% (ат.) и с понижением температуры уменьшается до ~ 0.05% (ат.) при 0 °С. Установлено также [19], что закалка из жидкого состояния сплавов на основе свинца повышает максимальную

растворимость кальция при температуре 326.1 °С до 0.95% (ат.). В системе Pb-Sr растворимость стронция в свинце при температуре эвтектики 324.5 °С составляет ~ 0.33% (ат.). Согласно работе [19], в сплаве эвтектического состава содержится 1.0% (ат.) стронция. В системе Pb-Ba растворимость бария в свинце в жидком состоянии при температуре эвтектики составляет 290 °С 7% (ат.). Растворимость в твердом состоянии бария в свинце не установлена [234].

Отсутствие некоторых экспериментальных данных по взаимной растворимости компонентов в системах Pb-ЩЗМ побудило нас, используя расчетные методы, восполнить этот пробел. С этой целью были применены расчетно-теоретические методы, приводимые в данной работе (п. 3.3) [234].

Результаты расчетов максимальной растворимости компонентов друг в друге в системе свинец-ЩЗМ приведены в таблицах 3.9-3.11. Следует отметить, что значения k_0 определены из опытных данных по существующим диаграммам состояния свинец-ЩЗМ [19, 234].

Таблица 3.9 – Исходные данные к расчету максимальной растворимости в системах Pb-ЩЗМ [234].

Элемент	Обозначение				
	P, эВ	R, Å	$k \cdot 10^8$, эВ	$t_{пл}$, °С	ΔH , Дж/г·ат
Pb	3.77	1.75	0.13	327.6	4777.14
Ca	2.98	1.97	0.185	842	8666
Sr	2.49	2.15	0.22	769	9210
Ba	2.26	2.24	0.145	729	7661

Таблица 3.10 – Результаты расчета максимальной растворимости ЦЗМ в свинце в твёрдом (x_1) и жидком (x_2) состояниях при температуре эвтектики ($t_{эв}$, °C) [234].

Система	x_1 , ат. %		x_2 , ат. %		$t_{эв}$, °C	
	Экспер.	Расчет	Экспер.	Расчет	Экспер.	Расчет
Pb-Ca	0.36	0.99	-	1.99	326.1	325.7
Pb-Sr	0.33	0.29	1.0	1.0	324.5	327.0
Pb-Ba	-	0.18	7.0	0.80	290	327.2

Таблица 3.11 – Результаты расчета максимальной растворимости свинца в ЦЗМ в твёрдом (x_1) и жидком (x_2) состояниях при температуре эвтектики ($t_{эв}$) [234].

Система	x_1 , ат. %		x_2 , ат. %		$t_{эв}$, °C	
	Экспер.	Расчет	Экспер.	Расчет	Экспер.	Расчет
Ca-Pb	-	4.90	9.5	9.5	750	725.9
Sr-Pb	-	2.72	12.5	8.78	725	722.8
Ba-Pb	-	1.67	13.5	6.98	654	685.9

Можно видеть (табл. 3.10 и 3.11), что значения растворимости компонентов в жидком и твердом состояниях следуют определённым закономерностям. По мере увеличения атомного радиуса второго компонента растворимость в системе монотонно уменьшается, подчиняясь правилу Юм-Розери. Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, а их дополнение расчётами может быть полезным для разработки и получения новых составов сплавов, лигатур и модификаторов на основе свинца [234].

3.6. Теоретические разработки основ ликвационного рафинирования свинца

Явление ликвации очень часто применяется металлургами и химиками, как один из наиболее простых и надёжных методов рафинирования металлов и сплавов от примесных элементов [113, 114]. Ликвационное рафинирование основано на изменении растворимости компонентов расплава и разделении их как в жидком, так и в твёрдом состояниях по плотности образующихся фаз. На возможность проведения того или иного ликвационного процесса, а также на количественные соотношения фаз, которые при этом могут быть получены, указывают диаграммы состояния систем металл (основа) – примесь [115, 234].

К примеру, при восстановительной плавке свинцовых концентратов получают черновой свинец, содержащий до 5% (по массе) примесей: меди, серебра, золота, олова, сурьмы, мышьяка, висмута и др. Для применения того или иного метода очистки, в частности ликвационного рафинирования и получения чистого свинца, необходимы сведения о характере его взаимодействия с другими элементами. На сегодняшний день имеется много элементов, взаимодействие которых со свинцом не изучено и, соответственно, не построены их диаграммы состояния. В связи с этим нам было интересно произвести оценку возможной взаимной растворимости свинца с другими элементами периодической таблицы, тем самым облегчить выбор технологии очистки свинца от некоторых примесей [115, 116, 234].

Для оценки возможности взаимной растворимости свинца с другими элементами ПТ на основании справочных данных рассчитывали значения энергии взаимообмена (Q_{12}) в приближении Гильдебранда-Мотта с использованием уравнения (3.2) и степени ближнего порядка (σ_{12}) по выражению (3.4) [115, 234].

Результаты расчетов по указанным уравнениям (п. 3.1) анализировались для систем свинца с элементами, имеющими $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} = -1$, на основании чего установлено, что к таковым относятся системы свинца с В, С, Р, Ge, Nb и W. Полученные данные для этих шести систем приведены в таблице 3.12 и на рисунке 3.8 [115, 234].

Таблица 3.12 – Значения параметров взаимодействия свинца с В, С, Р, Ge, Nb и W

Порядковый номер элемента	Система	Q ₁₂	H ₂₂	H ₁₂	σ ₁₂
		кДж/г-ат			
5	Pb-B	398.70	29.504	-23.28	-0.93634
6	Pb-C	553.10	-52.370	-183.4	-0.99998
15	Pb-P	5.100	-524.40	-121.6	-0.91128
32	Pb-Ge	41.870	-107.01	-111.4	-0.20601
41	Pb-Nb	332.5	12.67	-25.45	-0.9470
74	Pb-W	511.2	194.6	-121.1	-0.6521

Из построенных на основании термодинамических расчётов диаграмм состояния видно (рис. 3.8), что свинец с бором, углеродом, фосфором, германием, вольфрамом и ниобием образует системы с полной несмешиваемостью компонентов в жидком и отсутствием растворимости в твёрдом состоянии. Практически не изменяет температуры плавления компонентов взаимное легирование свинца вторыми компонентами, так и вторых компонентов свинцом. В системах при охлаждении в зависимости от температур плавления расплава происходит последовательная кристаллизация каждого из компонентов [115, 234].

Следует отметить, что диаграммы состояния, показанные на рисунке 3.8, приводятся впервые. В литературе построенных диаграмм состояния свинца с В, С, Р, Nb и W найти не удалось, однако отмечается [19] отсутствие взаимодействия между этими компонентами [115, 234].

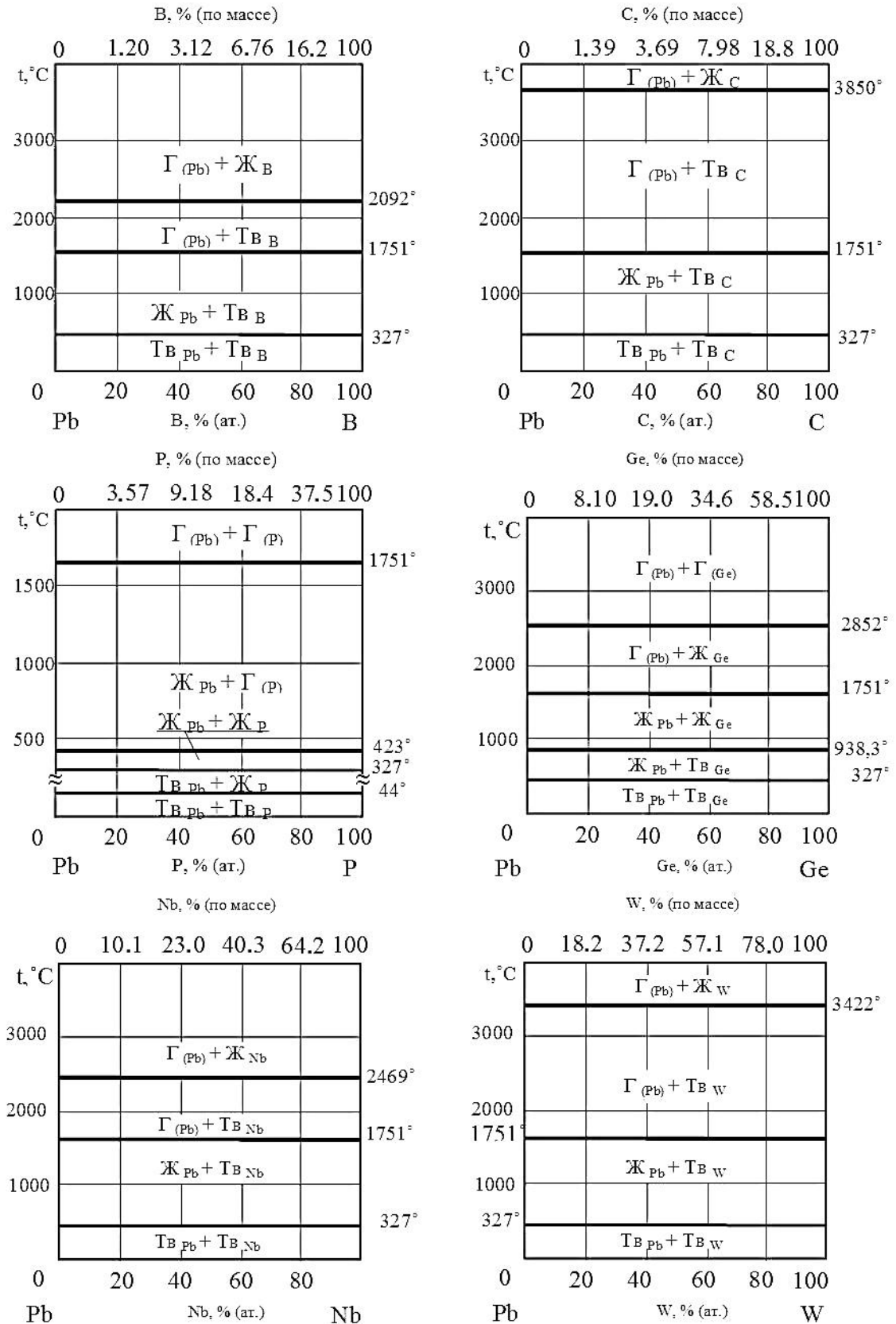
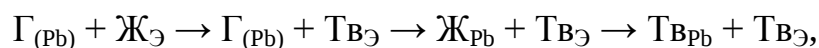


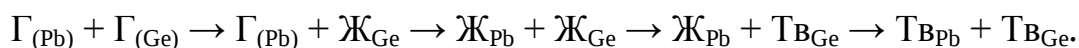
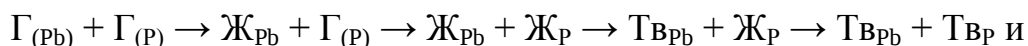
Рисунок 3.8 – Диаграммы состояния двухкомпонентных систем свинец-элемент (бор, углерод, фосфор, германий, ниобий и вольфрам).

Обобщённая в работе [19] диаграмма состояния Pb-Ge демонстрирует простую эвтектику с отсутствием взаимной растворимости компонентов в твёрдом состоянии и неограниченной растворимостью в жидком состоянии, что мы ставим под сомнение.

Полученные результаты по систематизации видов взаимодействия сплавов свинец-элемент дают возможность нам объяснить механизм ликвационного рафинирования чернового свинца от многих примесей. Так, в системах свинец-элемент (В, С, Nb, W) протекает ликвационно-кристаллизационное рафинирование, которое основано на разделении фаз по схеме [115, 234]:



а в системах Pb-P и Pb-Ge по схемам, соответственно:



Конечной операцией рафинирования является получение чистого свинца.

3.7. Заключение по главе 3

Третья глава диссертации посвящена применению статистических и термодинамических расчётов на ЭВМ по заранее составленным программам для построения диаграмм состояния свинца с элементами ПТ. Из построенных 13-ти диаграмм состояний было установлено, что 7 систем свинца с ПМ (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) характеризуются монотектическим типом взаимодействия, 6 систем – с бором, углеродом, фосфором, германием, ниобием и вольфрамом образуют диаграммы состояния с полной несмешиваемостью компонентов в жидком и отсутствием растворимости в твёрдом состояниях.

Для некоторых изученных систем свинца с ПМ и ЩЗМ рассчитаны взаимные растворимости компонентов в твёрдом и жидком состояниях. При этом установлено, что значения растворимости компонентов в жидком и твердом состояниях следуют определённым закономерностям. По мере увеличения атомного радиуса второго компонента растворимость в системе монотонно

уменьшается, подчиняясь правилу Юм-Розери. Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, а их дополнение расчётами может быть полезным для разработки и получения новых составов сплавов, лигатур и модификаторов на основе свинца.

Полученные данные были применены для определения термодинамических характеристик компонентов и сплавов свинца, которые позволили заключить, что системы Pb-Cr, Pb-Mn, Pb-Fe, Pb-Co, Pb-Ni, Pb-Cu и Pb-Zn, в области высоких концентраций характеризуются наличием больших положительных отклонений от закона Рауля, указывающих на отсутствие растворимости между компонентами. Для областей с низкими концентрациями элементов подобные отклонения являются небольшими, т.е. в них может наблюдаться ограниченная растворимость компонентов друг в друге или образование невариантных превращений.

Впервые построенные диаграммы состояния систем Pb-B, Pb-C, Pb-P, Pb-Ge, Pb-Nb и Pb-W позволили разработать теоретические основы ликвационного рафинирования свинца от примесей.

Таким образом, результаты, приведённые в третьей главе диссертации, могут быть рекомендованы для разработки технологий легирования, рафинирования, модифицирования и получения металлов и сплавов с высокими механическими и коррозион-остойкими показателями.

Однако, несмотря на практическую важность построенных расчётным путём диаграмм состояний свинца, некоторые физико-химические свойства и координаты узловых точек (координаты критического распада) нуждаются в экспериментальном подтверждении. В связи с этим в следующей главе диссертации приведены результаты экспериментального исследования координат критического распада в расплавах свинца и коррозионных свойств двойных сплавов с его участием.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМ

Pb-Cu, Pb-Zn и Pb-PЗМ

4.1. Исходные материалы и методика экспериментальных исследований области расслаивания систем Pb-Cu и Pb-Zn

Методика экспериментального определения области расслаивания двойных металлических систем. Определение области расслаивания двойных металлических систем связано с построением моновариантной линии равновесия $Ж_1 \leftrightarrow Ж_2$, что является сложной задачей физико-химического характера. При решении данной задачи используют методы: измерения плотности, электропроводности, вязкости, магнитной восприимчивости; рентгенографического анализа; дифференциального термического анализа (ДТА), закалки из жидкого состояния с последующим металлографическим анализом и др. Однако исследования таких структурно-чувствительных свойств как плотность, вязкость, поверхностное натяжение, удельное электросопротивление и ЭДС не дают однозначной оценки о структуре расплавов. К настоящему времени для получения информации о существовании области расслаивания разработаны более эффективные акустические исследования распространения звука в бинарных жидких сплавах [117, 234].

Сущность последнего метода заключается в том, что замеряется скорость распространения ультразвука V_s в зависимости от высоты h столба расплава и анализируется $V_s - h$ характеристика при определённой температуре. Комплекс $V_s - h$ характеристик, определённых при различных температурах и концентрациях, предоставляет полную информацию о координатах критического распада гомогенного расплава на две отдельные жидкие фазы.

Для этих целей использовалась предложенная в работе [117] установка, которая состоит из генератора высокочастотных синусоидальных сигналов Г4-102А, осциллографа С1-70 и электронно-цифрового частотомера ЧЗ-34А. На рисунке 4.1 приведена схема указанной установки по измерению скорости ультразвука в гомогенно-гетерогенных расплавах [117, 234].

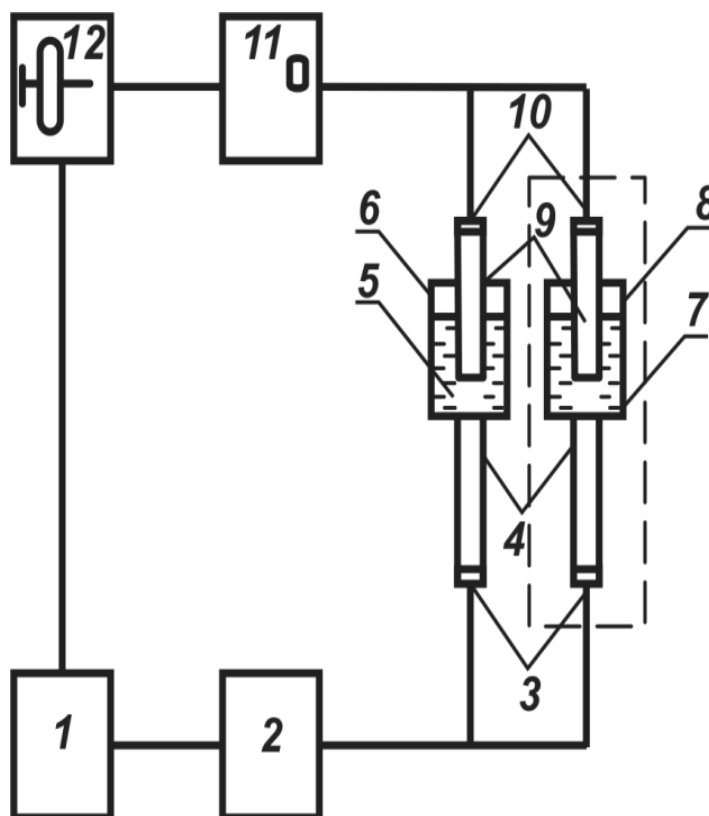


Рисунок 4.1 – Схема установки для измерения скорости распространения ультразвука в гомогенно-гетерогенных расплавах.

Установка функционирует следующим образом: генератор 1 модулирует радиочастотное напряжение синусоидальных сигналов генератора 2; при этом возбуждаются пьезоэлементы 3 ячейки сравнения и измерения (в пунктирной рамке). Поступающие импульсы через нижние неподвижные звукопроводы 4 зондируют эталонную жидкость в виде дистиллированной воды 5, которая находится в контейнере 6, а исследуемый расплав 7 – в контейнере 8. Затем они через верхние подвижные звукопроводы 9 поступают на приемные пьезоэлементы 10, далее на супергетеродинный приемник 11 в виде радиочастотных волн, которые выводятся на экране осциллографа 12. Осциллограф синхронизируется генератором импульсов 1. Схема измерительной ячейки для изучения расслаивающейся жидкости показана на рисунке 4.2 [117, 234].

Описанная методика хорошо зарекомендовала себя при исследовании расслаивающихся систем и в этой связи была применена нами для определения координат критического распада расплавов в системах Pb-Cu и Pb-Zn [117, 234].

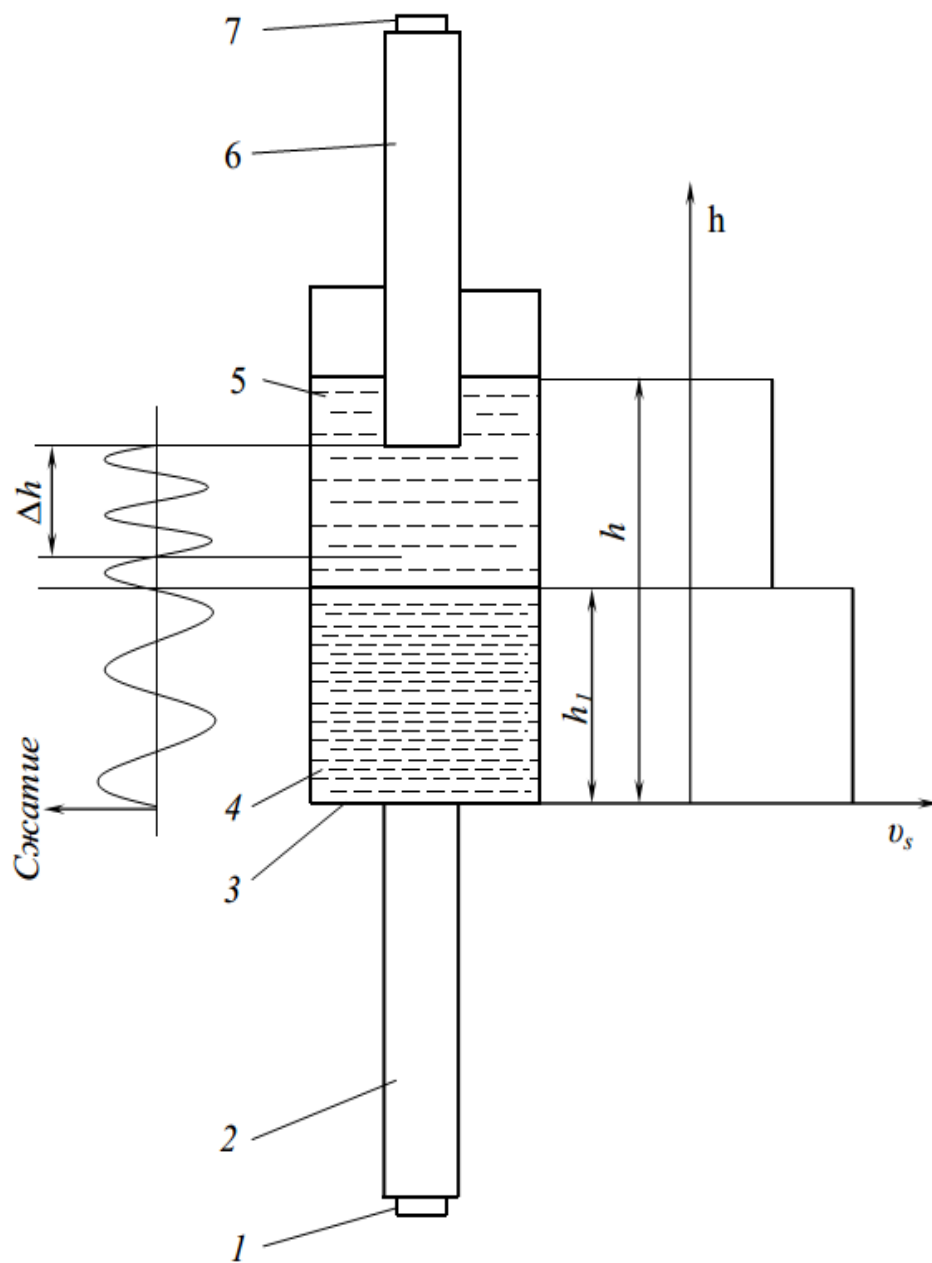


Рисунок 4.2 – Схема измерительной ячейки для исследования расслаивающихся расплавов: 1 – излучающий пьезоэлемент, 2 – нижний неподвижный звукопровод, 3 – нижний и 4 – верхний расслаившиеся слои, 5 – цилиндрический контейнер для расплава, 6 – верхний подвижный звукопровод, 7 – приемный пьезоэлемент [117].

4.2. Определение координат критического распада в расплавах систем Pb-Cu и Pb-Zn

Изучение координат критического распада несмешивающихся фаз в системах Pb-Cu и Pb-Zn проводилось импульсно-фазовым методом, сущность которого описана выше (п. 4.1). Во время исследований рабочий объем акустической установки откачивали до 10^{-2} Па и в целях исключения попадания воздуха в него заполняли высокочистым аргоном до давления, превышающего атмосферное на 0.1-0.15 Па. 2-3 МГц составила несущая частота ультразвуковых импульсов. Погрешность измерений не превышала 0.1%. На торцы звукопроводов наносили тонкий слой борного ангидрида B_2O_3 толщиной около 10 мкм для получения устойчивого акустического контакта между волноводами и расплавами [234].

Результаты измерений скорости распространения ультразвука по высоте расплава $Pb_{0.35}Cu_{0.65}$ при различных температурах представлены на рисунке 4.3. Следует отметить, что перед измерениями при каждой температуре расплавы выдерживали в течение 20 минут.

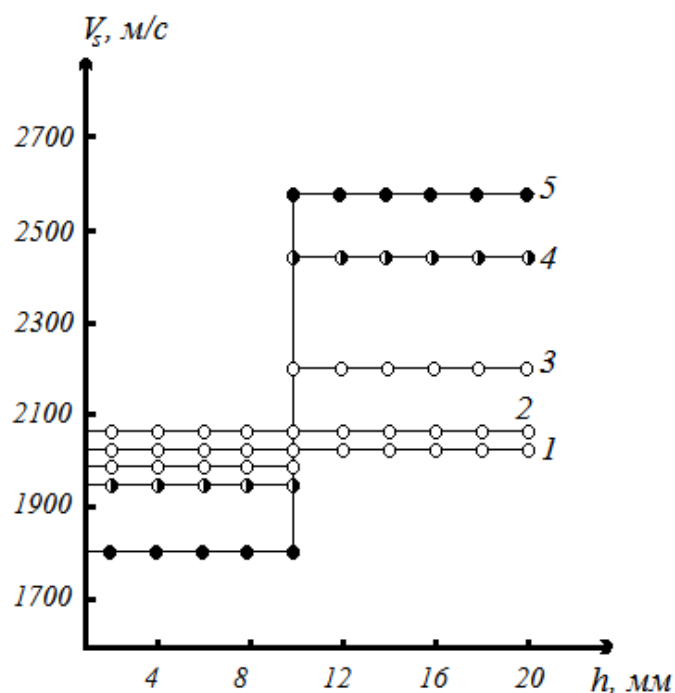


Рисунок 4.3 – Кривые зависимости изменения скорости распространения ультразвука от температуры по высоте столба расслаивающегося расплава ($Pb_{0.35}Cu_{0.65}$) в системе Pb-Cu: 1-1317, 2-1291, 3-1271, 4-1258, 5-1248 К.

Можно видеть (рис. 4.2), что при температуре 1317 и 1291 К (линии 1 и 2) $v_s - h$ характеристики представляют прямые параллельные оси h , т.е. скорость ультразвука не зависит от высоты столба, что и должно быть для однородного раствора. Характер проявления линии 3 изменился, и она расположилась на ступень выше, т.е. при 1271 К гомогенный расплав распался на две жидкости. Затем при 1258 и 1248 К величина ступеньки Δv_s увеличилась (4 и 5 характеристики), что указывает на повышение концентрационного разрыва в проявляющихся слоях с понижением температуры. Ступеньки 3 и 5 $v_s - h$ характеристик фиксируются с наибольшей точностью при одной и той же высоте. Подтверждение того, что граница между образовавшимися слоями при изменении температуры от расслаивания до монотектики находится в одном положении, свидетельствует о перераспределении атомов элементов без изменения объема фаз и массы. Поэтому данный состав можно считать критическим, а температуру $v_s - h$ характеристики 3, которая фиксируется чётко, – критической [234].

Определяя $v_s - h$ характеристики для расплавов других концентраций, можно выстроить весь купол распада на диаграмме состояния. Для этого по полученным данным строится концентрационно-температурная зависимость скорости ультразвука. Такая зависимость в виде политерм 1-8 с исходными концентрациями (15, 20, 30, 35, 40, 50, 60 и 65 ат. % Pb, соответственно) компонентов для расплавов системы Pb-Si представлена на рисунке 4.4 [234].

Образовавшаяся огибающая кривая представляет собой концентрационно-температурную зависимость v_s вдоль купола распада. Все политермы при $T > T_{кр}$ имеют отрицательный наклон к оси температур. Подобное изменение скорости ультразвука объясняется тем, что выше критической температуры существует гомогенный расплав. Так как политермы линейно спадают с температурой, начиная от температур распада, никаких аномалий на рисунке 4.4, не просматривается. Этот факт указывает на то, что нет заметного развития крупномасштабных флуктуаций в расплавах данной системы [234].

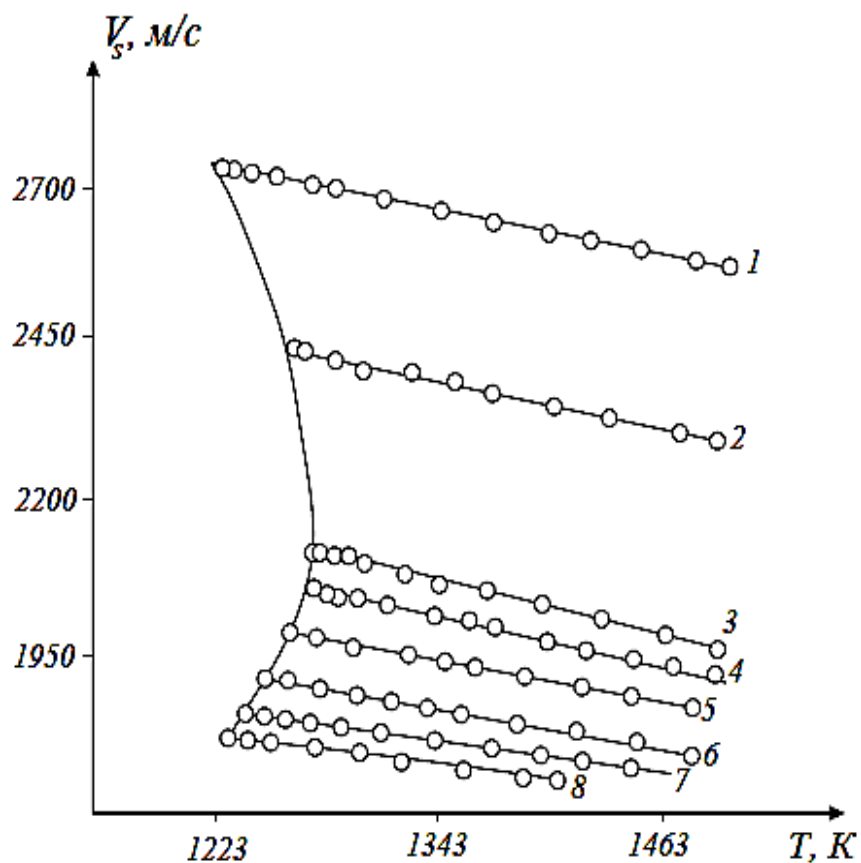


Рисунок 4.4 – Огибающая кривая температурно-концентрационной зависимости скорости распространения ультразвука в расплавах системы Pb-Cu.

На основании результатов проведенных исследований, представленных на рисунках 4.3 и 4.4, построили кривую моновариантного равновесия, ограничивающую область расслаивания на диаграмме состояния системы Pb-Cu (рис. 4.5, б). Установлено, что в системе характер кривой моновариантного равновесия $Ж_1$ – $Ж_2$ представляет собой асимметричную бинодаль с максимумом, смещённым в сторону больших концентраций меди. Высота области расслаивания, представляющая разницу между $T_{кр}$ и T_m , составляет 43° , а координаты критической точки: температура – (1271 ± 2) K; состав – 0.35 ат. доли Pb; остальное Cu. На рисунке 4.5 для сравнения приведены диаграммы состояния системы Pb-Cu, построенные расчётом (а) и экспериментально (б). Можно видеть, что между ними существует удовлетворительное сходство и совпадение результатов (табл. 4.1) [234].

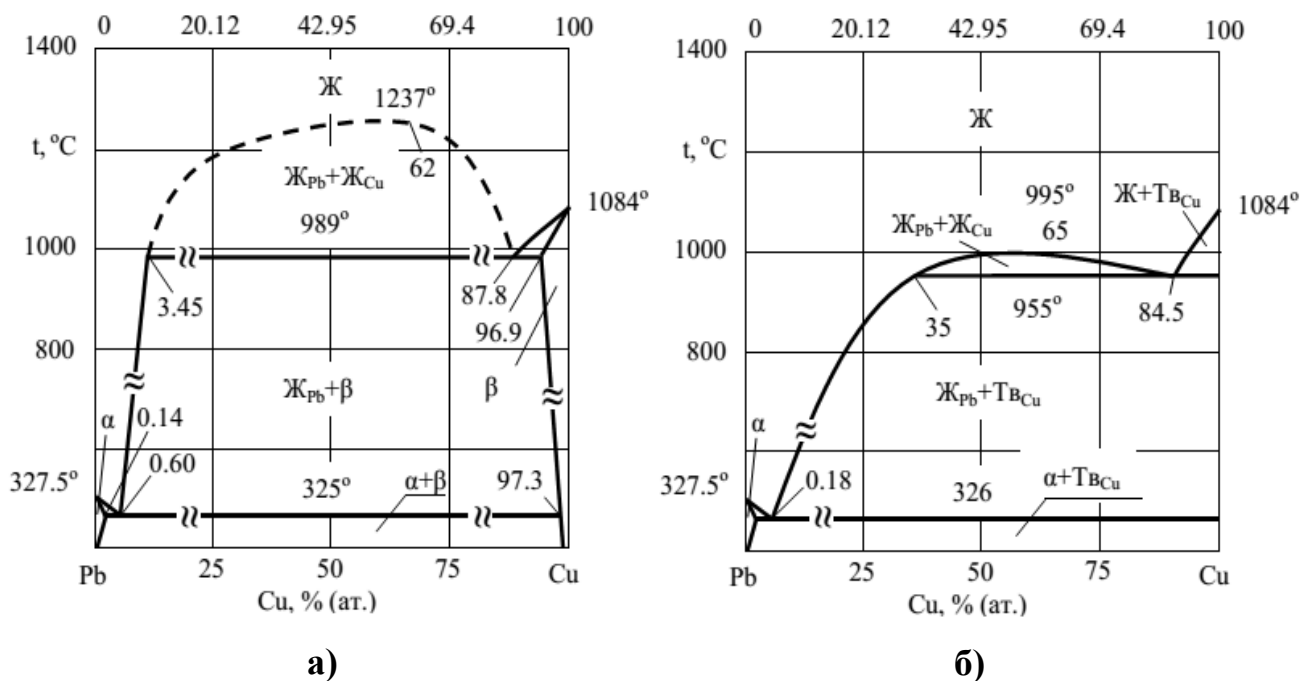


Рисунок 4.5 – Диаграммы состояния системы Pb-Cu:
а – расчётная, **б** – экспериментальная [234].

Таблица 4.1 – Сравнение расчетных и экспериментальных данных координат узловых точек диаграмм состояния систем Pb-Cu и Pb-Zn [234].

Система	Т эвтектического превращения, К		Т монотектического превращения, К		Координаты критического распада, К			
	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.		Эксп.	
					$x_2^{кр}$	$T_{кр}$	$x_2^{кр}$	$T_{кр}$
Pb-Cu	598	599	1262	1228	0.62	1510	0.65	1268
Pb-Zn	597	591.2	657	690.8	0.68	1250	0.72	1071

Аналогичные экспериментальные исследования скорости распространения ультразвука v_s в зависимости от высоты h столба жидкости при различных температурах и концентрациях были проведены для системы Pb-Zn, результатом которых стала построенная диаграмма состояния указанной системы (рис. 4.6 и табл. 4.1) [234].

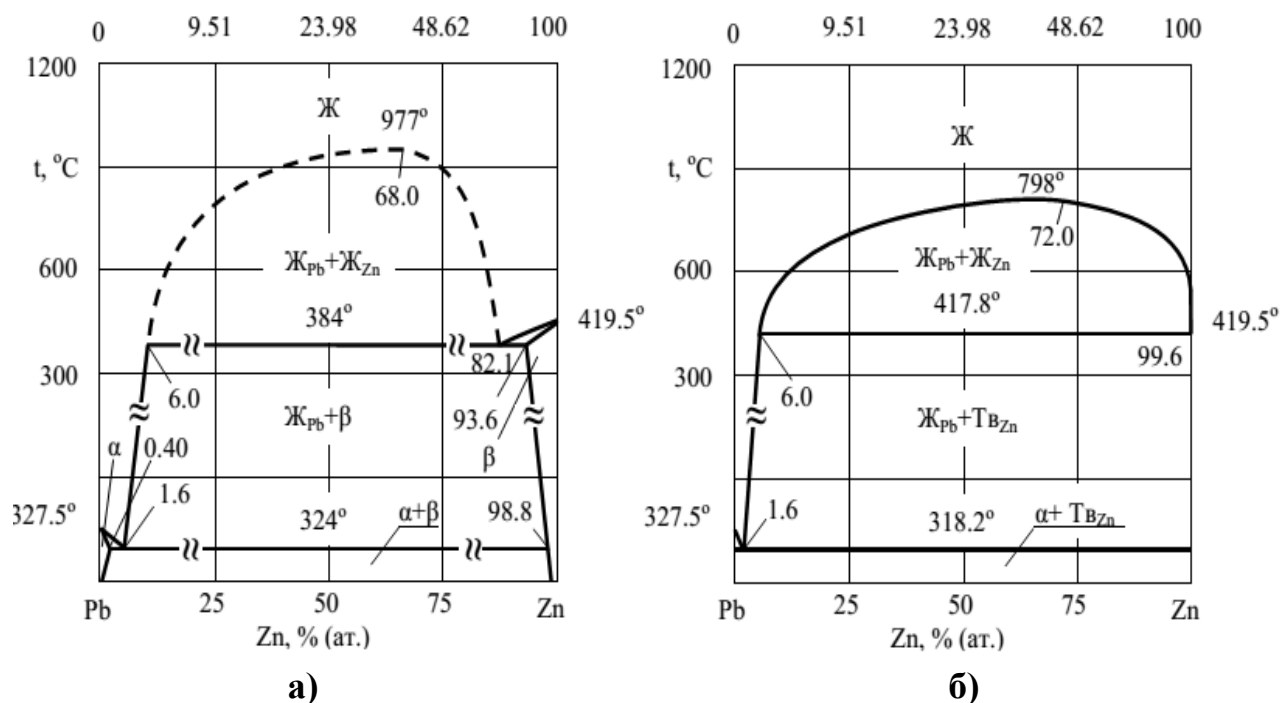


Рисунок 4.6 – Диаграммы состояния системы Pb-Zn:
а – расчётная, б – экспериментальная [234].

4.3. Корреляционный анализ и определение температуры и энтальпии плавления интерметаллидов редкоземельных металлов (РЗМ), богатых свинцом

Согласно обобщённым в работе [19] литературным данным в системах Pb-РЗМ образуются интерметаллиды (ИМ) составов Pb_3PZM , Pb_2PZM , Pb_4PZM_3 , $PbPZM$, $Pb_{10}PZM_{11}$, Pb_4PZM_5 , Pb_3PZM_5 , $PbPZM_2$ и $PbPZM_3$, температуры плавления которых определены различными исследователями. Они заметно отличаются друг от друга. В связи с этим, применение корреляционного анализа способствует выравниванию этих значений, а в случае их отсутствия даёт возможность для их определения по уравнению [118, 119]:

$$A_{PZM} = A_{La} + \alpha^{\text{II}} N_{\ell} + \beta S + \gamma^1 L_{1-6} (\gamma^{\text{II}} L_{8-13}) \quad (4.1)$$

где A_{La} , A_{PZM} – рассматриваемое свойство ионов лантана и РЗМ; γ^1 , β и α^{II} (γ^2 – для цериевой, а α^{II} – для иттриевой подгруппы ряда РЗМ) – корреляционные коэффициенты, определяющие вклад в (А) числа ℓ – электронов (N_{ℓ}), спинного

(S) и орбитального (L) угловых моментов количества движений $P3M^{3+}$, соответственно. Указанные коэффициенты вычислялись из выражений:

$$\alpha = \frac{A_{Lu} + A_{La}}{14} \quad (4.2)$$

$$\beta = \frac{A_{Gd} - A_{La} - \alpha \cdot 7}{3.5} \quad (4.3)$$

$$\gamma = \left[\sum_{l=1}^n \frac{A_{P3M} - A_{La} - (\alpha N_{el} + \beta S_l)}{L_l} \right] / n \quad (4.4)$$

где n – число PЗМ, для которых измерен рассматриваемый параметр, за исключением La, Gd и Lu.

Ниже рассматриваются результаты произведённого нами корреляционного анализа термодимических свойств соединений составов Pb_3P3M , Pb_2P3M , Pb_4P3M_3 и эквимолярного состава $PbP3M$ [120-131]. Методы сравнительного расчёта М.Х. Карапетьянца [132] и разностей В.А. Киреева [133] были применены для определения неизвестных значений температуры и энтальпии плавления подобных составов интерметаллидов свинца с лантаном, гадолинием и лютецием. На их основании был произведён системный анализ искомых величин для других соединений с целью установления ряда закономерностей при их изменении [134].

В таблице 4.2 приведены значения корреляционных коэффициентов, которые говорят о доле влияния каждого компонента на величину температуры плавления соединения.

Таблица 4.2 – Результаты вычисленных значений коэффициентов по определению температур плавления интерметаллидов

Соединение	Параметр	α	β	γ'	γ''
Pb_3Ln	$T_{пл., K}$	-17.36	0.15	21.78	-7.36
Pb_2Ln	$T_{пл., K}$	-9.57	-12.00	2.34	-7.66
Pb_4Ln_3	$T_{пл., K}$	2.57	1.15	4.63	0.0
$PbLn$	$T_{пл., K}$	9.14	0.0	-16.67	21.52

Расчитанные нами значения температур плавления интерметаллидов указанных составов в сравнении с имеющимися литературными данными приведены в таблице 4.3. Между ними наблюдается хорошее сходство величин, что говорит о достоверности полученных полуэмпирическими методами результатов. Исключение составили лишь температуры плавления интерметаллидов Pb_2Sm , Pb_2Lu и Pb_3Ce , что, по-видимому, связано с погрешностью экспериментальных данных, т.к. их значения не подчиняются общей закономерности, связанной с порядковым номером РЗМ в ПТ.

Таблица 4.3 – Значения температур плавления интерметаллидов систем Pb-РЗМ

PbLn		Pb ₄ Ln ₃		Pb ₂ Ln		Pb ₃ Ln		ИМ
Т _{пл.} , К		Т _{пл.} , К		Т _{пл.} , К		Т _{пл.} , К		
Лите- Ратура	Рас- чёт	Лите- ратура	Рас- чёт	Лите- ратура	Рас- чёт	Лите- ратура	Рас- чёт	рЗМ
1519	1519	-	1421	-	1392	1363	1363	La
-	1497	-	1441	-	1374	1443	1394	Ce
-	1463	1453	1453	1363	1363	1393	1420	Pr
-	1456	-	1461	-	1350	-	1424	Nd
-	1465	-	1464	-	1334	-	1407	Pm
-	1490	-	1462	988	1316	1313	1368	Sm
1353	1353	-	1318	-	1162	1061	1082	Eu
-	1583	1433	1433	1283	1283	1242	1242	Gd
-	1666	-	1448	-	1247	-	1185	Tb
1718	1718	-	1450	1228	1228	1153	1153	Dy
-	1748	-	1452	-	1217	-	1128	Ho
-	1758	-	1454	-	1213	-	1111	Er
-	1745	-	1456	-	1217	-	1101	Tm
1389	1389	-	1306	-	1098	1015	1010	Yb
-	1647	-	1457	843	1258	-	1120	Lu

На рисунках 4.7-4.10 приведены кривые зависимости температур плавления соединений свинца схожего состава от порядкового номера РЗМ. Можно видеть, что согласно деления РЗМ на подгруппы (цериевую и иттриевую),

закономерности в изменении величин температур плавления проявляются по-разному. Отклонения от установленных закономерностей характеристик ИМ свинца с Eu и Yb обусловлены валентностью (2+) этих элементов, проявляющейся в сплавах.

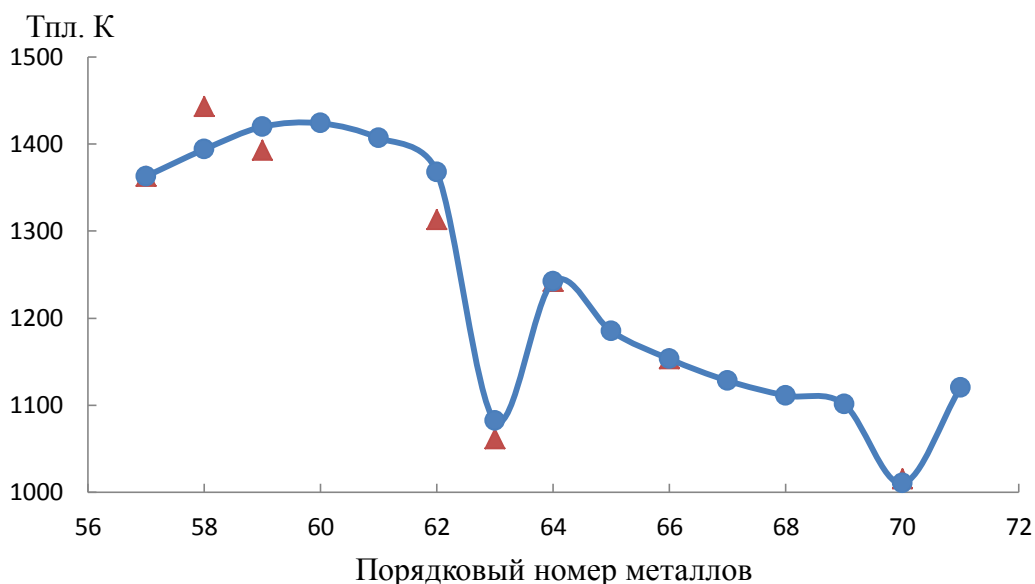


Рисунок 4.7 – Кривая зависимости изменения температуры плавления ИМ свинца состава $Pb_3PЗМ$ от порядкового номера: ▲ – литература; ● – расчёт.

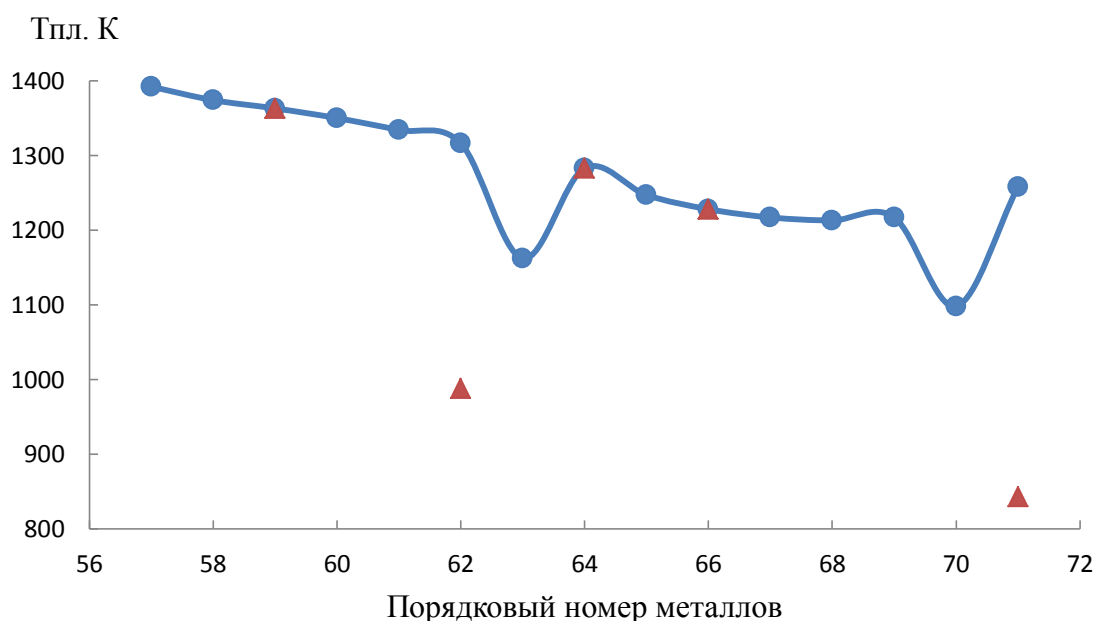


Рисунок 4.8 – Кривая зависимости изменения температуры плавления ИМ свинца состава $Pb_2PЗМ$ от порядкового номера: ▲ – литература; ● – расчёт.

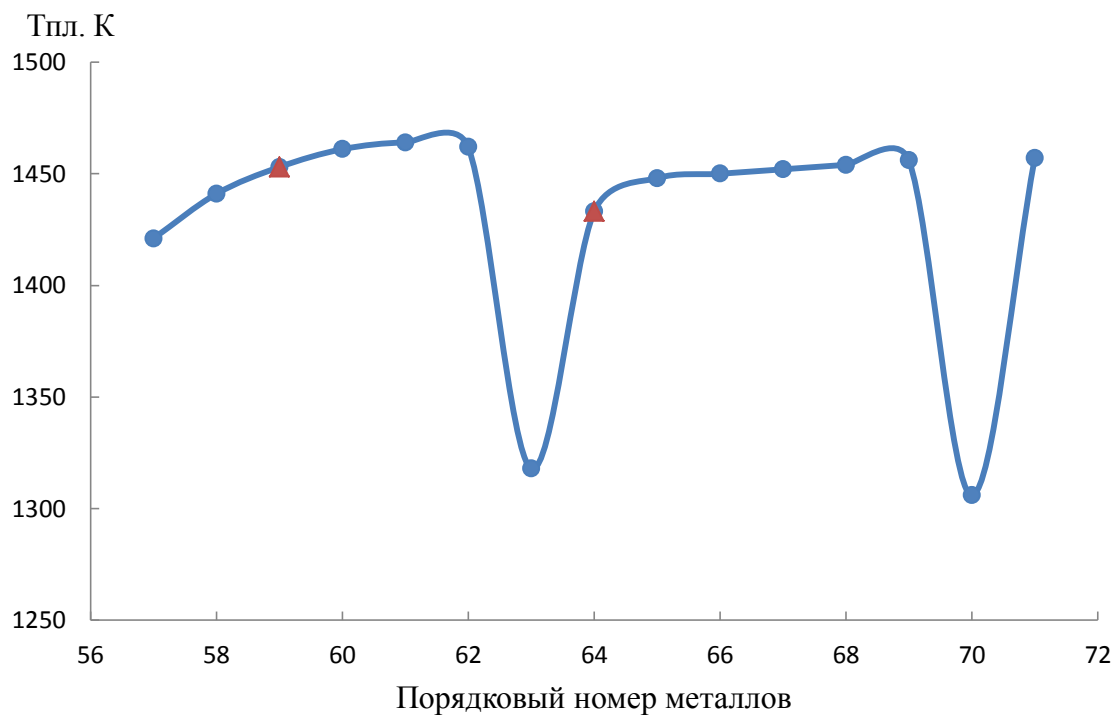


Рисунок 4.9 – Кривая зависимости изменения температуры плавления ИМ свинца состава $Pb_4P_3M_3$ от порядкового номера Ln: $\blacktriangle$ – литература; $\bullet$ – расчёт.

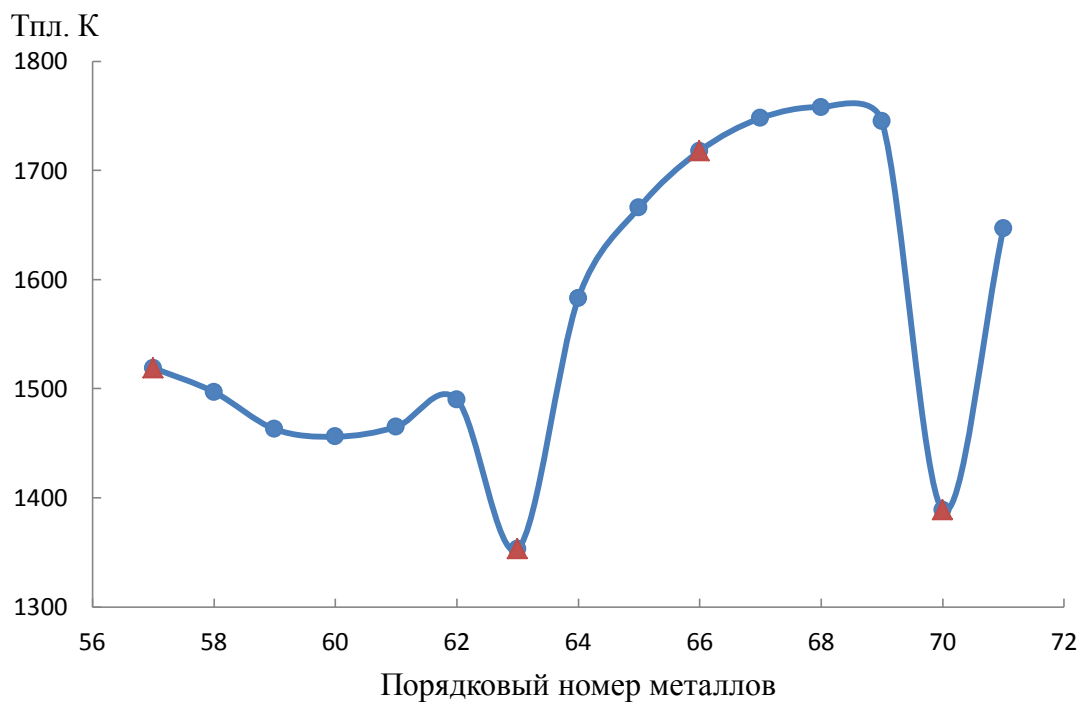


Рисунок 4.10 – Кривая зависимости изменения температуры плавления ИМ свинца состава PbP_3M от порядкового номера: $\blacktriangle$ – литература; $\bullet$ – расчёт.

Определение закономерности изменения энтальпии плавления химических соединений систем Pb-PЗМ

Полученные значения температур плавления ИМ систем Pb-PЗМ по вышеприведённой методике нами были применены для расчёта значений энтальпии плавления этих же составов. При этом использовалось следующее выражение [134, 135]:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{пл.}, \text{Pb}_m\text{PЗМ}_n} = T_{\text{пл.}}^{\text{ИМ}} (n\Delta H_{\text{пл.}}^{\text{Ln}}/T_{\text{пл.}}^{\text{Ln}} + m\Delta H_{\text{пл.}}^{\text{Pb}}/T_{\text{пл.}}^{\text{Pb}}) / n+m. \quad (4.5)$$

На основании полученных данных (табл. 4.4, расчёт 2) с использованием уравнения (4.1) произведён корреляционный анализ значений энтальпии плавления методом Н.С. Полуэктова (табл. 4.4, расчёт 1). Для этого рассчитывались по уравнениям (4.2) - (4.4) значения коэффициентов, приведённые в таблице 4.5. С учётом полученных значений энтальпии плавления построены кривые зависимости этих величин от порядкового номера PЗМ (рис. 4.11 - 4.14).

Таблица 4.4 – Значения энтальпии плавления интерметаллидов систем Pb-PЗМ

Pb ₄ Ln ₃	Pb ₂ Ln		Pb ₃ Ln		ИМ	
	ΔH° _{пл.} , Дж/моль-атомов	ΔH° _{пл.} , Дж/моль-атомов	ΔH° _{пл.} , Дж/моль-атомов	ΔH° _{пл.} , Дж/моль-атомов		
Рас-чёт 1	Рас-чёт 2	Рас-чёт 1	Рас-чёт 2	Рас-чёт 1	Рас-чёт 2	Ln
12231	12231	11779	11779	11361	11361	La
11954	11832	11298	11204	11358	11298	Ce
11754	11785	10982	11008	11402	11425	Pr
11674	11481	10768	10638	11359	11248	Nd
11715	11782	10654	10708	11228	11269	Pm
11877	12156	10642	10837	11009	11169	Sm
11354	11367	9813	9849	9018	9030	Eu
12517	12517	10984	10984	10445	10445	Gd
12692	12803	10732	10780	9980	10040	Tb
12795	12782	10601	10591	9713	9751	Dy
12871	12761	10528	10470	9511	9522	Ho
12920	12853	10510	10484	9373	9411	Er
12946	12917	10549	10549	9300	9347	Tm
10651	10637	8868	8897	8202	8146	Yb
12861	12861	10861	10861	9480	9480	Lu

Продолжение таблицы 4.4																	
PbLn	$\Delta H^\circ_{\text{пл.}}$, Дж/моль-атомов	Рас-чёт 2	13239	12356	11904	11419	11813	12478	11819	14033	14977	15391	15605	15799	15748	11357	14778
		Рас-чёт 1	13239	12442	11875	11648	11762	12215	11764	14033	14885	15416	15734	15840	15734	11415	14778

Можно видеть, что закономерности изменения энтальпии плавления соединений проявляются с «тетрад-эффектом» [119], согласно разделению РЗМ по подгруппам. Во внутри этих подгрупп закономерности изменения термодимических величин разнятся. Как было отмечено выше, Eu и Yb в сплавах не проявляют валентность, равную 3+, характерную для других РЗМ, поэтому характеристики их интерметаллидов выпадают из общей закономерности.

Таблица 4.5 – Результаты вычисленных значений коэффициентов по определению энтальпии плавления интерметаллидов

ИМ	Параметр	α	β	γ'	γ''
Pb ₃ Ln	$\Delta H^\circ_{\text{пл.}}$	-134.36	7.01	87.41	-64.36
Pb ₂ Ln	$\Delta H^\circ_{\text{пл.}}$	-65.57	-96.00	-100.78	-56.31
Pb ₄ Ln ₃	$\Delta H^\circ_{\text{пл.}}$	45.00	-8.29	-120.70	26.87
PbLn	$\Delta H^\circ_{\text{пл.}}$	109.93	7.00	-340.18	211.94

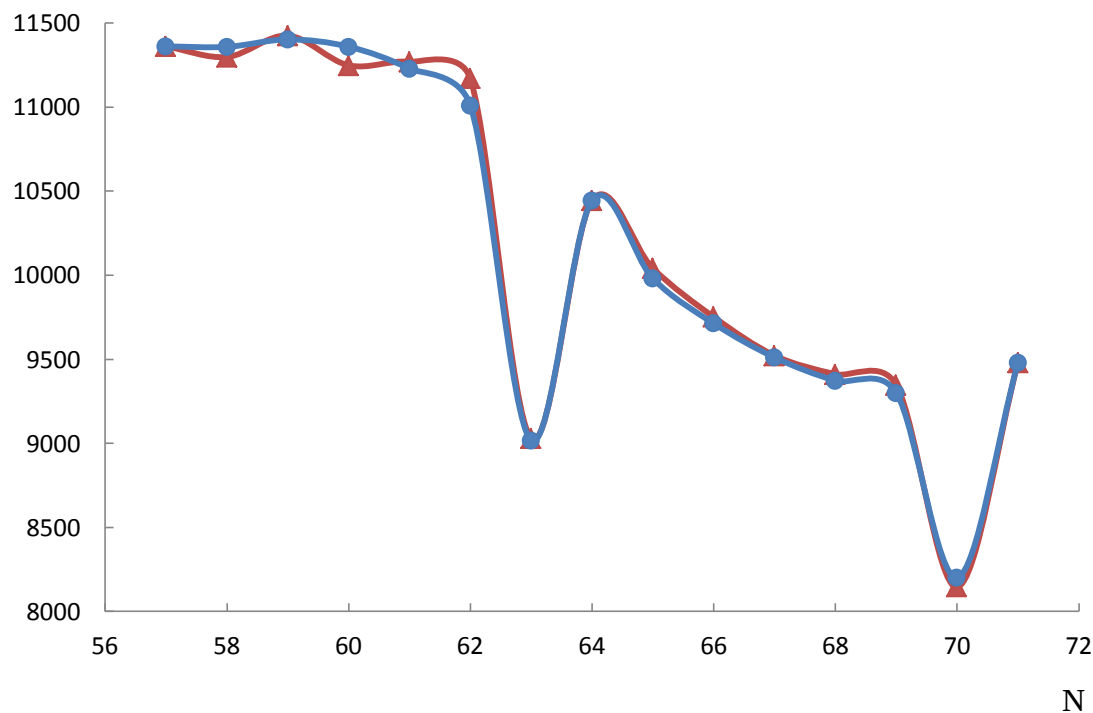
$\Delta H^\circ_{\text{пл.}}, \text{Дж/моль-атомов}$


Рисунок 4.11 – Кривые зависимости изменения энтальпии плавления соединений состава $\text{Rb}_3\text{P}_3\text{M}$ от порядкового номера: ● – расчёт 1, ▲ – расчёт 2.

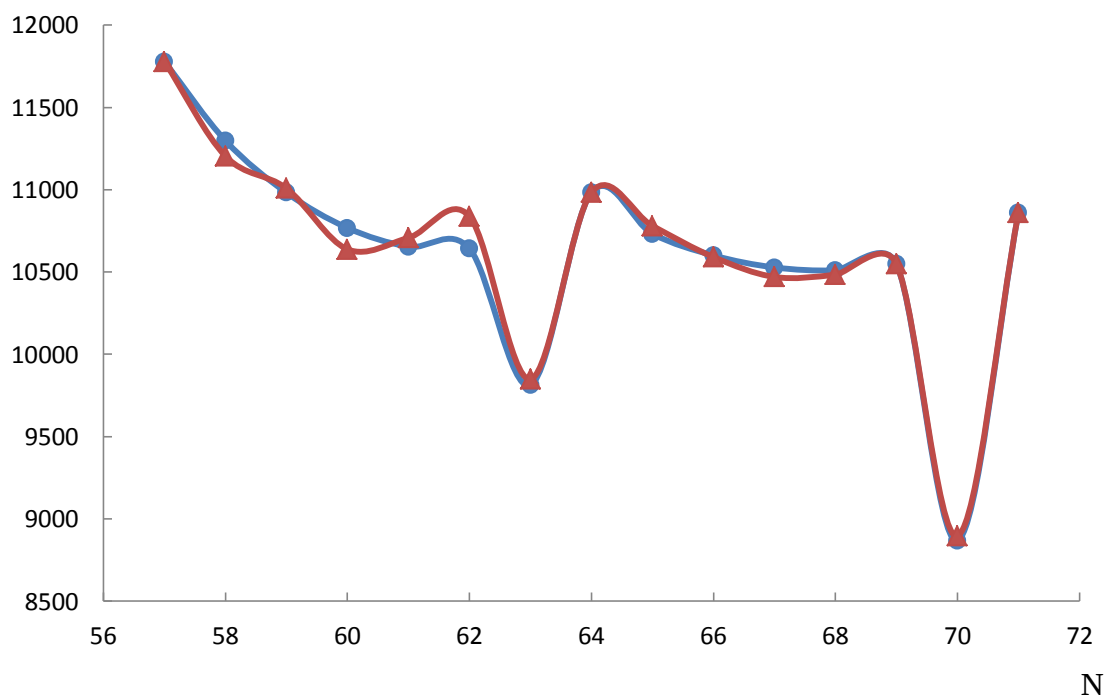
 $\Delta H^\circ_{\text{пл.}}, \text{Дж/моль-атомов}$


Рисунок 4.12 – Кривые зависимости изменения энтальпии плавления соединений состава $\text{Rb}_2\text{P}_3\text{M}$ от порядкового номера: ● – расчёт 1, ▲ – расчёт 2.

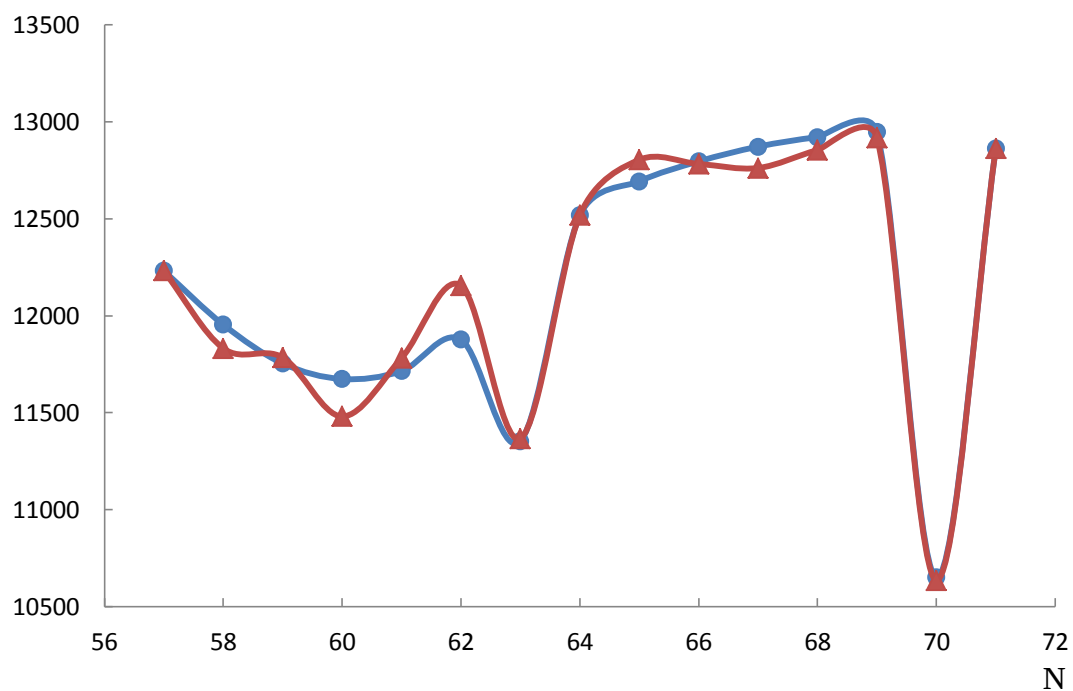
$\Delta H^\circ_{\text{пл.}}, \text{Дж/моль-атомов}$


Рисунок 4.13 – Кривые зависимости изменения энтальпии плавления соединений состава $\text{Pb}_4\text{P}_3\text{M}_3$ от порядкового номера: ● – расчёт 1, ▲ – расчёт 2.

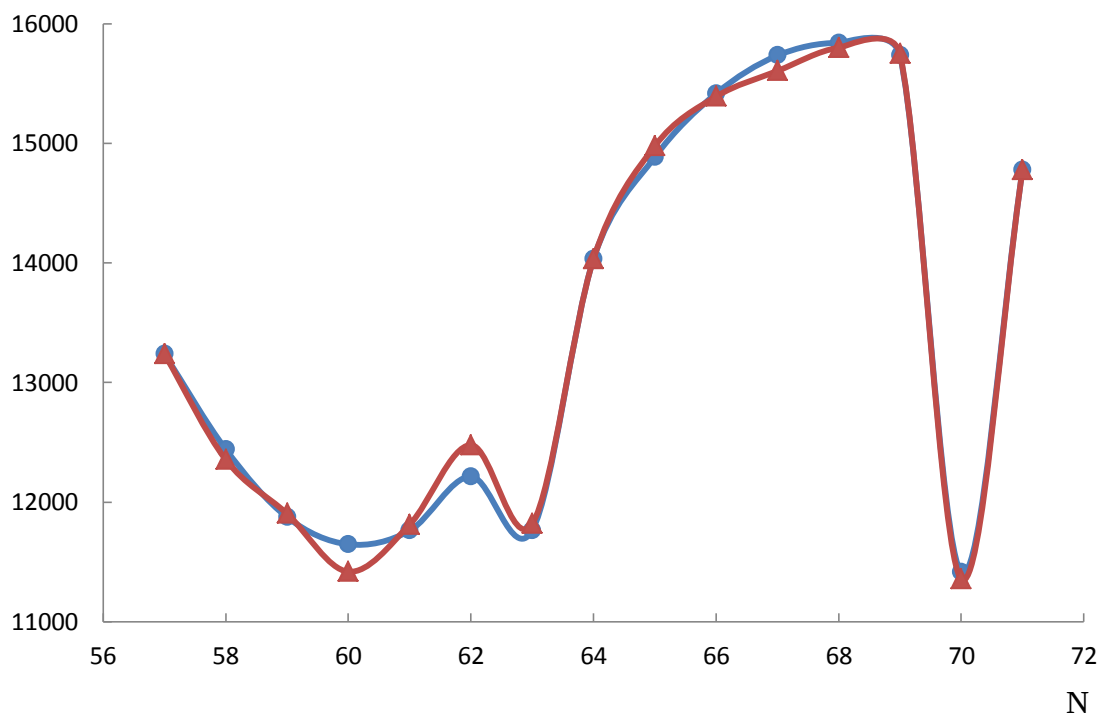
 $\Delta H^\circ_{\text{пл.}}, \text{Дж/моль-атомов}$


Рисунок 4.14 – Кривые зависимости изменения энтальпии плавления соединений состава PbP_3M от порядкового номера: ● – расчёт 1, ▲ – расчёт 2.

4.4. Моделирование закономерности изменения температуры и энтальпии плавления интерметаллидов систем Pb-PЗМ

Исходя из разного характера закономерностей в изменениях свойств вышеуказанных интерметаллидов, нами проведена математическая обработка данных отдельно для цериевой и иттриевой подгрупп РЗМ.

В таблице 4.6 и на рисунках 4.15 и 4.16 приведены полученные уравнения и графическая зависимость изменения характеристик интерметаллидов от порядкового номера РЗМ, соответственно.

Таблица 4.6 – Полученные уравнения для расчёта температур и энтальпий плавления интерметаллидов систем Pb-PЗМ

Состав	Свойства		Вид уравнения	Вид тренда	R^2
Pb ₃ PЗМ	$T_{пл}$	а	$y = -10.204x^2 + 1217.7x - 34902$	Полином	0.972
		б	$y = 1.0471x^3 - 209.03x^2 + 13882x - 305538$	Полином	0.982
	$\Delta H_{пл}$	а	$y = -32.155x^2 + 3763.6x - 98718$	Полином	0.995
		б	$y = 40.179x^2 - 5550.8x + 201037$	Полином	0.997
Pb ₂ PЗМ	$T_{пл}$	а	$y = -15.307x + 2265.2$	Линейная	0.996
		б	$y = 4.4167x^2 - 599.08x + 21528$	Полином	0.996
	$\Delta H_{пл}$	а	$y = 56.054x^2 - 6894.3x + 222621$	Полином	0.999
		б	$y = 32.071x^2 - 4341.7x + 157448$	Полином	0.997
Pb ₄ PЗМ ₃	$T_{пл}$	а	$y = -2.9832x^2 + 362.85x - 9569.3$	Полином	0.995
		б	$y = -0.1786x^2 + 25.857x + 521.5$	Полином	0.991
	$\Delta H_{пл}$	а	$y = 56.489x^2 - 6795.5x + 216051$	Полином	0.999
		б	$y = -16.262x^2 + 2241.1x - 64275$	Полином	0.996
PbPЗМ	$T_{пл}$	а	$y = 7.5921x^2 - 910.36x + 28748$	Полином	0.988
		б	$y = -11.262x^2 + 1528.7x - 50117$	Полином	0.999
	$\Delta H_{пл}$	а	$y = 160.62x^2 - 19325x + 592908$	Полином	0.999
		б	$y = -112.49x^2 + 15283x - 503261$	Полином	0.999

Примечание: уравнения соответствуют (а) – цериевой; (б) – иттриевой подгруппам РЗМ; R^2 – степень достоверности; x – порядковый номер РЗМ; y – искомая функция.

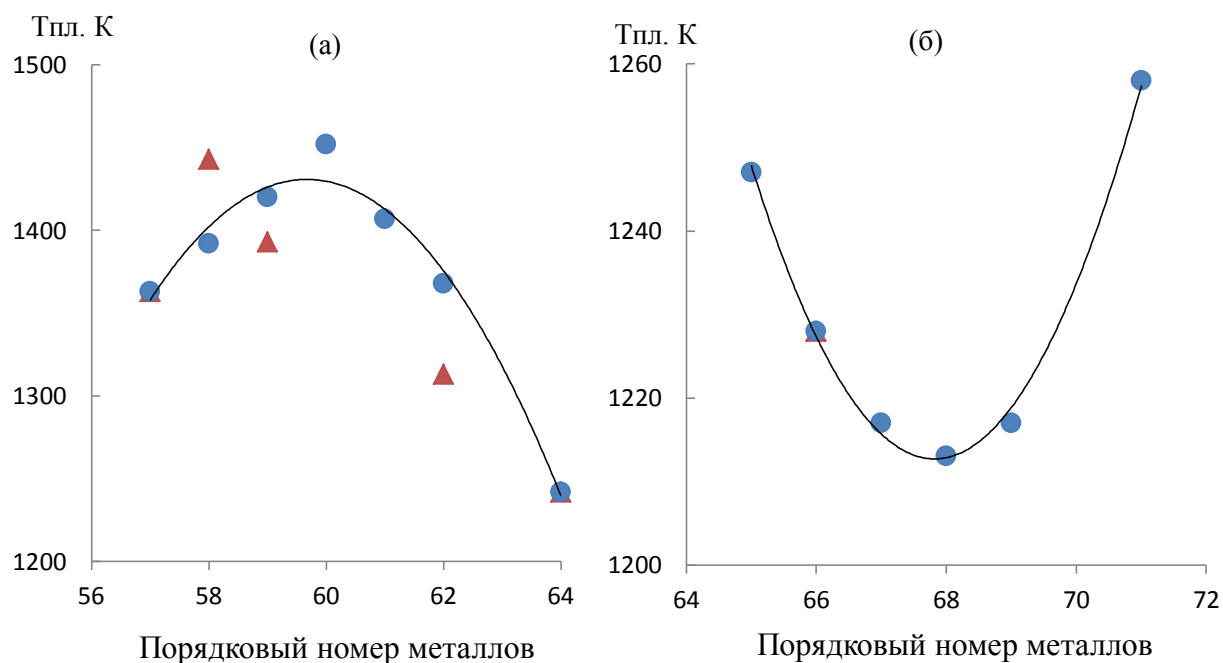


Рисунок 4.15 – Кривые зависимости температуры плавления интерметаллидов составов Pb_3P_3M (а) и Pb_2P_3M (б) от порядкового номера:

▲ – литература; ● – расчёт.

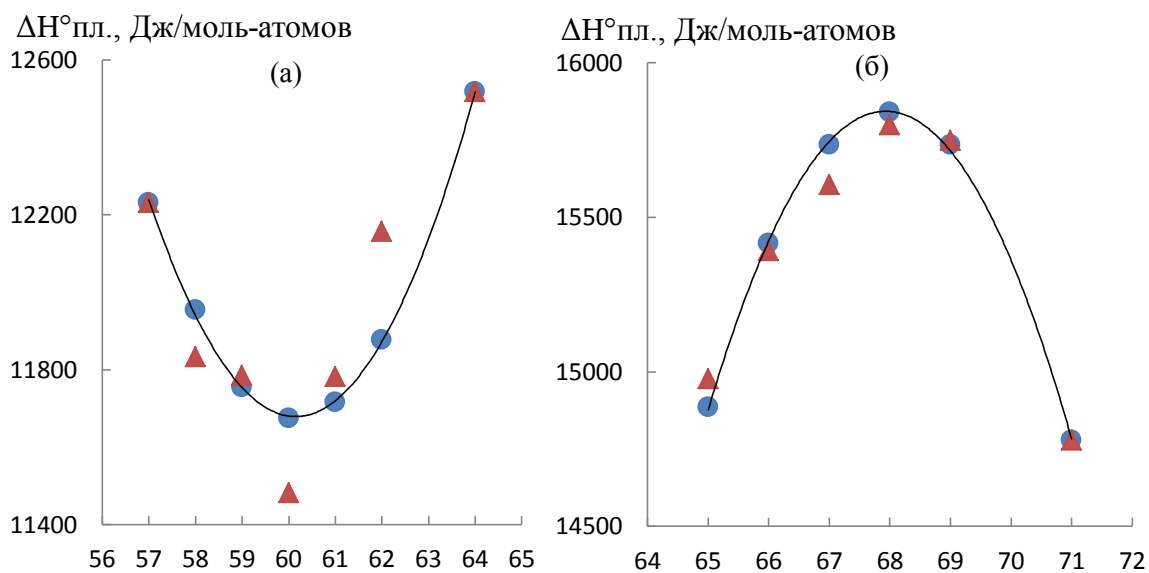


Рисунок 4.16 – Кривые зависимости температуры плавления интерметаллидов составов $Pb_4P_3M_3$ (а) и PbP_3M (б) от порядкового номера:

● – расчёт 1, ▲ – расчёт 2.

Полученные математические уравнения закономерности изменения термодинамических характеристик интерметаллидов от их состава приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Полученные уравнения для расчёта температур и энтальпий плавления интерметаллидов систем Pb-РЗМ в зависимости от их состава

Ln	Функция	Уравнения тренда	R ²	Линии тренда
1	2	3	4	5
La	T _{пл.}	$y = 58.075x^2 - 300.99x + 1746.4$	0.909	Полином
	ΔH _{пл.}	$y = 603.42x^2 - 3268.2x + 15763$	0.947	Полином
Ce	T _{пл.}	$y = 70.464x^2 - 334.39x + 1761$	1.000	Полином
	ΔH _{пл.}	$y = 597.46x^2 - 2936.5x + 14789$	1.000	Полином
Pr	T _{пл.}	$y = 70.407x^2 - 311.43x + 1717.9$	0.836	Полином
	ΔH _{пл.}	$y = 592.56x^2 - 2672.3x + 14064$	0.871	Полином
Nd	T _{пл.}	$y = 91.372x^2 - 380.44x + 1766.7$	0.714	Полином
	ΔH _{пл.}	$y = 639.44x^2 - 2800.8x + 13974$	0.735	Полином
Pm	T _{пл.}	$y = 89.009x^2 - 398.36x + 1796.6$	0.776	Полином
	ΔH _{пл.}	$y = 739.81x^2 - 3330x + 14526$	0.805	Полином
Sm	T _{пл.}	$y = 102.09x^2 - 480.55x + 1887.1$	0.908	Полином
	ΔH _{пл.}	$y = 890.68x^2 - 4247.1x + 15707$	0.940	Полином
Eu	T _{пл.}	$y = 47.418x^2 - 333.46x + 1652.9$	0.980	Полином
	ΔH _{пл.}	$y = 505.48x^2 - 3469.3x + 14852$	0.984	Полином
Gd	T _{пл.}	$y = 133.99x^2 - 701.84x + 2143.2$	0.996	Полином
	ΔH _{пл.}	$y = 1301.6x^2 - 6952.6x + 19604$	0.996	Полином
Tb	T _{пл.}	$y = 186.57x^2 - 978.52x + 2444.1$	0.993	Полином
	ΔH _{пл.}	$y = 1790x^2 - 9520.8x + 22462$	0.991	Полином
Dy	T _{пл.}	$y = 237.77x^2 - 1203x + 2664$	0.989	Полином
	ΔH _{пл.}	$y = 2083.4x^2 - 11062x + 24189$	0.989	Полином
Ho	T _{пл.}	$y = 236.85x^2 - 1241.2x + 2727.8$	0.986	Полином
	ΔH _{пл.}	$y = 2231.2x^2 - 11896x + 25165$	0.988	Полином
Er	T _{пл.}	$y = 236.58x^2 - 1254.3x + 2749.9$	0.986	Полином
	ΔH _{пл.}	$y = 2236.4x^2 - 12036x + 25400$	0.988	Полином

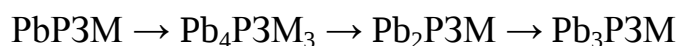
Продолжение таблицы 4.7				
1	2	3	4	5
Tm	$T_{пл.}$	$y = 219.88x^2 - 1187.3x + 2688.6$	0.988	Полином
	$\Delta H_{пл.}$	$y = 2096.7x^2 - 11472x + 24889$	0.989	Полином
Yb	$T_{пл.}$	$y = 94.387x^2 - 574.34x + 1881.1$	0.992	Полином
	$\Delta H_{пл.}$	$y = 883.46x^2 - 5198.8x + 15828$	0.993	Полином
Lu	$T_{пл.}$	$y = 132.29x^2 - 785.71x + 2288.8$	0.996	Полином
	$\Delta H_{пл.}$	$y = 1337x^2 - 7926.2x + 21249$	0.996	Полином

Примечание: уравнения соответствуют (а) – цериевой и (б) – иттриевой подгруппам РЗМ; R^2 – степень достоверности; $x = m/n$ и определяется из состава ИМ $Pb_{(m)}PZM_{(n)}$; y – соответствующая характеристика ИМ.

На рисунках 4.17-4.20 приведены характерные кривые, отражающие закономерности изменения температуры и энтальпии плавления ИМ систем Pb-РЗМ от их состава. Можно видеть, что их характер изменения идентичен. В этих закономерностях наиболее ярко проявляются индивидуальные особенности электронного строения РЗМ.

В изменении свойств соединений свинца с La, Gd и Lu доминирующее влияние оказывают: характер заполнения 4f – электронов и возможность перехода 4f – электронов на 5d – орбиталь, а в другой подгруппе – спин (S) и орбитальное (L) взаимодействие.

Установлено, что с увеличением содержания свинца в ряду интерметаллидов составов



наблюдаются следующие особенности:

– с увеличением содержания свинца в интерметаллидах наблюдается резкое уменьшение температуры и энтальпии их плавления от эквиатомного до состава Pb_2PZM . Для состава Pb_3PZM наблюдается незначительное уменьшение этих характеристик;

– для соединений церия сохраняется аналогичная закономерность к уменьшению этих характеристик в ряду до состава Pb_2Ce . Отличие в том, что при

переходе от состава Pb_2Ce к Pb_3Ce наблюдается незначительное повышение значений этих характеристик. Это, возможно, связано с появлением двух электронов на кайносимметричных $4f$ – орбиталях у атома церия;

– закономерности изменения изученных характеристик для интерметаллидов Eu и Yb являются схожими, что обусловлено, по-видимому, частичным или полным заполнением электронами их $4f$ – орбиталей;

– для интерметаллидов цериевой подгруппы (Pr , Nd , Pm , Sm) сохраняется идентичная закономерность изменения свойств, характерная для соединений церия. Отличие проявляется при переходе от эквиатомного состава $PbPЗМ$ к составу $Pb_4PЗМ_3$.

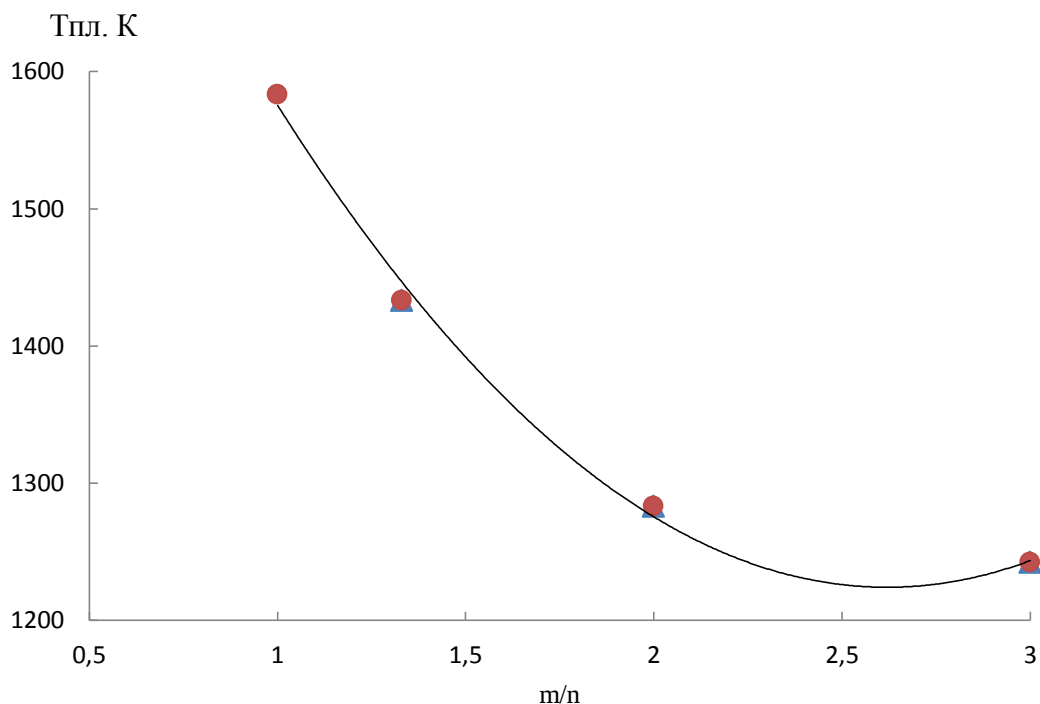


Рисунок 4.17 – Кривая зависимости температуры плавления интерметаллидов систем $Pb(m)$ - $PЗМ(n)$ от их состава для иттриевой подгруппы:

▲ – литература; ● – расчёт.

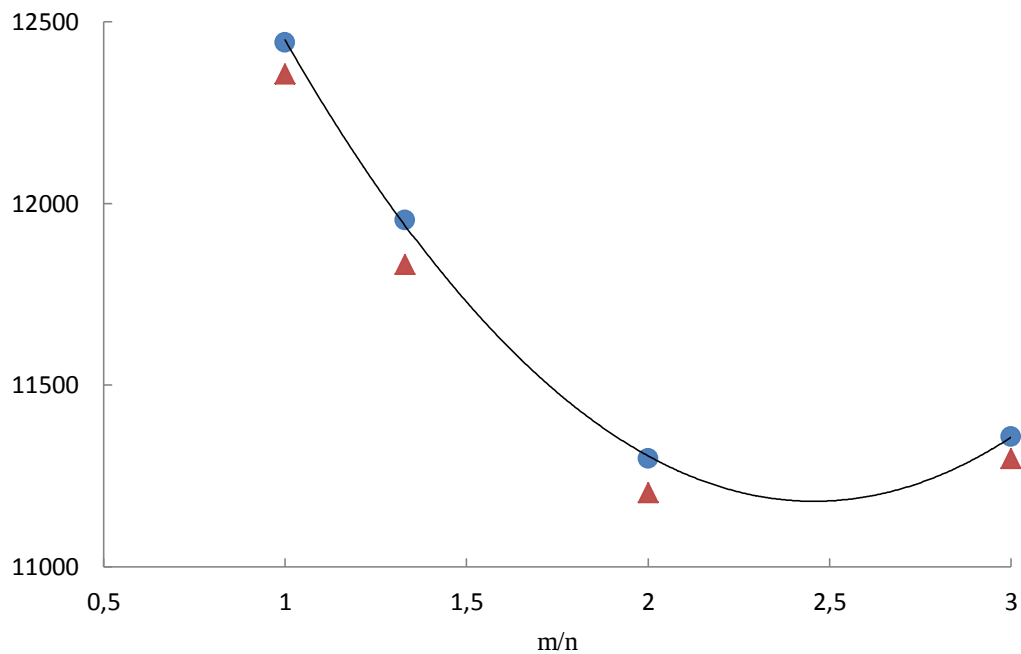
$\Delta H^{\circ}_{\text{пл.}}, \text{Дж/моль-атомов}$


Рисунок 4.18 – Кривая зависимости энтальпии плавления интерметаллидов систем Pb(m)-PЗМ(n) от их состава для церия: ● – расчёт 1, ▲ – расчёт 2.

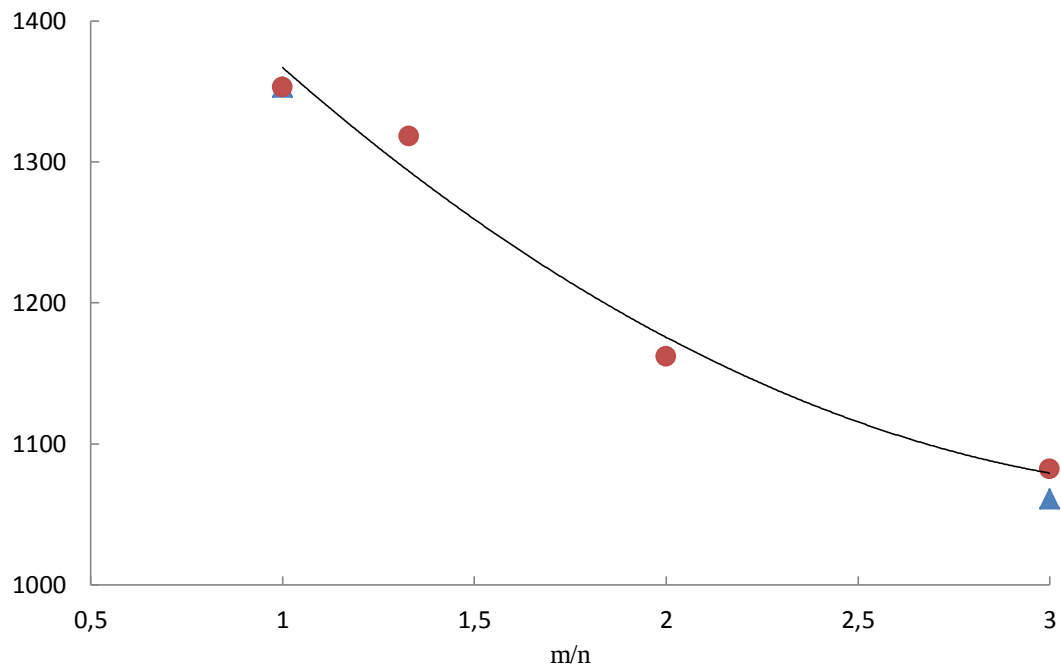
 $T_{\text{пл.}}, \text{К}$


Рисунок 4.19 – Кривая зависимости температуры плавления интерметаллидов систем Pb(m)-PЗМ(n) от их состава для европия и иттербия:

▲ – литература; ● – расчёт.

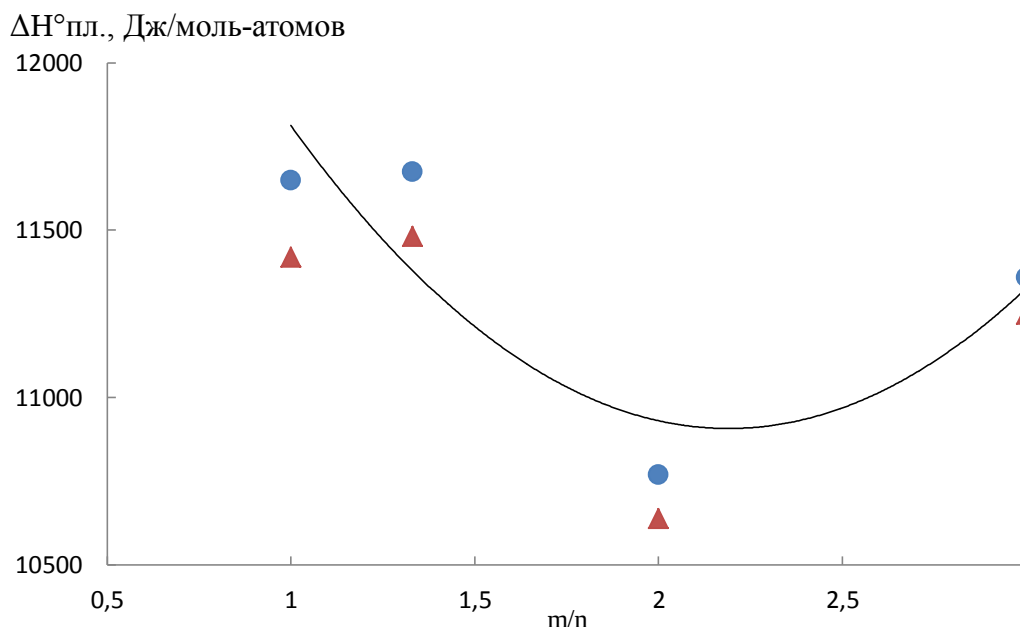


Рисунок 4.20 – Кривая зависимости энтальпии плавления интерметаллидов систем Pb(m) - PЗМ(n) от их состава для лантаноидов цериевой подгруппы:

● – расчёт 1, ▲ – расчёт 2.

4.5. Заключение по главе 4

В четвёртой главе диссертации приведены результаты по экспериментальному изучению координат критического распада несмешивающихся фаз в системах Pb-Cu и Pb-Zn импульсно-фазовым методом, которые позволили построить диаграммы состояния указанных систем. Полученные данные являются вполне надёжными, т.к. они подтверждаются произведёнными нами заранее теоретическими расчётами.

Расчитанные нами на основании корреляционного анализа с применением полуэмпирических методов М.Х. Карапетьянца, В.А. Киреева, Н.С. Полуэктова и А.П. Баянова значения температуры и энтальпии плавления соединений составов $\text{Pb}_3\text{PЗМ}$, $\text{Pb}_2\text{PЗМ}$, $\text{Pb}_4\text{PЗМ}_3$ и PbPЗМ расширяют области применения интерметаллидов свинца и дополняют банк термодинамических характеристик новыми сведениями. Установленные закономерности изменения этих величин от порядкового номера PЗМ способствуют возможности целенаправленного синтеза соединений и материалов с заранее заданными свойствами с участием свинца. Математическое моделирование и расчёты осуществлены с помощью ЭВМ по стандартной программе Microsoft Excel.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВИНЦОВОГО БАББИТА Б(PbSb15Sn10) С ЩЕЛОЧНЫМИ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

5.1. Установка и методика исследования механических и теплофизических свойств металлов и сплавов

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

Изучение микроструктуры является одним из главных средств в исследовании сплавов. Это дает возможность определять влияние различных деформационных и термических обработок на свойства готовой свинцовой продукции, а также анализировать причины ее брака [136, 137]. Исследования позволяют точно определить протяженность границы гомогенных и гетерогенных областей, наблюдать изменения микроструктуры в зависимости от состава и температуры, а также наличие интерметаллидных фаз в системе.

Для исследования микроструктуры исследуемых образцов из полученного расплава отливались цилиндрические образцы диаметром 10-16 мм и высотой 5-10 мм. Каждый образец предварительно отшлифовывали, обезжиривали спиртом и погружали в 20%-ной водный раствор азотной кислоты. Время травления составляло от 10 до 20 с. После травления микрошлиф промывали в проточной воде и тщательно высушивали прижатием к чистой фильтровальной бумаге [137-140].

Материалом исследования служил литой промышленный свинцовый баббит, содержащий, мас. %: Sb-15 и Sn-10; остальное – Pb. Для изучения влияния добавок лития, натрия, калия, кальция, стронция и бария на микроструктуру

свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), были получены серии сплавов с содержанием указанных металлов в диапазоне 0.01-1.0 мас. % [138].

Микроструктуру свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными (литий, натрий, калий) и щелочноземельными (кальций, стронций, барий) металлами исследовали на металлографическом микроскопе марки БИОМЕД-1 Украина (рис. 5.1) [138, 139].

Приготовление микрошлифа для изучения микроструктуры обычно начинается с вырезания образца из определённого участка изучаемого объекта. Этот участок определяется целью проводимого исследования (например, ближе к излому или трещины на изделии). Наиболее удобными для приготовления микрошлифов являются образцы цилиндрического или квадратного сечения диаметром или стороной квадрата от 10-20 мм и высотой от 10-30 мм [138].

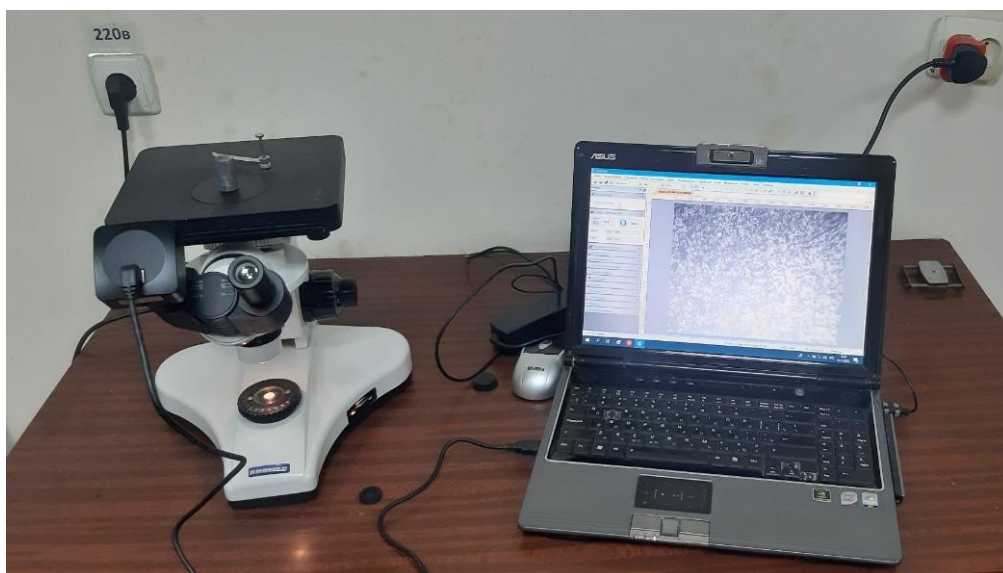


Рисунок 5.1 – Металлографический микроскоп БИОМЕД-1 (Украина).

Методом микроструктурного анализа, при увеличении 500 крат установлено влияние добавок щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов на микроструктуру свинцового баббита Б(PbSb15Sn10). В результате проведенных исследований установлено, что структура изученных сплавов однотипная и состоит из твердого раствора свинца и других фаз [137-140].

Методика измерения твердости металлов и сплавов. Одним из широко распространенных видов механических испытаний металлов и сплавов является измерение твёрдости. Так как большинство свойств металлов и сплавов определяется его структурой, по значению твёрдости можно сделать предварительные выводы о других механических свойствах металлов и сплавов. Измерение твёрдости позволяет сделать выводы о наличии или отсутствии в деталях упрочненных поверхностей в результате различных видов термической обработки сплавов, связанной с изменением структуры по сечению детали [138-140].

Исследование проведено нами на твердомере MODEL HBRV-187.5D для определения твердости металлов и сплавов по методам Бринелля, Роквелла и Виккерса, при нагрузке $P = 250$ кг и диаметром шарика $D = 10$ мм. Испытанию подвергались образцы сплавов толщиной более 6 мм и диаметром 16 мм [138].

Твердость по методу Бринелля измеряют вдавливанием в испытываемый образец стального шарика определенного диаметра D (2.5, 5, 10 мм) под действием заданной нагрузки F в течение определенного времени (рис. 5.2 и 5.3).

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

$$HB = \frac{F}{S}. \quad (5.1)$$

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

$$HB = \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}. \quad (5.2)$$

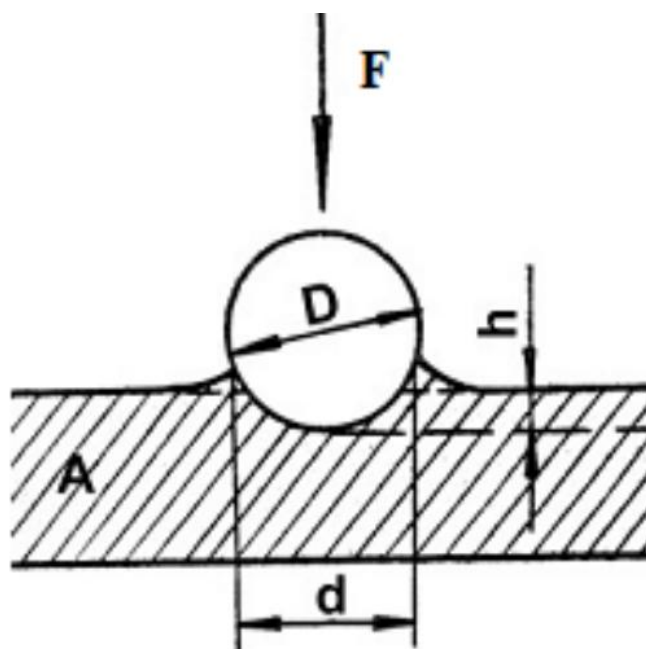


Рисунок 5.2 – Схема испытания на твердость по методу Бринелля.



Рисунок 5.3 – Твердомер MODEL HBRV-187.5D.

Методика исследование теплоёмкости сплавов. Существует много методов измерения теплоёмкости твердого тела. В данной работе используется метод сравнения кривых охлаждения эталонного и исследуемого образца. Измеряемый образец, нагретый до температуры, превышающей температуру окружающей среды, будет охлаждаться. При медленном естественном охлаждении образцов из разных материалов в равных условиях скорости их охлаждения обратно пропорционально их теплоёмкостям, а теплота кристаллизации пропорциональна времени кристаллизации. Для калибровки и перехода к абсолютным значениям теплоёмкостей и теплоты плавления используется эталонный образец из материала известной теплоёмкости. Скорость охлаждения зависит от теплоёмкости материала образца. Сравнивая кривые охлаждения – термограммы двух образцов, один из которых служит эталоном (его теплоёмкость известна), можно определить теплоёмкость другого [141-145].

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

$$dQ = c \cdot m \cdot dT = c \cdot \rho \cdot dV \cdot \frac{dT}{d\tau}, \quad (5.3)$$

где c – удельная теплоёмкость металла; ρ – его плотность; T – температура образца (принимается одинаковой во всех точках образца, поскольку линейные размеры тела малы, а теплопроводность металла большая) [142, 143].

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

$$dQ = \alpha(T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau \quad (5.4)$$

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

Сравнивая формулы (5.3) и (5.4), получаем:

$$dQ = c \cdot \rho \cdot dV \cdot d\tau \cdot \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau. \quad (5.5)$$

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

$$Q = \int c \cdot \rho \cdot dV \cdot d\tau \cdot \frac{dT}{d\tau} = \int \alpha(T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau. \quad (5.6)$$

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

$$c \cdot \rho \cdot V \cdot dt \cdot \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T - T_0) \cdot S \cdot d\tau, \quad (5.7)$$

где V – объем образца; S – площадь его поверхности.

Запишем выражение (5.7) для двух образцов одинаковой формы и размеров, но из разных металлов ($V_1 = V_2$, $S_1 = S_2$, $T_1 = T_2$). В этом случае их коэффициенты теплоотдачи будут одинаковы $\alpha_1 = \alpha_2$.

Разделив одно выражение на другое, после простых преобразований получим:

$$c_1 = c_2 \frac{m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}{m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}, \quad (5.8)$$

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.

Исследование теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными (литий, натрий, калий) и щелочноземельными (кальций, стронций, барий) металлами проводили по методике, описанной в работах [60, 136, 144, 145, 150], на установке, схема которой представлена на рисунке 5.4.

Схема установки для измерения теплоёмкости твёрдых тел, включает узлы: электропечь (3), смонтированная на стойке (6), по которой она может перемещаться вверх и вниз. Образец (4) и эталон (5) (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндрические образцы длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары (4, 5). Концы термопар подведены к цифровому многоканальному термометру (7, 8 и 9) «Digital Multimeter DI9208L», которые подсоединены к компьютеру (10).

Электропечь запускается через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) (1), установив нужную температуру с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифровых термометров фиксируется значение начальной температуры. Вдвигаем образец и эталон в электропечь, и нагреваем до нужной

температуры, контролируя температуру по показания цифровых термометров на компьютере (10). Образец и эталон одновременно выдвигаем из электропечи и с этого момента фиксируем температуру. Записываем показания цифрового термометра на компьютер через каждый 10 с, до охлаждения температуры образца и эталона ниже 308.15 К (35 °C) [146-152].

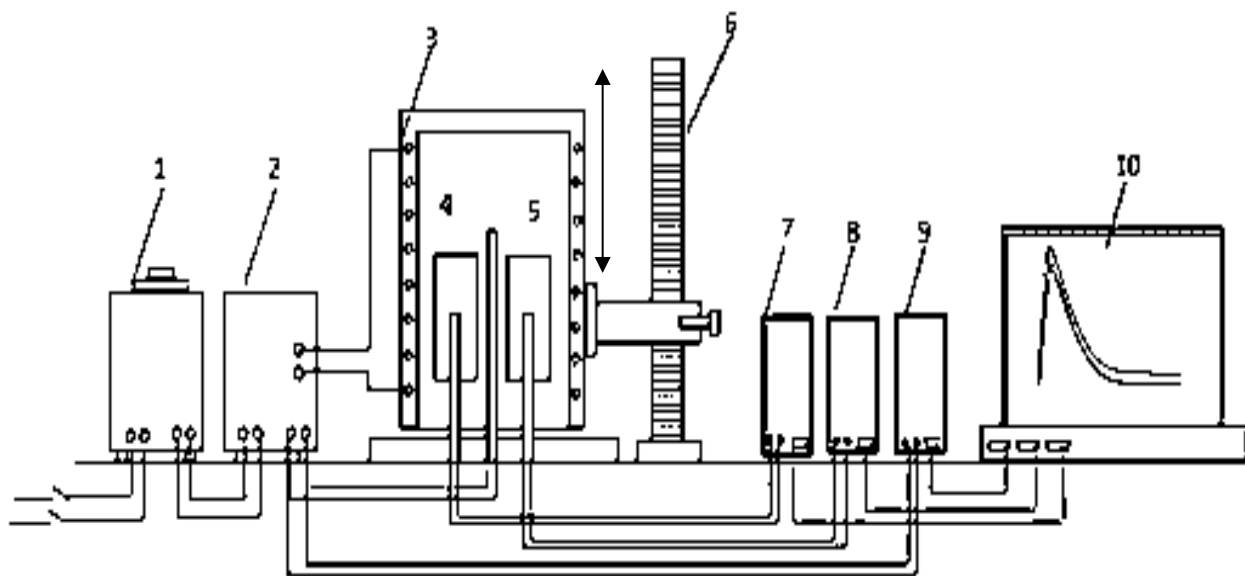


Рисунок 5.4 – Схема установка для определения теплоёмкости твёрдых тел в режиме «охлаждения».

Предварительно для определения погрешности метода измерялась теплоёмкость меди марки М00 по отношению к алюминию марки А7, а также теплоёмкость алюминия относительно меди. Результаты измерения для трех параллельных экспериментов представлены в таблице 5.1 и 5.2. Установленное значение погрешности измерений теплоёмкости меди марки М00 не превышает 1.5%. Далее в качестве эталона взята медь марки М00. В этом плане именно медь является более надежным металлом, поскольку она характеризуется более высокой температурой плавления и достоверными значениями теплоёмкости, определенными многими авторами разными параллельными методами [153-158].

Таблица 5.1 – Экспериментальные значения скорости охлаждения ($\frac{dT}{dt}$, К/с) образцов из меди марки М00 и эталона (А1 марки А7).

Т, К	Cu марки М00			Эталон (А1 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	0.5444436	0.34436	0.305212	1.0033	0.044371	0.0896
700	0.680403	0.55128	0.371711	0.9639	0.063968	0.1956
800	0.806652	0.80692	0.417204	0.9441	0.086800	0.3628

Таблица 5.2 – Теплоёмкость (кДж/(кг·К)) меди марки М00 и эталона (А1 марки А7).

Т, К	Cu марки М00 по данным [159]	Cu марки М00			Эталон (А1 марки А7) по данным [159]
		первое измерение	второе измерение	третье измерение	
300	0.385	0.376	0.369	0.368	0.903
400	0.397	0.388	0.382	0.380	0.947
500	0.408	0.398	0.392	0.389	0.988
600	0.417	0.407	0.401	0.398	1.031
700	0.425	0.415	0.408	0.406	1.080
800	0.434	0.423	0.416	0.415	1.142

Сравнение экспериментально полученных значений теплоёмкости меди по отношению к алюминию марки А7 показывает почти 99%-ную сходимость с данными, приведенными в справочнике [159].

Свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) по ГОСТ 1320-74 (ИСО 4383-91) с литием, натрием, калием, кальцием, стронцием и барием синтезировалось в шахтной лабораторной печи СШОЛ при температуре 723-773 К путём совместной

плавки свинца марки С00 (99.99% Pb) ГОСТ 3778-77, олова марки ОВЧ-000 (99.999% Sn) ГОСТ 860-75, сурьмы металлической марки Су00 (99.9% Sb) ГОСТ 1089-82, лития марки ЛЭ-1 (99.9% Li) ГОСТ 8774-75, металлического натрия чистотой (99.8% Na) ГОСТ 3273-75, калия марки КМ (98.0% K) ГОСТ 10588-75, кальция марки Ка (99.8% Ca) ТУ 95-824-88, стронция марки СтМ1 (99.9% Sr) ТУ 48-4-173-72 и бария марки БМ1 (99.9% Ba) ТУ 48-4-465-85 [152].

Содержание лития, натрия, калия, кальция, стронция и бария в сплавах составило 0.01, 0.1, 0.5 и 1.0 мас. %. Из полученных сплавов отливались цилиндрические образцы диаметром 16 мм, высотой 30 мм, в графитовую изложницу заданной формы, для исследования теплоёмкости. Состав сплавов контролировалось взвешиванием шихты и полученных сплавов. В случае отклонения массы образцов более чем на 2% синтез сплавов проводился заново.

В связи широким применением свинцовых баббитов в различных отраслях промышленности ведут систематические научно-исследовательские работы по улучшению их эксплуатационных характеристик. В связи с отсутствием в литературе сведений о влиянии щелочных и щелочноземельных металлов на свойство свинцового баббита нами он был выбран в качестве объекта исследования и подвергался легированию щелочными (литий, натрий, калий) и щелочноземельными (кальций, стронций, барий) металлами [152, 160-162].

Данные о теплофизических и термодинамических свойствах свинцового баббита щелочными (литий, натрий, калий) и щелочноземельными (кальций, стронций, барий) металлами от температуры в литературе отсутствуют.

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

В данном разделе представлены результаты изучения влияния добавок щелочных (литий, натрий, калий) и щелочноземельных (кальций, стронций, барий) металлов на механические, теплофизические свойства и термодинамические функции свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) по известной удельной теплоёмкости эталонного образца из свинца марки С00. Подобные

сведения дополняют страницы соответствующих справочников и являются ценной информацией при выборе материала конструкций из баббитов [152].

5.2. Влияние добавки щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов на микроструктуру и механические свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10)

Свинцовые баббиты применяют для вкладышей подшипников таких агрегатов как мельницы самоизмельчения, сушильные барабаны, бутары, трубные мельницы и другие крупногабаритные агрегаты, использующиеся в горнорудной промышленности. По статистике до 32% отказов турбокомпрессорных агрегатов, эксплуатирующихся в газовой промышленности, происходят по причине нарушения работы баббитовых подшипников скольжения, чаще всего это связано с разрушением и изнашиванием антифрикционного слоя вкладышей подшипников, что приводит к динамической неустойчивости работы оборудования. Выход из строя подшипников скольжения при нормальных условиях эксплуатации является следствием различных видов износа: кавитация, абразивный износ, изнашивание вследствие пластической деформации, усталостное изнашивание. В связи с этим проблема повышения рабочих характеристик и ресурса работы баббитовых подшипников скольжения является важной и актуальной [138, 163].

Добавки щелочных (литий, натрий, калий) и щелочноземельных (кальций, стронций, барий) металлов от 0.01 до 1.0 мас. % значительно измельчают структурные составляющие исходного сплава Б(PbSb15Sn10). Микроструктуры свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными (литий, натрий, калий) и щелочноземельными (кальций, стронций, барий) металлами приведены на рисунках 5.5 и 5.6 [137-140, 164].

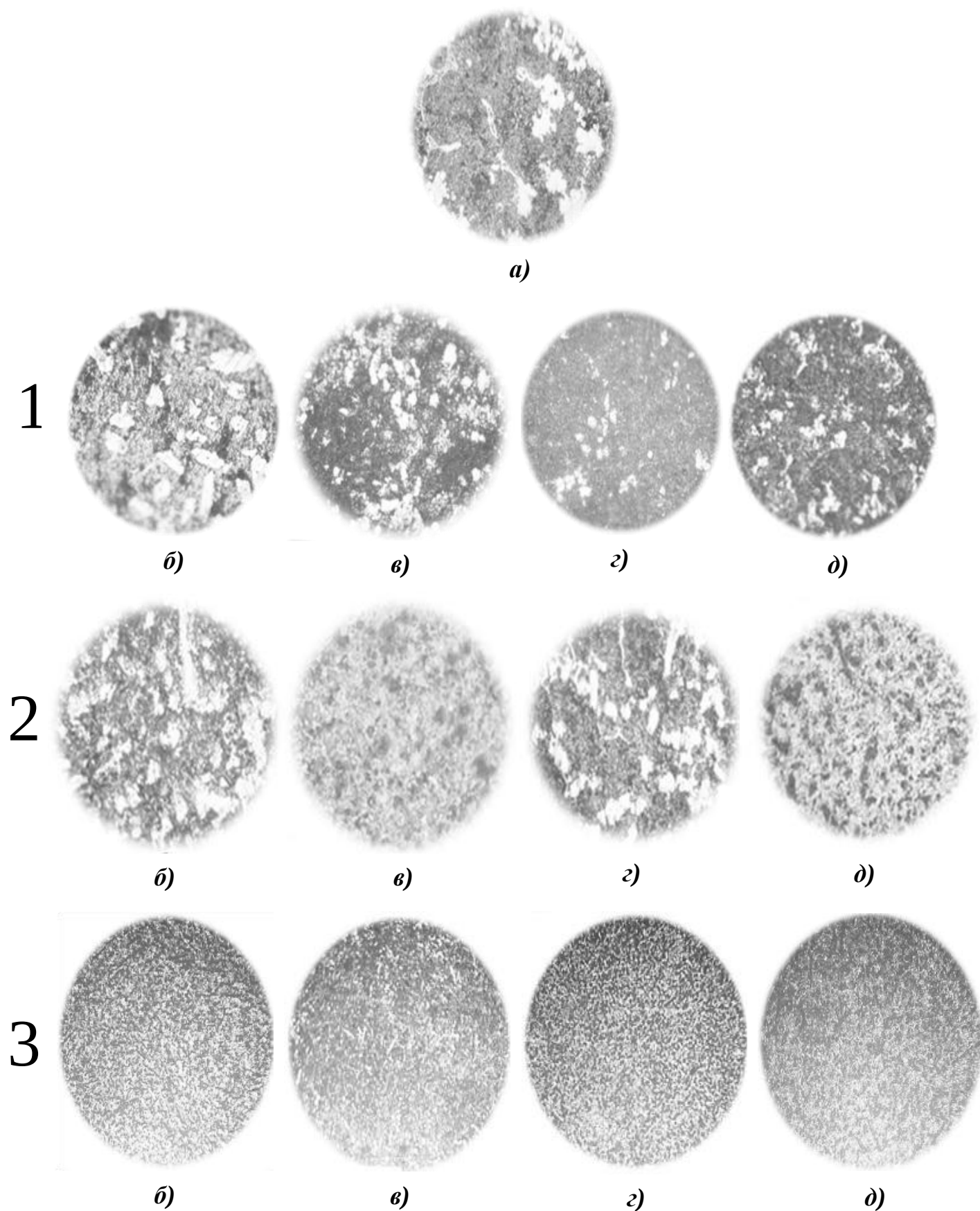


Рисунок 5.5 – Микроструктуры (x500) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего литий (1), натрий (2) и калий (3), мас. %: 0.01 (б), 0.1 (в), 0.5 (г), 1.0 (д).

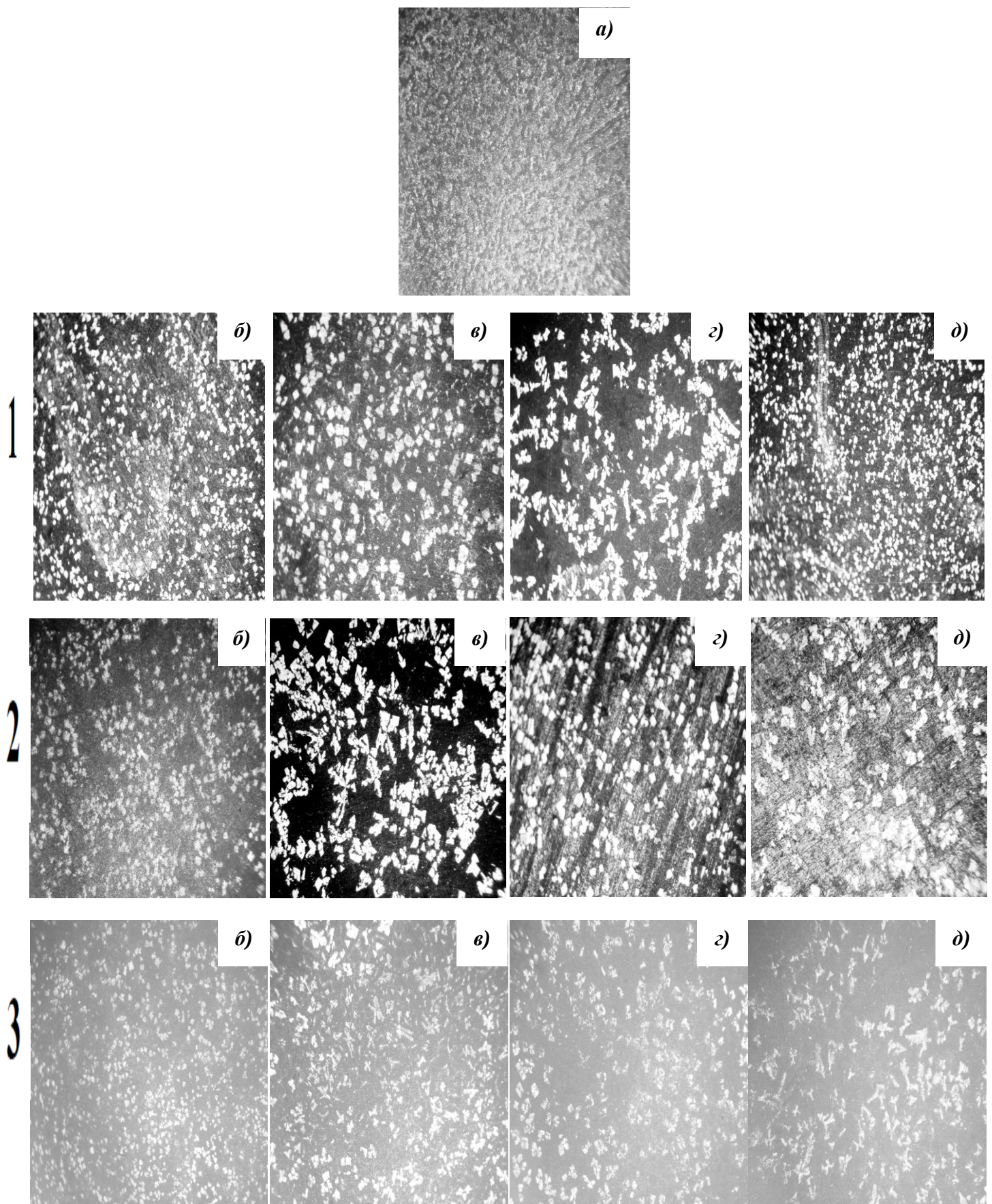


Рисунок 5.6 – Микроструктуры (х500) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего кальций (1), стронций (2) и барий (3), мас. %: 0.01 (б), 0.1 (в), 0.5 (г), 1.0 (д) [164].

Установлено, что добавки до 1.0 мас. % щелочных (литий, натрий, калий) и щелочноземельных (кальций, стронций, барий) металлов как модификатора структуры значительно измельчают микроструктуру исходного сплава, и она становится однородной и мелкозернистой. Среди щелочных (литий, натрий, калий) и щелочноземельных (кальций, стронций, барий) металлов наиболее эффективным модификатором является калий и барий (рис. 5.5 и 5.6) [164].

Существует приближенная зависимость предел прочности и твёрдости металлов по Бринеллю:

$$\sigma_B = k \cdot HB, \text{ МПа.} \quad (5.9)$$

Значение k для свинцовых сплавов равно 0.07. С учётом этого пересчитано значение σ_B сплавов. Результаты расчетов представлены в таблице 5.3 [164].

Таблица 5.3 – Твёрдость и расчётная прочность свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного литием, натрием, калием, кальцием, стронцием и барием [164].

Содержание Li, Na, K, Ca, Sr и Ba в баббите, мас. %	*Твёрдость HB, кгс/мм ²	*Твёрдость HB, МПа	Расчётная прочность, МПа
1	2	3	4
0.0	21.6	211.68	14.81
0.01 Li	16.29	159.75	11.18
0.1 Li	17.72	173.77	12.16
0.5 Li	19.43	190.54	13.33
1.0 Li	21.87	214.47	15.01
0.01 Na	17.54	172.01	12.04
0.1 Na	18.46	181.03	12.67
0.5 Na	20.94	205.35	14.37
1.0 Na	22.36	219.27	15.34
0.01 K	16.86	165.34	11.57
0.1 K	18.00	176.51	12.35

<i>Продолжение таблицы 5.3</i>			
1	2	3	4
0.5 K	20.27	198.72	13.91
1.0 K	22.12	216.92	15.18
0.01 Ca	33.9	332.44	23.27
0.1 Ca	34.4	337.34	23.61
0.5 Ca	36.2	355.01	24.85
1.0 Ca	38.8	380.49	26.63
0.01 Sr	34.4	337.34	23.61
0.1 Sr	40.2	394.22	27.59
0.5 Sr	42.4	415.80	29.10
1.0 Sr	44.8	439.33	30.75
0.01 Ba	36.0	353.03	24.71
0.1 Ba	42.4	415.80	29.10
0.5 Ba	50.3	493.27	34.52
1.0 Ba	56.1	550.15	38.51

* -среднее значение определялось по результатам 3-х измерений.

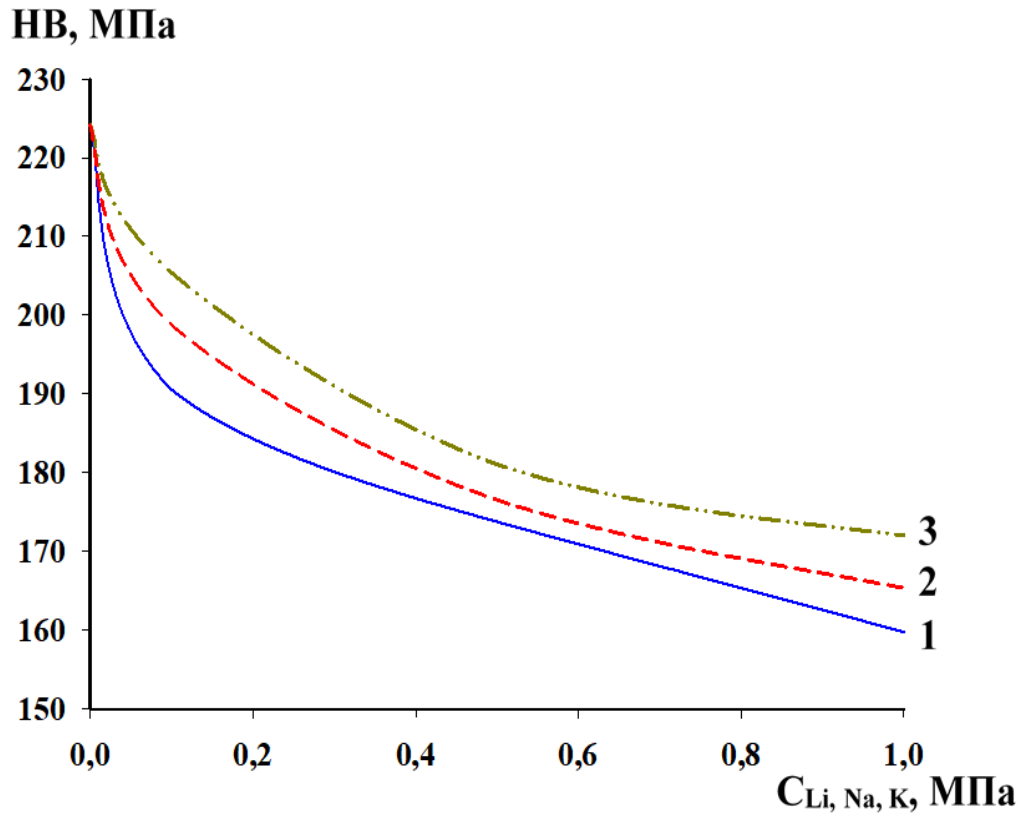


Рисунок 5.7 – Зависимость влияния лития (1), натрия (2) и калия (3) на твёрдость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) [164].

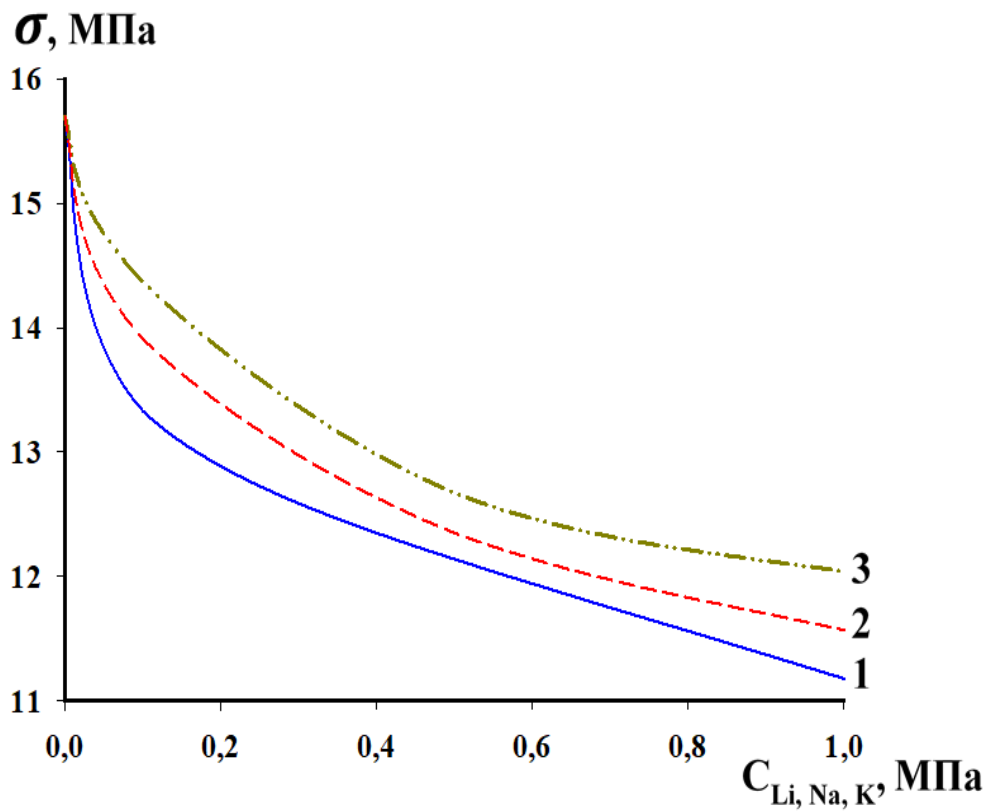


Рисунок 5.8 – Влияние лития (1), натрия (2) и калия (3) на расчётную прочность свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) [164].

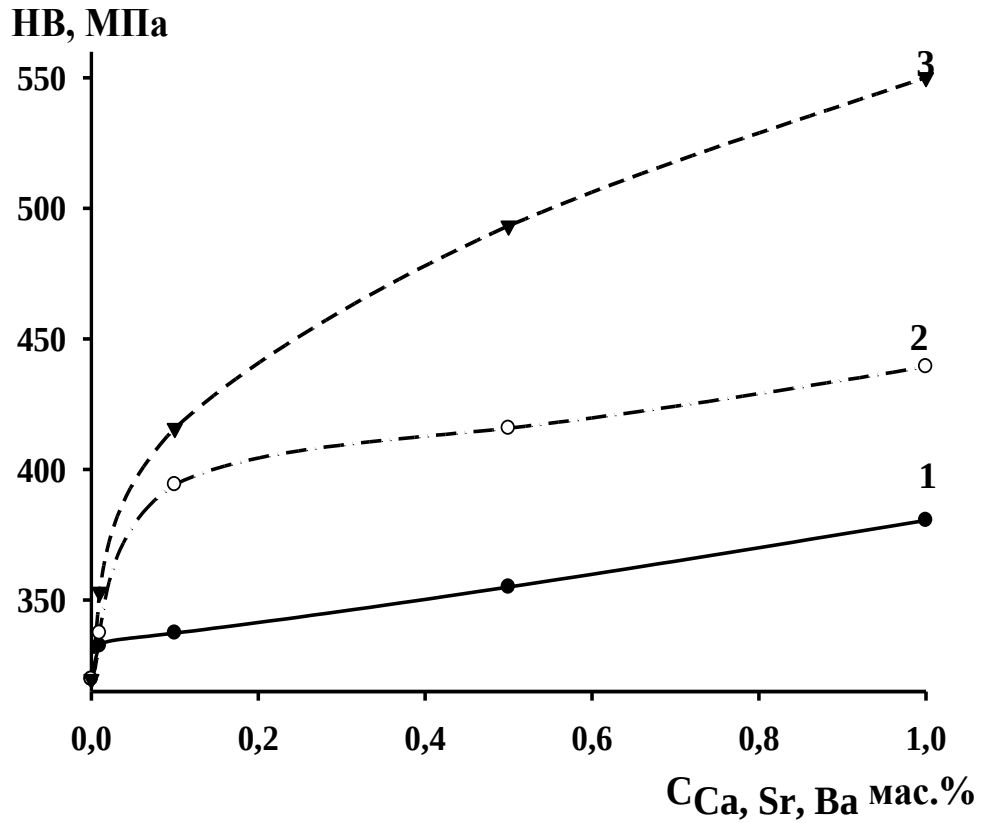


Рисунок 5.9 – Зависимость влияния кальция (1), стронция (2) и бария (3) на твёрдость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) [164].

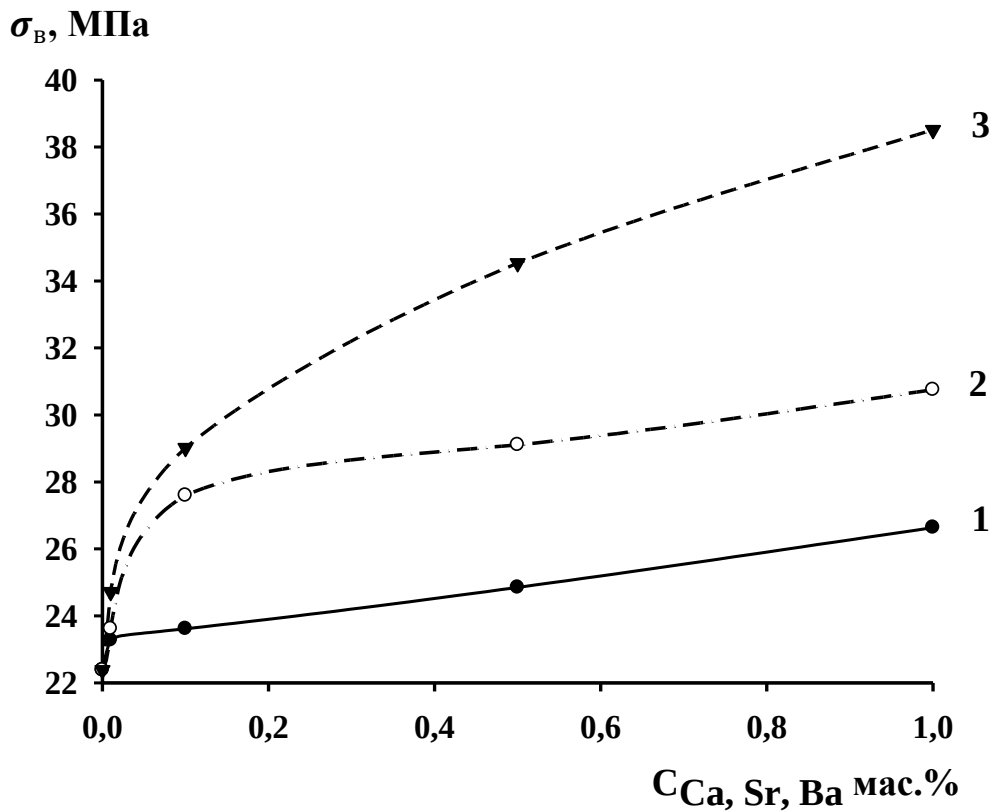


Рисунок 5.10 – Влияние кальция (1), стронция (2) и бария (3) на расчётную прочность свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) [164].

Как видно из таблицы 5.3 и рисунках 5.7, 5.8, 5.9 и 5.10 при добавке щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов до 1.0 мас. % твёрдость и прочность исходного сплава повышается. Среди изученных щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов наибольшее положительное воздействие на свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) оказывает добавки калия и бария от 0.01 до 1.0 мас. % [164].

5.3. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного литием

Одним из важнейшим физическим свойством свинцового баббита является теплоёмкость. В данном разделе приведены результаты исследования температурной зависимости удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного литием в режиме «охлаждения» в диапазоне 300-550 К [146].

Для определения скорости охлаждения строят кривые охлаждения исследуемых образцов. Кривая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его в неподвижном воздухе. Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного литием представлены на рисунке 5.11. Шаг измерения температуры составил 0.1 К. Временной интервал фиксации температуры составлял 10 с. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 298.15 К до 673 К составляла $\pm 1\%$, а в интервале более 673 К $\pm 2.5\%$. Погрешность измерения теплоёмкости по предлагаемой методике не превышает 4%. В нашем случае погрешность не превышал 1.5%. Вся обработка результатов производилась по программе MS Excel и графики строились с помощью программы Sigma Plot 10.0. Коэффициент корреляции составил не менее 0.999 [146-152].

Полученные кривые охлаждения образцов из полученных сплавов (рис. 5.11) описываются уравнением вида

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (5.10)$$

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

Дифференцируя уравнение (5.10) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов из сплавов

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (5.11)$$

Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (5.11) для исследованных образцов приведены в таблице 5.4. Кривые зависимости скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), литьем представлены на рисунке 5.12 [146].

Далее по рассчитанным значениям величин скоростей охлаждения образцов из сплавов по уравнению (5.11) была вычислена удельная теплоёмкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литьем. Получено следующее общее уравнение температурной зависимости удельной теплоёмкости сплавов и эталона (Pb марки С00) [146].

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (5.12)$$

Таблица 5.4 – Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (5.11) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литьем и эталона (Pb марки С00) [146].

Содержание лития 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	264.43	8.87	309.67	2.77	2.34	8.59
0.01	264.44	8.87	304.88	2.82	2.35	8.60
0.1	264.44	8.87	306.28	2.81	2.35	8.60
0.5	264.44	8.87	307.18	2.80	2.35	8.60
1.0	264.43	8.87	308.08	2.79	2.34	8.59
Эталон	264.43	8.87	308.67	2.78	2.34	8.59

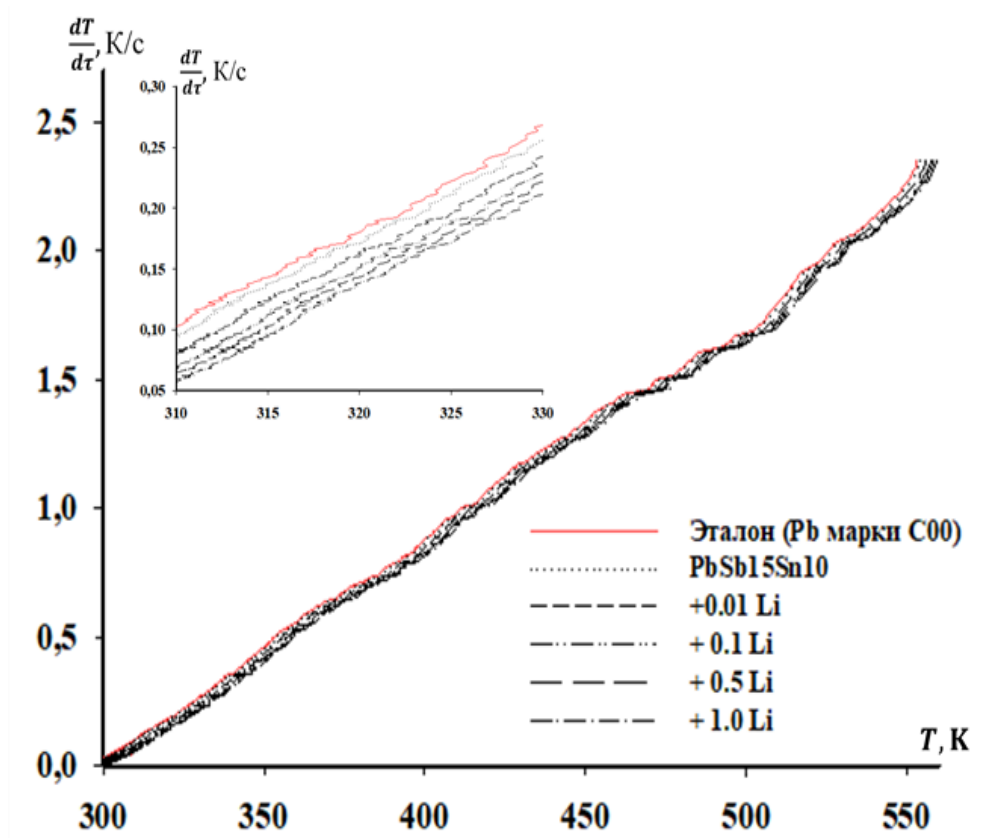


Рисунок 5.11 – Термограммы свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием и эталона (Pb марки C00).

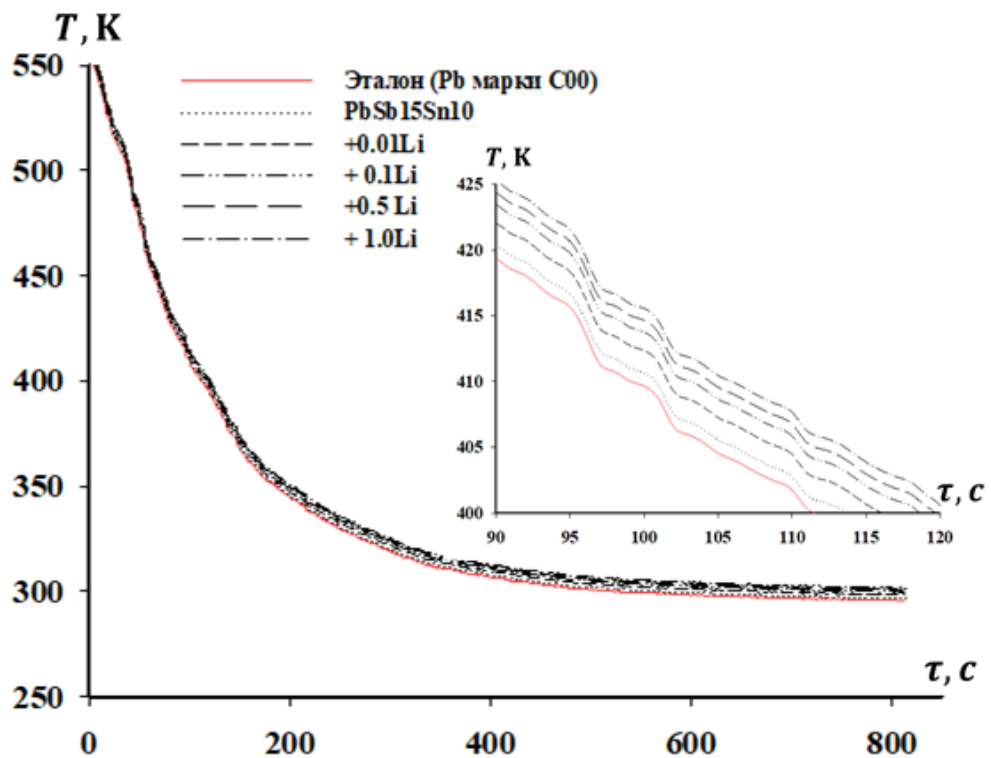


Рисунок 5.12 – График скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием и эталона (Pb марки C00).

Значения коэффициентов уравнения (5.12) температурной зависимости теплоёмкости для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного литием, представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (5.12) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием и эталона (Pb марки С00) [146].

Содержание лития в баббите, мас. %	a , $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	b , $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^2)$	$c\cdot 10^{-3}$, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^3)$	$d\cdot 10^{-5}$, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^4)$	Коэффициент корреляции R^2
0.0	150.57	-0.08	3.65	-2.97	0.999
0.01	151.02	-0.08	7.00	-3.02	0.999
0.1	154.96	-0.09	4.17	-3.46	0.999
0.5	172.56	-0.15	6.26	-5.42	0.999
1.0	194.52	-0.22	8.87	-7.86	0.999
Эталон	105.60	0.09	0.08	0.05	1.00

Результаты расчёта температурной зависимости теплоёмкости для баббита Б(PbSb15Sn) с литием по формулам (5.8) и (5.12) через 50 К представлены на рисунке 5.13 и таблице 5.6. Как видно с ростом температуры и содержание лития теплоёмкость сплавов повышается [146].

Таблица 5.6 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости ($\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием и эталона (Pb марки С00) [146].

Содержание лития в баббите, мас. %	Т, К					
	300	350	400	450	500	550
0.0	149.84	152.73	155.89	159.08	162.09	164.71
0.01	150.19	153.09	156.26	159.46	162.47	165.07
0.1	153.30	156.39	159.74	163.10	166.21	168.82
0.5	167.13	171.02	175.19	179.25	182.77	185.36
1.0	184.41	189.33	194.57	199.52	203.60	206.22
Эталон	127.50	130.23	132.80	135.24	137.60	139.91

С использованием рассчитанных значений теплоёмкости и экспериментально полученных величин скоростей охлаждения образцов, нами был вычислен коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием по формуле [146]:

$$\alpha = \frac{c_p^0 \cdot m \cdot \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}, \quad (5.13)$$

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

На рисунке 5.14 приведены результаты расчета коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием, в зависимости от температуры. Добавка лития увеличивает температуру коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) [146].

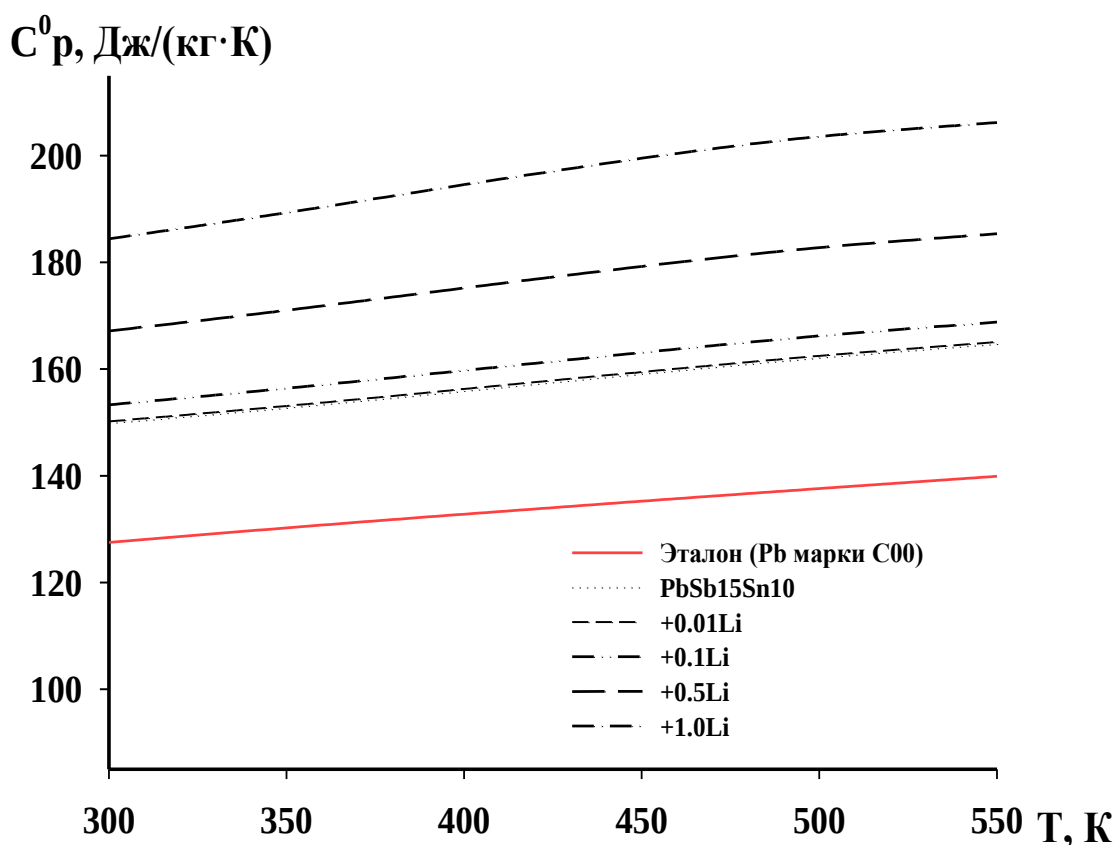


Рисунок 5.13 – Температурная зависимость теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием и эталона (Pb марки C00).

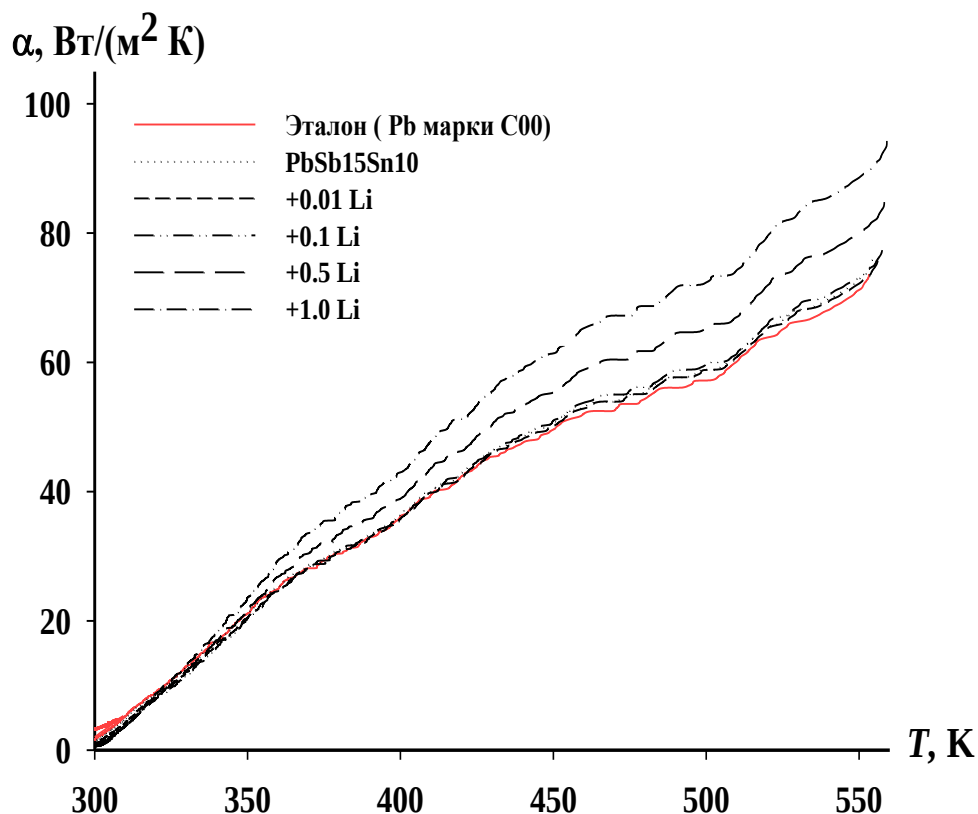


Рисунок 5.14 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием и эталона (Pb марки C00).

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием были использованы интегралы от удельной теплоёмкости по уравнению (5.12) [146]:

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = \alpha(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{2}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{2}(T^4 - T_0^4), \quad (5.14)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{b}{3}(T^3 - T_0^3), \quad (5.15)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)]. \quad (5.16)$$

где $T_0 = 298.15$ К.

Результаты расчёта изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием представлены на рисунке 5.15 и таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Температурная зависимость изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литьем и эталона (Pb марки С00).

Т, К	Эталон	Содержание лития в баббите, мас. %				
		0.0	0.01	0.1	0.5	1.0
	$[H^0(T) - H^0(T_0)]$, кДж/кг для баббитов					
300	0.236	0.277	0.277	0.284	0.309	0.342
350	6.679	7.856	7.855	8.025	8.766	9.728
400	13.256	15.593	15.586	15.927	17.429	19.386
450	19.957	23.497	23.478	23.993	26.301	29.321
500	26.779	31.572	31.529	32.218	35.367	39.511
550	33.717	39.800	39.724	40.581	44.592	49.902
$[S^0(T) - S^0(T_0)]$, кДж/(кг·К) для баббитов						
300	0.0008	0.0009	0.0009	0.0009	0.0010	0.001
350	0.0206	0.0242	0.0243	0.0248	0.0271	0.0301
400	0.0382	0.0449	0.0449	0.0459	0.0502	0.0556
450	0.0539	0.0635	0.06351	0.0649	0.0711	0.0792
500	0.0684	0.0804	0.0805	0.0822	0.0902	0.1007
550	0.0816	0.0961	0.0962	0.0982	0.1078	0.1205
$[G^0(T) - G^0(T_0)]$, кДж/кг для баббитов						
300	-0.0007	-0.0008	0.0008	-0.0009	-0.001	-0.0011
350	-0.5477	-0.6443	-0.6443	-0.6582	-0.7185	-0.7966
400	-2.0275	-2.3846	-2.3842	-2.4360	-2.6622	-2.9560
450	-4.3391	-5.1048	-5.1027	-5.2141	-5.7042	-6.3425
500	-7.4033	-8.7142	-8.7086	-8.8988	-9.7446	-10.849
550	-11.156	-13.1399	13.1279	-13.4144	-14.7013	-16.3869

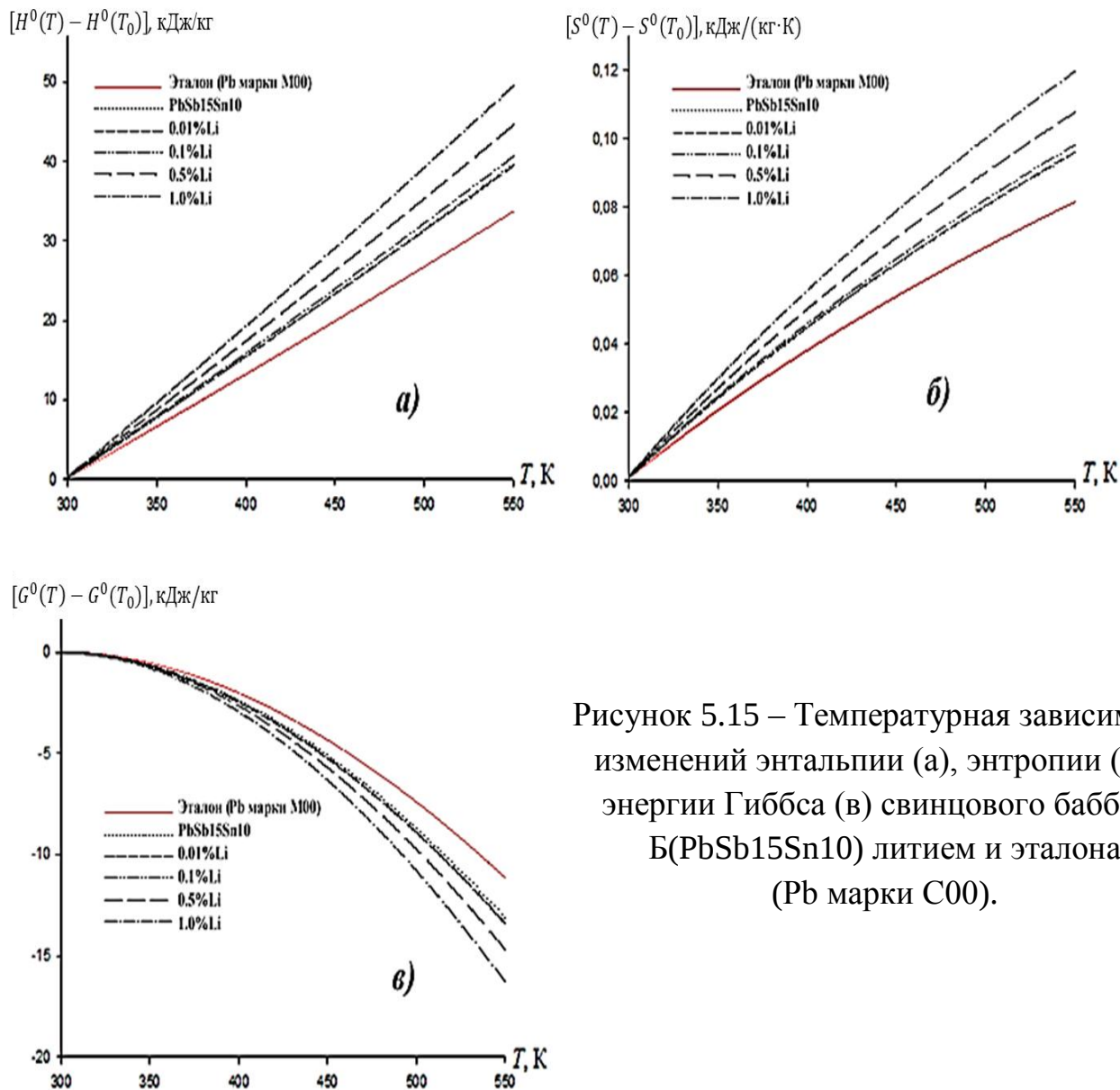


Рисунок 5.15 – Температурная зависимость изменений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием и эталона (Pb марки C00).

Результаты исследования теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) показывают, что легирующий компонент в изученном концентрационном интервале (0.01-1.0 мас. %) увеличивает теплоёмкость, энтальпию и энтропию исходного сплава. При этом значение энергии Гиббса сплавов уменьшается. Получены полиномы температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с литием, которые с коэффициентом корреляции $R_{\text{кор.}} = 0.999$ описывают их изменения [146-152].

5.4. Теплоёмкость и термодинамические функции свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного натрием

Термодинамические и теплофизические свойства свинца и его сплавов являются предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Имеющиеся экспериментальные данные включают измерения теплоёмкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при нормальном давлении в диапазоне температуры 300-550 К [165-168].

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

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием представлены на рисунке 5.16. Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (5.11) для исследуемых образцов приведены в таблице 5.8. Кривые зависимости скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), натрием представлены на рисунке 5.17 [147, 152].

Таблица 5.8 – Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (5.11) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием и эталона (Pb марки C00) [147].

Содержание натрия в баббите, мас. %	a , К	$b \cdot 10^{-2}$, $с^{-1}$	p , К	$k \cdot 10^{-4}$, $с^{-1}$	ab , $Кс^{-1}$	$pk \cdot 10^{-3}$, $Кс^{-1}$
0.0	264.43	8.87	309.67	2.77	2.34	8.59
0.01	264.44	8.87	301.88	2.85	2.35	8.61
0.1	264.44	8.87	303.28	2.84	2.35	8.60
0.5	264.43	8.87	304.18	2.83	2.35	8.60
1.0	264.43	8.87	303.48	2.83	2.34	8.59
Эталон	264.43	8.87	308.67	2.78	2.34	8.59

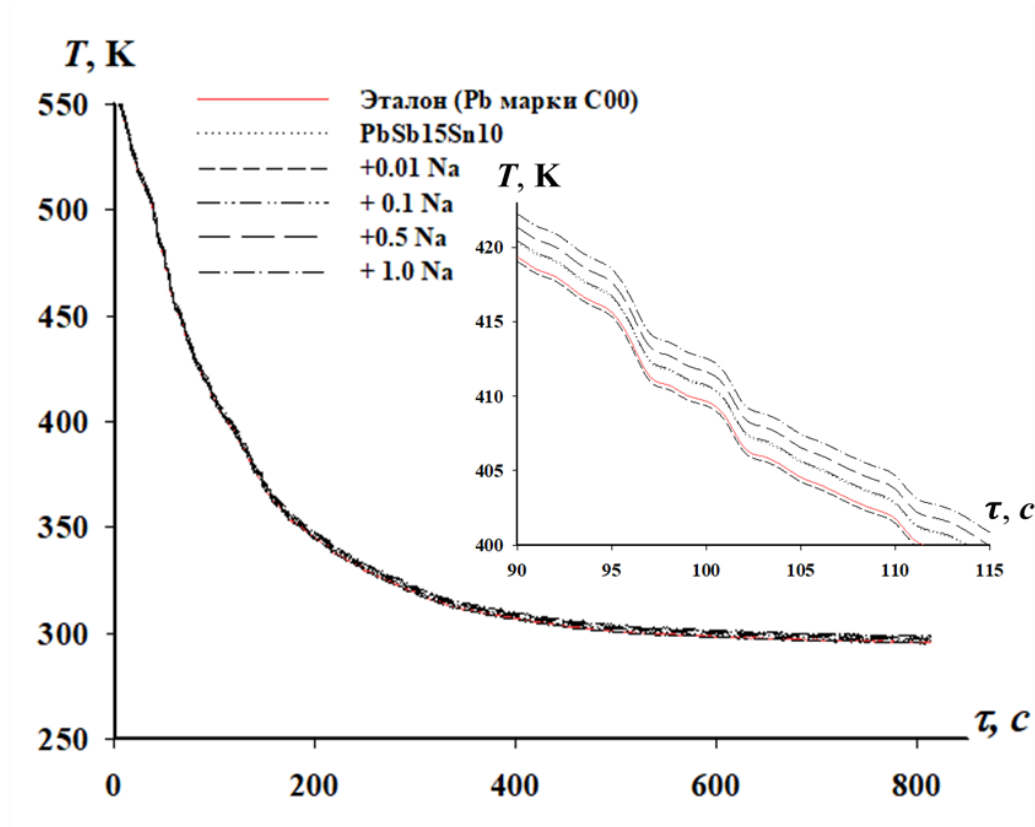


Рисунок 5.16 – Термограммы свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием и эталона (Pb марки C00) [147].

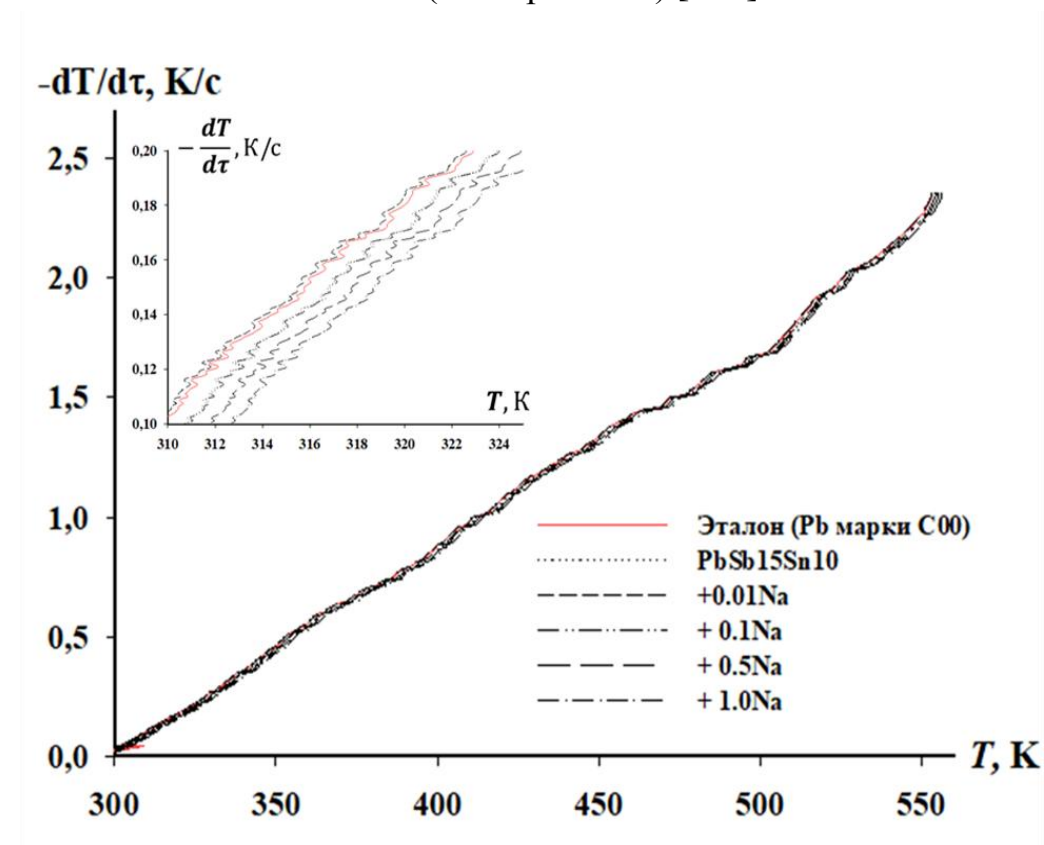


Рисунок 5.17 – График скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием и эталона (Pb марки C00) [147].

Далее по рассчитанным значениям величин скоростей охлаждения образцов из сплавов по уравнению (5.11) была вычислена удельная теплоёмкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), натрием. Значения коэффициентов уравнений (5.11) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием представлены в таблице 5.9 [147].

Результаты расчёта температурной зависимости теплоёмкости для баббита Б(PbSb15Sn10) натрием по формулам (5.8) и (5.12) через 50 К представлены в таблице 5.10 и на рисунке 5.18. Как видно с ростом температуры и содержание натрия теплоёмкость исходного сплава растёт [147].

С использованием рассчитанных значений теплоёмкости и экспериментально полученных величин скоростей охлаждения образцов, нами был вычислен коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием. Результаты расчета коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием, в зависимости от температуры представлен на рисунке 5.19. Добавка натрия увеличивает температуру теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) [147, 152].

Таблица 5.9 – Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (5.12) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием и эталона (Pb марки C00) [147].

Содержание натрия в баббите, мас. %	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-3}$, Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции R^2
150.57	-0.08	3.65	-2.97	0.999	150.57
0.01	151.13	-0.08	3.56	-2.91	0.999
0.1	151.49	-0.08	5.60	-2.87	0.999
0.5	153.95	-0.04	2.73	-2.30	0.999
1.0	156.01	-0.04	2.73	-2.30	0.998
Эталон	105.60	0.09	0.08	0.05	1.00

Таблица 5.10 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием и эталона (Pb марки С00) [147].

Содержание натрия в баббите, мас. %	Т, К					
	300	350	400	450	500	550
0.0	149.84	152.73	155.89	159.08	162.09	164.71
0.01	150.95	153.84	156.98	160.16	163.15	165.74
0.1	151.88	154.84	158.09	161.38	164.52	167.28
0.5	158.54	161.42	164.43	167.42	170.20	172.61
1.0	160.86	163.83	166.96	170.08	173.00	175.57
Эталон	127.50	130.23	132.80	135.24	137.60	139.91

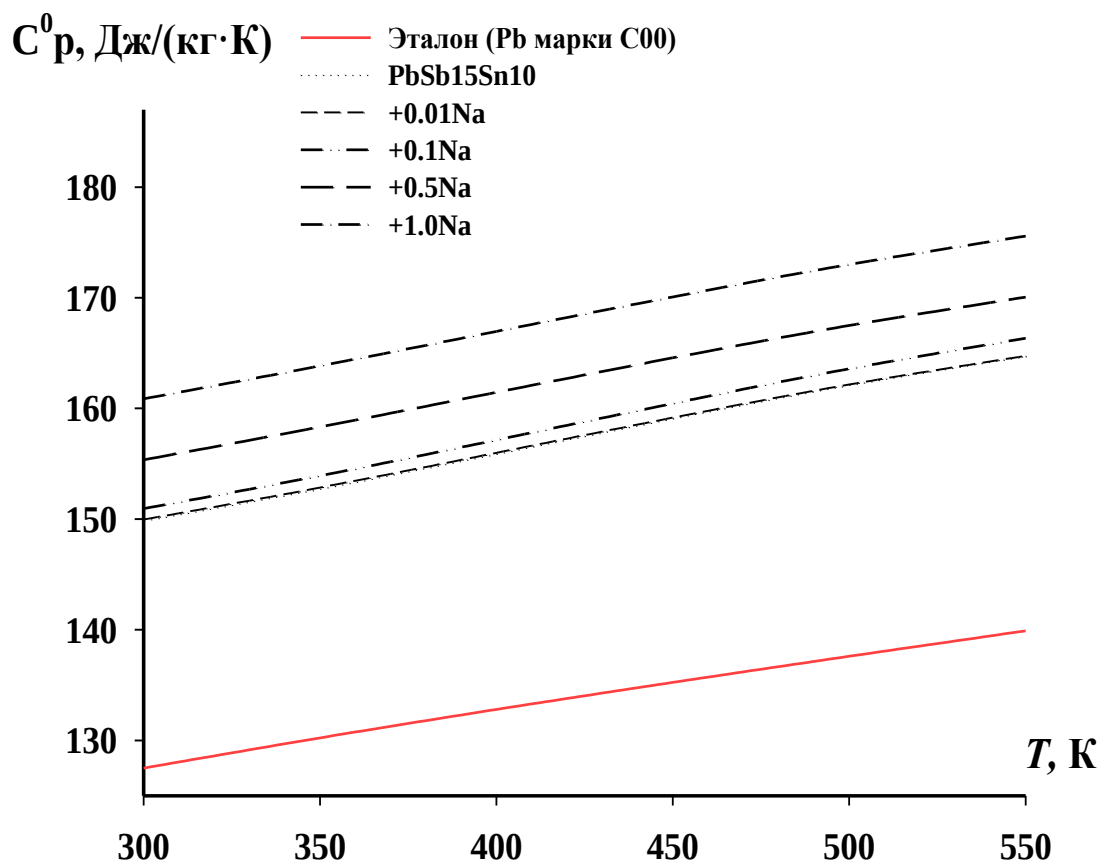


Рисунок 5.18 – Температурная зависимость теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием и эталона (Pb марки С00) [147].

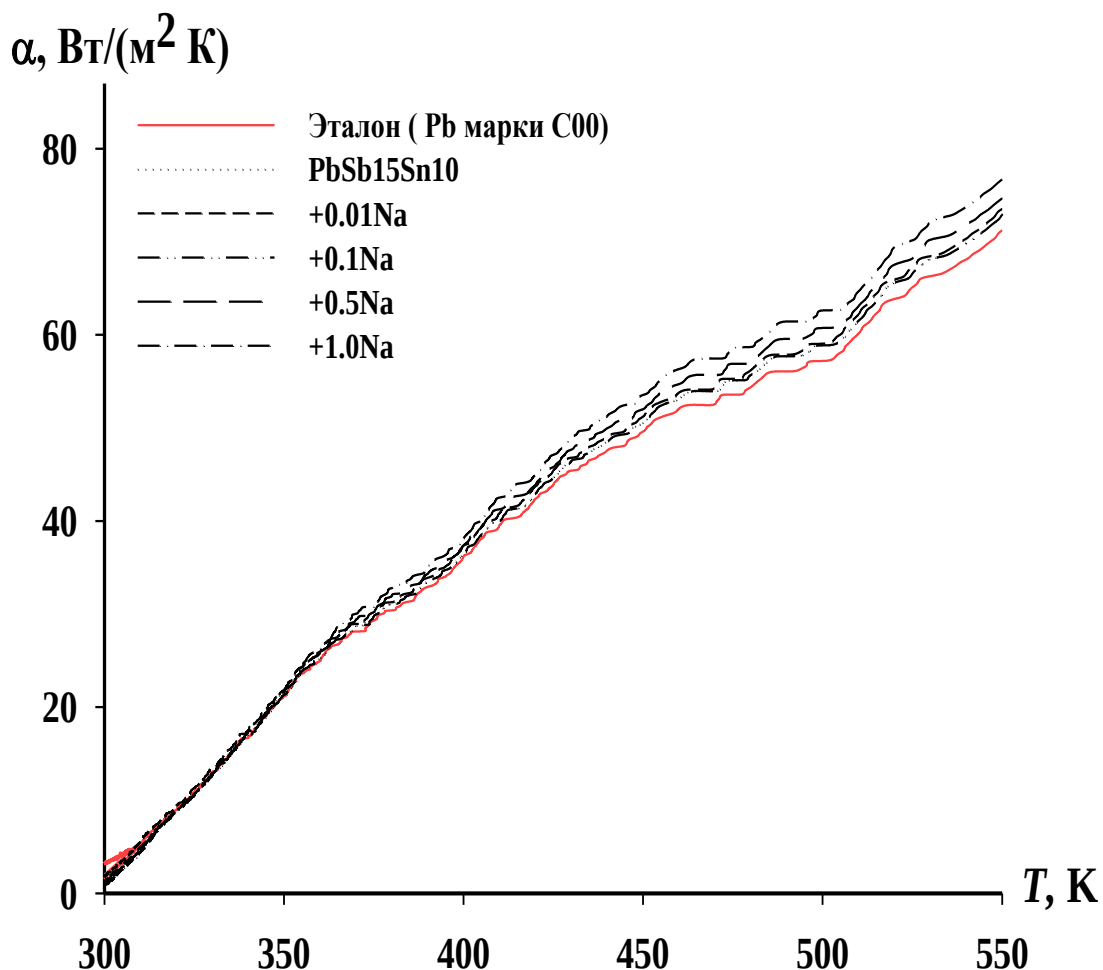


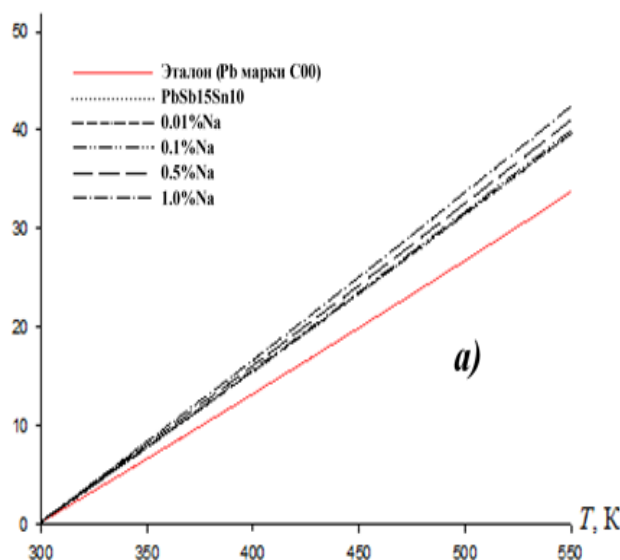
Рисунок 5.19 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием и эталона (Pb марки C00) [147].

Для расчёта температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по (5.14) - (5.16) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), натрием были использованы интегралы от удельной теплоёмкости по уравнению (5.12). Результаты расчёта изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием представлены в таблице 5.11 и на рисунке 5.20 [147, 152].

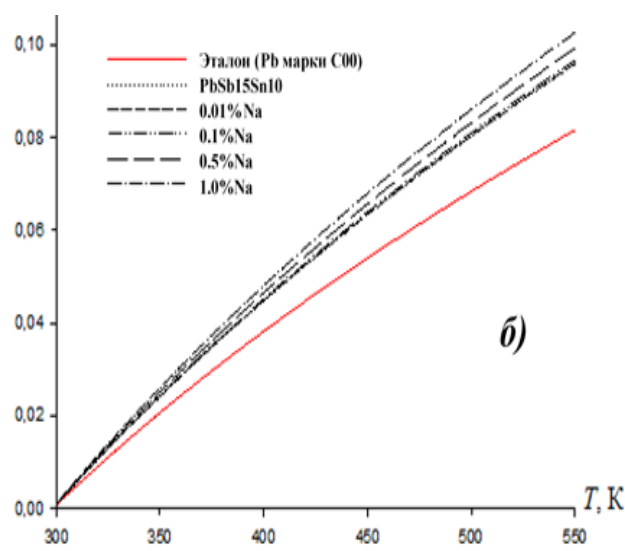
Таблица 5.11 – Температурная зависимость изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием и эталона (Pb марки С00).

Т, К	Эталон	Содержание натрия в баббите, мас. %				
		0.0	0.01	0.1	0.5	1.0
	$[H^0(T) - H^0(T_0)]$, кДж/кг для бабитов					
300	0.236	0.277	0.277	0.281	0.293	0.297
350	6.679	7.856	7.858	7.947	8.291	8.413
400	13.256	15.593	15.668	15.770	16.437	16.683
450	19.957	23.497	23.597	23.757	24.734	25.109
500	26.779	31.572	31.683	31.906	33.176	33.688
550	33.717	39.800	39.906	40.203	41.748	42.404
$[S^0(T) - S^0(T_0)]$, кДж/(кг·К) для бабитов						
300	0.0008	0.0009	0.0009	0.0009	0.0010	0.0010
350	0.0206	0.0242	0.0244	0.0245	0.0256	0.0260
400	0.0382	0.0449	0.0451	0.0445	0.0473	0.0481
450	0.0539	0.0635	0.0638	0.0642	0.0669	0.0679
500	0.0684	0.0804	0.0808	0.0814	0.0847	0.0860
550	0.0816	0.0961	0.0965	0.0972	0.1010	0.1026
$[G^0(T) - G^0(T_0)]$, кДж/кг для бабитов						
300	-0.0007	-0.0008	-0.0009	-0.0009	-0.0010	-0.0010
350	-0.5477	-0.6443	-0.6478	-0.6518	-0.6802	-0.6902
400	-2.0275	-2.3846	-2.3970	-2.4123	-2.5160	-2.5533
450	-4.3391	-5.1048	-5.1296	-5.1630	-5.3819	-6.4623
500	-7.4033	-8.7142	-8.7534	-8.8117	-9.1794	-9.3177
550	-11.1560	-13.1399	-13.1940	-13.2840	-13.8290	-14.0392

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



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



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

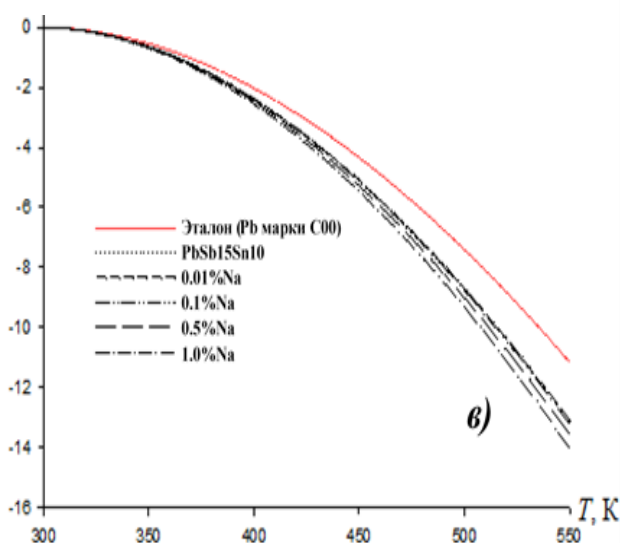


Рисунок 5.20 – Температурная зависимость изменений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием и эталона (Pb марки С00).

Получены полиномы температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием, которые с коэффициентом корреляции $R_{\text{кор.}} = 0.999$ описывают их изменений [146-152].

Результаты исследования теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) показывают, что легирующий компонент в изученном концентрационном интервале (0.01-1.0 мас. %) и температура увеличивают теплоёмкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпию и энтропию исходного сплава. При этом значение энергии Гиббса сплавов от температуры и содержания натрия уменьшается [146-152].

5.5. Теплоёмкость и термодинамические свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием

Основными теплофизическими свойствами материалов являются их теплоёмкость и теплопроводность при изменении температурного режима (нагрев или охлаждении). Эти свойства зависят от температуры, и определяются прямыми измерениями с использованием специальных приборов [169].

Данные о термодинамических свойствах свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием от температуры в литературы отсутствуют. В настоящей работе впервые измерена теплоёмкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием в области температуры 300-550К. Полученные экспериментальные данные позволили вычислить термодинамические функции (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) данных сплавов [148].

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

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием представлены на рисунке 5.21. Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (5.11) для исследованных образцов приведены в таблице 5.12. Кривые зависимости скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием представлены на рисунке 5.22 [148-152].

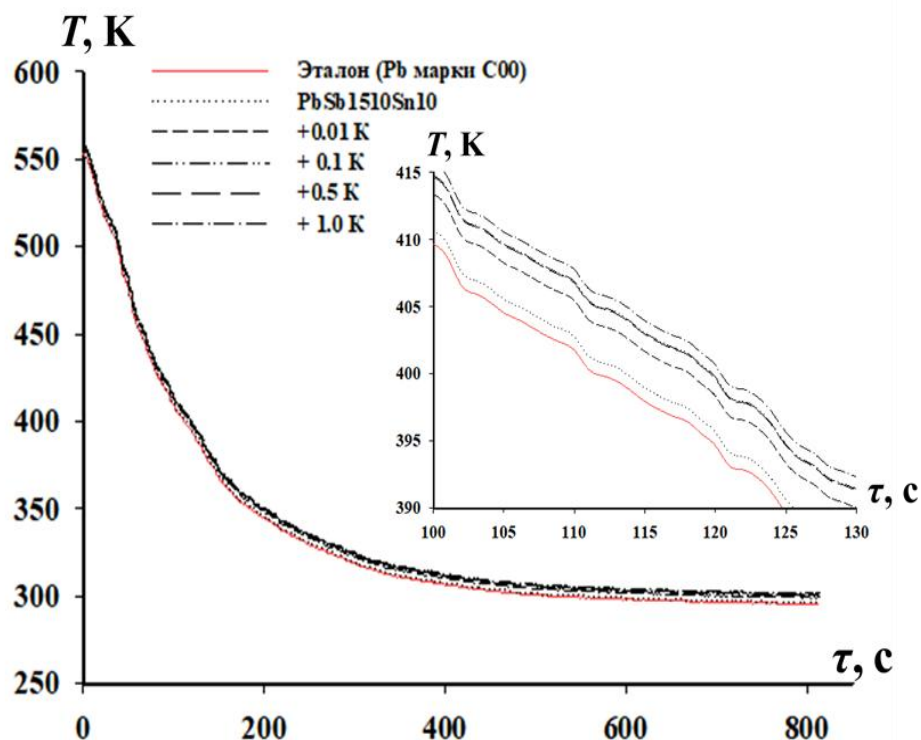


Рисунок 5.21 – Термограммы образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием и эталона (Pb марки С00) [148].

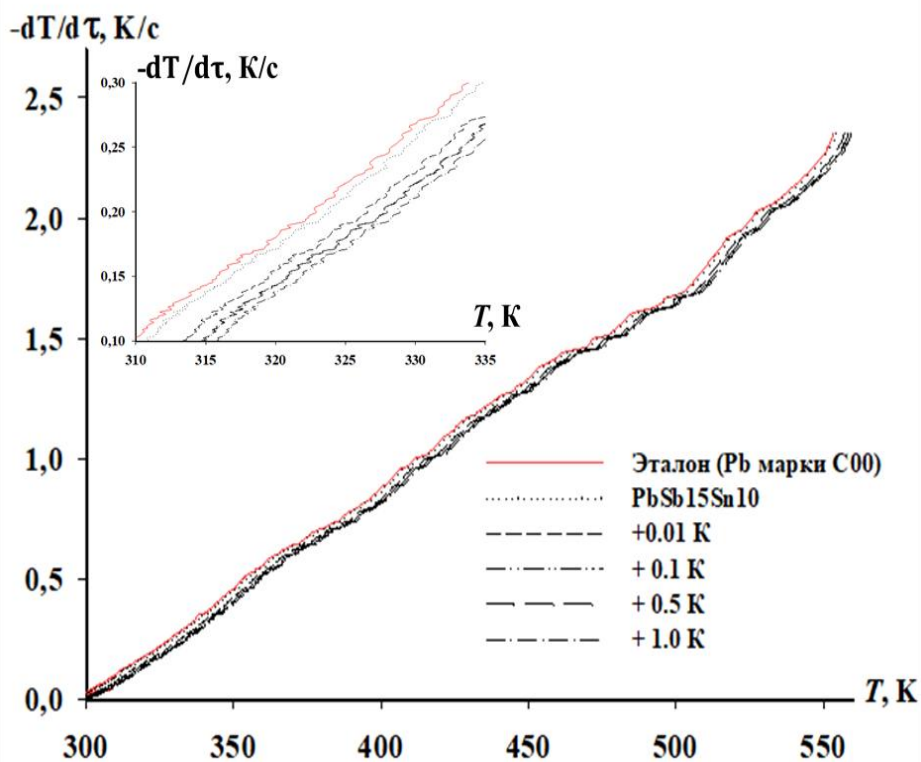


Рисунок 5.22 – График скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием и эталона (Pb марки С00) [148].

Далее по рассчитанным значениям величин скоростей охлаждения образцов из сплавов по уравнению (5.11) была вычислена удельная теплоёмкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием. При температуре выше комнатной температурная зависимость теплоёмкостей сплавов описывается эмпирическим уравнением (5.12) [148-151].

Таблица 5.12 – Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (5.11) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием и эталона (Pb марки C00) [148].

Содержание калия в баббите, мас. %	a , К	$b \cdot 10^{-2}$, c^{-1}	p , К	$k \cdot 10^{-4}$, c^{-1}	ab , Kc^{-1}	$pk \cdot 10^{-3}$, Kc^{-1}
0.0	264.43	8.87	309.67	2.77	2.34	8.59
0.01	264.44	8.87	303.18	2.80	2.33	8.49
0.1	264.44	8.87	305.88	2.82	2.35	8.56
0.5	264.44	8.87	307.18	2.83	2.35	8.60
1.0	264.44	8.87	307.28	2.86	2.35	8.60
Эталон	264.43	8.87	308.67	2.78	2.34	8.59

Значения коэффициентов уравнения температурной зависимости теплоёмкости (5.12) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием, представлены в таблице 5.13 [148].

Результаты расчёта температурной зависимости теплоёмкости для баббита Б(PbSb15Sn10) калием по формулам (5.8) и (5.12) через 50 К представлены на рисунке 5.23 и в таблице 5.14. Как видно с ростом температуры и содержание калия теплоёмкость сплавов растёт [146-152].

Таблица 5.13 – Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (5.12) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием и эталона (Pb марки C00) [148].

Содержание калия в баббите, мас. %	a , Дж / (кг·К)	b , Дж / (кг·К ²)	$c \cdot 10^{-3}$, Дж / (кг·К ³)	$d \cdot 10^{-5}$, Дж / (кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции R^2
0.0	150.57	-0.08	3.65	-2.97	0.999
0.01	150.71	-0.08	3.61	-2.30	0.999
0.1	150.77	-0.08	3.63	-2.91	0.999
0.5	151.24	-0.07	3.37	-2.87	0.999
1.0	151.87	-0.05	3.04	-2.68	0.998
Эталон	105.60	0.09	0.08	0.05	1.00

Таблица 5.14 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием и эталона (Pb марки C00) [148].

Содержание калия в баббите, мас. %	Т, К					
	300	350	400	450	500	550
0.0	149.84	152.73	155.89	159.08	162.09	164.71
0.01	149.98	152.86	155.98	159.15	162.14	164.72
0.1	150.48	153.36	156.49	159.66	162.64	165.21
0.5	153.00	155.97	159.15	162.34	165.32	167.88
1.0	156.16	159.22	162.43	165.61	168.55	171.08
Эталон	127.50	130.23	132.80	135.24	137.60	139.91

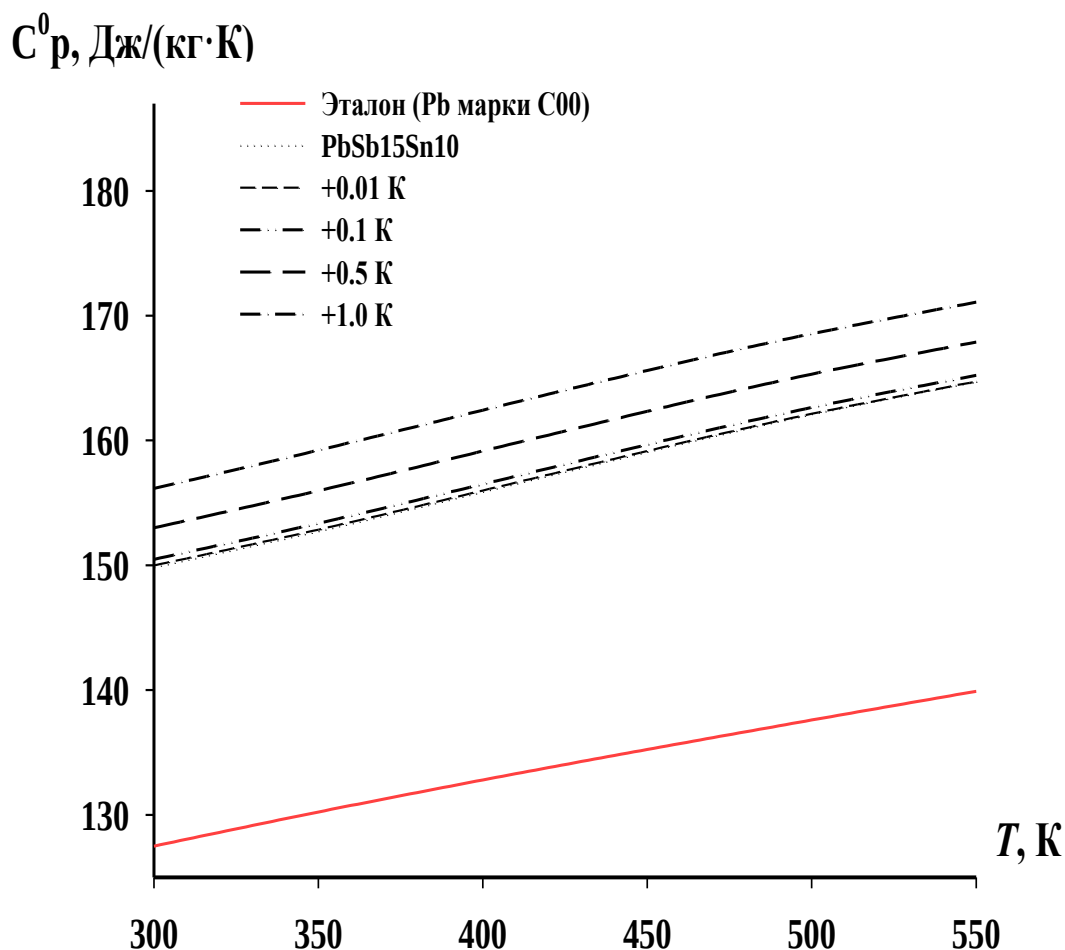


Рисунок 5.23 – Температурная зависимость теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием и эталона (Pb марки C00) [148].

С использованием рассчитанных значений теплоёмкости и экспериментально полученных величин скоростей охлаждения образцов, нами был вычислен коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием по формуле (5.13) [148-151].

На рисунке 5.24 приведены результаты расчета коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием, в зависимости от температуры. Добавка калия увеличивает температуру коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) [148-151].

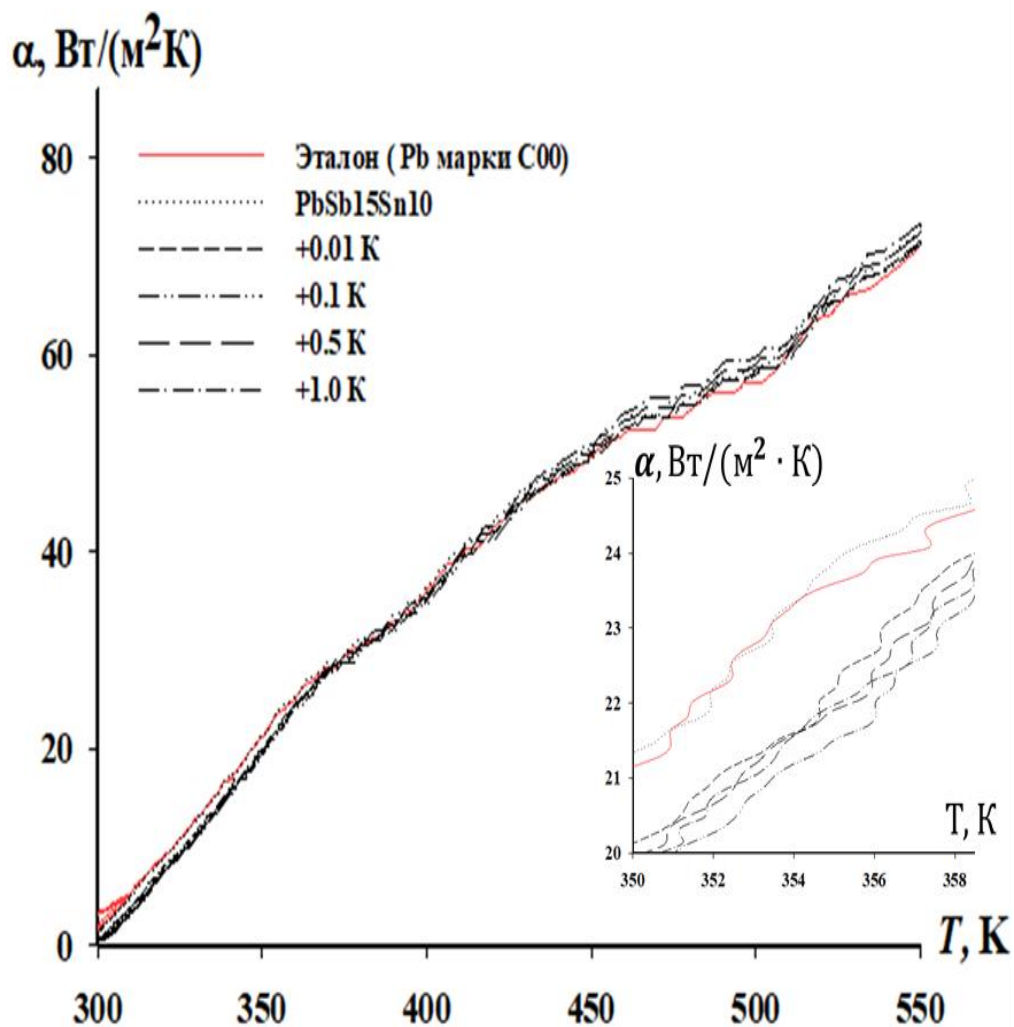


Рисунок 5.24 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием и эталона (Pb марки C00) [148].

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по (5.14) - (5.16) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием были использованы интегралы от удельной теплоёмкости по уравнению (5.12) [148].

Результаты расчёта изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием представлены в таблице 5.15 и на рисунке 5.25 [148].

Таблица 5.15 – Температурная зависимость изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием и эталона (Pb марки С00).

Т, К	Эталон	Содержание калия в сплаве, мас.%				
		0.0	0.01	0.1	0.5	1.0
	$[H^0(T) - H^0(T_0)]$, кДж/кг для баббитов					
300	0.236	0.277	0.277	0.278	0.283	0.289
350	6.679	7.856	7.846	7.873	8.006	8.172
400	13.256	15.593	15.567	15.618	15.884	16.213
450	19.957	23.497	23.446	23.523	23.921	24.414
500	26.779	31.572	31.480	31.582	32.114	32.769
550	33.717	39.800	39.653	39.780	40,446	41.263
$[S^0(T) - S^0(T_0)]$, кДж/(кг·К) для баббитов						
300	0.0008	0.0009	0.0009	0.0009	0.0009	0.0010
350	0.0206	0.0242	0.0242	0.0243	0.0247	0.0253
400	0.0382	0.0449	0.0448	0.0450	0.0458	0.0467
450	0.0539	0.0635	0.0634	0.0636	0.0647	0.0661
500	0.0684	0.0804	0.0803	0.0806	0.0819	0.0836
550	0.0816	0.0961	0.0960	0.0962	0.0978	0.0998
$[G^0(T) - G^0(T_0)]$, кДж/кг для баббитов						
300	-0.0007	-0.0008	-0.0008	-0.0009	-0.0009	-0.0009
350	-0.5477	-0.6443	-0.6436	-0.6457	-0.6567	-0.6703
400	-2.0275	-2.3846	-2.3816	-2.3895	-2.4299	-2.4804
450	-4.3391	-5.1048	-5.0967	-5.1135	-5.2002	-5.3078
500	-7.4033	-8.7142	-8.6974	-8.7259	-8.8736	-9.0568
550	-11.156	-13.1399	-13.1097	-13.1525	-13.3747	-13.6496

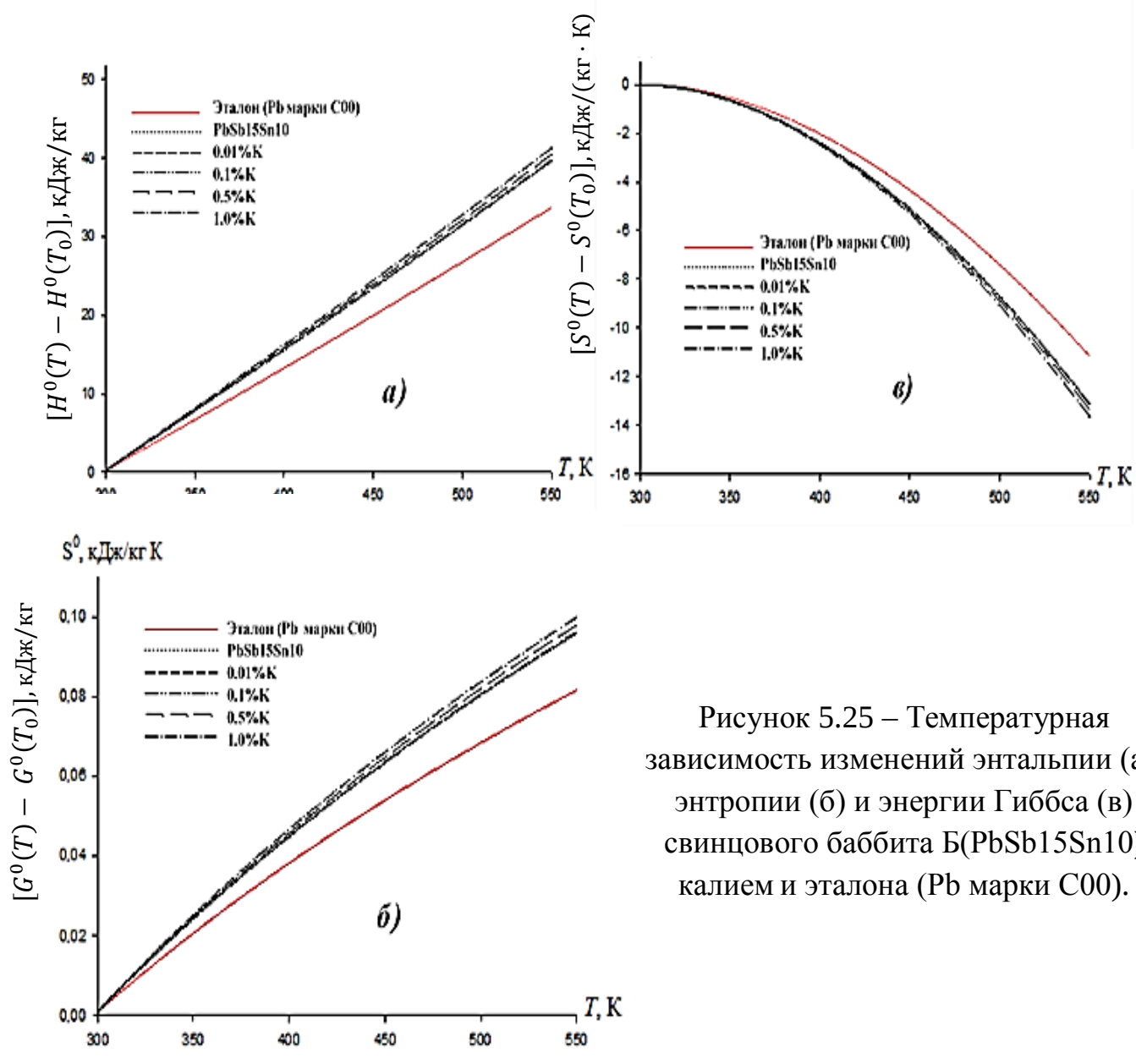


Рисунок 5.25 – Температурная зависимость изменений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием и эталона (Pb марки С00).

В режиме «охлаждения» по известной теплоёмкости эталонного образца из Pb марки С00 определена удельная теплоёмкость и термодинамические функции (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием и установлены полиномы, описывающие их изменений [148].

Результаты исследования теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) показывают, что легирующий компонент в изученном концентрационном интервале (0.01-1.0 мас. %) увеличивает теплоёмкость, энтальпию и энтропию исходного сплава, при этом значение энергии Гиббса сплавов уменьшается [146-152].

5.6. Влияние добавки кальция на температурную зависимость теплофизических свойств и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10)

Одним из важнейших физических свойств свинцового баббита является теплоёмкость. В данном разделе приведены результаты исследования температурной зависимости удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного кальцием в режиме «охлаждения» в диапазоне 300-550 К.

Для определения скорости охлаждения строят кривые охлаждения исследуемых образцов. Кривая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его в неподвижном воздухе. Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием представлены на рисунке 5.26. Шаг измерения температуры составил 0.1 К. Время интервала фиксации температуры составляло 10 с. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 313 К до 673 К составляла $\pm 1\%$, а в интервале более 673 К $\pm 2.5\%$. Погрешность измерения теплоёмкости по предлагаемой методике не превышает 4%. В нашем случае погрешность не превышал 1.5%. Вся обработка результатов производилась по программе MS Excel и графики строились с помощью программы Sigma Plot 10.0. Коэффициент корреляции составил не менее 0.999 [146-152].

Полученные кривые охлаждения образцов из указанных сплавов (рис. 5.26 а) описываются уравнением вида [149]:

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (5.10)$$

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

Дифференцируя уравнение (5.10) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов из сплавов [149]:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (5.11)$$

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (5.11) для исследованных образцов приведены в таблице 5.16. Кривые зависимости скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного кальцием представлены на рисунке 5.26 б [149].

Далее по рассчитанным значениям величин скоростей охлаждения образцов из сплавов по уравнению (5.11) была вычислена удельная теплоёмкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием. Затем проведя полиномную регрессию получили следующую общую уравнению для описания температурной зависимости теплоёмкости сплавов [149-152]:

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (5.12)$$

Таблица 5.16 – Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (5.11) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием и эталона (Pb марки С00) [149].

Содержание кальция в баббите, мас. %	a , К	$b \cdot 10^{-2}$, $с^{-1}$	p , К	$k \cdot 10^{-4}$, $с^{-1}$	ab , $Кс^{-1}$	$pk \cdot 10^{-3}$, $Кс^{-1}$
0.0	264.43	8.87	309.67	2.77	2.34	8.59
0.01	264.44	8.87	311.38	2.76	2.35	8.60
0.1	264.44	8.87	312.78	2.75	2.35	8.60
0.5	264.44	8.87	313.68	2.74	2.35	8.59
1.0	264.43	8.87	314.57	2.73	2.34	8.59
Эталон	264.43	8.87	308.67	2.78	2.34	8.59

Значения коэффициентов уравнении (5.11) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного кальцием, представлены в таблице 5.17 [149].

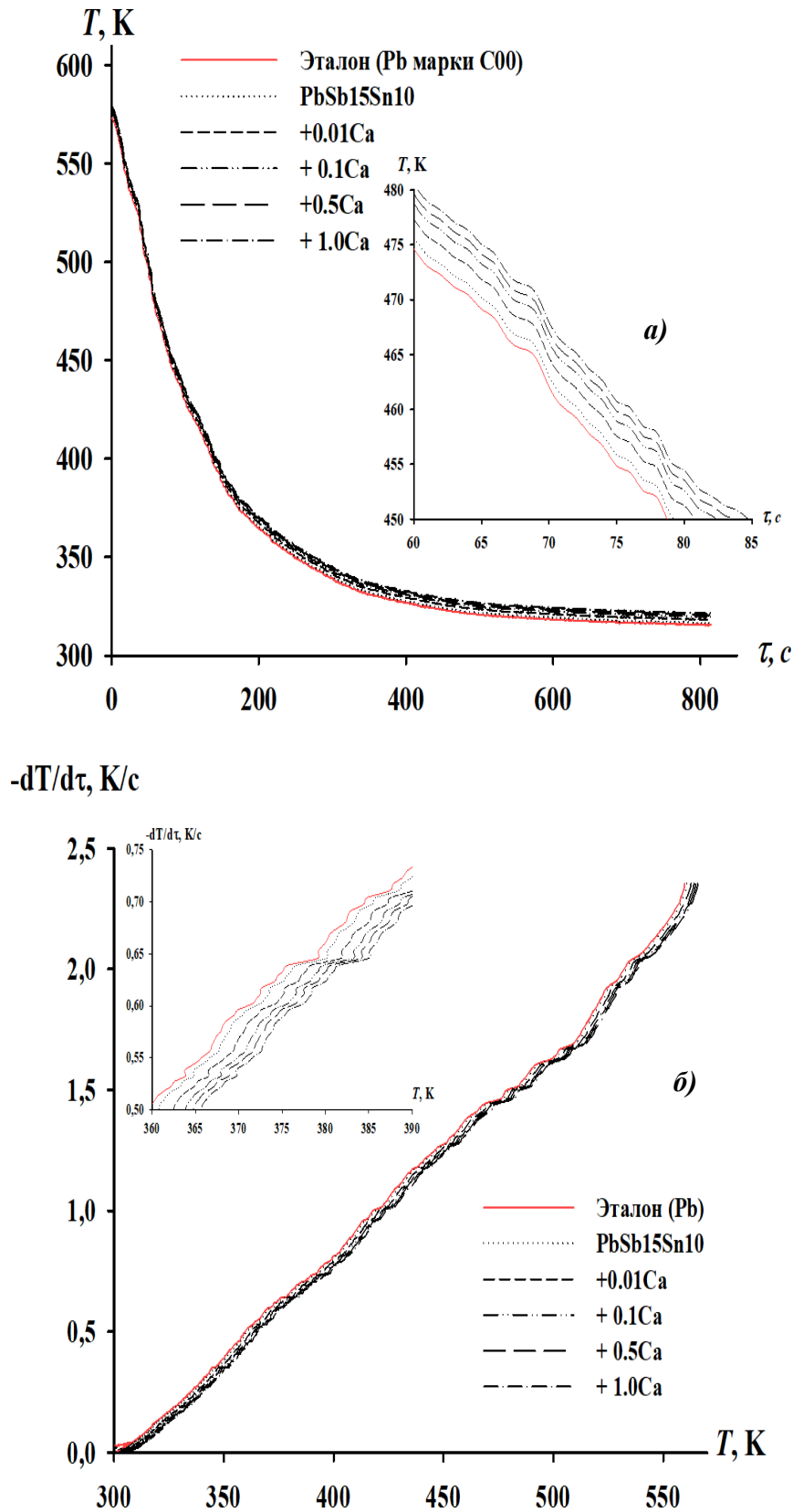


Рисунок 5.26 – График зависимости температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного кальцием и эталона (Pb марки С00) [149].

Таблица 5.17 – Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (5.12) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием и эталона (Pb марки С00) [149].

Содержание кальция в баббите, мас. %	a , $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	b , $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^2)$	$c\cdot 10^{-3}$, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^3)$	$d\cdot 10^{-5}$, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^4)$	Коэффициент корреляции R^2
0.0	150.57	-0.08	3.65	-2.97	0.999
0.01	150.73	-0.08	3.67	-2.99	0.999
0.1	151.92	-0.09	3.82	-3.10	0.999
0.5	157.23	-0.11	4.51	-3.62	0.999
1.0	163.87	-0.15	5.37	-4.26	0.999
Эталон	105.60	0.09	0.08	0.05	1.00

Результаты расчёта температурной зависимости теплоёмкости для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием по формулам (5.8) и (5.12) через 50 К представлены в таблице 5.18 и на рисунке 5.27 а. Как видно с ростом температуры и содержание кальция теплоёмкость сплавов растёт [149-151].

Таблица 5.18 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного кальцием и эталона (Pb марки С00) [149].

Содержание кальция 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	149.92	152.80	155.95	159.15	162.16	164.76
0.1	150.36	153.26	156.44	159.68	162.72	165.36
0.5	152.47	155.45	158.79	162.20	165.43	168.20
1.0	155.10	158.19	161.73	165.39	168.87	171.84
Эталон	127.50	130.23	132.80	135.24	137.60	139.90

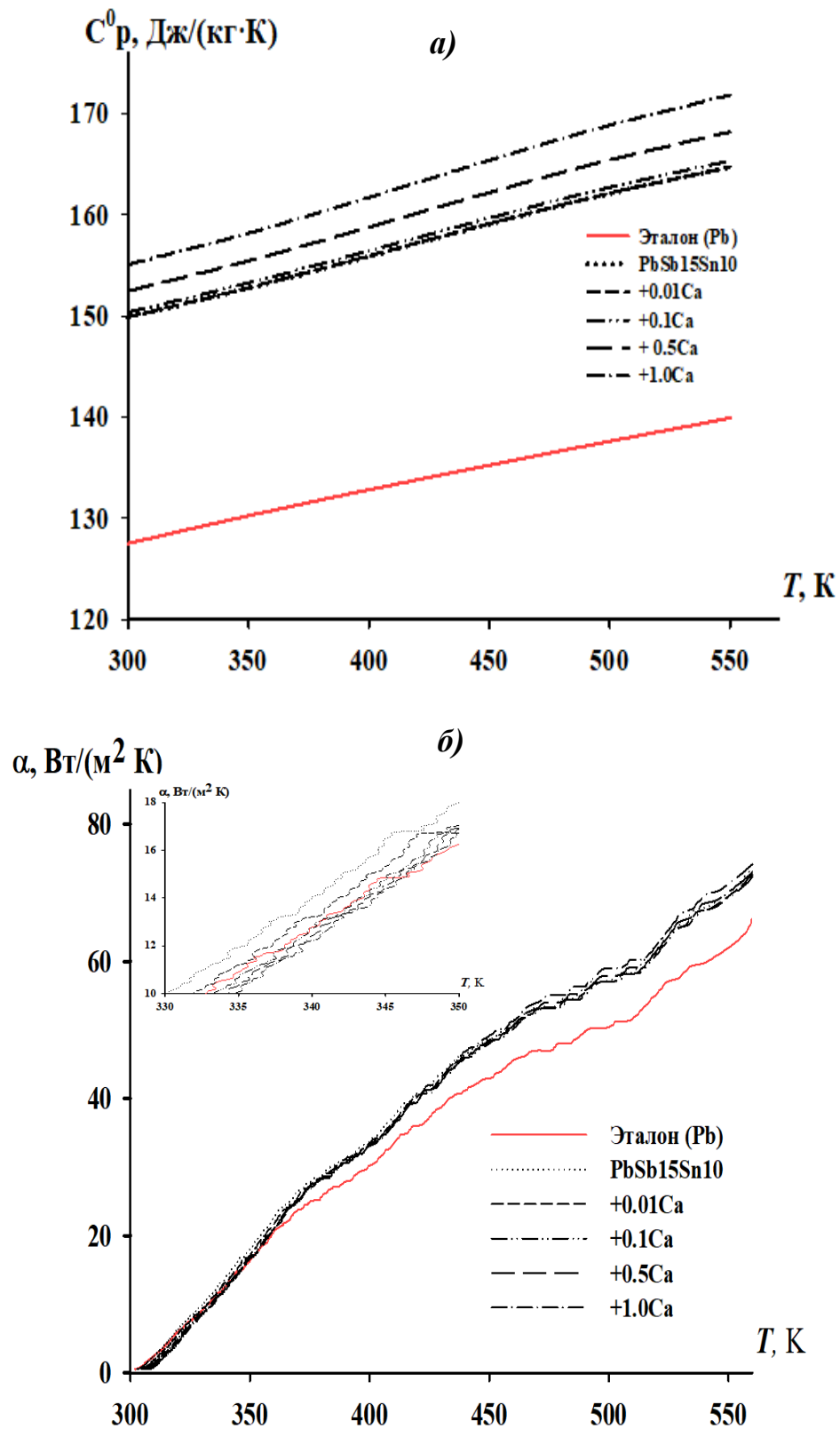


Рисунок 5.27 – Температурная зависимость теплоёмкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием и эталона (Pb марки С00) [149].

С использованием рассчитанных значений теплоёмкости и экспериментально полученных величин скоростей охлаждения образцов, нами вычислена коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием по формуле [149]:

$$\alpha = \frac{c_p^0 \cdot m \cdot \frac{dT}{dt}}{(T - T_0) \cdot S}, \quad (5.13)$$

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

На рисунке 5.27 б приведены результаты расчета коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием, в зависимости от температуры. Добавка кальция увеличивает коэффициент теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) [149].

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по (5.14) - (5.16) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием были использованы интегралы от удельной теплоёмкости по уравнению (5.12) [149]:

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = \alpha(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{b}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (5.14)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + \frac{b}{2}(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{b}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (5.15)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (5.16)$$

где $T_0 = 298.15$ К.

Результаты расчёта изменений основных термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием представлены в таблице 5.19 [149].

Видно, что энтальпия и энтропия сплавов от температуры и содержания кальция растут, а значение энергии Гиббса имеет обратную зависимость [149].

Таблица 5.19 – Температурная зависимость изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием и эталона (Pb марки С00).

Т, К	Эталон	Содержание кальция в сплаве, мас. %				
		0.0	0.01	0.1	0.5	1.0
	$[H^0(T) - H^0(T_0)]$, кДж/кг для сплавов					
300	0.235	0.277	0.277	0.278	0.281	0.286
350	6.679	7.839	7.843	7.867	7.978	8.116
400	13.256	15.554	15.562	15.609	15.833	16.113
450	19.957	23.429	23.440	23.513	23.858	24.292
500	26.779	31.460	31.474	31.574	32.051	32.650
550	33.716	39.632	39.649	39.779	40.395	41.171
$[S^0(T) - S^0(T_0)]$, кДж/(кг·К) для сплавов						
300	0.0007	0.0009	0.0009	0.0009	0.0009	0.0009
350	0.0206	0.0242	0.0242	0.0243	0.0246	0.0250
400	0.0382	0.0448	0.0448	0.0449	0.0456	0.0464
450	0.0539	0.0633	0.0634	0.0636	0.0645	0.0657
500	0.0683	0.0803	0.0803	0.0805	0.0817	0.0833
550	0.0815	0.0958	0.0959	0.0962	0.0977	0.0995
$[G^0(T) - G^0(T_0)]$, кДж/кг для сплавов						
300	-0.0007	-0.0008	-0.0008	-0.0008	-0.0008	-0.0008
350	-0.5476	-0.6430	-0.6433	-0.6453	-0.6543	-0.6657
400	-2.0275	-2.3796	-2.3808	-2.3879	-2.4217	-2.4640
450	-4.3391	-5.0925	-5.0951	-5.1105	-5.1837	-5.2754
500	-7.4033	-8.6907	-8.6950	-8.7216	-8.8484	-9.0071
550	-11.1565	-13.1004	-13.1066	-13.1474	-13.3412	-13.5842

Результаты исследования теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием показывают, что легирующий компонент в изученном концентрационном интервале (0.01-1.0 мас. %) увеличивает теплоёмкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпию и

энтропию исходного сплава. При этом значение энергии Гиббса сплавов уменьшается [149].

Получены полиномы температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием, которые с коэффициентом корреляции $R^2_{\text{корр.}} = 0.999$ описывают их изменения [149-152].

Установленные теплофизические и термодинамические характеристики свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием дополняют страницы соответствующих справочников и могут использоваться при проектировании изделий из них [149].

5.7. Влияние стронция на теплоёмкость и термодинамические функции свинцового баббита Б(PbSb15Sn10)

Термодинамические и теплофизические свойства свинца и его сплавов являются предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Имеющиеся экспериментальные данные включают измерения теплоёмкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при нормальном давлении в диапазоне температуры 300-550 К [170].

В этом разделе представлены результаты экспериментального определения теплофизических свойств свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием и расчет температурной зависимости изменений термодинамических функций данных сплавов [150].

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием представлены на рисунке 5.28. Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (5.11) для исследованных образцов приведены в таблице 5.20. Кривые зависимости скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием представлены на рисунке 5.28 б [146-152].

Таблица 5.20 – Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (5.11) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием и эталона (Pb марки С00) [150].

Содержание стронция 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	8.87	309.67	2.77	2.34	8.59
0.01	264.44	8.87	308.38	2.79	2.35	8.60
0.1	264.44	8.87	310.78	2.77	2.35	8.60
0.5	264.44	8.87	311.68	2.76	2.35	8.59
1.0	264.44	8.87	326.07	2.63	2.34	8.59
Эталон	264.43	8.87	308.67	2.78	2.34	8.59

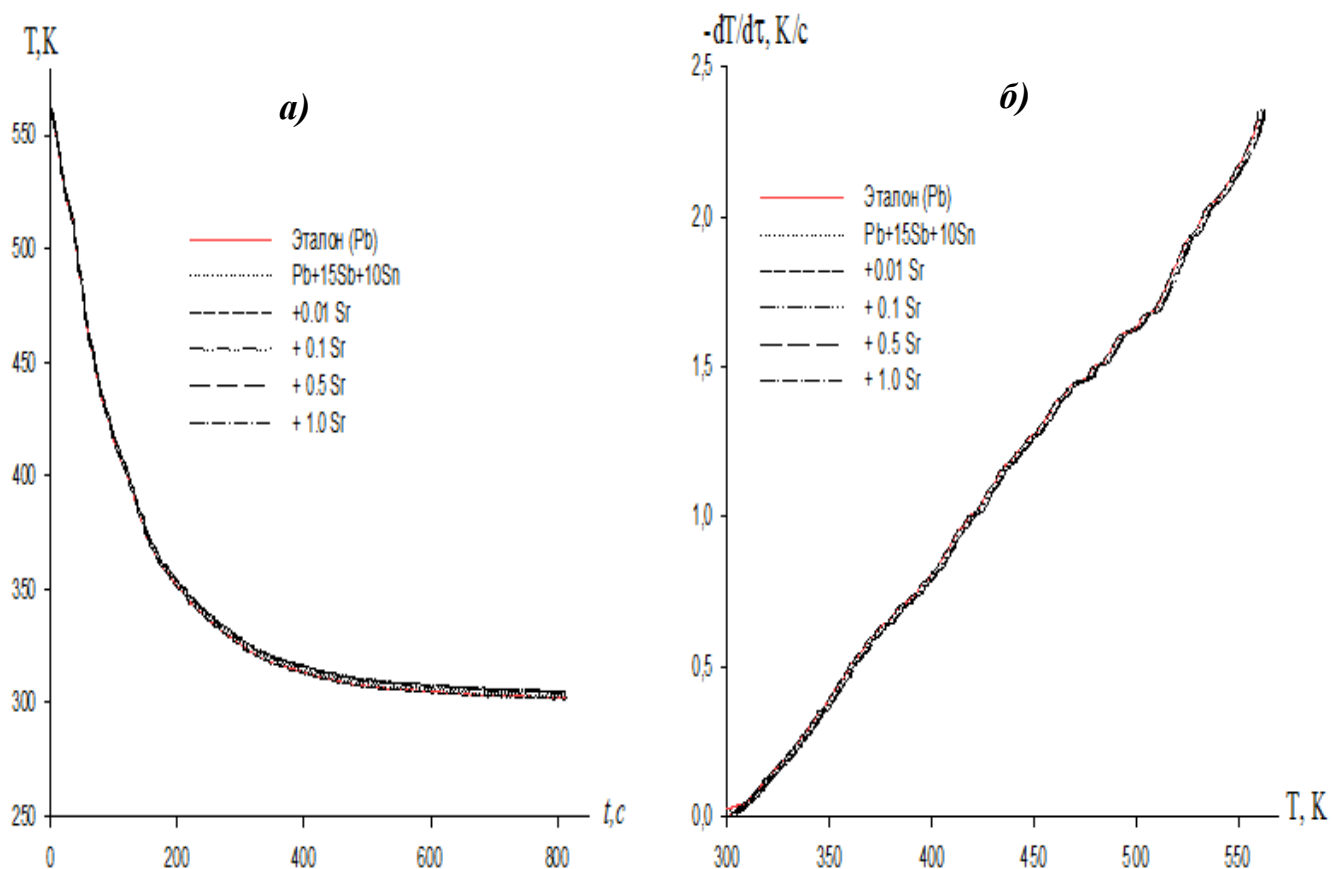


Рисунок 5.28 – График зависимости температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием и эталона (Pb марки С00) [150].

Далее по рассчитанным значениям величин скоростей охлаждения образцов из сплавов по уравнению (5.11) была вычислена удельная теплоёмкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием. Затем проведя полиномную регрессию получили следующую общую уравнению для описания температурной зависимости теплоёмкости сплавов [150-152]:

Значения коэффициентов уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3$ температурной зависимости теплоёмкости для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием, представлены в таблице 5.21 [150-152].

Таблица 5.21 – Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (5.12) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием и эталона (Pb марки С00) [150].

Содержание стронция в баббите, мас. %	a , $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	b , $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^2)$	$c\cdot 10^{-3}$, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^3)$	$d\cdot 10^{-5}$, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^4)$	Коэффициент корреляции R^2
0.0	150.57	-0.08	3.65	-2.97	0.999
0.01	150,63	-0.08	3.65	-2.97	0.999
0.1	150.93	-0.08	3.68	-3.00	0.999
0.5	152.28	-0.09	3.81	-3.08	0.999
1.0	153.97	-0.09	3.98	-3.19	0.999
Эталон	105.60	0.09	0.08	0.05	1.00

Результаты расчёта температурной зависимости теплоёмкости для баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием по формулам (5.8) и (5.12) через 50 К представлены в таблице 5.22 и на рисунке 5.29 а. Как видно с ростом температуры и содержание стронция теплоёмкость сплавов увеличивается [150, 151].

Таблица 5.22 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием и эталона (Pb марки С00) [150].

Содержание стронция 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	149.87	152.75	155.90	159.09	162.11	164.72
0.1	150.00	152.88	156.01	159.19	162.18	164.77
0.5	150.72	153.62	156.81	160.06	163.13	165.80
1.0	151.69	154.64	157.91	161.26	164.45	167.23
Эталон	127.50	130.23	132.80	135.24	137.60	139.90

С использованием рассчитанных значений теплоёмкости и экспериментально полученных величин скоростей охлаждения образцов, нами был вычислен коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием по формуле [150]:

$$\alpha = \frac{c_p^0 \cdot m \cdot \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}, \quad (5.13)$$

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

На рисунке 5.29 б приведены результаты расчета коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием и эталона (Pb марки С00) в зависимости от температуры. Добавка стронция увеличивает коэффициент теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) [150].

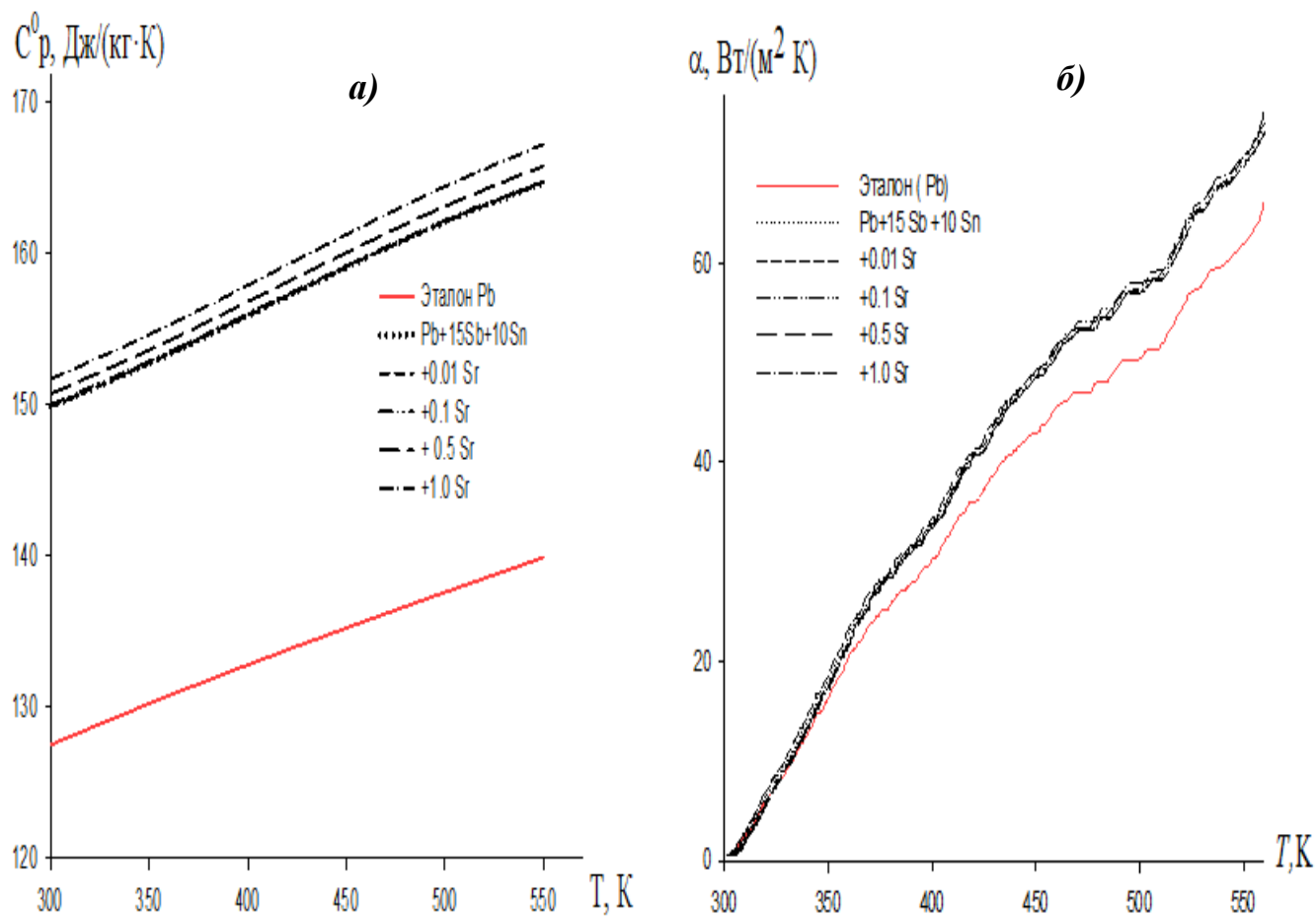


Рисунок 5.29 – Температурная зависимость теплоёмкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием и эталона (Pb марки C00) [150].

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по (5.14) - (5.16) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием были использованы интегралы от удельной теплоёмкости по уравнению (5.12) [150]:

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = \alpha(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{b}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (5.14)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + \frac{b}{2}(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{b}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (5.15)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)]. \quad (5.16)$$

где $T_0 = 298.15 \text{ K}$.

Результаты расчёта изменений основных термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием и эталона (Pb марки С00) представлены в таблице 5.23.

Таблица 5.23 – Температурная зависимость изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием и эталона (Pb марки С00).

Т, К	Эталон	Содержание стронция в сплаве, мас. %				
		0.0	0.01	0.1	0.5	1.0
	$[H^0(T) - H^0(T_0)]$, кДж/кг для сплавов					
300	0.235	0.277	0.277	0.277	0.278	0.280
350	6.679	7.839	7.841	7.848	7.885	7.937
400	13.256	15.554	15.557	15.570	15.646	15.750
450	19.957	23.429	23.433	23.450	23.568	23.730
500	26.779	31.460	31.464	31.486	31.649	31.874
550	33.716	39.632	39.637	39.662	39.875	40.168
$[S^0(T) - S^0(T_0)]$, кДж/(кг·К) для сплавов						
300	0.0007	0.0009	0.0009	0.0009	0.0009	0.0009
350	0.0206	0.0242	0.0242	0.0242	0.0243	0.0245
400	0.0382	0.0448	0.0448	0.0448	0.0450	0.0454
450	0.0539	0.0633	0.0633	0.0634	0.0637	0.0641
500	0.0683	0.0803	0.0803	0.0803	0.0807	0.0813
550	0.0815	0.0958	0.0958	0.0959	0.0964	0.0971
$[G^0(T) - G^0(T_0)]$, кДж/кг для сплавов						
300	-0.00073	-0.00086	-0.00086	-0.00086	-0.00086	-0.00087
350	-0.54769	-0.64307	-0.6432	-0.64375	-0.64683	-0.65102
400	-2.02751	-2.3796	-2.38006	-2.38204	-2.39353	-2.40925
450	-4.33911	-5.09258	-5.0935	-5.09762	-5.12251	-5.15666
500	-7.40333	-8.69077	-8.69225	-8.69904	-8.74217	-8.80144
550	-11.1565	-13.1004	-13.1025	-13.1124	-13.1785	-13.2694

Получены полиномы температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием, которые с коэффициентом корреляции $R^2_{\text{корр.}} = 0.999$ описывают их изменения [150-152].

Результаты исследования теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) показывают, что легирующий компонент в изученном концентрационном интервале (0.01-1.0 мас. %) увеличивает теплоёмкость, энтальпию и энтропию исходного сплава. При этом значение энергии Гиббса сплавов уменьшается [150-152].

Установленные теплофизические и термодинамические характеристики свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием дополняют страницы соответствующих справочников и могут использоваться при проектировании изделий из них [150].

5.8. Влияние бария на теплофизические свойства и термодинамические функции свинцового баббита Б(PbSb15Sn10)

Основными теплофизическими свойствами материалов являются их теплоёмкость и теплопроводность при изменении температурного режима. Эти свойства зависят от температуры, и определяются прямыми измерениями с использованием специальных приборов [171].

Данные о термодинамических свойствах свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием от температуры в литературе отсутствуют. Нами впервые измерена теплоёмкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием в области температуры 300-550 К. Полученные экспериментальные данные позволили вычислить термодинамические функции (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) данных сплавов [151].

В этом разделе представлены результаты экспериментального определения теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием и расчета

температурной зависимости изменений термодинамических функций данных сплавов [151].

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием представлены на рисунке 5.30 а. Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (5.11) для исследованных образцов приведены в таблице 5.24. Кривые зависимости скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием представлены на рисунке 5.30 б [146-152].

Далее по рассчитанным значениям величин скоростей охлаждения образцов из сплавов по уравнению (5.11) была вычислена удельная теплоёмкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием. Общее уравнение для описания температурной зависимости теплоёмкости сплавов имеет вид (5.12) [151, 152].

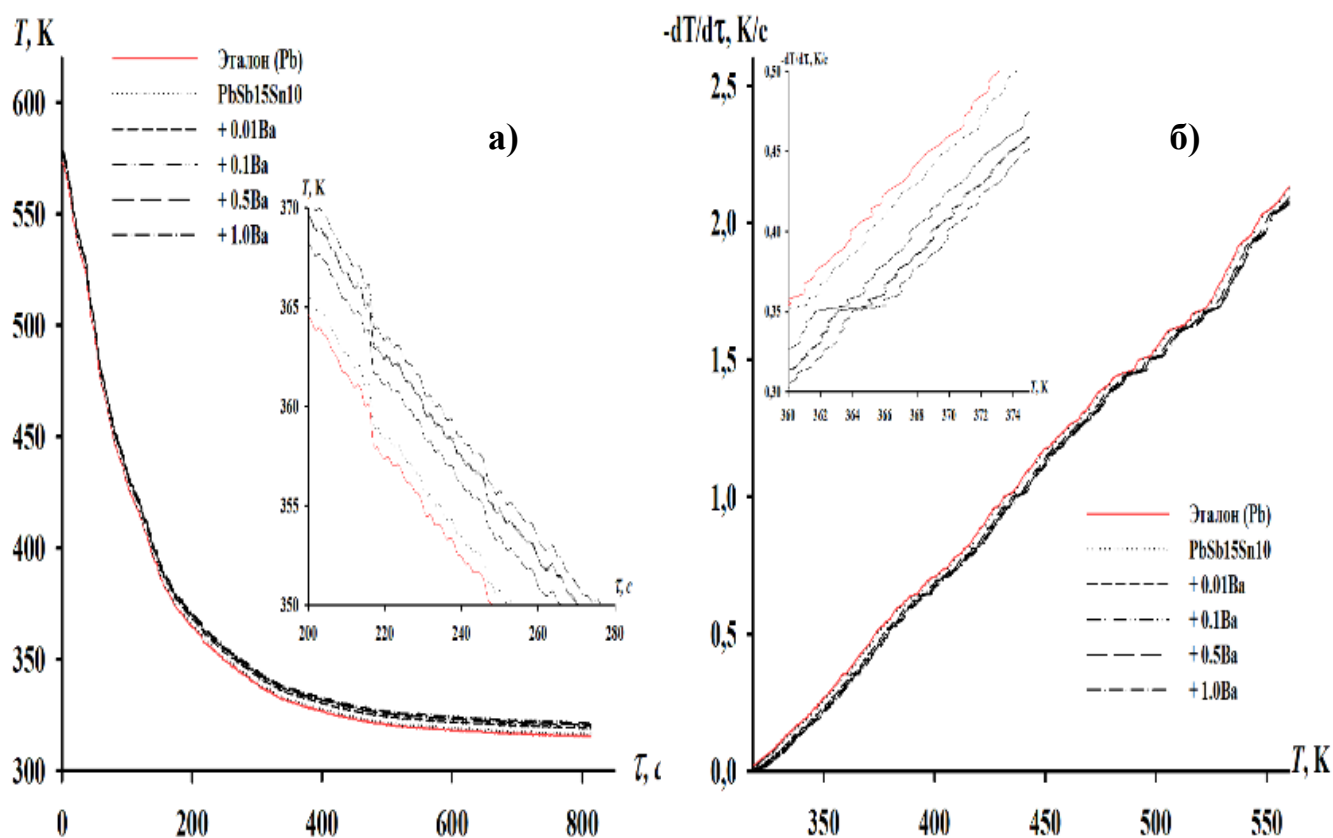


Рисунок 5.30 – График и зависимости температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием и эталона (Pb марки С00) [151].

Таблица 5.24 – Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (5.11) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) бариом и эталона (Pb марки С00) [151].

Содержание бария в баббите, мас. %	a , К	$b \cdot 10^{-2}$, $с^{-1}$	p , К	$k \cdot 10^{-4}$, $с^{-1}$	ab , $Кс^{-1}$	$pk \cdot 10^{-3}$, $Кс^{-1}$
0.0	264.43	8.87	309.67	2.77	2.34	8.59
0.01	264.44	8.87	325.88	2.64	2.35	8.59
0.1	264.44	8.87	327.28	2.63	2.35	8.59
0.5	264.44	8.87	327.17	2.62	2.35	8.59
1.0	264.42	8.87	328.17	2.62	2.35	8.59
Эталон	264.43	8.87	308.67	2.78	2.34	8.59

Значения коэффициентов уравнении (5.12) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) бариом, представлены в таблице 5.25 [151].

Таблица 5.25 – Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (5.12) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) бариом и эталона (Pb марки С00) [151].

Содержание бария в баббите, мас. %	a , $Дж / (кг \cdot К)$	b , $Дж / (кг \cdot К^2)$	$c \cdot 10^{-3}$, $Дж / (кг \cdot К^3)$	$d \cdot 10^{-5}$, $Дж / (кг \cdot К^4)$	Коэффициент корреляции R^2
0.0	150.57	-0.08	3.65	-2.97	0.999
0.01	150.49	-0.08	3.63	-2.95	0.999
0.1	149.50	-0.07	3.50	-2.88	0.999
0.5	145.17	-0.04	2.90	-2.47	0.999
1.0	139.74	-0.01	2.15	- 1.97	0.999
Эталон	105.60	0.09	0.08	0.05	1.00

Таблица 5.26 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием и эталона (Pb марки С00) [151].

Содержание бария в баббите, мас. %	Т, К					
	300	350	400	450	500	550
0.0	149.845	152.7326	155.886	159.0824	162.099	164.7131
0.01	149.865	152.7517	155.9018	159.0939	162.1063	164.7175
0.1	149.920	152.8386	155.9946	159.1726	162.1566	164.7306
0.5	150.234	153.3437	156.6058	159.8359	162.8488	165.4592
1.0	150.596	153.9263	157.2972	160.5611	163.5702	166.1768
Эталон	127.500	130.2313	132.800	135.2438	137.600	139.9063

Результаты расчёта температурной зависимости теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием по формулам (5.8) и (5.12) через 50 К представлены в таблице 5.26 и на рисунке 5.31 а. Как видно с ростом температуры и содержание бария теплоёмкость исходного сплава растёт [151].

С использованием рассчитанных значений теплоёмкости и экспериментально полученных величин скоростей охлаждения образцов, нами вычислена коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием по формуле (5.13) [149-151].

На рисунке 5.31 б приведены результаты расчета коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), барием, в зависимости от температуры. Добавка бария увеличивает коэффициент теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) [151].

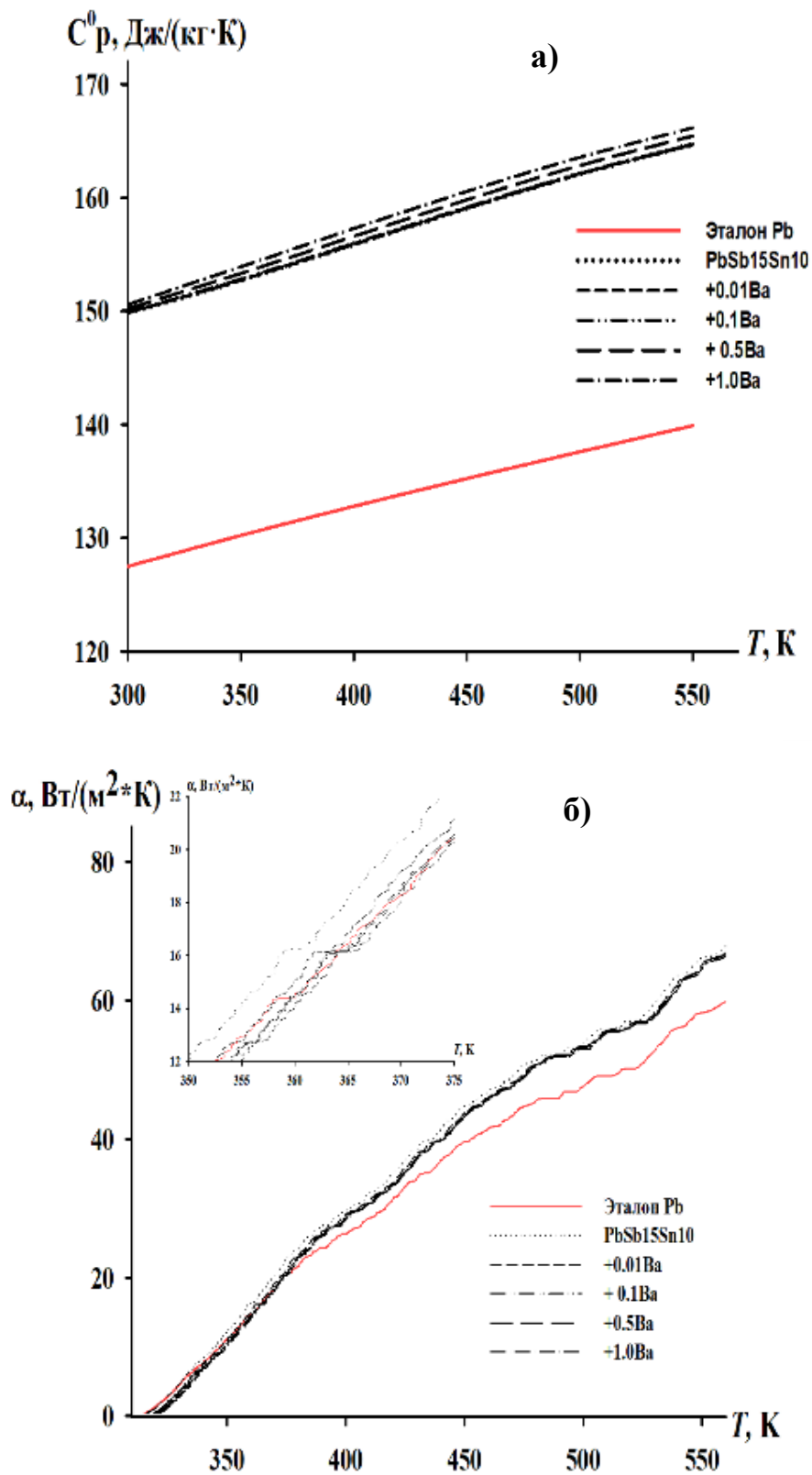


Рисунок 5.31 – Температурная зависимость теплоёмкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием и эталона (Pb марки С00) [151].

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по (5.14) - (5.16) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием были использованы интегралы, от удельной теплоёмкости по уравнению (5.12):

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = \alpha(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{b}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (5.14)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + \frac{b}{2}(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{b}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (5.15)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)]. \quad (5.16)$$

где $T_0 = 298.15 \text{ K}$.

Результаты расчёта изменений основных термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием представлены в таблице 5.27.

Таблица 5.27 – Температурная зависимость изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием и эталона (Pb марки С00).

Т, К	Эталон	Содержание бария в сплаве, мас. %				
		0.0	0.01	0.1	0.5	1.0
	$[H^0(T) - H^0(T_0)]$, кДж/кг для сплавов					
1	2	3	4	5	6	7
300	0.235778	0.277122	0.277159	0.27726	0.277833	0.278541
350	6.679815	7.839991	7.841025	7.844798	7.866270	7.892853
400	13.25619	15.55481	15.55673	15.56509	15.61475	15.67623
450	19.95773	23.42931	23.43191	23.44462	23.52632	23.62729
500	26.77911	31.46006	31.46312	31.47911	31.59473	31.73731
550	33.7169	39.6325	39.63585	39.65345	39.80449	39.99023
$[S^0(T) - S^0(T_0)]$, кДж/(кг·К) для сплавов						
300	0.000788	0.000927	0.000927	0.000927	0.000929	0.000931
350	0.020650	0.024237	0.024241	0.024252	0.024318	0.024400
400	0.038209	0.044836	0.044842	0.044865	0.045007	0.045181
450	0.053993	0.063382	0.063389	0.063423	0.063640	0.063907
500	0.068365	0.080302	0.080310	0.080351	0.080639	0.080994

Продлжение таблицы 5.27						
1	2	3	4	5	6	7
550	0.081588	0.095878	0.095887	0.095931	0.096286	0.096724
$[G^0(T) - G^0(T_0)]$, кДж/кг для сплавов						
300	-0.00073	-0.00086	-0.00086	-0.00086	-0.00086	-0.00086
350	-0.54769	-0.64307	-0.64315	-0.64344	-0.64506	-0.64706
400	-2.02751	-2.3796	-2.37991	-2.38109	-2.38786	-2.39625
450	-4.33911	-5.09258	-5.09321	-5.09585	-5.11158	-5.13104
500	-7.40333	-8.69077	-8.69179	-8.69632	-8.72468	-8.75974
550	-11.1565	-13.1004	-13.1018	-13.1085	-13.1530	-13.2079

Видно, что энтальпия и энтропия сплавов от температуры и содержания бария растут, а значение энергии Гиббса имеет обратную зависимость. Рост теплофизических свойств и термодинамических функций свинцового баббита Б(РbSb15Sn10) барием объясняется изменением степени гетерогенности его структуры под влиянием добавки бария [151].

В режиме «охлаждения» по известной теплоёмкости эталонного образца из Рb марки С00 определена удельная теплоёмкость и термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) свинцового баббита Б(РbSb15Sn10) барием и установлены полиномы, описывающие их изменений [151].

Результаты исследования теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(РbSb15Sn10) показывают, что легирующий компонент в изученном концентрационном интервале (0.01-1.0 мас. %) увеличивает теплоёмкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпию и энтропию исходного сплава Б(РbSb15Sn10), при этом значение энергии Гиббса сплавов уменьшается [151, 152].

5.9. Влияние кальция, стронция и бария на температурную зависимость теплофизических свойств и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10)

Одним из методов, позволяющий корректно установить температурную зависимость теплоёмкости $C_p^0 = f(T)$ металлов и сплавов в области высоких температур, является метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов, исследуемого и эталонного, по закону охлаждения Ньютона-Рихмана [151].

При охлаждении в равных условиях скорости охлаждения образцов из разных материалов соотносятся обратно пропорционально их теплоёмкостям, а теплота кристаллизации пропорциональна времени кристаллизации. Для калибровки и перехода к абсолютным значениям теплоёмкостей и теплоты плавления используется эталонный образец из материала известной теплоёмкости [152].

Образцы изготавливаются в виде цилиндра длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставляются термопары. Каждый из них нагревается до достаточно высокой температуры, а затем дают возможность остывать, записывая температуру через определённые отрезки времени, т.е. снимая кривую охлаждения. Условия, в которых происходит остывание образцов, должны быть одинаковыми [152].

Если взять два металлических стержня определенной формы, то, сравнивая кривые охлаждения (температуры как функций времени) этих образцов, один из которых служит эталоном (его теплоёмкость и скорость охлаждения должны быть известны), можно определить теплоёмкость другого, определив скорость его охлаждения [152].

Для двух образцов одинакового размера при допущении площади их поверхности $S_1 = S_2$ и коэффициенты теплоотдачи $\alpha_1 = \alpha_2$, теплоёмкость определяется по формуле [152]:

$$C_{p_2}^0 = C_{p_1}^0 \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_1}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_2}, \quad (5.8)$$

где $m_1 = \rho_1 V_1$ – масса первого образца; $m_2 = \rho_2 V_2$ – масса второго образца;

$(\frac{dT}{d\tau})_1, (\frac{dT}{d\tau})_2$ – скорости охлаждения образцов из эталона и исследуемых сплавов при данной температуре [152].

Правомочность использования данного уравнения для определения теплоёмкости твердых тел представлен в работах [8, 146-152].

Для определения скорости охлаждения строят кривые охлаждения исследуемых образцов. Кривая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его в неподвижном воздухе.

Экспериментально полученные скорости охлаждения образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами и эталона (Pb марки С00) представлены на рисунке 5.32. Значения коэффициента корреляции составлял величину $R^2_{\text{корр.}} > 0.998$, подтверждая правильность выбора аппроксимирующей функции [152].

Полученные графики температуры (T) от времени охлаждения (τ) для образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием, стронцием и барием показывают непрерывное уменьшение температуры образцов и эталона (Pb марки С00) по мере их охлаждения. На кривых охлаждения термических эффектов, связанных с фазовым превращением или переходом, не обнаружено.

Полученные кривые охлаждения образцов из полученных сплавов описываются уравнением вида [152]:

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (5.10)$$

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

Дифференцируя уравнение (5.10) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов из сплавов [152]:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (5.11)$$

Кривые зависимости скорости охлаждения от температуры для образцов представлены на рисунке 5.32. Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (5.11) для исследованных образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием, стронцием, барием и эталона (Pb марки С00), приведены в таблице 5.28 [152].

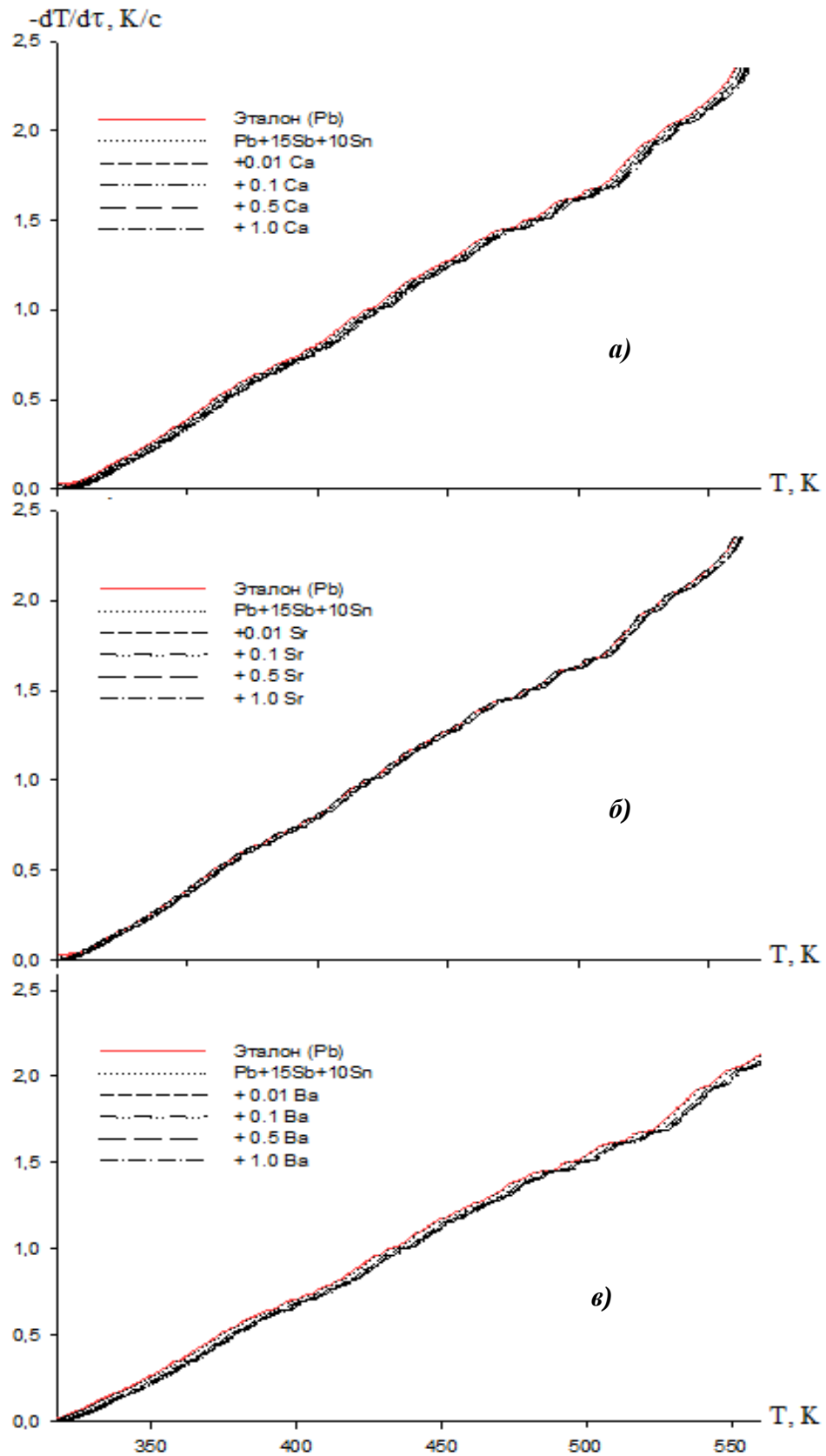


Рисунок 5.32 – График изменения скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), кальцием (а), стронцием (б), барием (в), мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5) и эталона (Pb марки С00) [152].

Таблица 5.28 – Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (5.11) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием, стронцием, барием и эталона (Pb марки С00).

Содержание Ca, Sr, Ba в баббите, мас. %	a , К	$b \cdot 10^{-2}$, $с^{-1}$	p , К	$k \cdot 10^{-4}$, $с^{-1}$	ab , $Кс^{-1}$	$pk \cdot 10^{-3}$, $Кс^{-1}$
0.0	264.43	8.87	309.67	2.77	2.34	8.59
0.01 Ca	264.44	8.87	311.38	2.76	2.35	8.60
0.1 Ca	264.44	8.87	312.78	2.75	2.35	8.60
0.5 Ca	264.44	8.87	313.68	2.74	2.35	8.59
1.0 Ca	264.43	8.87	314.57	2.73	2.34	8.59
0.01 Sr	264.44	8.87	308.38	2.79	2.35	8.60
0.1 Sr	264.44	8.87	310.78	2.77	2.35	8.60
0.5 Sr	264.44	8.87	311.68	2.76	2.35	8.59
1.0 Sr	264.44	8.87	326.07	2.63	2.34	8.59
0.01 Ba	264.44	8.87	325.88	2.64	2.35	8.59
0.1 Ba	264.44	8.87	327.28	2.63	2.35	8.59
0.5 Ba	264.44	8.87	327.17	2.62	2.35	8.59
1.0 Ba	264.42	8.87	328.17	2.62	2.35	8.59
Эталон	264.43	8.87	308.67	2.78	2.34	8.59

Далее по рассчитанным значениям величин скоростей охлаждений образцов из сплавов и теплоёмкости эталона по уравнению (5.8) была вычислена удельная теплоёмкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием, стронцием, барием и эталона (Pb марки С00). В таблице 5.30 обобщены результаты измерения величины удельной теплоёмкости для рассматриваемых сплавов. Видно, что удельная теплоёмкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), увеличивается при введении кальция, стронция и бария в количествах до 1.0 мас. %. Проведя полиноминую регрессию, получили следующую общую уравнению для описания температурной зависимости теплоёмкости сплавов [152]:

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (5.12)$$

Значения коэффициентов в уравнении (5.12) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием, стронцием, барием и эталона (Pb марки С00) представлены в таблице 5.29 [152].

Таблица 5.29 – Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (5.12) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием, стронцием, барием и эталона (Pb марки С00) [152].

Содержание Ca, Sr, Ba в баббите, мас. %	a , $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	b , $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^2)$	$c\cdot 10^{-3}$, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^3)$	$d\cdot 10^{-5}$, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K}^4)$	Коэффициент корреляции (R^2)
0.0	150.57	-0.08	3.65	-2.97	0.999
0.01 Ca	150.73	-0.08	3.67	-2.99	0.999
0.1 Ca	151.92	-0.09	3.82	-3.10	0.999
0.5 Ca	157.23	-0.11	4.51	-3.62	0.999
1.0 Ca	163.87	-0.15	5.37	-4.26	0.999
0.01 Sr	150,63	-0.08	3.65	-2.97	0.999
0.1 Sr	150.93	-0.08	3.68	-3.00	0.999
0.5 Sr	152.28	-0.09	3.81	-3.08	0.999
1.0 Sr	153.97	-0.09	3.98	-3.19	0.999
0.01 Ba	150.49	-0.08	3.63	-2.95	0.999
0.1 Ba	149.50	-0.07	3.50	-2.88	0.999
0.5 Ba	145.17	-0.04	2.90	-2.47	0.999
1.0 Ba	139.74	-0.01	2.15	- 1.97	0.999
Эталон	105.60	0.09	0.08	0.05	1.00

С использованием рассчитанных значений теплоёмкости и экспериментально полученных величин скоростей охлаждения образцов, нами вычислена коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием, стронцием и барием по формуле: [152]

$$\alpha = \frac{c_p^0 \cdot m \cdot \frac{dT}{dt}}{(T - T_0) \cdot S}, \quad (5.13)$$

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

На рисунке 5.33 приведены результаты расчета коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием, стронцием, барием и эталона (Pb марки С00) в зависимости от температуры. Добавка 0.01-1.0 мас. % кальция, стронция и бария уменьшает коэффициент теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) [152].

Таблица 5.30 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием, стронцием, барием и эталона (Pb марки С00).

Содержание Ca, Sr, Ba 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 Ca	149.92	152.80	155.95	159.15	162.16	164.76
0.1 Ca	150.36	153.26	156.44	159.68	162.72	165.36
0.5 Ca	152.47	155.45	158.79	162.20	165.43	168.20
1.0 Ca	155.10	158.19	161.73	165.39	168.87	171.84
0.01 Sr	149.87	152.75	155.90	159.09	162.11	164.72
0.1 Sr	150.00	152.88	156.01	159.19	162.18	164.77
0.5 Sr	150.72	153.62	156.81	160.06	163.13	165.80
1.0 Sr	151.69	154.64	157.91	161.26	164.45	167.23
0.01 Ba	149.86	152.75	155.90	159.09	162.10	164.71
0.1 Ba	149.92	152.83	155.99	159.17	162.15	164.73
0.5 Ba	150.23	153.34	156.60	159.83	162.84	165.45
1.0 Ba	150.59	153.92	157.29	160.56	163.57	166.17
Эталон	127.50	130.23	132.80	135.24	137.60	139.90

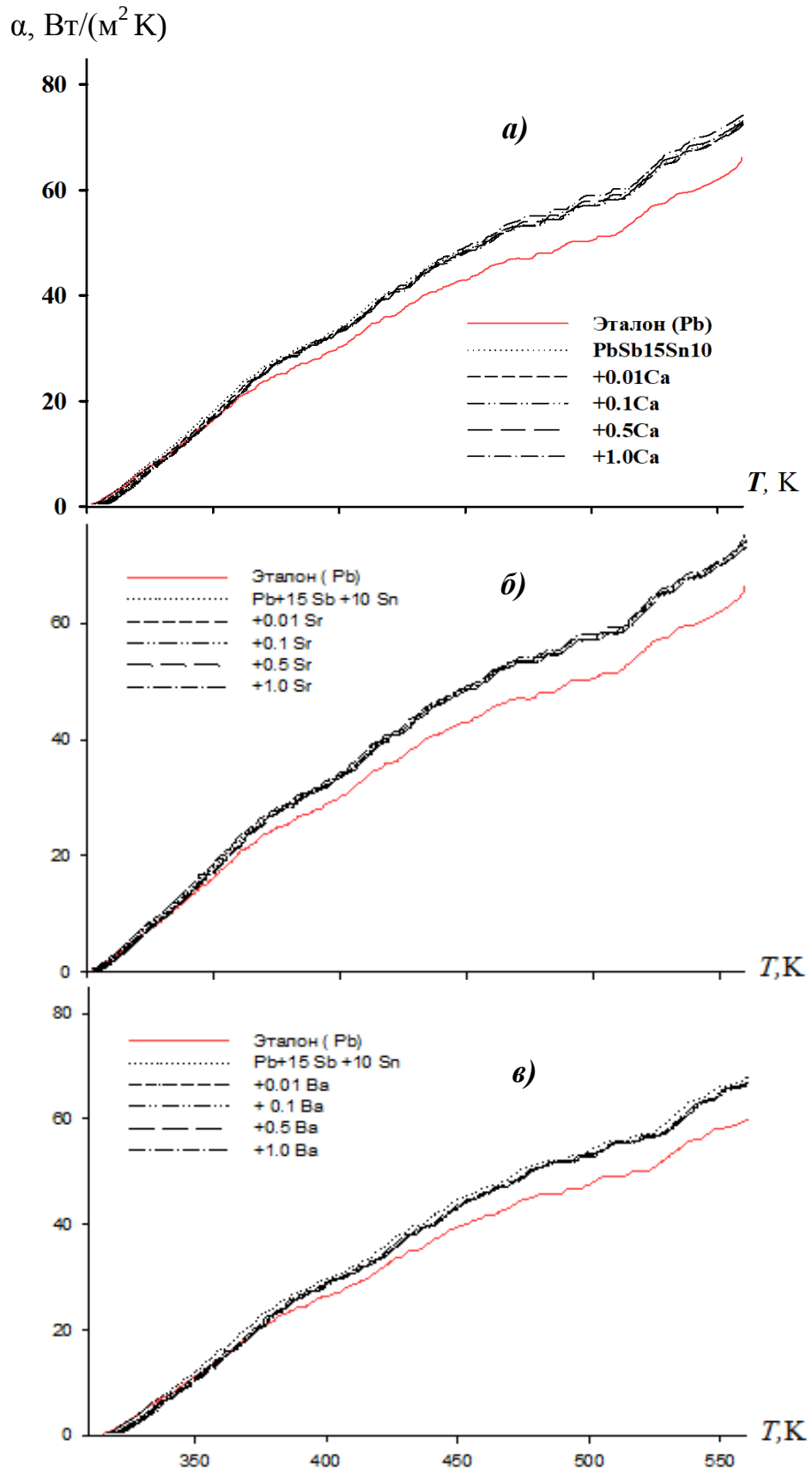


Рисунок 5.33 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), кальцием (а), стронцием (б), барием (в), мас. %: 0.01% (2), 0.1% (3), 0.5% (4), 1.0 (5) и эталона (Pb марки С00) [152].

Для расчёта температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по (5.14) - (5.16) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием, стронцием и барием были использованы интегралы от удельной теплоёмкости по уравнению (5.12) [150, 152]:

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (5.14)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{b}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (5.15)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (5.16)$$

где $T_0 = 298.15 \text{ K}$.

Результаты расчёта изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием, стронцием и барием содержащих 0.01-1.0 мас. % добавки представлены в таблицах 5.31-5.33. Видно, что с ростом температуры, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается. При переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием и барием, энтальпия и энтропия сплавов уменьшаются, а значение энергии Гиббса имеет обратную зависимость [149-152].

Таблица 5.31 – Температурная зависимость термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного кальцием, стронцием, барием и эталона (Pb марки С00).

Содержание Ca, Sr, Ba в баббите, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0)]$, кДж/кг для баббитов					
	T, K					
	300	350	400	450	500	550
1	2	3	4	5	6	7
0.0	0.277122	7.839991	15.55481	23.42931	31.46006	39.6325
0.01 Ca	0.277264	7.843944	15.56248	23.44054	31.47455	39.64976
0.1 Ca	0.278093	7.867390	15.60966	23.51320	31.574720	39.77927
0.5 Ca	0.281987	7.978238	15.83352	23.85877	32.05135	40.39505
1.0 Ca	0.286850	8.116794	16.11377	24.29221	32.65059	41.17138
0.01 Sr	0.277181	7.841531	15.55758	23.43306	31.46453	39.63746

Продолжение таблицы 5.31						
1	2	3	4	5	6	7
0.1 Sr	0.277427	7.848152	15.57006	23.45079	31.4867	39.66292
0.5 Sr	0.278746	7.885795	15.64616	23.56845	31.64977	39.87561
1.0 Sr	0.280539	7.937269	15.75067	23.73053	31.87465	40.16891
0.01 Ba	0.277159	7.841025	15.55673	23.43191	31.46312	39.63585
0.1 Ba	0.27726	7.844798	15.56509	23.44462	31.47911	39.65345
0.5 Ba	0.277833	7.866270	15.61475	23.52632	31.59473	39.80449
1.0 Ba	0.278541	7.892853	15.67623	23.62729	31.73731	39.99023
Эталон	0.235778	6.679815	13.25619	19.95773	26.77911	33.7169

Таблица 5.32 – Температурная зависимость изменений энтропии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного кальцием, стронцием, барием и эталона (Pb марки С00).

Содержание Ca, Sr, Ba в баббите, мас. %	$[S^0(T)-S^0(T_0)]$, кДж/(кг · К) для сплавов					
	Т, К					
	300	350	400	450	500	550
0.0	0.000927	0.024237	0.044836	0.063382	0.080302	0.095878
0.01 Ca	0.000927	0.02425	0.044858	0.063413	0.080339	0.095921
0.1 Ca	0.000930	0.024322	0.044994	0.063608	0.080593	0.096230
0.5 Ca	0.000943	0.024665	0.045638	0.064539	0.081799	0.097702
1.0 Ca	0.000959	0.025093	0.046445	0.065706	0.083316	0.099556
0.01 Sr	0.000927	0.024242	0.044844	0.063392	0.080314	0.095891
0.1 Sr	0.000928	0.024263	0.04488	0.063441	0.080371	0.095955
0.5 Sr	0.000932	0.024379	0.045099	0.063758	0.080784	0.096462
1.0 Sr	0.000938	0.024538	0.0454	0.064194	0.081352	0.097161
0.01 Ba	0.000927	0.024241	0.044842	0.063389	0.080310	0.095887
0.1 Ba	0.000927	0.024252	0.044865	0.063423	0.080351	0.095931
0.5 Ba	0.000929	0.024318	0.045007	0.063640	0.080639	0.096286
1.0 Ba	0.000931	0.024400	0.045181	0.063907	0.080994	0.096724
Эталон	0.000788	0.02065	0.038209	0.053993	0.068365	0.081588

Таблица 5.33 – Температурная зависимость изменений энергии Гиббса свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного кальцием, стронцием, барием и эталона (Pb марки С00).

Содержание Ca, Sr, Ba в баббите, мас. %	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
	Т, К					
	300	350	400	450	500	550
0.0	-0.00086	-0.64307	-2.3796	-5.09258	-8.69077	-13.1004
0.01 Ca	-0.00086	-0.64339	-2.38080	-5.09510	-8.69500	-13.1066
0.1 Ca	-0.00086	-0.64531	-2.38794	-5.11054	-8.72169	-13.1474
0.5 Ca	-0.00087	-0.65438	-2.42175	-5.18378	-8.84840	-13.3412
1.0 Ca	-0.00089	-0.6657	-2.46404	-5.27545	-9.00718	-13.5842
0.01 Sr	-0.00086	-0.6432	-2.38006	-5.0935	-8.69225	-13.1025
0.1 Sr	-0.00086	-0.64375	-2.38204	-5.09762	-8.69904	-13.1124
0.5 Sr	-0.00086	-0.64683	-2.39353	-5.12251	-8.74217	-13.1785
1.0 Sr	-0.00087	-0.65102	-2.40925	-5.15666	-8.80144	-13.2694
0.01 Ba	-0.00086	-0.64315	-2.37991	-5.09321	-8.69179	-13.1018
0.1 Ba	-0.00086	-0.64344	-2.38109	-5.09585	-8.69632	-13.1085
0.5 Ba	-0.00086	-0.64506	-2.38786	-5.11158	-8.72468	-13.1530
1.0 Ba	-0.00086	-0.64706	-2.39625	-5.13104	-8.75974	-13.2079
Эталон	-0.00073	-0.54769	-2.02751	-4.33911	-7.40333	-11.1565

Результаты исследования теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием, стронцием и барием показывают, что легирующий компонент в изученном концентрационном интервале (0.01-1.0 мас. %) увеличивает теплоёмкость, энтальпию и энтропию исходного сплава. При этом значение энергии Гиббса сплавов уменьшается [152].

5.10. Заключение по главе 5

В таблицах 5.34, 5.35 и на рисунках 5.34-5.36 обобщены результаты исследования теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными (Li, Na, K), щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами и эталона (Pb марки C00), на примере сплавов, содержащих 1.0 мас. % добавки. Видно, что с ростом температуры теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается [146-152].

В общем, исследования удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) показали, что добавка лития, натрия, калия, кальция, стронция и бария в изученном концентрационном интервале (0.01-1.0 мас. %) увеличивают указанные характеристики исходного сплава [146-152].

Следует отметить, что по мере перехода от сплавов с литием к сплавам, с натрием, калием и кальцием к сплавам, со стронцием и барием, удельная теплоёмкость и термодинамические функций сплавов уменьшаются (табл. 5.34). Это объясняется ростом степени гетерогенности структуры исходного сплава при легировании литием, натрием, калием, кальцием, стронцием и барием [152].

Таблица 5.34 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с 1.0 мас. % Li, Na, K, Ca, Sr, Ba и эталона (Pb марки C00).

Т, К	Теплоёмкость сплавов, Дж/(кг·К)							
	Содержание Li, Na, K, Ca, Sr и Ba в баббите, мас. %							
	Эталон	0.0	1.0 Li	1.0 Na	1.0 K	1.0 Ca	1.0 Sr	1.0 Ba
300	127.50	149.84	184.41	160.86	156.16	155.10	151.69	150.59
350	130.23	152.73	189.33	163.83	159.22	158.19	154.64	153.92
400	132.80	155.88	194.57	166.96	162.43	161.73	157.91	157.29
450	135.24	159.08	199.52	170.08	165.61	165.39	161.26	160.56
500	137.60	162.09	203.60	173.00	168.87	168.55	164.45	163.57
550	139.90	164.71	206.22	175.57	171.84	171.08	167.23	166.17

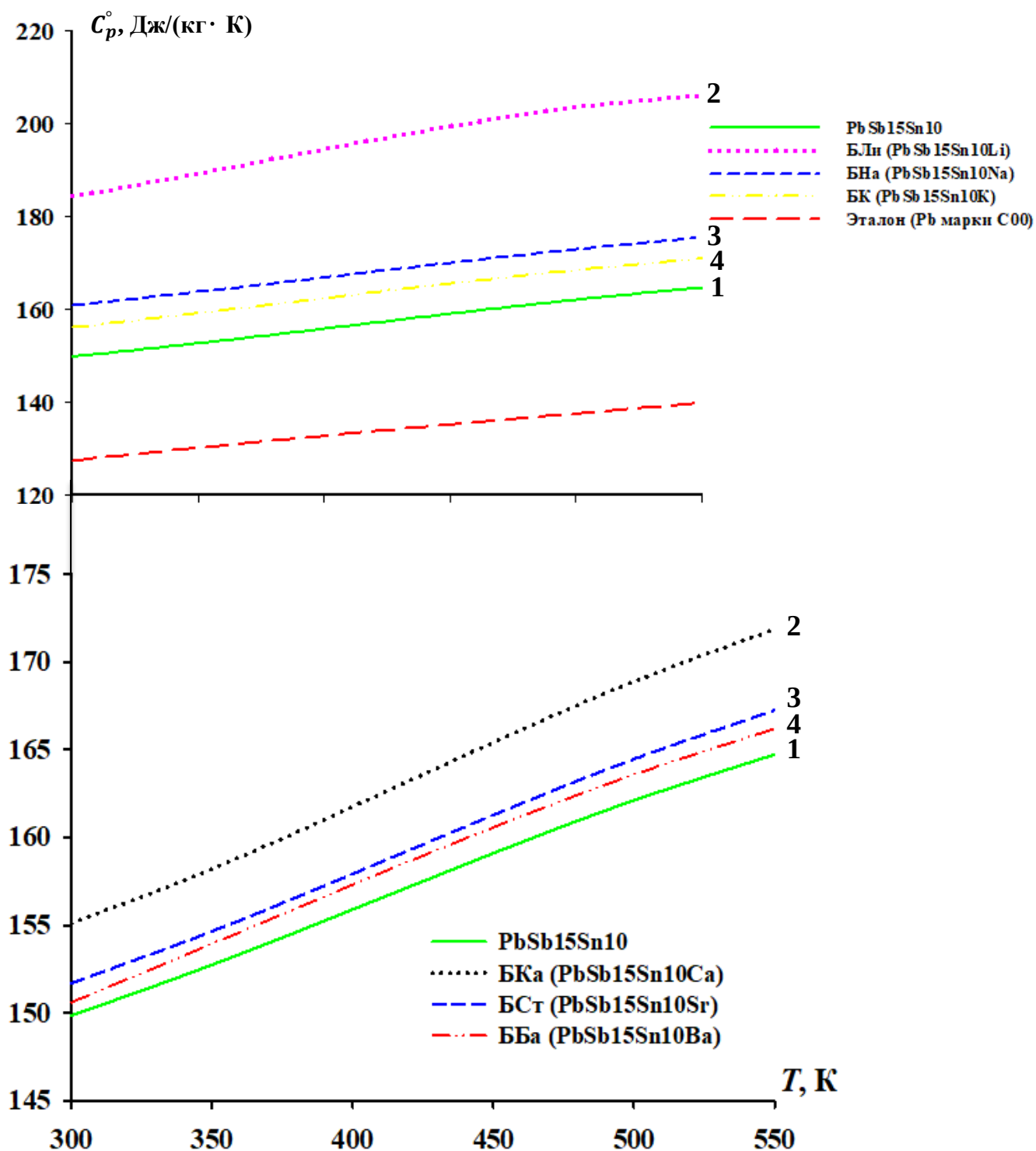


Рисунок 5.34 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости свинцового баббита Б($PbSb15Sn10$) (1), Li, Ca (2), Na, Sr (3), K, Ba (4) и эталона (Pb марки С00).

Малые добавки растворимых в свинцовом баббите Б($PbSb15Sn10$), щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов приводят к незначительному изменению механических свойств. При этом более выраженное

влияние оказывает калий и барий, что связано, по-видимому, с электронным строением калия и бария, размерным фактором. Оптимальные концентрации Li, Na, K, Ca, Sr и Ba в свинцовом баббите Б(PbSb15Sn10) составляет 0.01-1.0 мас. %.

Таблица 5.35 – Температурная зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного Li, Na, K, Ca, Sr и Ba [146-152].

Т, К	Содержание Li, Na, K, Ca, Sr и Ba в баббите, мас. %						
	$[H^0(T) - H^0(T_0)]$, кДж/кг для баббитов						
	0.0	1.0 Li	1.0 Na	1.0 K	1.0 Ca	1.0 Sr	1.0 Ba
300	0.277	0.342	0.297	0.289	0.286	0.280	0.2785
350	7.839	9.728	8.413	8.172	8.116	7.937	7.8928
400	15.554	19.386	16.683	16.213	16.113	15.750	15.6762
450	23.429	29.321	25.109	24.414	24.292	23.730	23.6272
500	31.460	39.511	33.688	32.769	32.650	31.874	31.7373
550	39.632	49.902	42.404	41.263	41.171	40.168	39.9902
$[S^0(T) - S^0(T_0)]$, кДж/(кг·К) для баббитов							
300	0.0009	0.0010	0.0010	0.0010	0.0009	0.0009	0.0009
350	0.0242	0.0301	0.0260	0.0253	0.0250	0.0245	0.0244
400	0.0448	0.0556	0.0481	0.0467	0.0464	0.0454	0.0451
450	0.0633	0.0792	0.0679	0.0661	0.0657	0.0641	0.0639
500	0.0803	0.1007	0.0860	0.0836	0.0833	0.0813	0.0809
550	0.0958	0.1205	0.1026	0.0998	0.0995	0.0971	0.0967
$[G^0(T) - G^0(T_0)]$, кДж/кг для баббитов							
300	-0.0008	-0.0011	-0.0010	-0.0010	-0.0008	-0.0008	-0.0008
350	-0.6430	-0.7966	-0.6902	-0.6703	-0.6657	-0.6510	-0.6470
400	-2.3796	-2.9560	-2.5533	-2.4804	-2.4640	-2.4092	-2.3962
450	-5.0925	-6.3425	-6.4623	-5.3078	-5.2754	-5.1566	-5.1310
500	-8.6907	-10.849	-9.3177	-9.0568	-9.0071	-8.80144	-8.7597
550	-13.1004	-16.3869	-14.0392	-13.6496	-13.5842	-13.2694	-13.2079

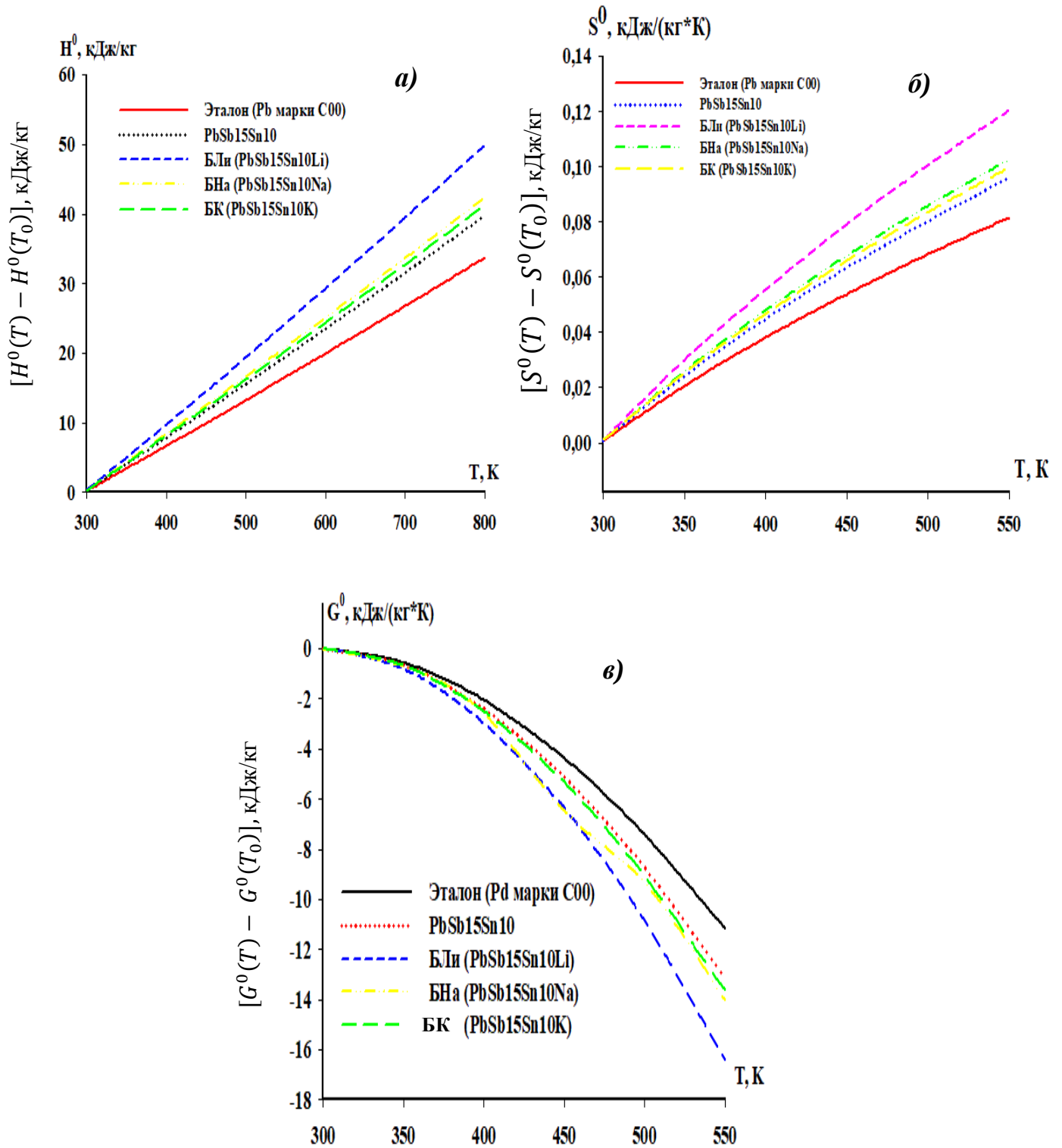


Рисунок 5.35 – Температурная зависимость изменений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с 1.0 мас. % литием, натрием, калием и эталона (Pb марки С00) [146-148, 152].

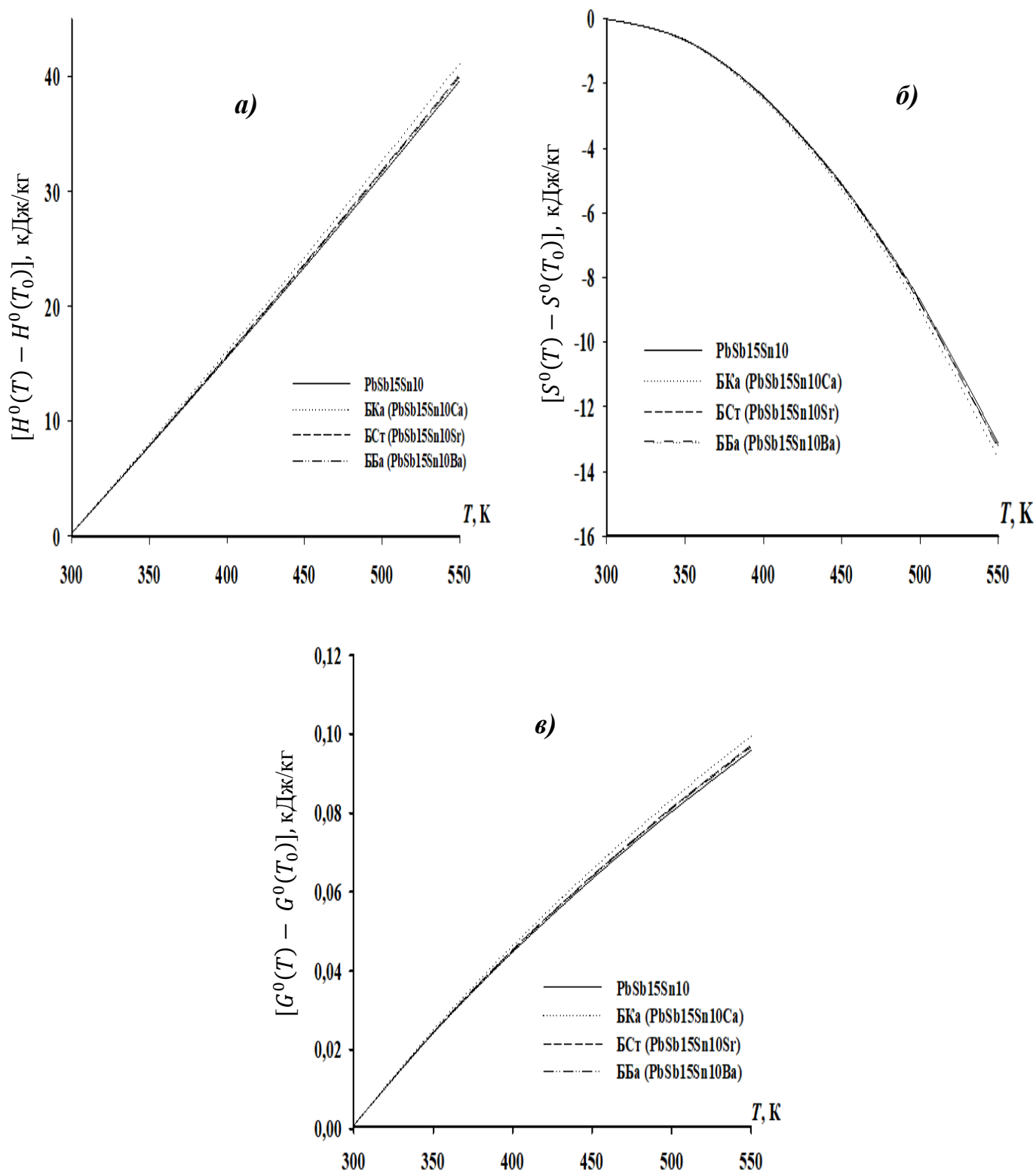


Рисунок 5.36 – Температурная зависимость изменений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) свинцового баббита Б (PbSb15Sn10) с 1.0 мас. % кальцием, стронцием и барием [149-152].

ГЛАВА 6. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СВИНЦОВОГО БАББИТА Б(PbSb15Sn10) С ЩЕЛОЧНЫМИ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

6.1. Установка и методика исследования кинетики окисления металлов и сплавов

В последние годы интерес исследователей к проблемам окисления металлов и сплавов возрос, что объясняется большим практическим значением реакций окисления. Без знаний процесса окисления металлов невозможно решить проблему выбора и изыскания жаростойких металлических материалов, которые предназначены для изготовления нагревателей, печей, теплообменников и других изделий технического назначения. В связи с развитием новых отраслей техники, таких как ракетостроение, производство полупроводниковых материалов, порошковой металлургии, нанотехнологии и наноматериалов, вопросы грамотного подбора материалов, работающих при высоких температурах, остаются актуальными [172-175].

Развитие современной техники предъявляет все новые и более жесткие требования к конструкционным материалам, работающим в условиях высоких температур, нагрузок, давлений и агрессивных сред [176-179].

В связи с тем, что чистые металлы редко используются в качестве конструкционных материалов, вопросы окисления сплавов и методы повышения их сопротивления окислению являются важными и актуальными [180-184].

Для исследования влияния добавок щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов на кинетику окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в твердом состоянии были выплавлены сплавы с литием, натрием, калием, кальцием, стронцием и барием массой 10 г в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ - 1.3.1/16ИЗ в атмосфере гелия при избыточном давлении 0.15 мПа в тиглях из оксида алюминия [175, 176, 185-187].

Методика получения образцов для исследования кинетики окисления металлов и сплавов при высоких температурах приведен ниже. Кинетику окисления сплавов исследовали методом термогравиметрии в неизотермических

условиях в атмосфере воздуха по методике, описанной в работах [175, 176, 185-191]. Схема установки для исследования кинетики окисления выплавленных сплавов приведена на рисунке 6.1. Основные части установки: печь Таммана (1) с внутренней трубкой из оксида алюминия (2), которое закрывается водоохлаждающими крышками (7). Крышки имеют отверстия для газопроводящей трубки (3), для образцов из сплавов (4) и термопары (5). Образец подвешивается на платиновой нити (6) к пружине. Пружина (12) изготовлена из молибденовой проволоки. Пружину калибруют предварительно и вводят в ёмкость из молибденового стекла (11) с притёртой крышкой (14). Ёмкость с пружиной закрепляют на подставке (13), независимой от печи, для предотвращения вибрации. Для защиты весов от теплового излучения печи на нижней части ёмкости используют охлаждаемое основание (15). По растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8 осуществляется фиксация изменения массы образца. В наших опытах использовали трубку из оксида алюминия диаметром 18-20 и высотой 25-26 мм. Перед опытом трубки прокаливали при 1273-1473 К в окислительной среде в течение 1.5 часов до постоянной массы. Окисление образцов в твердом состоянии проводили на воздухе при постоянных температурах 373 К, 423 К и 473 К в течении 1 часа [175, 176, 185-187].

Тигель с исследуемым металлом помещался в изотермическую зону печи. Нагрев образцов выполняли в атмосфере воздуха. Подъём температуры проводили со скоростью 2-3 К/мин. Перед разогревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точку отсчёта и в течение нагрева контролировали изменение массы. При достижении заданного режима записывали новую точку отсчёта [175, 176, 185-187].

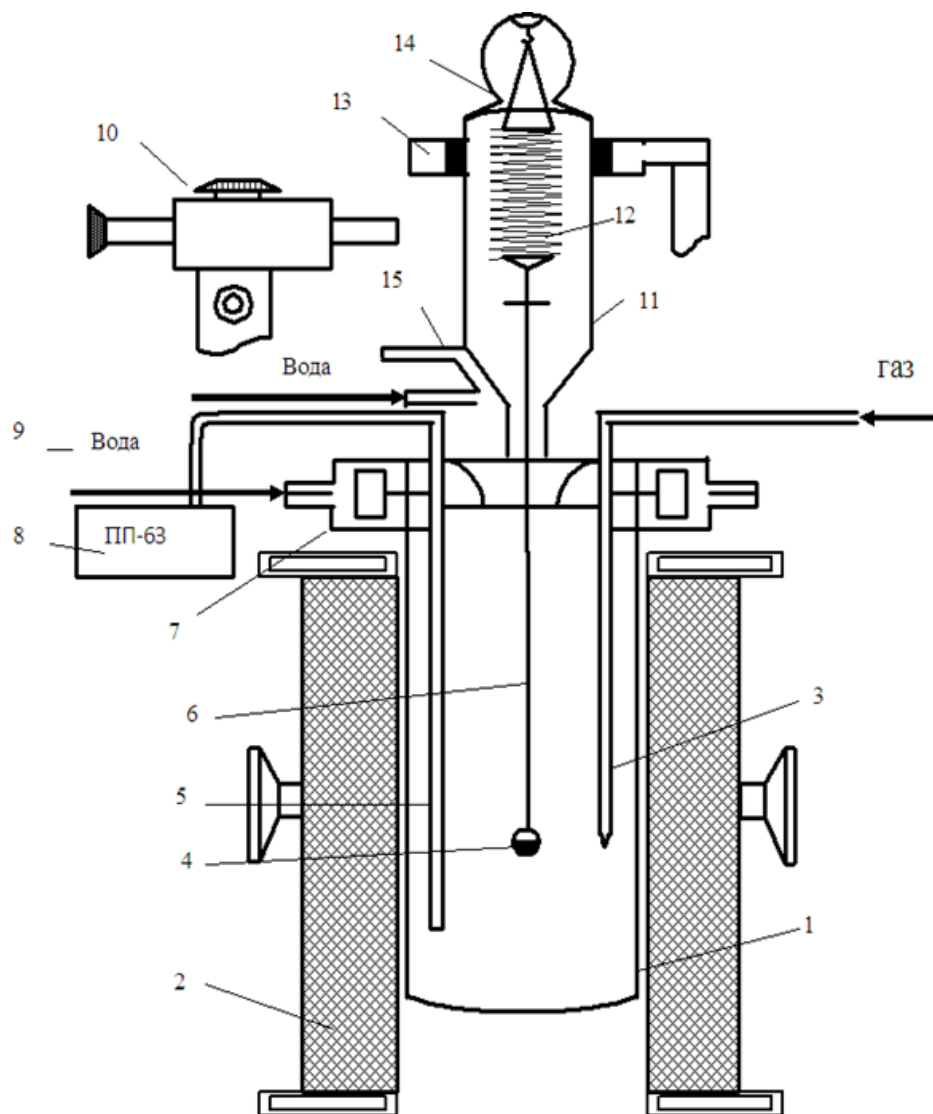


Рисунок 6.1 – Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов [185].

Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находился на уровне поверхности образца. Точность измерения температуры составляла ± 2 К [185]. Термометр помещали в трубку из оксида алюминия. Для стабильности показаний температуры холодный спай термостатировали при 273 К с помощью нуль-термостата марки «Нуль-В». В качестве регистрирующего прибора температуры использовали потенциометр ПП-63. После окончания опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли привесь массы образцов, в целом [175, 176, 185-187].

Погрешность эксперимента может быть рассчитана из исходной формулы константы скорости окисления (K) [185]:

$$K = g/(s \cdot t), \quad (6.1)$$

где g – масса образца, s – поверхность реагирования, t – время.

Относительная ошибка в оценке складывается из суммы относительных ошибок [185]:

$$\Delta K/K = (\Delta g/g)^2 + (\Delta s/s)^2 + \Delta t/t. \quad (6.2)$$

Вычисленная относительная ошибка эксперимента по уравнению (6.2) составляет [185]:

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

Исследования фазового состава продуктов окисления сплавов. Для определения вида и состава кристаллических фаз, присутствующих в природных и синтезированных материалах, широкое распространение находят рентгеновские методы исследования. С помощью рентгенофазового анализа исследуется качественный и количественный состав материалов, определяются параметры элементарной ячейки кристаллических веществ, рассматриваются твердые растворы и превращения, которые происходят в материалах под влиянием температуры и давления. Фазовый рентгеновский анализ продуктов окислений сплавов осуществлялся при помощи дифрактометра ДРОН-3М, оснащенного компьютером [175, 176, 185-187]. Качественный фазовый состав определялся сопоставлением штрих-кодов, соответствующих им межплоскостным расстоянием подобных характеристик известных веществ. Съемка проводилась в излучении ($\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$), при напряжении анода 30 кВ, силе тока 30 мА и в интервале углов 2θ от 5 до 150° . Исследование фазового состава продуктов окисления проводилось на установке, схема которой представлено на рисунке 6.2 [175, 176, 185-187].

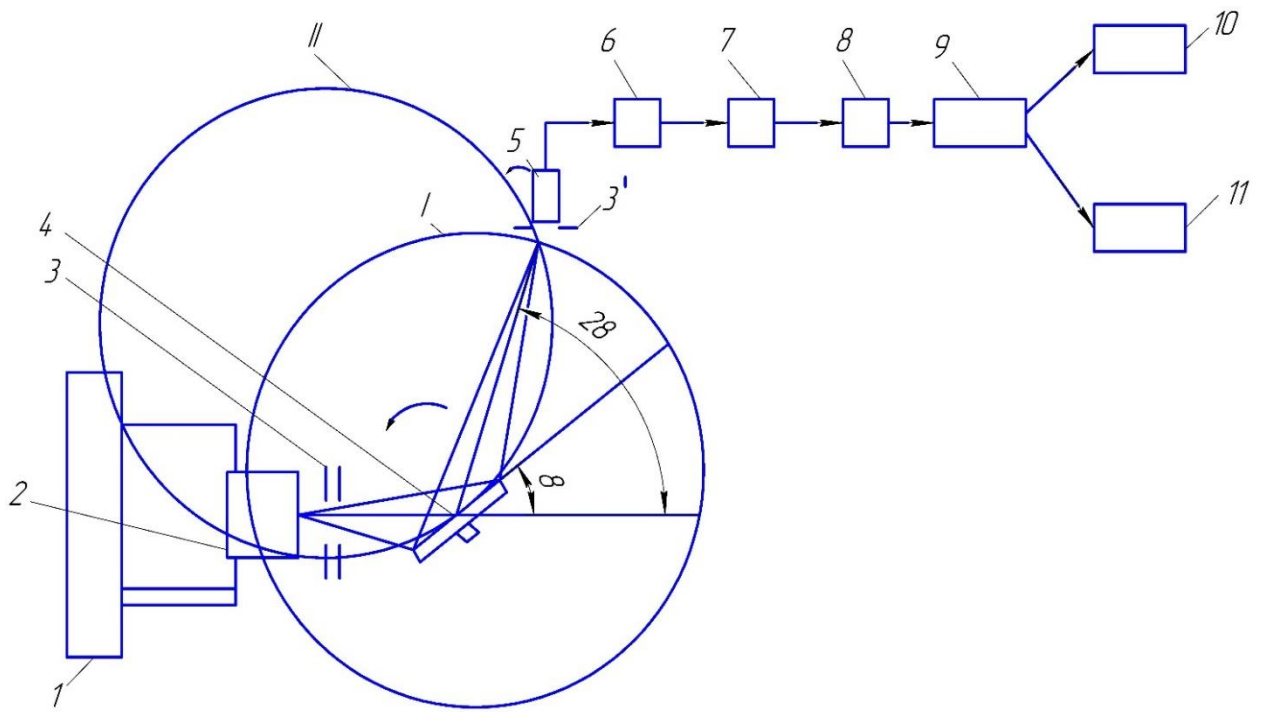


Рисунок 6.2 – Принципиальная схема дифрактометра ДРОН-3М [185].

Образец 4 находится в центре окружности I, по которой движется счетчик 5 на которой также находится рентгеновская трубка. Он вращается одновременно со счетчиком таким образом, чтобы его поверхность все время была касательной к окружности фокусировки II, на которой находится фокус рентгеновской трубки, центр образца и входная щель счетчика [185-187].

Разность потенциалов между электродами рентгеновской трубки 2 создается с помощью генераторного устройства 1. Рентгеновское излучение, пройдя через две диафрагмы 3 и 3' и отразившись от образца 4, попадает в счетчик 5, где преобразуется в излучение видимой области [185]. После преобразования светового сигнала в электрический и его усиления, осуществляемых с помощью фотоэлектронного умножителя 6 и усилителя 7, в дискриминаторе 8 отделяются импульсы, не отвечающие характеристическому излучению. Прошедшие дискриминатор импульсы регистрируются пересчетной схемой 9 и записываются с помощью АЦП и компьютера 10 (самописца на диаграммную ленту). С помощью интенсиметра 11 показывается также значение интенсивности

отраженного рентгеновского излучения, пропорциональное количеству его квантов [175, 176, 185-187].

Целью метода является получение дифракционной картины путем изменения ориентировки кристалла или падающего пучка, или же с помощью сплошного спектра [185-187].

В рамках настоящей диссертационной работы использовали метод порошка. Исследуемые порошкообразные образцы готовились в агатовой ступке. Далее для снятия дифрактограммы исследуемый порошок засыпали на поверхность каретки тонким равномерным слоем. Фазовый состав продуктов окисления определялся на основе сопоставления экспериментальных значений межслоевого расстояния, а также интенсивности и Береговских углов с теоретически рассчитанными [185].

Для исследования влияния щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов на кинетику окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в твердом состоянии, были синтезированы серия сплавов с содержанием лития, натрия, калия, кальция, стронция и бария от 0.01 до 1.0 мас. % [175, 176, 185-187].

6.2. Кинетика окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием, в твердом состоянии

Результаты исследования кинетики окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного литием представлены на рисунках 6.3-6.5 и в таблицах 6.1, 6.2. В таблице 6.1 обобщены рассчитанные значения кинетических и энергетических характеристик процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) [175].

Кривые окисления сплавов характеризуются ростом привеса образцов в первые 15-20 минут от начала окисления. Затем наступает стабилизация процесса, что связано с формированием защитной оксидной плёнки на поверхности реагирования (рис. 6.3). Видно, что добавки лития к свинцовому баббиту Б(PbSb15Sn10) несколько увеличивают его истинную скорость окисления. Так, если у исходного сплава истинная скорость окисления при 373 К и 473 К

составляет $2.48 \cdot 10^{-4}$ и $2.60 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно, то для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с 1.0 мас. % литием при вышеуказанных температурах скорость окисления равняется $2.83 \cdot 10^{-4}$ и $2.95 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. При этом кажущаяся энергия активации окисления для исходного сплава равна 58.30 кДж/моль, тогда как для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с 1.0 мас. % литием указанный показатель составляет 42.50 кДж/моль [175].

Таблица 6.1 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием в твердом состоянии [175].

Содержание лития 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	
0.01	373	2.70	53.79
	423	2.74	
	473	2.79	
0.1	373	2.72	50.00
	423	2.78	
	473	2.86	
0.5	373	2.77	46.99
	423	2.85	
	473	2.90	
1.0	373	2.83	42.50
	423	2.89	
	473	2.95	

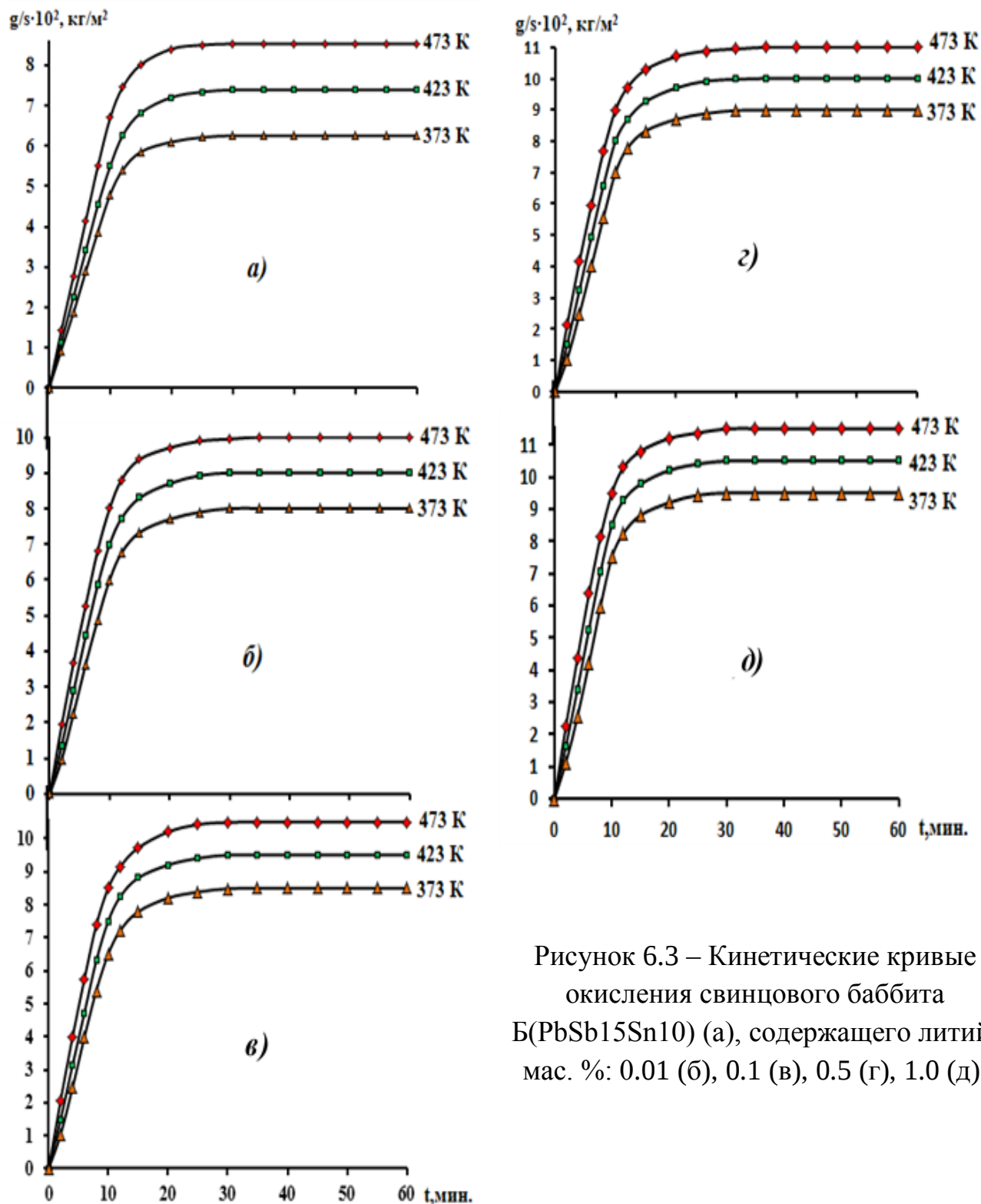


Рисунок 6.3 – Кинетические кривые окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего литий, мас. %: 0.01 (б), 0.1 (в), 0.5 (г), 1.0 (д).

Квадратичные кинетические кривые процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием имеют не прямолинейный вид, что свидетельствует о не параболическом характере процесса окисления сплавов (рис. 6.4). В таблице 6.2 приведены полиномы квадратичных кинетических

кривых окисления сплавов, которые описываются общим уравнением $y = k \cdot x^n$, где значения $n = 1 \div 4$. Видно, что квадратичные кинетические кривые описываются уравнением полиномов четвертой степени [175].

Таблица 6.2 – Полиномы четвертой степени для кинетического кривого окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием, в твёрдом состоянии [175].

Содержание лития в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы кинетического кривого окисления сплавов	Коэффициент регрессии, R
0.0	373	$y^* = -0.6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0.4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2.5 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.670x^{**}$	0.990
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2.9 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.777x$	0.992
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.7 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.955x$	0.993
0.01	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.0 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.825x$	0.989
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.9 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.996x$	0.993
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-6}x^4 + 0.9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5.0 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.189x$	0.996
0.1	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.4 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.8999x$	0.989
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0.7 \cdot 10^{-3}x^3 - 4.3 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.072x$	0.993
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-6}x^4 + 0.1 \cdot 10^{-3}x^3 - 5.4 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.267x$	0.996
0.5	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.5 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.944x$	0.985
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0.8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4.5 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.127x$	0.992
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-7}x^4 + 0.1 \cdot 10^{-3}x^3 - 5.7 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.336x$	0.996
1.0	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.7 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.003x$	0.998
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0.8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4.9 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.206x$	0.991
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-7}x^4 + 1.1 \cdot 10^{-3}x^3 - 6.1 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.418x$	0.995

Примечание: y^* – привес массы образцов, (кг/м²);

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

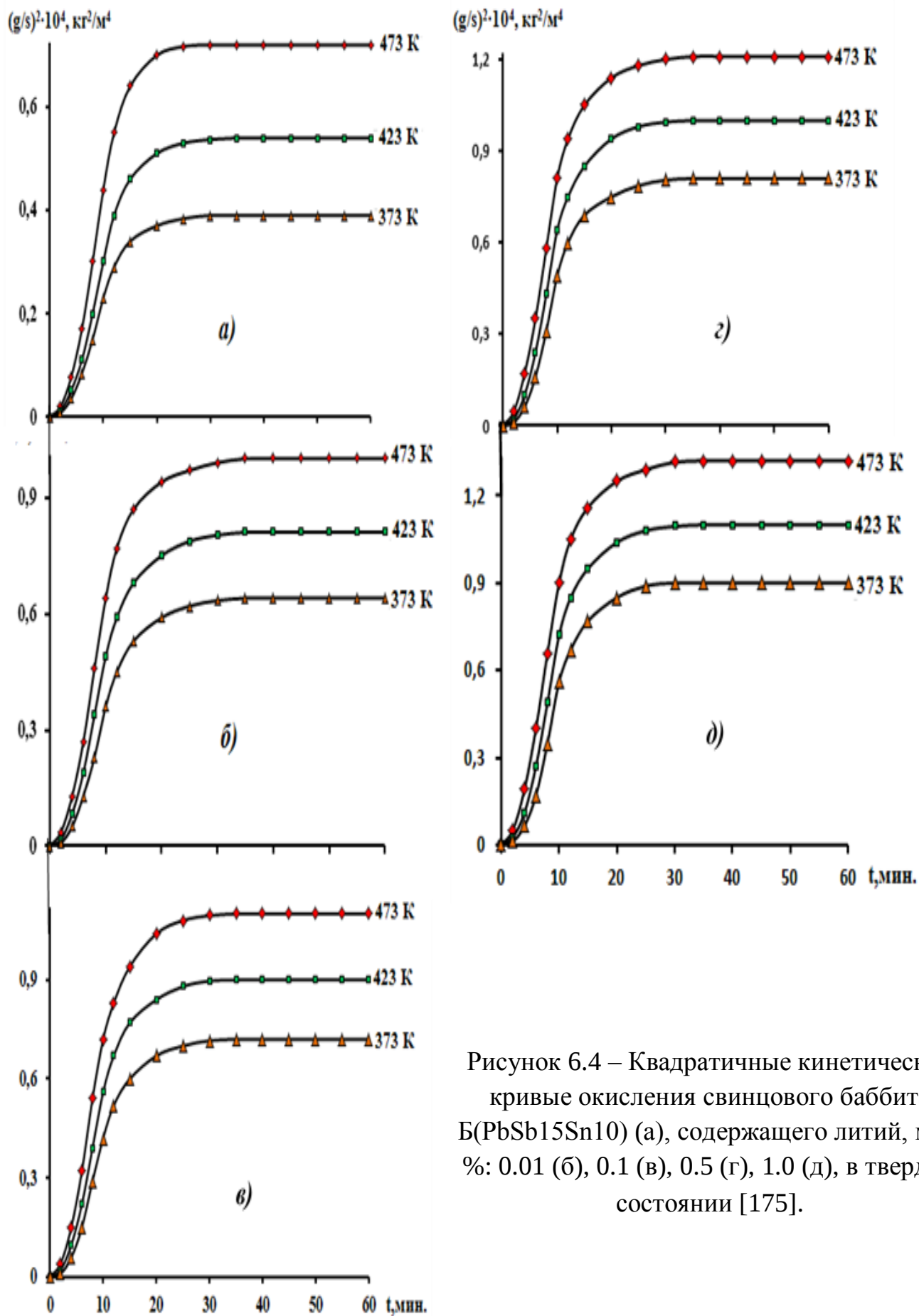


Рисунок 6.4 – Квадратичные кинетические кривые окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего литий, мас. %: 0.01 (б), 0.1 (в), 0.5 (г), 1.0 (д), в твердом состоянии [175].

Изохроны окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного литием, представлены на рисунке 6.5. Видно, что с увеличением концентрации лития в сплаве скорость окисления растёт, как при 10 минутной выдержке образцов в окислительной атмосфере (кривая 1), так и при 20-минутной выдержке (кривая 2). Эта закономерность более четко выражается при 473 К, о чем свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации окисления сплавов с ростом концентрации лития [175].

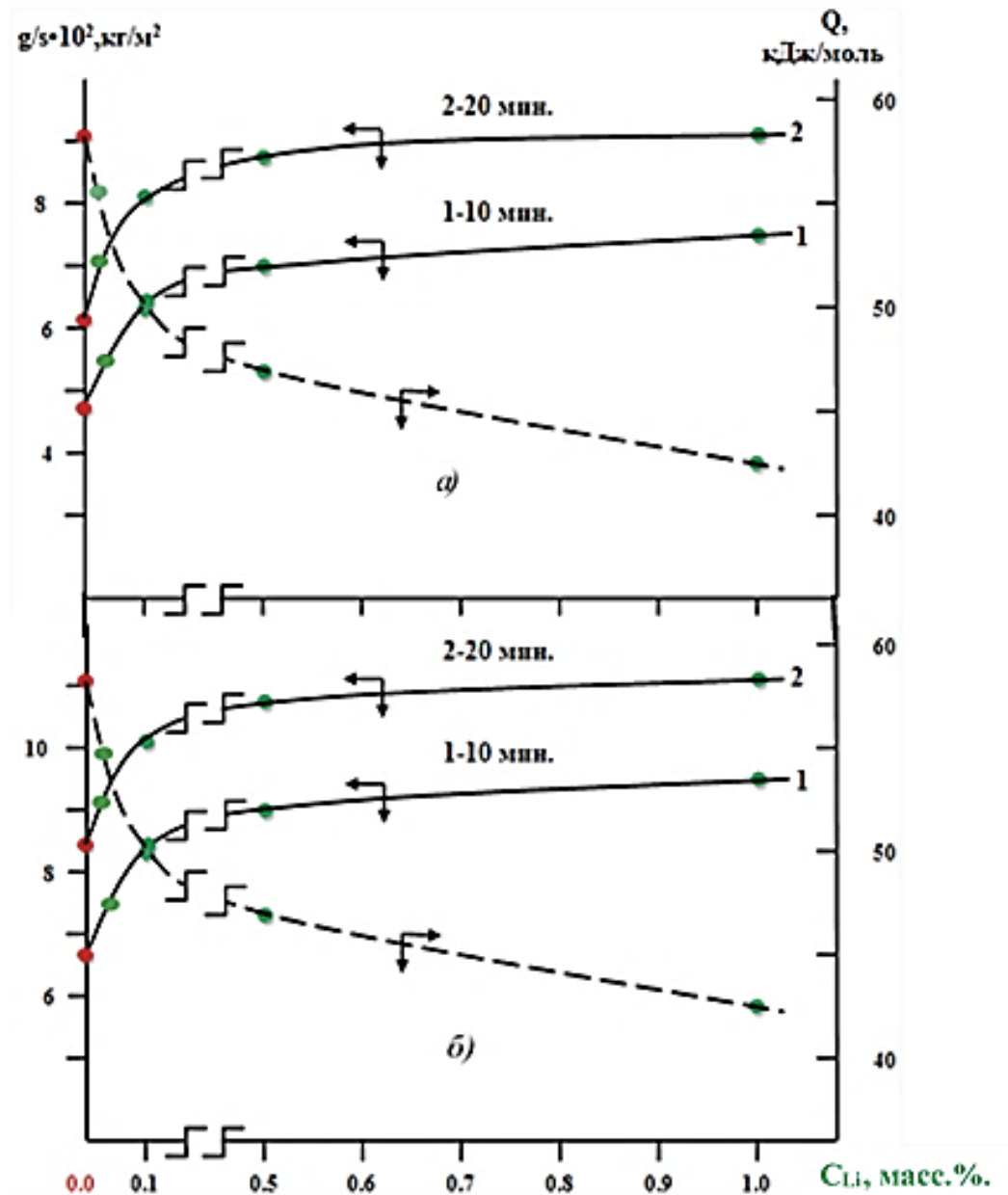


Рисунок 6.5 – Изохроны окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием при 373 К (а) и 473 К (б) [175].

На рисунке 6.6 изображена зависимость $-\lg K = f(1/T)$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), содержащего 0.01-1.0 мас. % лития, которые имеют прямолинейный характер. По тангенсу угла наклона данных прямых были определены величины кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов [175].

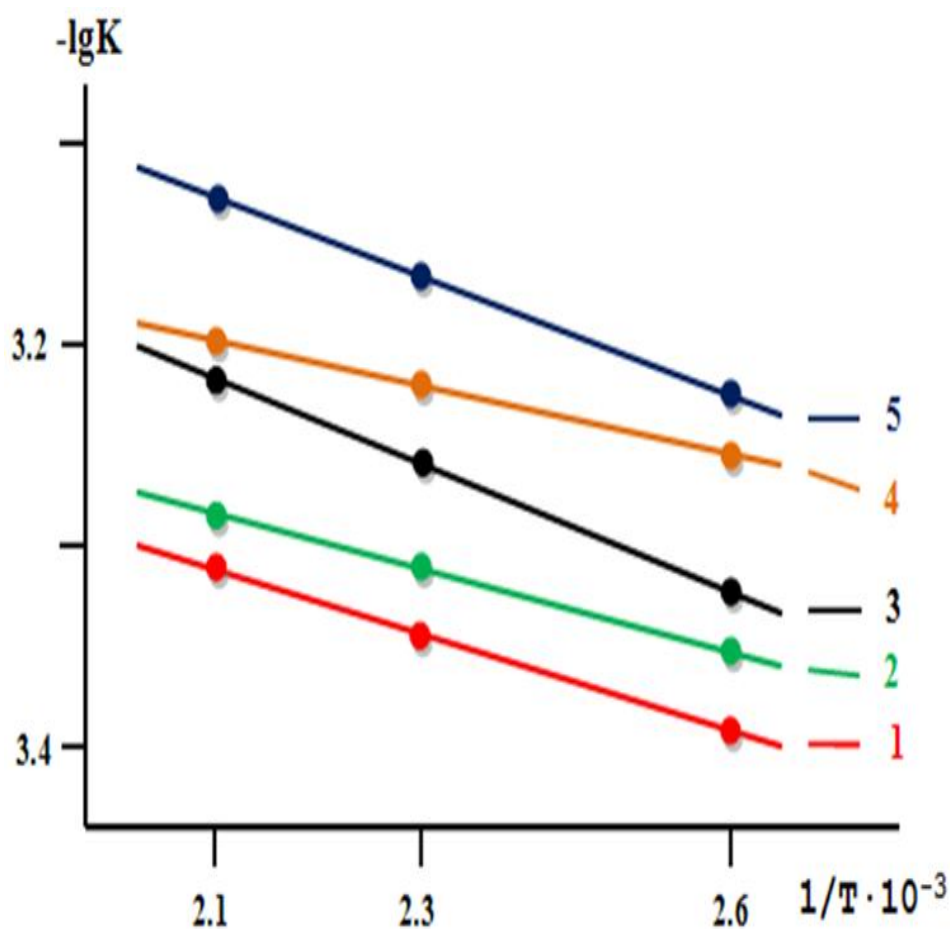


Рисунок 6.6 – Зависимость $-\lg K = f(1/T)$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием (1), мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5) [175].

По результатам рентгенофазового анализа РФА продуктов окислений свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием (рис. 6.7) установлено, при окислениях сплавов образуются: PbO , Li_2SnO_3 , $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, Sb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_4 .

Образовавшиеся при окислении свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием одинарные оксиды и оксиды типа шпинелей (Li_2SnO_3 , $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) не обладают достаточными защитными свойствами и поэтому отмечается рост скорости окисления от содержания легирующей добавки и температуры [175].

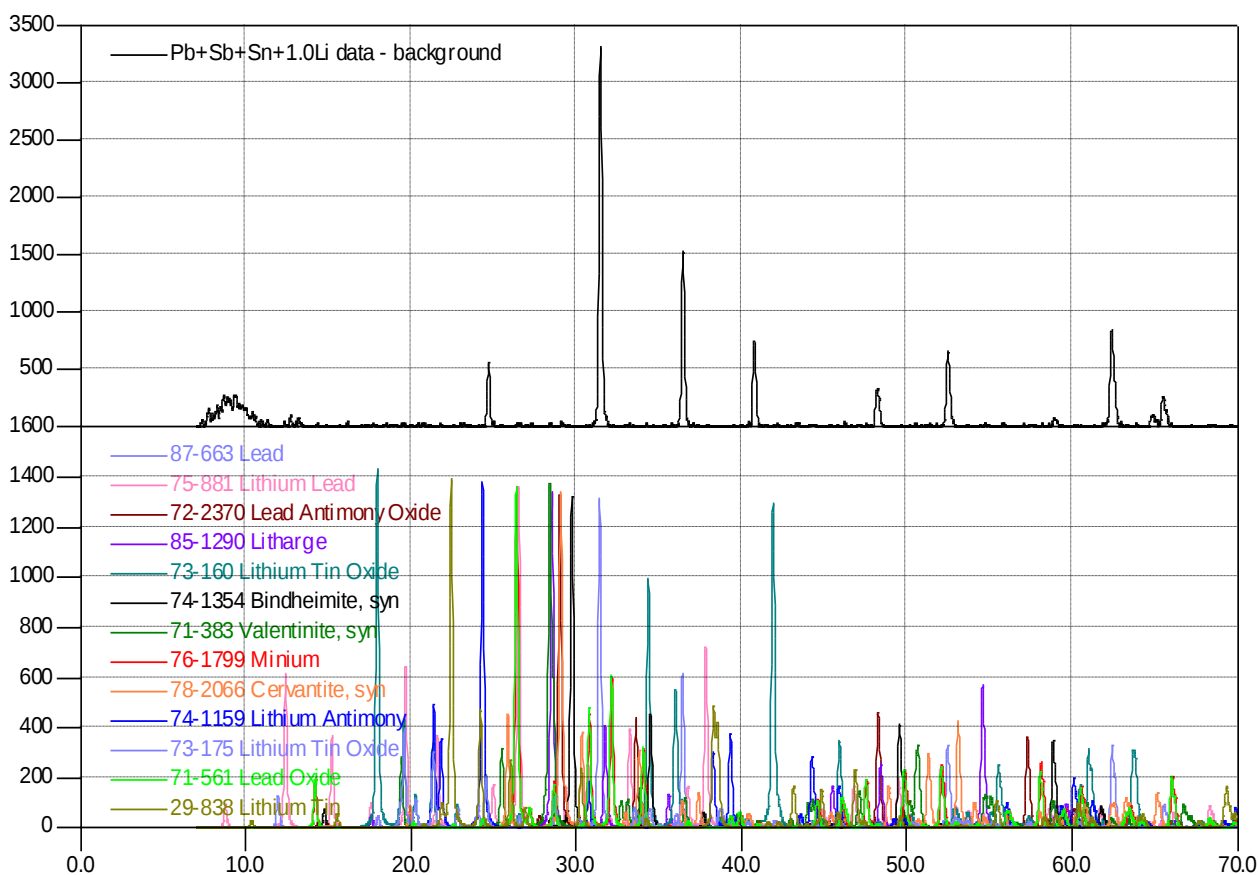


Рисунок 6.7 – Дифрактограммы продуктов окисления свинцового баббита $B(PbSb_{15}Sn_{10})$ литием [175].

В целом добавки лития в пределах 0.01-1.0 мас. % к исходному свинцовому баббиту $B(PbSb_{15}Sn_{10})$ увеличивает его окисляемость. Детали, из таких сплавов, при изготовлении из них конструкций, изделий и сооружений, не рекомендуются эксплуатировать при высоких температурах [175].

Исследования влияния лития на окисляемость свинцового баббита $B(PbSb_{15}Sn_{10})$ показывают, что легирующая добавка лития до 1.0 мас. % увеличивает окисление исходного сплава по механизму образования многокомпонентных оксидов типа шпинелей, которые не обладают достаточными защитными свойствами. При условии, что небольшие концентрации лития в свинцовом баббите $B(PbSb_{15}Sn_{10})$, приводят к незначительному росту окисления сплавов [175].

6.3. Влияние натрия на кинетику окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в твердом состоянии

Результаты термогравиметрического исследования кинетики процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного натрием, в твердом состоянии приведены в таблице 6.3. Видно увеличение средней скорости окисления исходного сплава в зависимости от температуры и состава в пределах концентрации добавки 0.01-1.0 мас. % натрия. Так, средняя скорость окисления исходного сплава при температурах 373 К и 473 К имеет величину $2.48 \cdot 10^{-2}$ и $2.60 \cdot 10^{-2}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно, а для сплава с добавкой 1.0 мас. % натрия достигает величины $2.86 \cdot 10^{-2}$ и $2.98 \cdot 10^{-2}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при тех же температурах. Эффективная энергия активации процесса окисления вышеуказанных сплавов при этом уменьшается, соответственно от 58.30 до 39.20 кДж/моль [176].

Таблица 6.3 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием в твердом состоянии [176].

Содержание натрия 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	
0.01	373	2.73	49.98
	423	2.77	
	473	2.82	
0.1	373	2.76	47.50
	423	2.81	
	473	2.89	
0.5	373	2.80	43.00
	423	2.88	
	473	2.93	
1.0	373	2.86	39.20
	423	2.92	
	473	2.98	

В качестве примера на рисунках 6.8 и 6.9 приведены кинетические кривые и квадратичные кинетические кривые процесса окисления, характеризующие изменение массы во времени для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) содержащего 0.01, 0.1, 0.5 и 1.0 мас. % натрия, при температурах 373, 423 и 473 К. Процесс окисления протекает с диффузионными затруднениями и заканчивается на 15-20-й минутах [176].

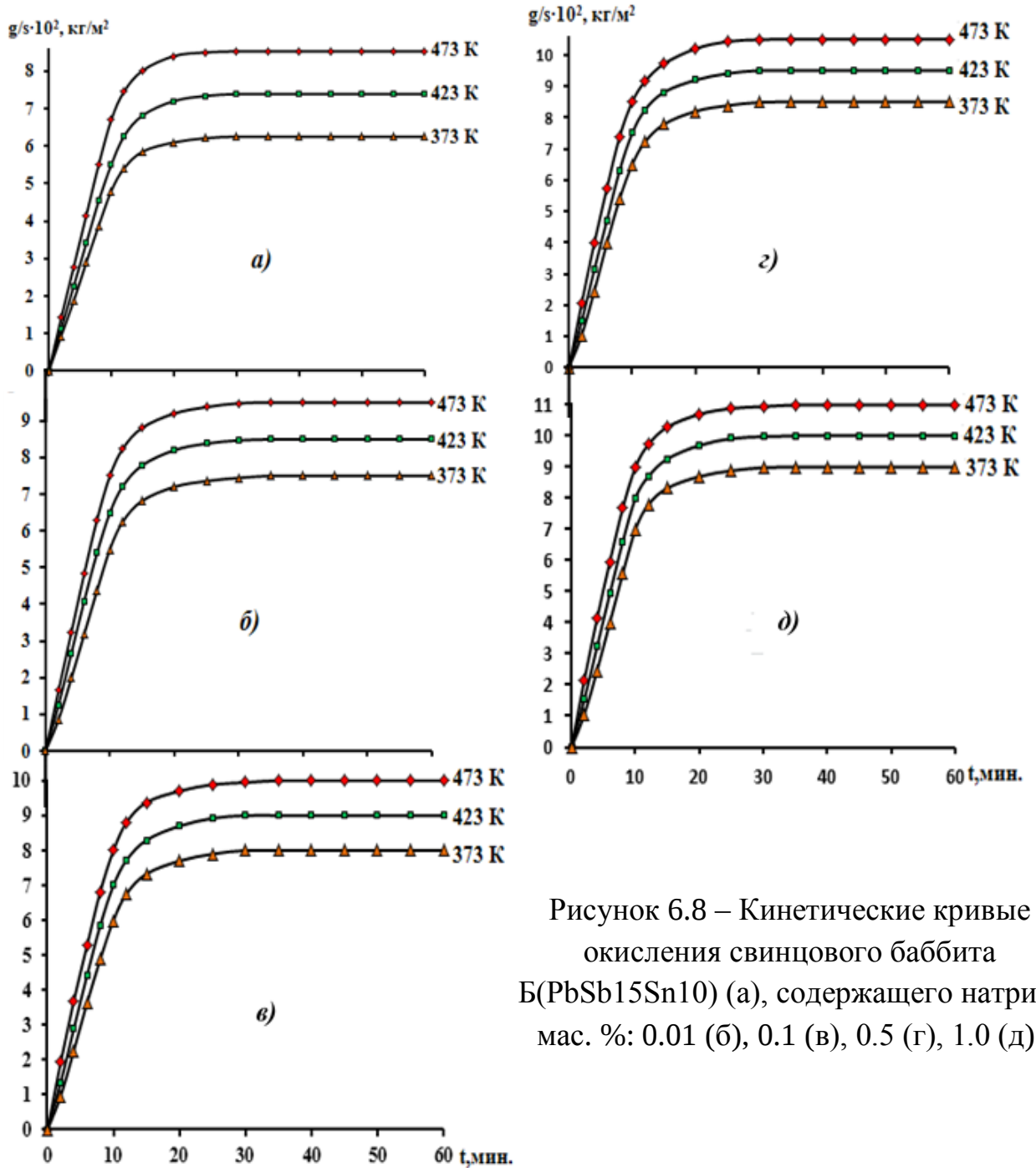


Рисунок 6.8 – Кинетические кривые окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего натрий, мас. %: 0.01 (б), 0.1 (в), 0.5 (г), 1.0 (д).

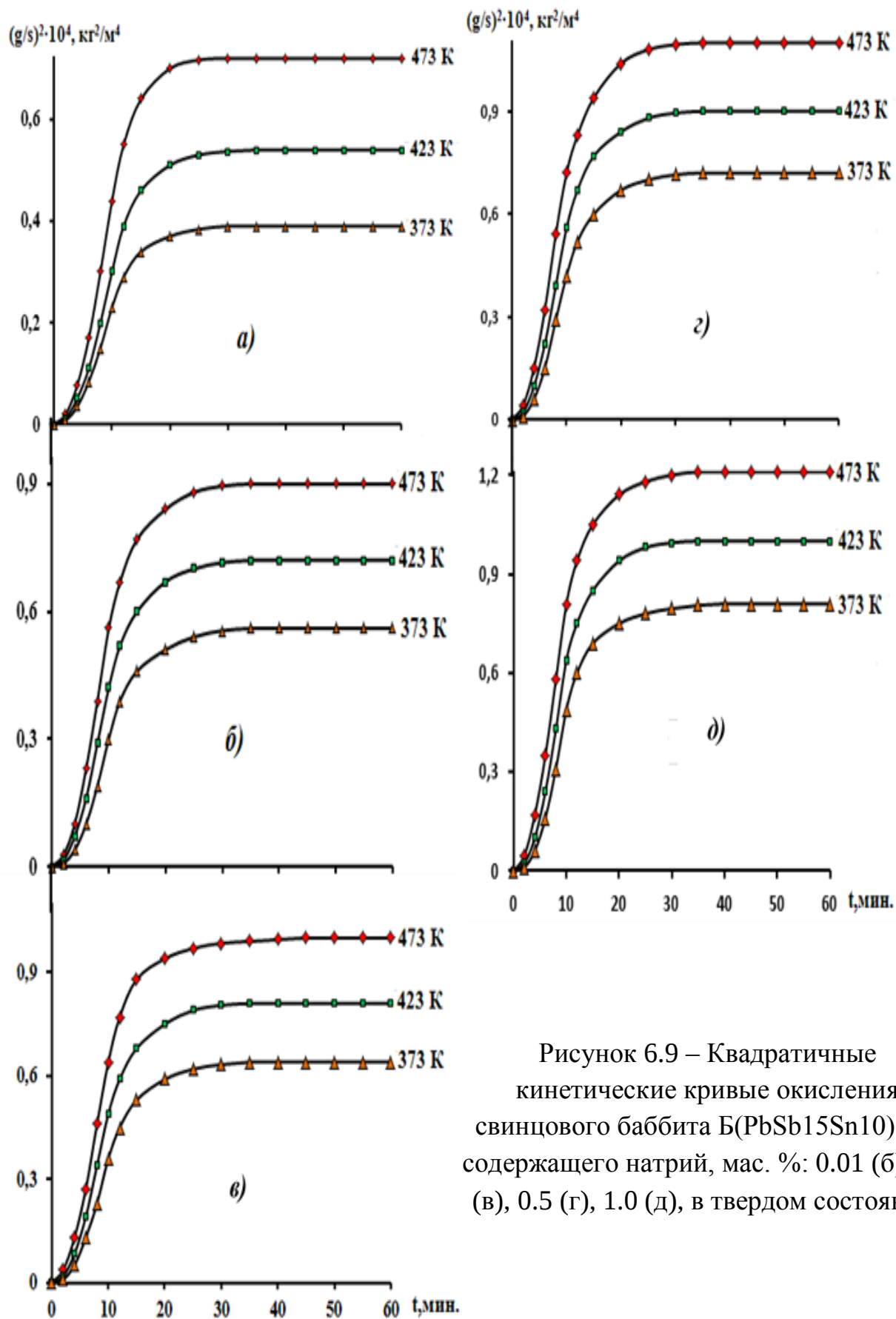


Рисунок 6.9 – Квадратичные кинетические кривые окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего натрий, мас. %: 0.01 (б), 0.1 (в), 0.5 (г), 1.0 (д), в твердом состоянии.

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов зависят от структуры образующей оксидной плёнки. Если образующаяся на образцах оксидная плёнка рыхлая, то процесс переноса кислорода через неё облегчается и, соответственно, увеличивается скорость окисления. Образование плотной пленки затрудняет транспорт кислорода через нее, что приводит к снижению скорости процесса. Результаты математической обработки кинетических кривых окисления сплавов обобщены в таблице 6.4. [176].

Таблица 6.4 – Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием в твёрдом состоянии [176].

Содержание натрия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы кинетического кривого окисления сплавов	Коэффициент регрессии, R ²
0.0	373	$y^* = -0.6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0.4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2.52 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.670x^{**}$	0.990
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2.88 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.777x$	0.992
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.75 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.955x$	0.993
0.01	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0.4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2.56 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.739x$	0.987
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.54 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.919x$	0.993
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0.8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4.41 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.086x$	0.995
0.1	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.825x$	0.989
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.91 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.996x$	0.993
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-6}x^4 + 0.9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5.01 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.189x$	0.996
0.5	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.37 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.899x$	0.989
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0.7 \cdot 10^{-3}x^3 - 4.28 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.072x$	0.993
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-6}x^4 + 0.1 \cdot 10^{-3}x^3 - 5.41 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.268x$	0.996
1.0	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.47 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.944x$	0.985
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0.8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4.5 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.128x$	0.992
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-7}x^4 + 0.1 \cdot 10^{-3}x^3 - 5.73 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.337x$	0.996

Примечание: y^* – привес массы образцов, (кг/м²);

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

Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления свинцового баббита с натрием в твёрдом состоянии свидетельствуют, что процесс окисления подчиняется гиперболическому уравнению типа $y = k \cdot x^n$, где значение $n = 1 \div 4$ (табл. 6.4). В данном уравнении y – это привес массы образцов ($\text{кг}/\text{м}^2$), x – продолжительность процесса окисления в минутах [176].

Изохроны окисления сплавов, соответствующей температуре 473 К, приведен на рисунке 6.10. Отмечается тенденция к увеличению скорости окисления по мере роста содержания натрия в сплаве до 1.0 мас. %, что сопровождается уменьшением величина кажущейся энергии активации процесса окисления [176].

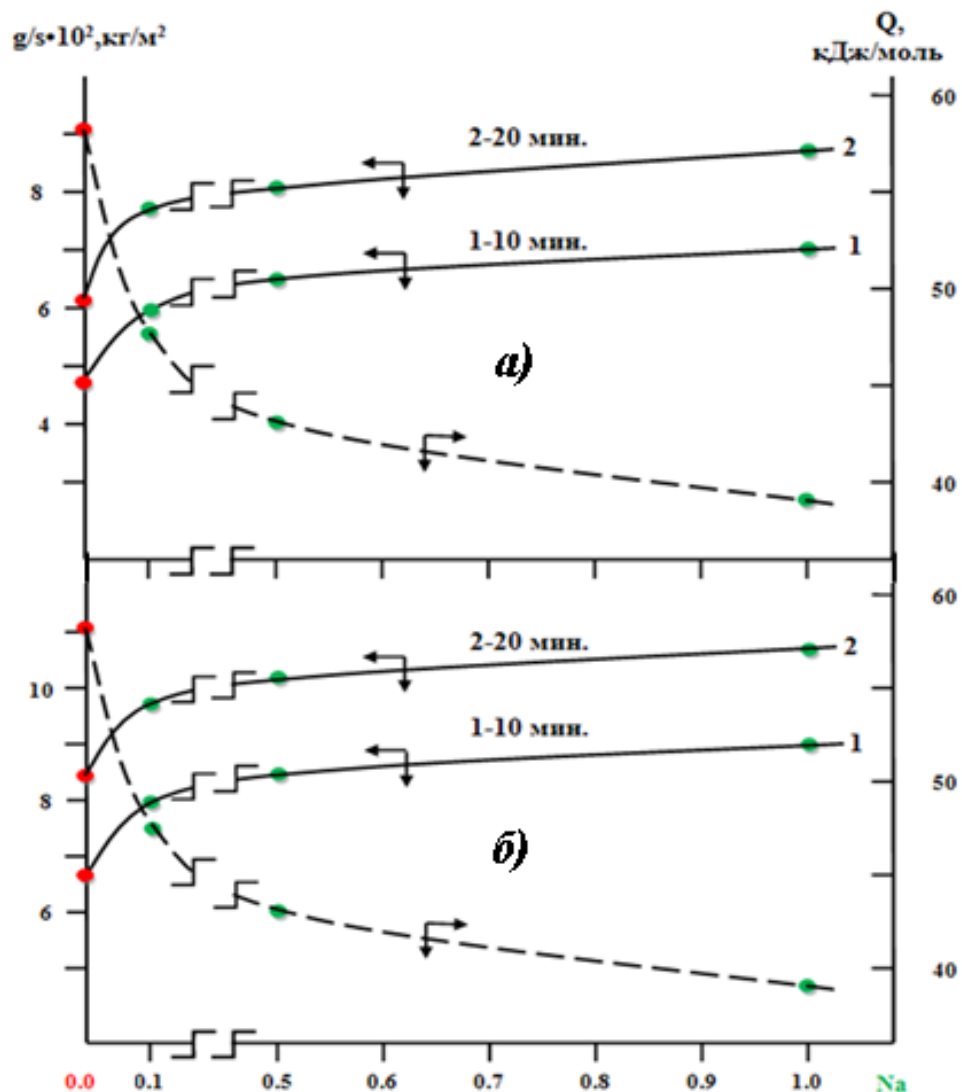


Рисунок 6.10 – Изохроны окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием при 373 К (а) и 473 К (б) [176].

На рисунке 6.11 приведены зависимости $-\lg K = f(1/T)$ для свинцового баббита с натрием. Видно, что в целом в координатах $-\lg K = f(1/T)$ кривые имеют прямолинейный характер и относящиеся к легированным натрием сплавам кривые располагаются выше для исходного свинцового баббита. Сплавы с натрием характеризуются более высоким значением истинной скорости окисления по сравнению с исходным свинцовым баббитом. Этого и следует ожидать, так как суммарная скорость окисления складывается из целого ряда процессов, различных по своей природе. Тем не менее, можно проследить некоторые закономерности, характерные для окисления сплавов данной системы в твердом состоянии [176, 185-187].

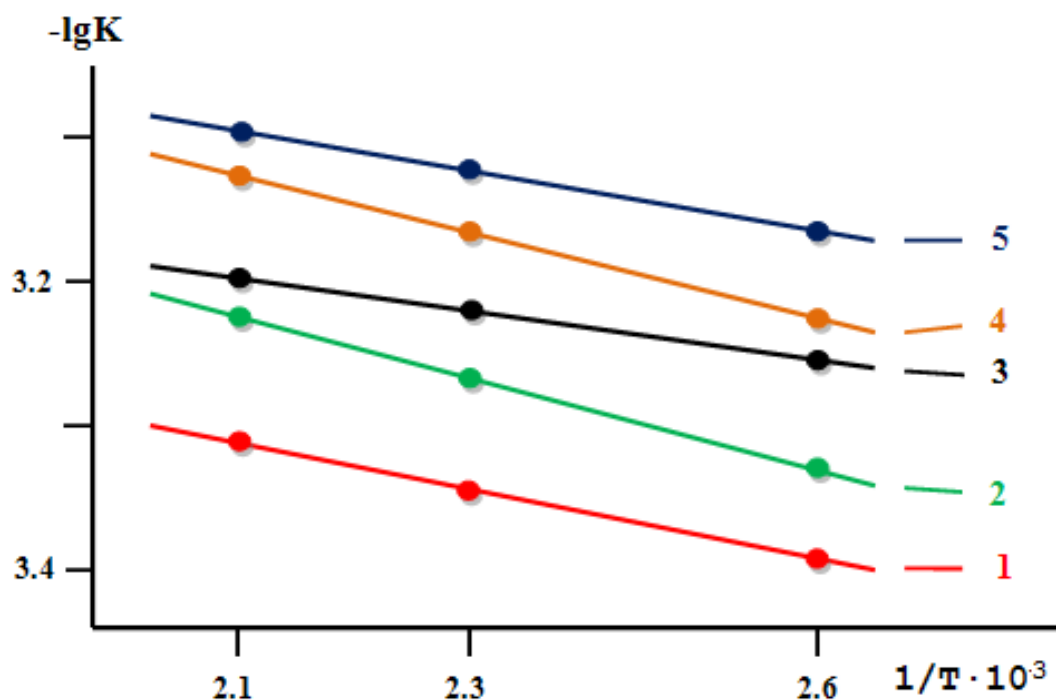


Рисунок 6.11 – Зависимость $-\lg K = f(1/T)$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием, мас. %: 0.0 (1), 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5) [176].

Прежде всего, скорость окисления сплавов растёт с ростом температуры. Добавки натрия увеличивают окисляемость исходного сплава, что сопровождается ростом кажущейся энергии активации процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в твердом состоянии. Константы истинной скорости окисления при одинаковых температурах у свинцового баббита

Б(PbSb15Sn10) с 0.01, 0.1, 0.5 и 1.0 мас. % натрием несколько больше, чем у исходного сплава и имеет порядок 10^{-4} . Для определения факторов, влияющих на скорость окисления легированных сплавов, был проведён анализ их морфологии и структуры [176].

По результатам рентгенофазового анализа продуктов окисления баббита установлено, что при окислении образуются оксиды следующих составов: $(\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_{8.47})_{6.4}$, PbO, Pb_3O_4 , $\text{Pb}_{0.828}\text{O}_2$, Sb_2O_4 , Na_3SbO_3 , NaSbO_3 , PbSb_2O_6 (рис. 6.12).

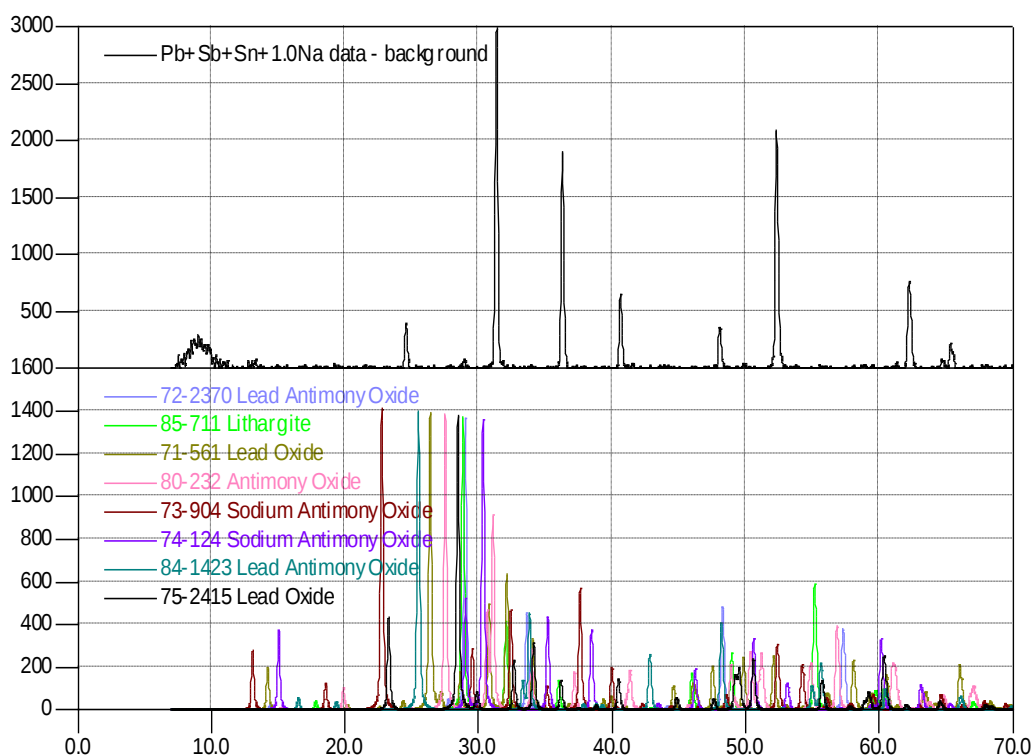


Рисунок 6.12 – Дифрактограммы продуктов окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием [176].

В целом добавка натрия в пределах 0.01-1.0 мас. % к исходному свинцовому баббиту Б(PbSb15Sn10) увеличивает его окисляемость [176].

Для определения механизма окисления свинцового баббита с натрием в твердом состоянии с помощью комплекса расчётных пакетов программы Microsoft Excel были установлены уравнения квадратичных кинетических кривых окисления сплавов со значением коэффициента корреляции $R = 0.985 \div 0.996$ (таблица 6.4) [140, 175, 176].

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

Методика проведения исследований кинетики окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного калием приведены в работах [192-196]. Концентрация калия в баббите составляло в пределах 0.01-1.0%.

Результаты исследования окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного калием представлены на рисунках 6.13, 6.14 и в таблицах 6.5, 6.6. Кривые окисления сплавов характеризуются ростом привеса образцов в первые 15-20 минут от начала окисления. Затем наступает стабилизация процесса, что связано с формированием защитной оксидной плёнки на поверхности реагирования (рис. 6.13) [140].

Таблица 6.5 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием, в твердом состоянии [140].

Содержание натрия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	373	2.48	58.30
	423	2.53	
	473	2.60	
0.01	373	2.77	46.00
	423	2.81	
	473	2.86	
0.1	373	2.80	42.99
	423	2.85	
	473	2.93	
0.5	373	2.84	38.01
	423	2.93	
	473	2.97	
1.0	373	2.90	35.50
	423	2.96	
	473	3.03	

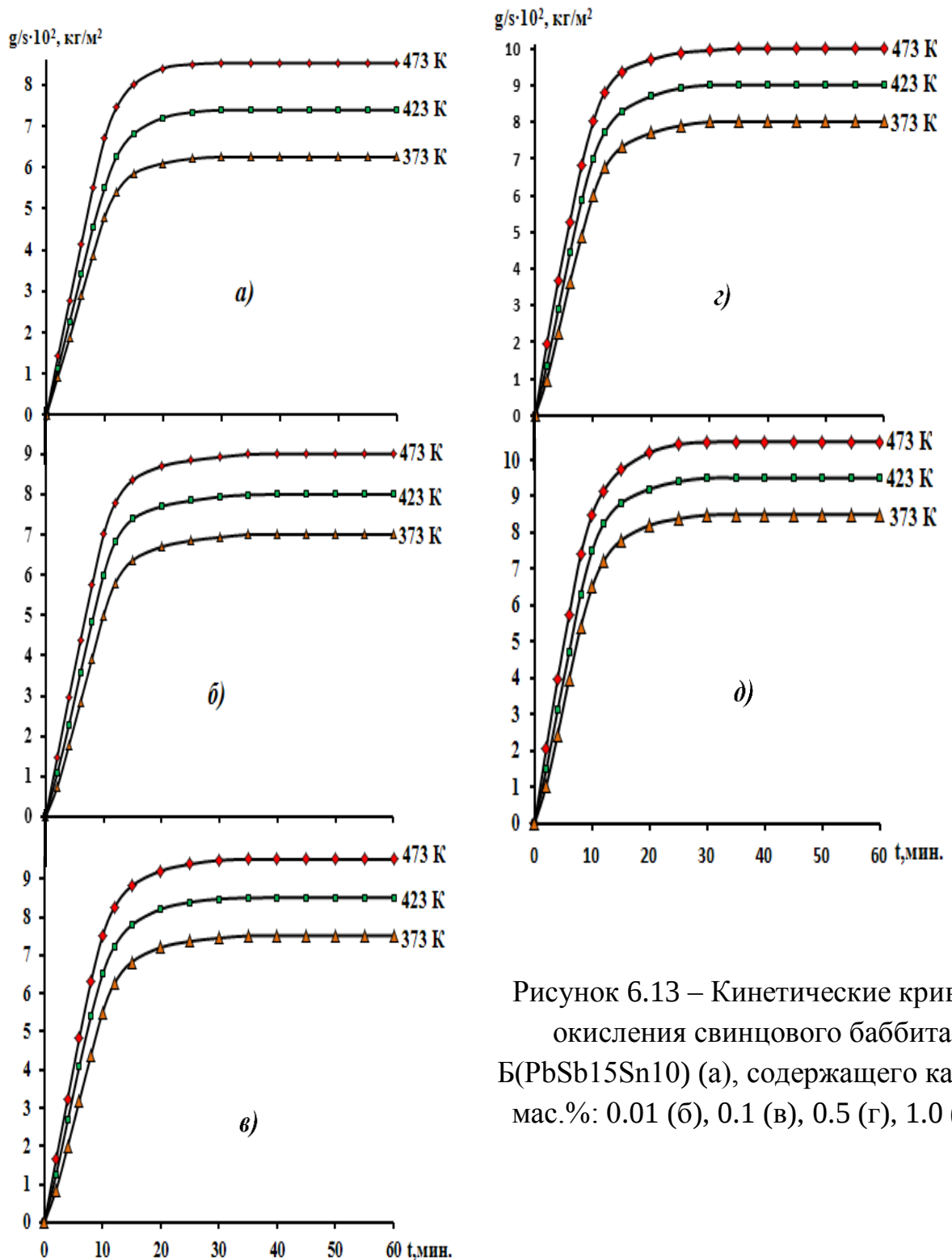


Рисунок 6.13 – Кинетические кривые окисления свинцового баббита B(PbSb15Sn10) (а), содержащего калий, мас. %: 0.01 (б), 0.1 (в), 0.5 (г), 1.0 (д).

На рисунке 6.13 приведены кинетические кривые изменения удельной массы образцы сплавов (g/s) в зависимости от времени взаимодействия (t) с кислородом газовой фазы и от температуры. Сформировавшаяся оксидная плёнка в начальных стадиях процесса, по-видимому, не обладает достаточными защитными свойствами, о чём свидетельствует рост скорости окисления

исследованных сплавов (рис. 6.13). Значение скорости окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) содержащего калия 0.01 мас. % при температурах 373, 423 и 473 К составляет $2.77 \cdot 10^4$, $2.81 \cdot 10^4$ и $2.86 \cdot 10^4$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно (табл. 6.5) [140].

Квадратичные кинетические кривые процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) имеют не прямолинейный вид, что свидетельствует о не параболическом характере процесса окисления сплавов (рис. 6.14) [140].

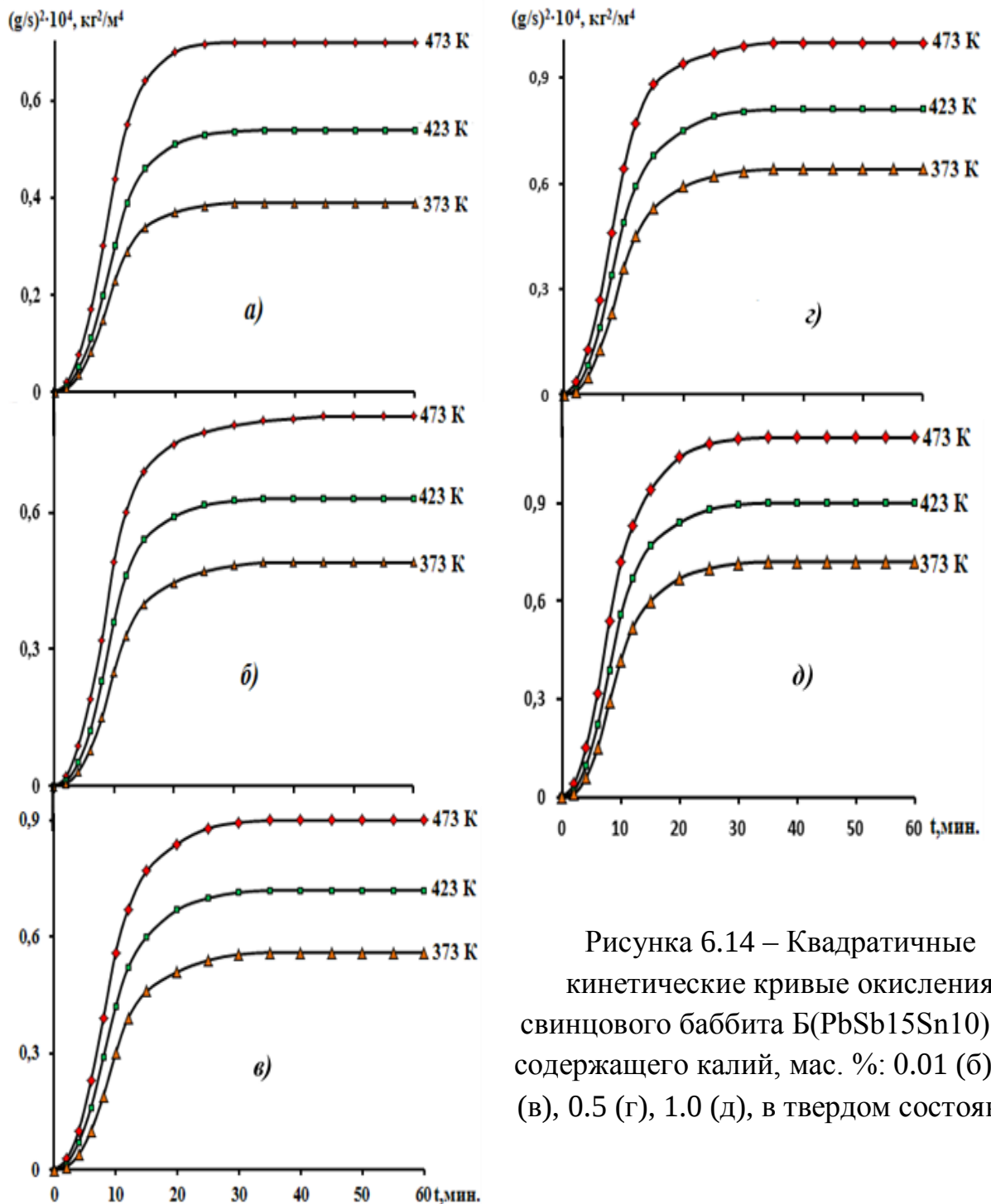


Рисунок 6.14 – Квадратичные кинетические кривые окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего калий, мас. %: 0.01 (б), 0.1 (в), 0.5 (г), 1.0 (д), в твердом состоянии.

Эффективная энергия активации процесса высокотемпературного окисления исследованных сплавов изменяется от 46.0 до 35.5 кДж/моль (табл. 6.5). В таблице 6.6 приведены полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов, которые описываются общим уравнением $y = k \cdot x^n$, где $n = 1 \div 4$. Видно, что квадратичные кривые описываются уравнением гиперболы.

Таблица 6.6 – Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием, в твёрдом состоянии [140].

Содержание калия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы кинетического кривого окисления сплавов	Коэффициент регрессии, R
0.0	373	$y^* = -0.6 \cdot 10^{-2} x^4 + 0.4 \cdot 10^{-3} x^3 - 2.52 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.6701 x^{**}$	0.990
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-3} x^4 + 0.4 \cdot 10^{-3} x^3 - 2.88 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.7769 x$	0.992
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-4} x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3} x^3 - 3.75 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.9551 x$	0.993
0.01	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-1} x^4 + 0.3 \cdot 10^{-3} x^3 - 2.19 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.665 x$	0.985
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-3} x^4 + 0.5 \cdot 10^{-3} x^3 - 3.04 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.8293 x$	0.989
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-4} x^4 + 0.7 \cdot 10^{-3} x^3 - 3.97 \cdot 10^{-2} x^2 + 1.001 x$	0.993
0.1	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-2} x^4 + 0.4 \cdot 10^{-3} x^3 - 2.56 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.739 x$	0.987
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-3} x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3} x^3 - 3.54 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.919 x$	0.993
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-5} x^4 + 0.8 \cdot 10^{-3} x^3 - 4.41 \cdot 10^{-2} x^2 + 1.086 x$	0.995
0.5	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-3} x^4 + 0.5 \cdot 10^{-3} x^3 - 3 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.825 x$	0.989
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-4} x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3} x^3 - 3.91 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.996 x$	0.993
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-6} x^4 + 0.9 \cdot 10^{-3} x^3 - 5.01 \cdot 10^{-2} x^2 + 1.1896 x$	0.996
1.0	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-3} x^4 + 0.5 \cdot 10^{-3} x^3 - 3.37 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.8998 x$	0.989
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-4} x^4 + 0.7 \cdot 10^{-3} x^3 - 4.28 \cdot 10^{-2} x^2 + 1.072 x$	0.993
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-6} x^4 + 0.1 \cdot 10^{-3} x^3 - 5.41 \cdot 10^{-2} x^2 + 1.267 x$	0.996

Примечание: y^* – привес массы образцов, (кг/м²);

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

Взаимодействие свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием различной концентрации с кислородом газовой фазой при исследованных температурах значительно отличается от окисления исходного свинцового баббита. Линейная зависимость сохраняется в течение 12-15 мин, далее по мере образования оксидной плёнки характер окислительного процесса переходит в гиперболический и формирование защитной оксидной поверхности заканчивается к 20 мин (рис. 6.15) [140].

В координатах $-\lg K$ от $1/T$ кривые процесса высокотемпературного окисления представляются прямыми линиями (рис. 6.15), по углу наклона которых рассчитана эффективная энергия активации сплавов. Среди легированных сплавов максимальной скоростью окисления обладает свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) с 1.0 мас. % калия, что соответствует энергии активации 35.5 кДж/моль, в то время как значение последнего для исходного сплава равно 58.30 кДж/моль (табл. 6.5) [140].

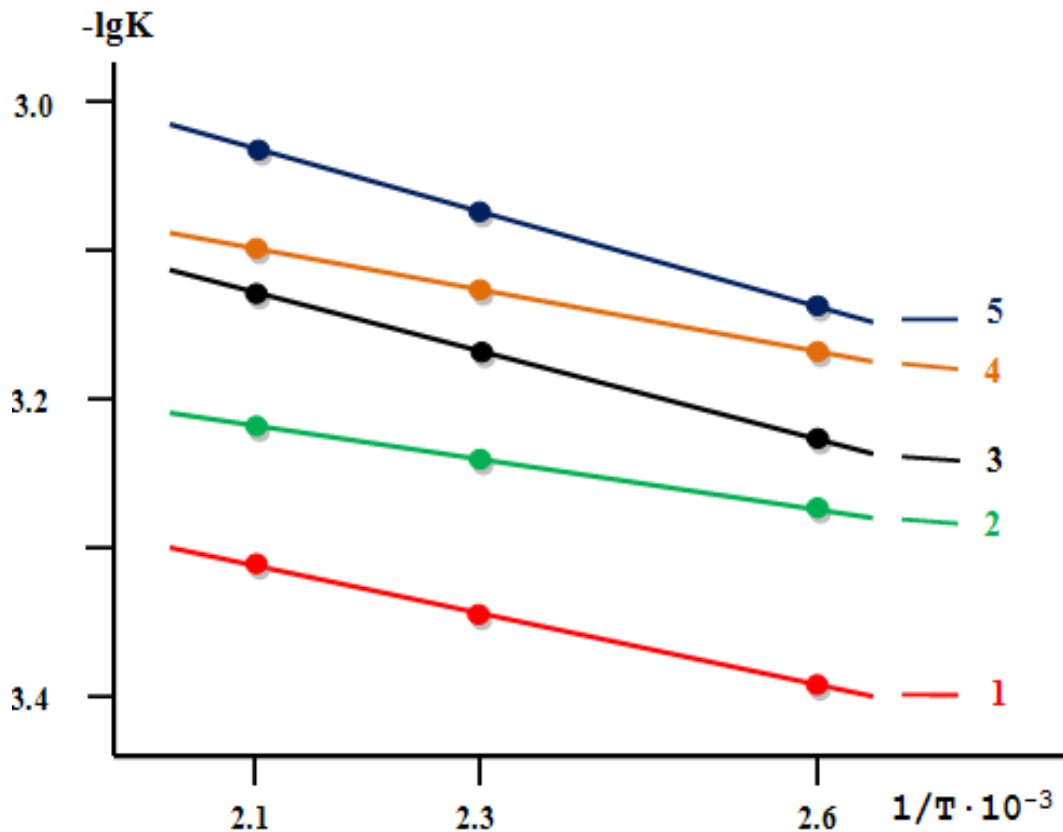


Рисунок 6.15 – Зависимость $-\lg K$ от $1/T$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), калием, мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5) [140].

Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) характеризуются монотонным повышением истинной скорости окисления и снижением эффективной энергии активации при содержании легирующего компонента в исходном сплаве до 0.01 мас. %. Однако, добавки 0.5 и 1.0 мас. % калия несколько увеличивают окисляемость исходного сплава (рис. 6.16) [140].

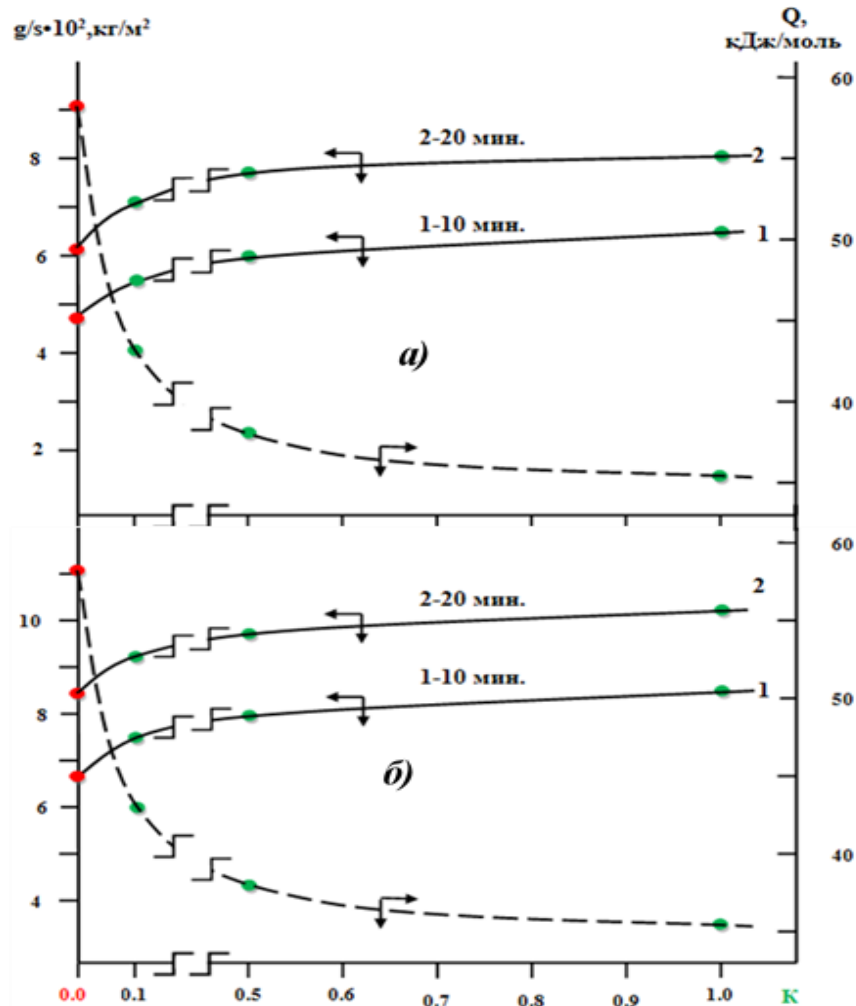


Рисунок 6.16 – Изохроны окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием при 373 К (а) и 473 К (б) [140].

Исследуя продукты окисления сплавов, в частности оксидную плёнку, которая формируется при нагреве на поверхности образцов, можно получить важную информацию об механизме их окисления. Оксидная плёнка – продукт взаимодействия металла с кислородом воздуха образуется на поверхности сплава, снижая его химическую активность [140].

Продукты окисления, образующиеся при окислении легированных калием свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) исследованы методом рентгенофазового анализа. По результатам рентгенофазового анализа продуктов окисления сплавов установлено, что при окислении образуются оксиды следующих составов: PbO , $\text{Pb}_{0.986}\text{O}_2$, $\text{Pb}_2(\text{SnSb})\text{O}_{6.5}$, Sb_2O_5 , PbSb_2O_6 , Pb_2SnO_4 , $\text{K}_4(\text{PbO}_3)$, $\text{K}_3\text{Sb}_5\text{O}_{14}$ (рис. 6.17).

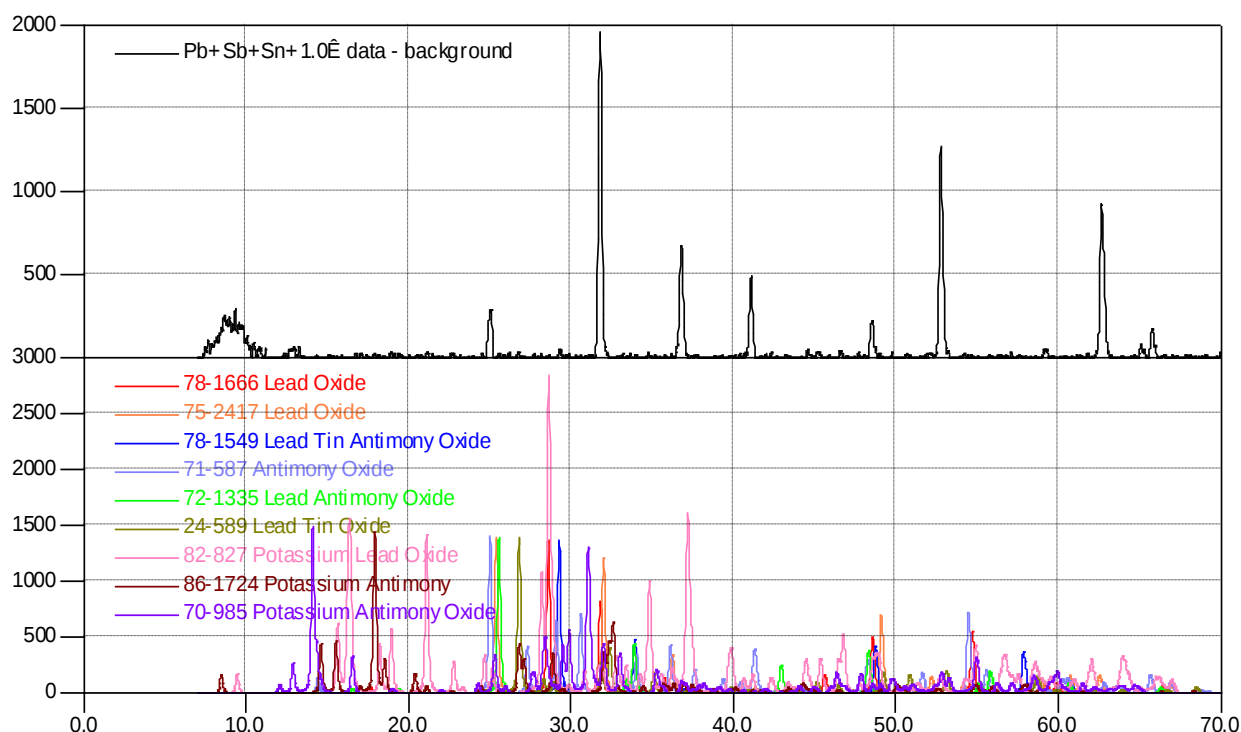


Рисунок 6.17 – Дифрактограммы продуктов окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием [140].

В целом, по данным экспериментальных исследований кинетики высокотемпературного окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного калием, в твёрдом состоянии кислородом газовой фазы, установлено, что сплавы с 0.5 и 1.0 мас. % калием, по сравнению с низколегированными сплавами (0.01-0.1 мас. %), обладают наибольшим значением истинной скорости окисления и наименьшей величиной эффективной энергии активации. Выявлено, что легирующий компонент незначительно увеличивает окисляемость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в пределах 0.01-1.0 мас. % калия [140].

6.5. Влияние добавки кальция на кинетику окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в твердом состоянии

Результаты исследования кинетики окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного кальцием в твердом состоянии представлены на рисунках 6.18-6.20 и в таблицах 6.7, 6.8. В таблице 6.7 обобщены расчётные значения кинетических характеристик процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), кальцием в твердом состоянии [185].

Скорость окисления вычисляли по касательным, проведенным к нескольким точкам кривых окисления, а значение кажущейся энергии активации вычисляли по тангенсу угла наклона зависимости $-\lg K - 1/T$, по уравнению Аррениуса [185].

Таблица 6.7 – Кинетические параметры процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием в твердом состоянии [185].

Содержание кальция в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	373	2.48	58.30
	423	2.53	
	473	2.60	
0.01	373	2.75	52.00
	423	2.80	
	473	2.86	
0.1	373	2.79	48.30
	423	2.86	
	473	2.91	
0.5	373	2.83	44.50
	423	2.92	
	473	2.96	
1.0	373	2.89	40.10
	423	2.97	
	473	3.02	

Кривые окисления сплавов характеризуются увеличением массы образцов в первые 15-20 минут от начала окисления. Затем, при достижении заданной определённой времени наступает стабилизация процесса, что связано с формированием защитной оксидной плёнки на поверхности образца (рис. 6.18).

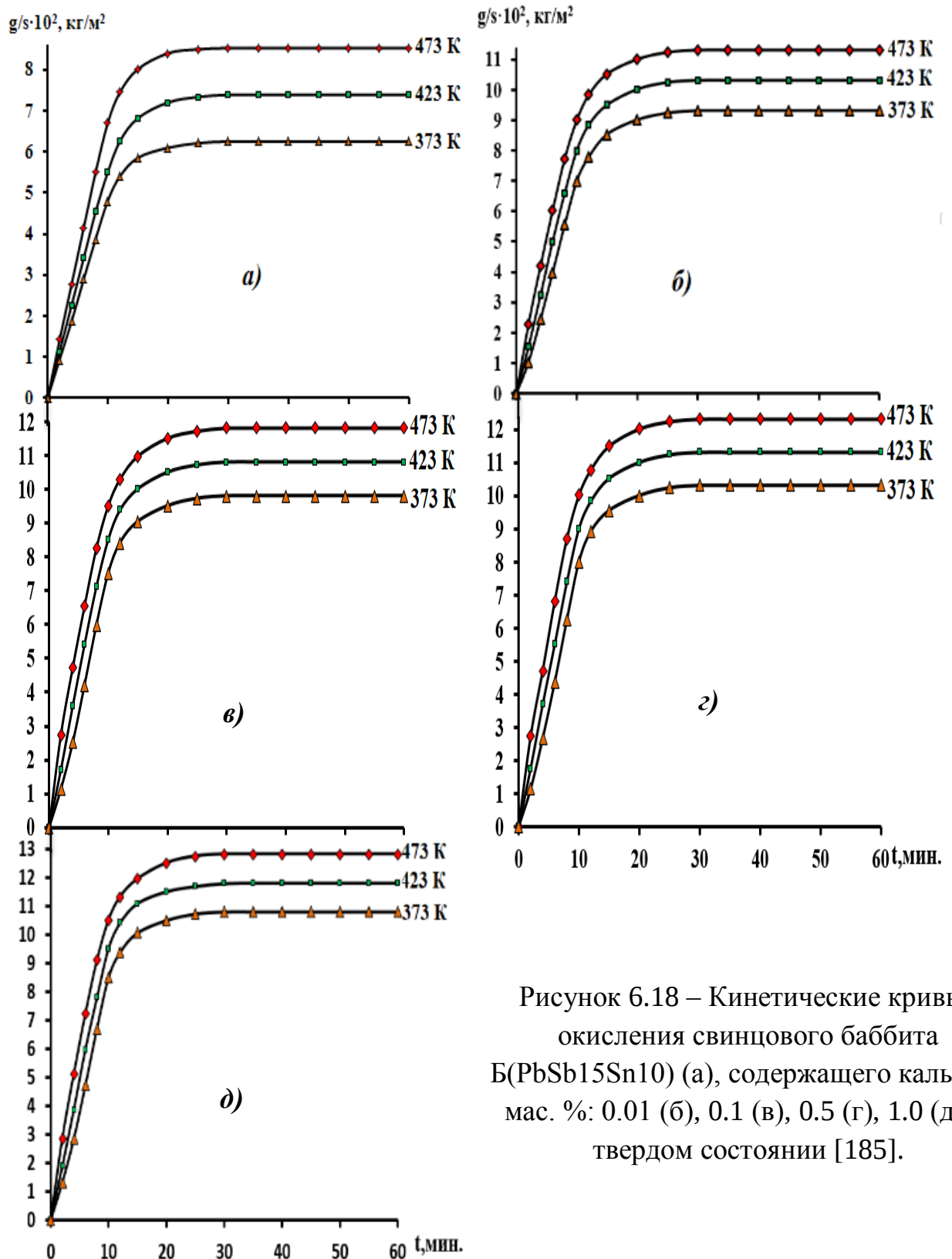


Рисунок 6.18 – Кинетические кривые окисления свинцового баббита B(PbSb15Sn10) (а), содержащего кальций, мас. %: 0.01 (б), 0.1 (в), 0.5 (г), 1.0 (д), в твердом состоянии [185].

Видно, что добавка кальция к свинцовому баббиту Б(PbSb15Sn10) увеличивает истинную скорость его окисления. Так, если у исходного сплава истинная скорость окисления при 373 К и 473 К составляет $2.48 \cdot 10^{-4}$ и $2.60 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно, то для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с 1.0 мас. % кальцием при вышеуказанных температурах скорость окисления равняется $2.89 \cdot 10^{-4}$ и $3.02 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. При этом кажущаяся энергия активации окисления для исходного сплава равна 58.30 кДж/моль, тогда как для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с 1.0 мас. % кальцием указанный показатель составляет 40.10 кДж/моль [185].

Для определения механизма окисления сплавов кинетические кривые возводятся в квадратичный масштаб. Квадратичные кинетические кривые процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием имеют не прямолинейный вид, что свидетельствует о непараболическом механизме окисления образцов (рис. 6.19). В таблице 6.8 приведены полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов, которые описываются общим уравнением $y = k \cdot x^n$, где значения $n = 1 \div 4$. Видно, что квадратичные кинетические кривые описываются уравнением полиномы четвертой степени для расчета кинетических кривых окисления свинцового баббита марки Б(PbSb15Sn10) кальцием в твердом состоянии, которые описывают изменение толщины окисной пленки в зависимости от времени выдержки для температур окисления из диапазона от 373 до 473 К [185-187].

Изохроны окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием при 10 и 20 минутной выдержке образцов в окислительной среде, представлены на рисунке 6.20. Видно, что с увеличением концентрации кальция в сплаве скорость окисления растёт, как при 10-минутной выдержке образцов в окислительной атмосфере (кривая 1), так и при 20-минутной выдержке (кривая 2). Эта закономерность более четко выражается при 473 К, о чём свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации окисления сплавов с ростом концентрации кальция [185-187].

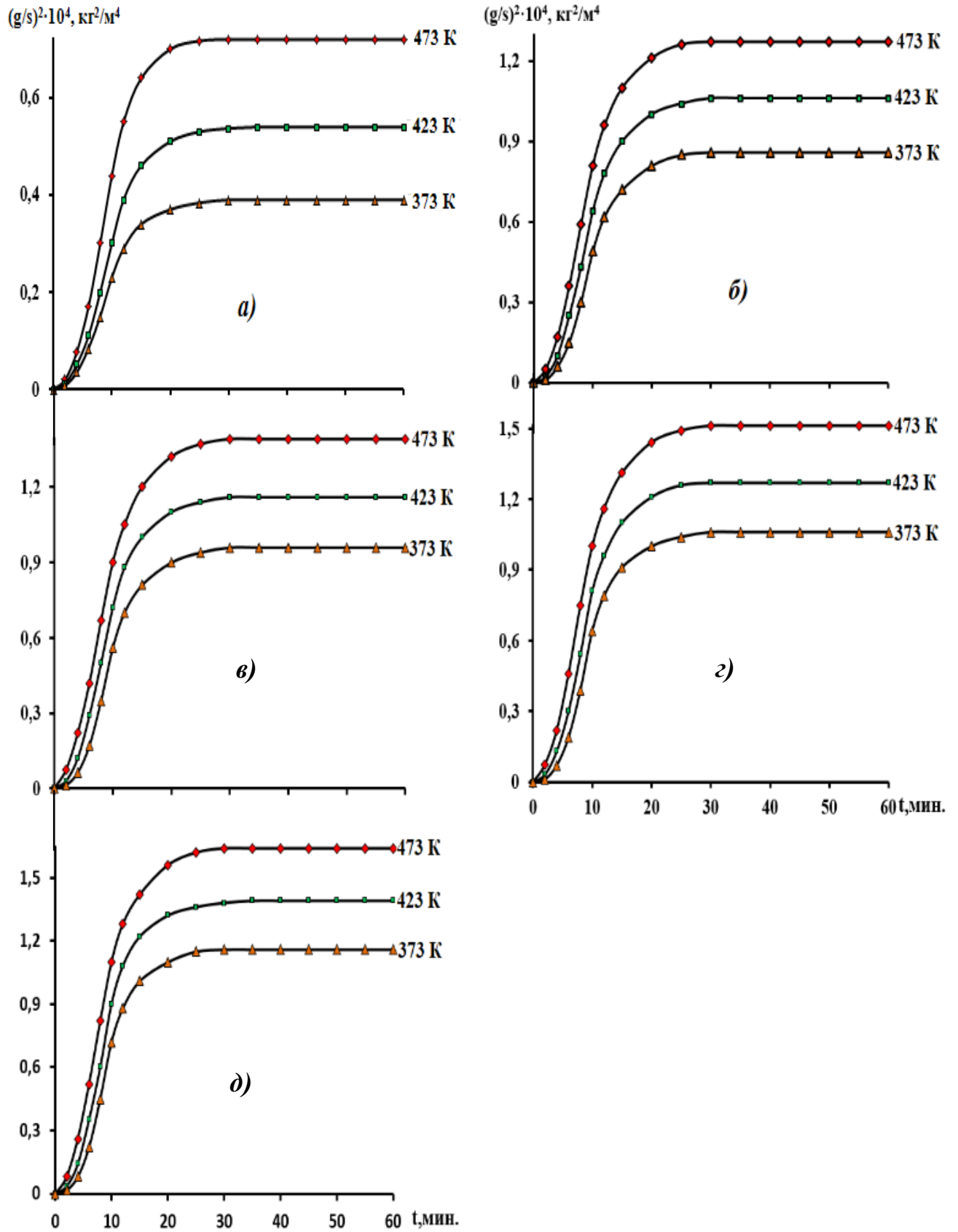


Рисунок 6.19 – Квадратичные кинетические кривые окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего кальций, мас. %: 0.01 (б), 0.1 (в), 0.5 (г), 1.0 (д), в твердом состоянии [185].

Таблица 6.8 – Полиномы квадратично кинетических кривого окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием в твёрдом состоянии [185].

Содержание кальция в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R^2
0.0	373	$y^* = -0.6 \cdot 10^{-2} x^4 + 0.4 \cdot 10^{-3} x^3 - 2.52 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.6701 x^{**}$	0.990
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-3} x^4 + 0.4 \cdot 10^{-3} x^3 - 2.88 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.7769 x$	0.992
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-4} x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3} x^3 - 3.75 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.9551 x$	0.993
0.01	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-2} x^4 + 0.5 \cdot 10^{-3} x^3 - 3.22 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.9291 x$	0.986
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-4} x^4 + 0.7 \cdot 10^{-3} x^3 - 4.35 \cdot 10^{-2} x^2 + 1.1265 x$	0.993
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-2} x^4 + 1 \cdot 10^{-3} x^3 - 5.62 \cdot 10^{-2} x^2 + 1.3394 x$	0.997
0.1	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-3} x^4 + 0.5 \cdot 10^{-3} x^3 - 3.54 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.9991 x$	0.984
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-5} x^4 + 0.8 \cdot 10^{-3} x^3 - 4.85 \cdot 10^{-2} x^2 + 1.2171 x$	0.993
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-7} x^4 + 1.1 \cdot 10^{-3} x^3 - 6.24 \cdot 10^{-2} x^2 + 1.4434 x$	0.998
0.5	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-3} x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3} x^3 - 3.76 \cdot 10^{-2} x^2 + 1.0567 x$	0.982
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-5} x^4 + 0.8 \cdot 10^{-3} x^3 - 5.03 \cdot 10^{-2} x^2 + 1.2692 x$	0.992
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-8} x^4 + 1.2 \cdot 10^{-3} x^3 - 6.51 \cdot 10^{-2} x^2 + 1.5072 x$	0.997
1.0	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-3} x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3} x^3 - 4.12 \cdot 10^{-2} x^2 + 1.1317 x$	0.983
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-6} x^4 + 0.9 \cdot 10^{-3} x^3 - 5.46 \cdot 10^{-2} x^2 + 1.3532 x$	0.992
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-8} x^4 + 1.3 \cdot 10^{-3} x^3 - 6.95 \cdot 10^{-2} x^2 + 1.5908 x$	0.997

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

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

На рисунке 6.21 изображена зависимость $-\lg K = f(1/T)$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) содержащего 0.01-1.0 мас. % кальция, которые имеют прямолинейный вид. По тангенсу угла наклона данных прямых были определены величины кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов [185].

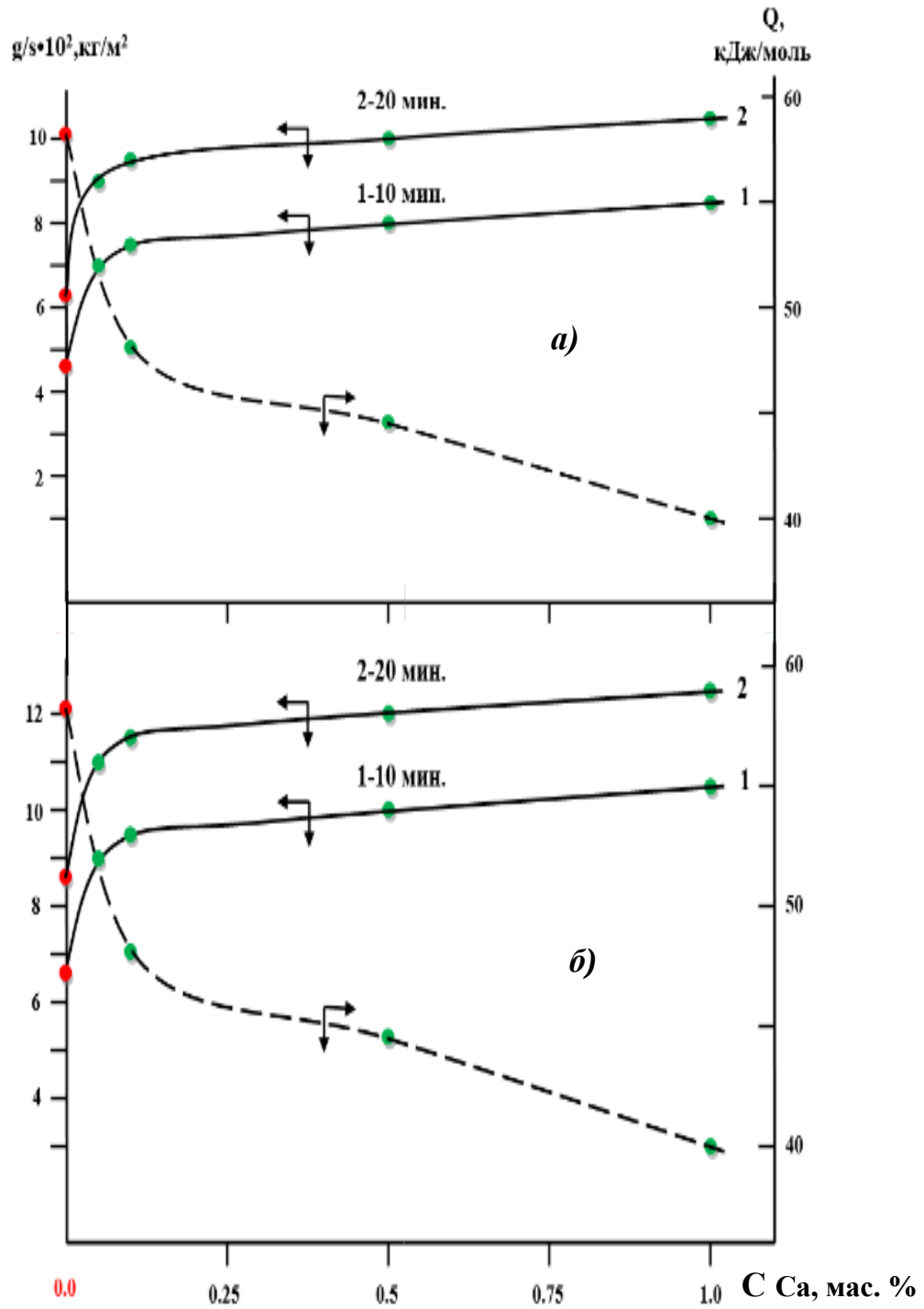


Рисунок 6.20 – Изохроны окисления свинцового баббита Б (PbSb15Sn10) кальцием при 373К (а) и 473К (б), в твердом состоянии [185].

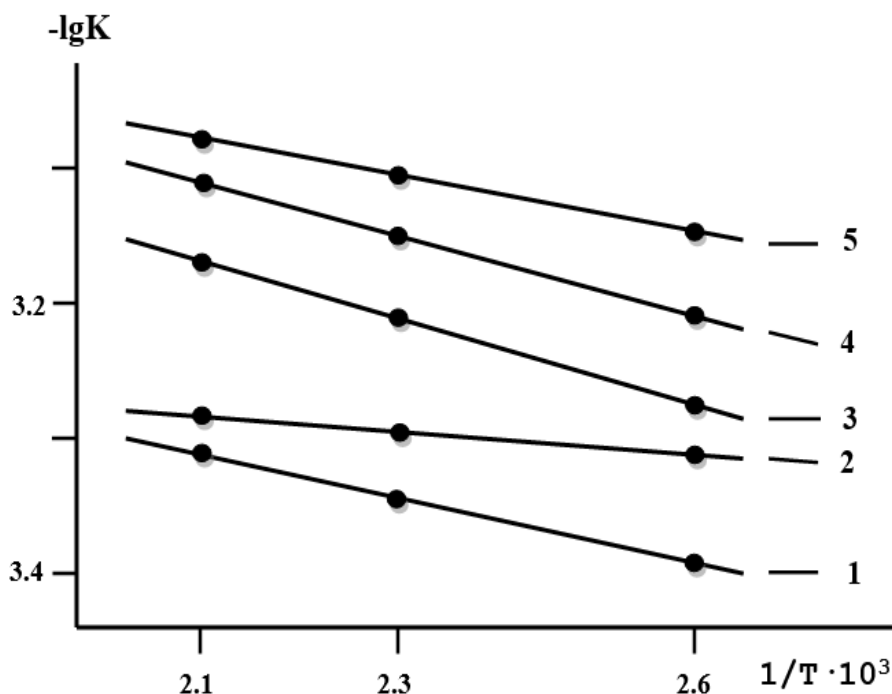


Рисунок 6.21 – Зависимость $-\lg K = f(1/T)$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), кальцием, мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5) [185].

По результатам рентгенофазового анализа (рис. 6.22) (измерения проводилось на приборе ДРОН-3М) установлено, что продуктами окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с 1.0 мас. % кальцием являются: $\text{Ca}(\text{Sb}_2\text{O}_6)$, $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_2\text{Sn}_2\text{O}_6$, PbO , Sn_2O_4 , SnO , $\text{Pb}_{0.866}\text{O}_2$, Sb_2O_5 [185].

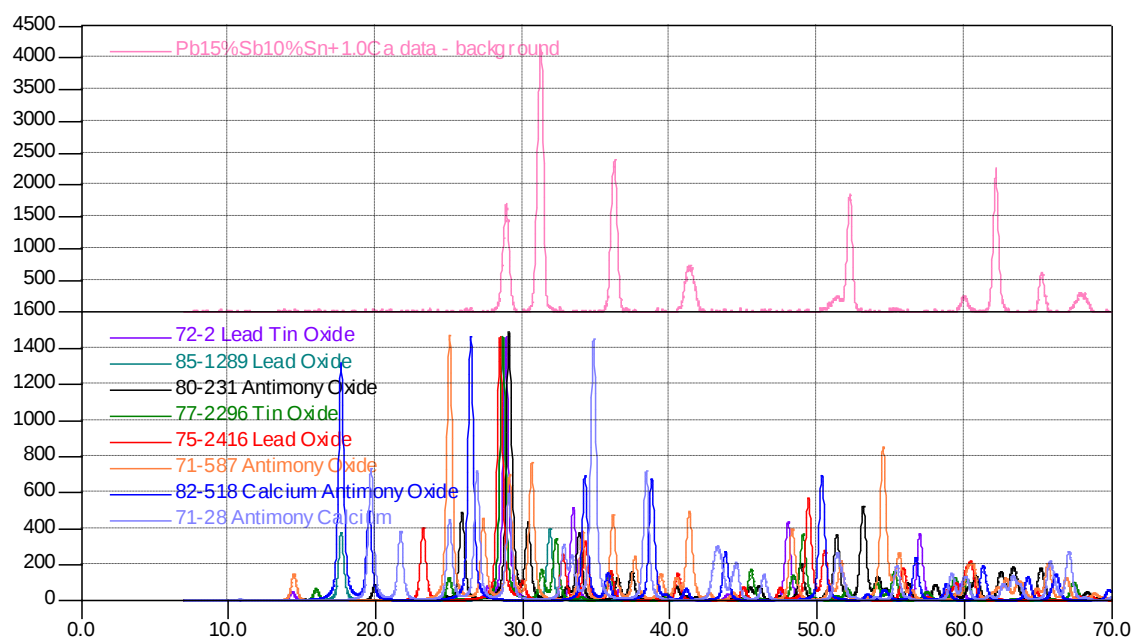


Рисунок 6.22 – Дифрактограммы продуктов окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием [185].

Исследования влияния кальция на окисляемость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) показывают, что добавка кальция до 1.0 мас. % увеличивает окисление исходного сплава с образованием многокомпонентных оксидов, которые не обеспечивают защиты от окисления исследуемых образцов. Изготовленные из таких сплавов детали и конструкции не рекомендуются эксплуатировать при температурах выше 473 К [185].

Добавка кальция до 1.0 мас. % в свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) приводит к незначительному росту окисления сплавов, что объясняется образованием на поверхности образцов оксидных плёнок типа $Pb_2Sn_2O_6$, PbO , Sn_2O_4 , SnO , $Pb_{0.866}O_2$, Sb_2O_5 , $Ca(Sb_2O_6)$, $Ca_2Sb_2O_7$ не обладающих защитными свойствами [185].

6.6. Кинетика окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) со стронцием, в твердом состоянии

Результаты термогравиметрического исследования кинетики процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием, в твердом состоянии приведены в таблице 6.9. Видно увеличение средней скорости окисления исходного сплава в зависимости от температуры и состава в пределах концентрации добавки 0.01-1.0 мас. % стронция. Так, средняя скорость окисления исходного сплава при температурах 373 К и 473 К имеет величину $2.48 \cdot 10^{-2}$ и $2.60 \cdot 10^{-2}$ $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$, соответственно, а для сплава с добавкой 1.0 мас. % стронция достигает величины $2.91 \cdot 10^{-2}$ и $3.04 \cdot 10^{-2}$ $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$ при тех же температурах. Эффективная энергия активации процесса окисления вышеуказанных сплавов при этом уменьшается, соответственно от 58.30 до 38.05 кДж/моль [185-187, 197-199].

Таблица 6.9 – Кинетические параметры процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием в твердом состоянии [186].

Содержание стронция в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	373	2.48	58.30
	423	2.53	
	473	2.60	
0.01	373	2.77	48.50
	423	2.82	
	473	2.88	
0.1	373	2.81	45.00
	423	2.88	
	473	2.93	
0.5	373	2.85	41.30
	423	2.94	
	473	2.98	
1.0	373	2.91	38.05
	423	2.99	
	473	3.04	

В качестве примера на рисунках 6.23 и 6.24 приведены кинетические и квадратичные кинетические кривые процесса окисления, характеризующие изменение массы во времени для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), содержащего 0.01, 0.1, 0.5 и 1.0 мас. % стронция, при температурах 373, 423 и 473 К. Процесс окисления протекает с диффузионными затруднениями и заканчивается на 15-20-й минутах [186].

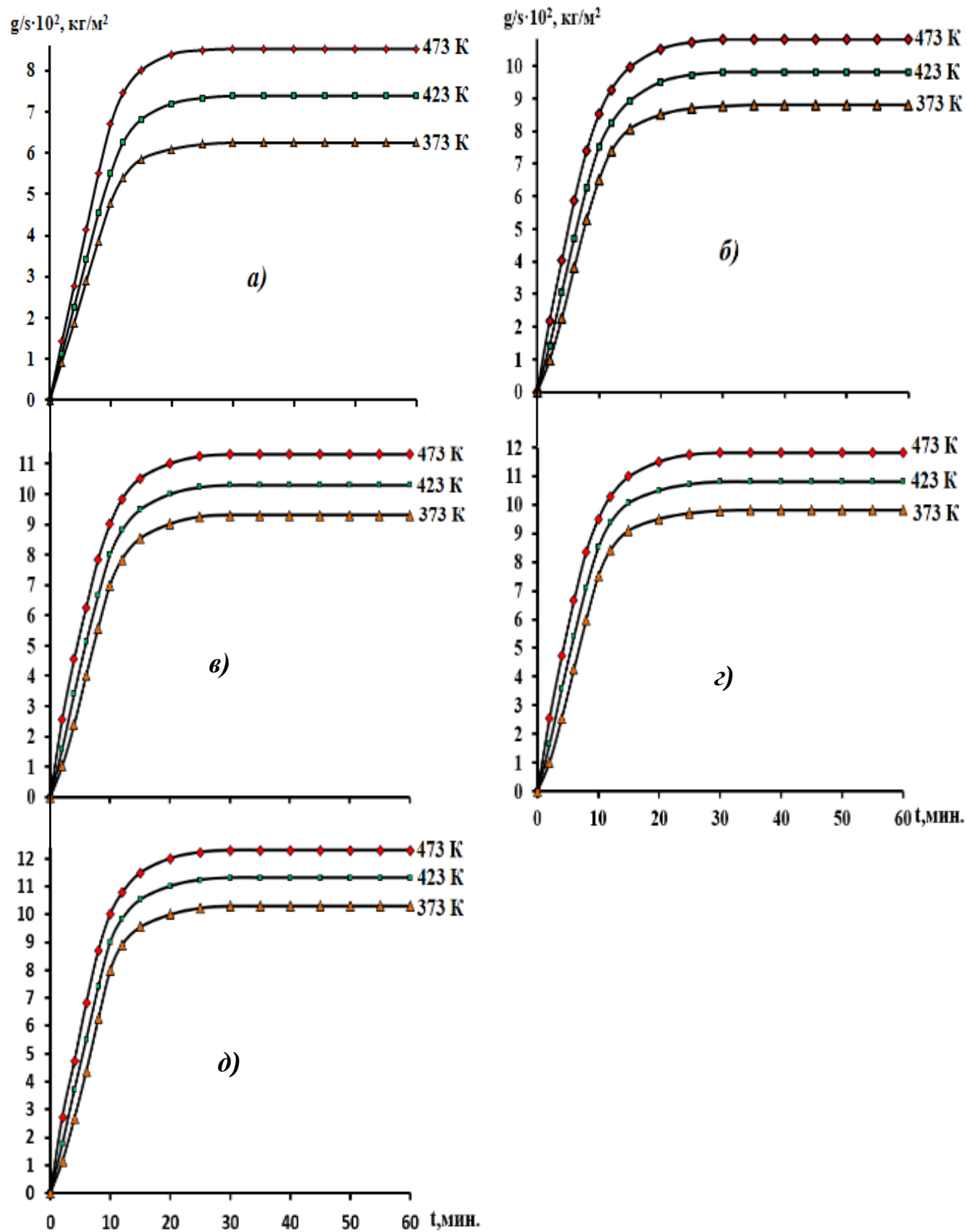


Рисунок 6.23 – Кинетические кривые окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего стронций, мас. %: 0.01 (б), 0.1 (в), 0.5 (г), 1.0 (д), в твердом состоянии [186].

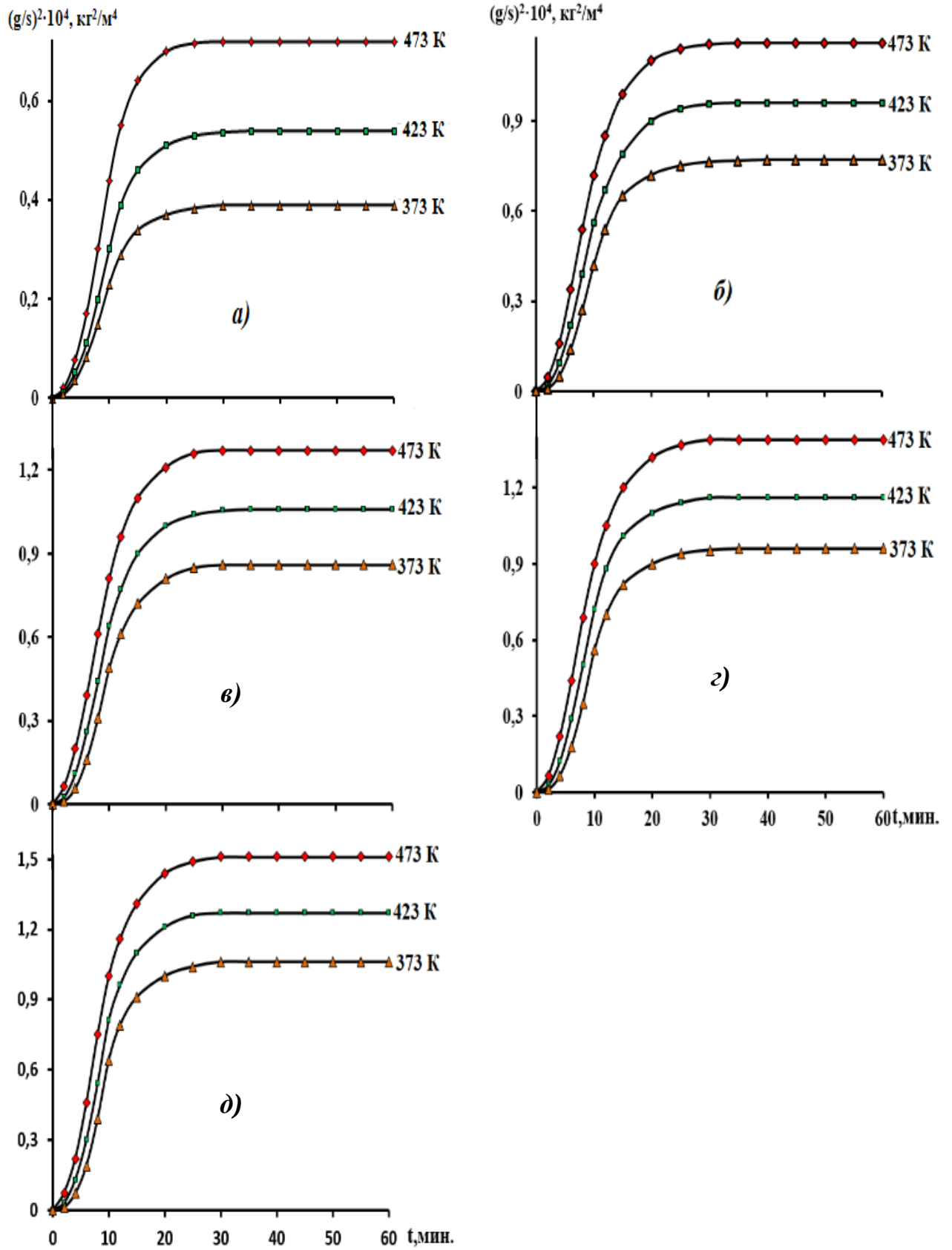


Рисунок 6.24 – Квадратичные кинетические кривые окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего стронций, мас. %: 0.01 (б), 0.1 (в), 0.5 (г), 1.0 (д), в твердом состоянии [186].

Для определения механизма окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием в твердом состоянии с помощью комплекса расчётных пакетов программ были установлены уравнения квадратичных кинетических кривых окисления сплавов со значением коэффициента корреляции $R^2 = 0.982 \div 0.998$ (табл. 6.10) [186].

Таблица 6.10 – Полиномы квадратично кинетических кривого окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием в твёрдом состоянии [186].

Содержание стронция в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R^2
0.0	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0.4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2.52 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.6701x$	0.990
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2.88 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.7769x$	0.992
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.75 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.9551x$	0.993
0.01	373	$y = -0.5 \cdot 10^{-2}x^4 - 0.6 \cdot 10^{-3}x^3 - 1.12 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.7625x$	0.990
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0.7 \cdot 10^{-3}x^3 - 4.02 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.0539x$	0.994
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-6}x^4 + 0.9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5.33 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.273x$	0.998
0.1	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0.5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.23 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.9311x$	0.986
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0.7 \cdot 10^{-3}x^3 - 4.48 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.1412x$	0.994
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-7}x^4 + 1.1 \cdot 10^{-3}x^3 - 5.91 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.3744x$	0.998
0.5	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.58 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.0036x$	0.983
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0.8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4.85 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.2175x$	0.993
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 1.1 \cdot 10^{-3}x^3 - 6.28 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.4494x$	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

Кинетические параметры процесса окисления сплавов зависят от структуры образующей оксидной плёнки. Если образующаяся на образцах оксидная плёнка

рыхлая, то процесс переноса кислорода через неё облегчается и, соответственно, увеличивается скорость окисления. Образование плотной пленки затрудняет транспорт кислорода через нее, что приводит к снижению скорости процесса. Результаты математической обработки кинетических кривых окисления сплавов обобщены в таблице 6.10 [186].

Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием в твёрдом состоянии свидетельствуют, что процесс окисления подчиняется гиперболическому уравнению типа $y = k \cdot x^n$, где значение $n = 1 \div 4$ (табл. 6.10). В данном уравнении y – это привес массы образцов ($\text{кг}/\text{м}^2$), x – продолжительность процесса окисления в минутах.

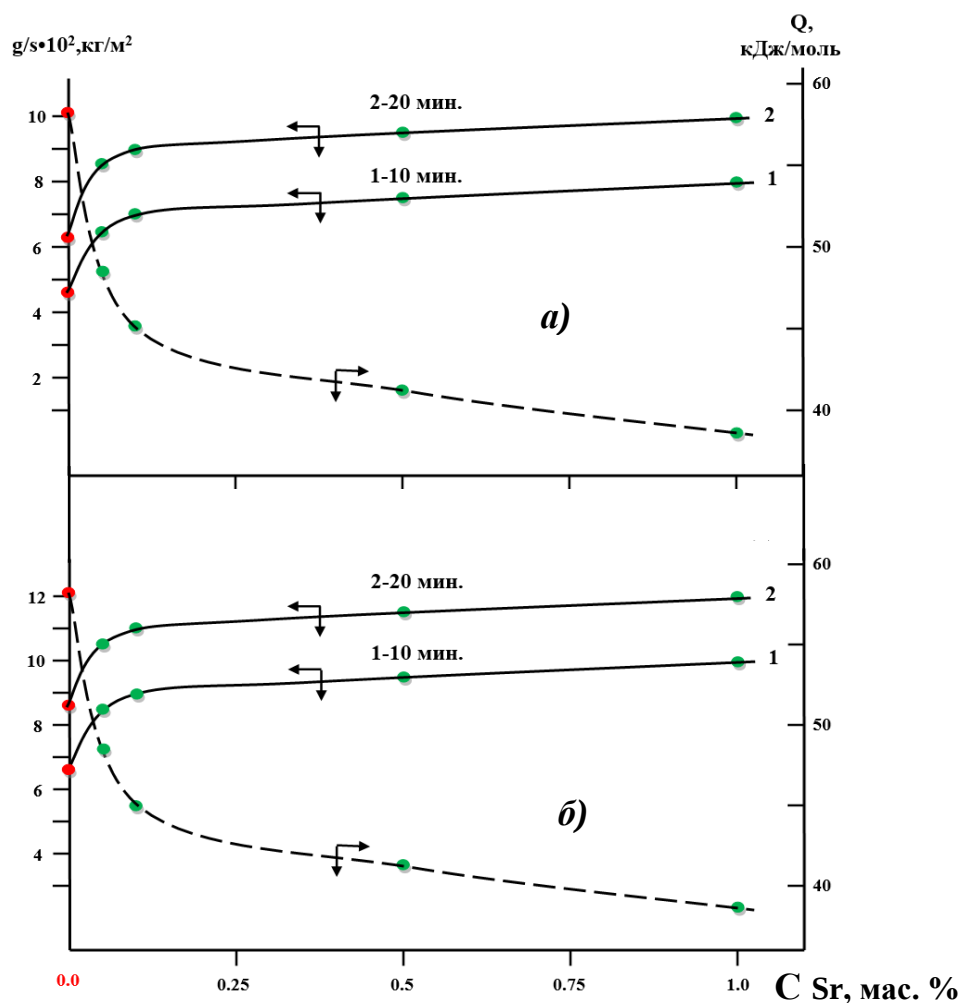


Рисунок 6.25 – Изохроны окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием при 373 К (а) и 473 К (б), в твердом состоянии [186].

Изохроны окисления сплавов, соответствующей температуре 373 К и 473 К, приведены на рисунке 6.25. Отмечается тенденция к увеличению скорости окисления по мере роста содержания стронция в сплаве до 1.0 мас. %, что сопровождается уменьшением величины кажущейся энергии активации процесса окисления [186].

На рисунке 6.26 приведена зависимость $-\lg K = f(1/T)$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием. Видно, что в целом в координатах $-\lg K = f(1/T)$ кривые имеют прямолинейный характер. Сплавы со стронцием характеризуются более высоким значением истинной скорости окисления по сравнению с исходным сплавом. Этого и следует ожидать, так как суммарная скорость окисления складывается из целого ряда процессов, различных по своей природе. Тем не менее, можно проследить некоторые закономерности, характерные для окисления сплавов данной системы в твердом состоянии [186].

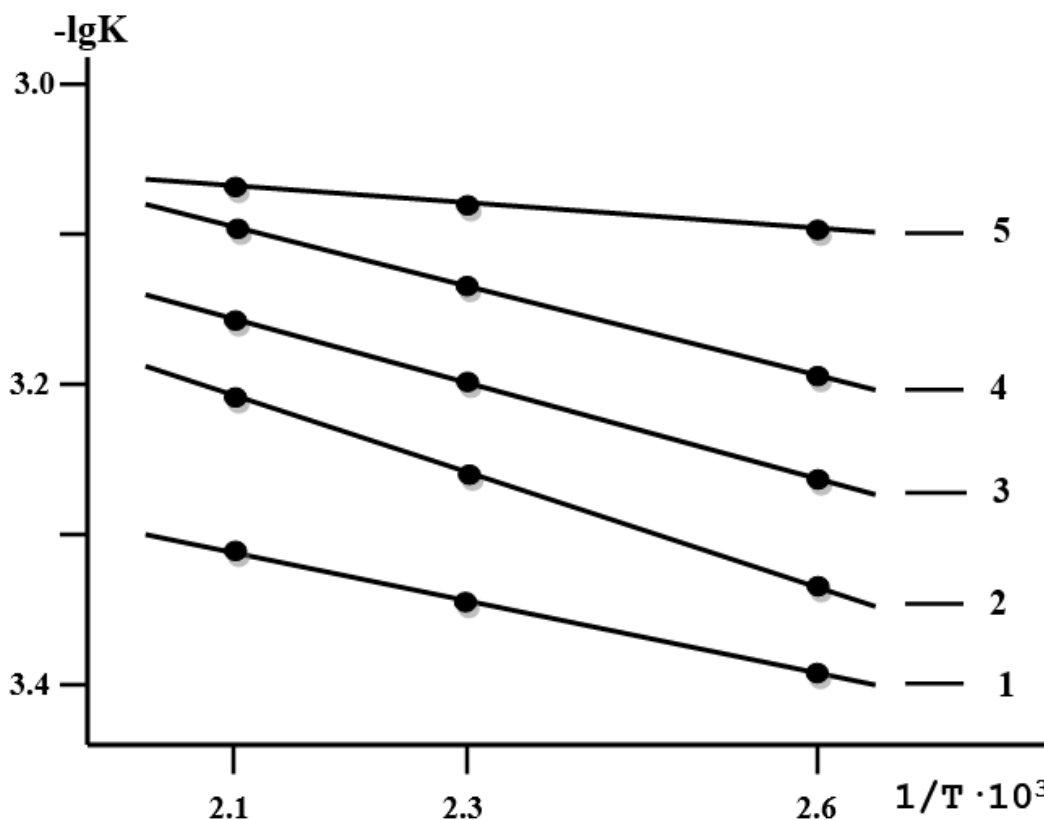


Рисунок 6.26 – Зависимость $-\lg K = f(1/T)$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), стронцием, мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5) [186].

Прежде всего, скорость окисления сплавов растёт с ростом температуры. Добавки стронция увеличивают окисляемость исходного сплава, что сопровождается ростом кажущейся энергии активации процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в твердом состоянии. Константы истинной скорости окисления при одинаковых температурах у свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с 0.01, 0.1, 0.5 и 1.0 мас. % стронцием несколько больше, чем у исходного сплава и имеют порядок 10^{-4} . Для определения факторов, влияющих на скорость окисления легированных сплавов, был проведён анализ их морфологии и структуры [185, 186].

По результатам рентгенофазового анализа (рис. 6.27) установлено, что продуктами окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с 1.0 мас. % стронцием являются оксиды следующих составов: SrSnO_3 , $\text{Sr}_5\text{Sn}_3\text{O}_{12}$, $\text{Sr}(\text{PbO}_3)$, $\text{Pb}_2\text{Sn}_2\text{O}_6$, PbO , Sr_2SnO_4 , $(\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_{8.47})_{6.4}$, $\text{Sb}_2\text{Sr}_2\text{O}_7$, Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , Pb_3O_4 [186].

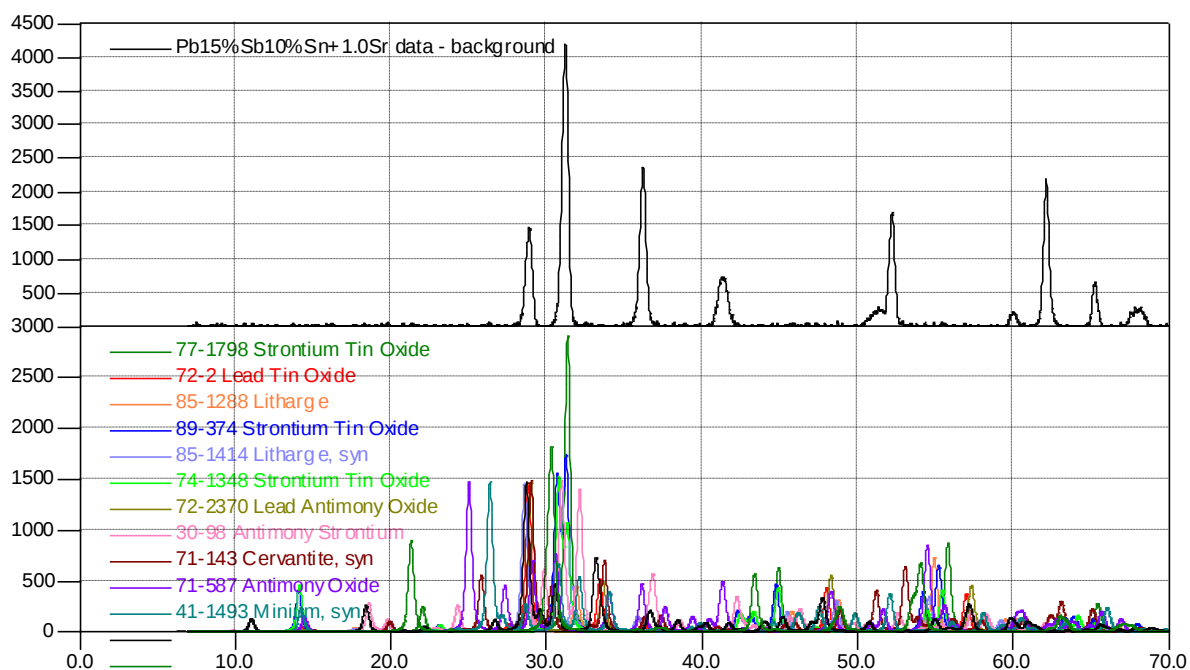


Рисунок 6.27 – Дифрактограммы продуктов окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием [186].

Исследования влияния стронция на окисляемость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) показывают, что легирующая добавка до 1.0 мас. % увеличивает окисление исходного сплава с образованием многокомпонентных оксидов, которые не обеспечивают защиты от окисления исследуемых образцов. Добавка стронция до 1.0 мас. % в свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) приводит к незначительному росту окисления сплавов, что объясняется образованием на поверхности образцов оксидных плёнок типа: SrSnO_3 , $\text{Pb}_2\text{Sn}_2\text{O}_6$, PbO , Sr_2SnO_4 , $(\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_{8.47})_{6.4}$, $\text{Sb}_2\text{Sr}_2\text{O}_7$, Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , Pb_3O_4 , $\text{Sr}_5\text{Sn}_3\text{O}_2$, $\text{Sr}(\text{PbO}_3)$, не обладающих защитными свойствами [186].

6.7. Кинетические характеристики процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием, в твердом состоянии

В разделе 6.1 приведена методика проведения исследований кинетики окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами в пределах концентрации 0.01-1.0 мас. % приведено в работах [175, 176, 185-187].

Результаты исследования кинетики окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием в твердом состоянии представлены на рисунках 6.28-6.30 и в таблицах 6.11, 6.12. В таблице 6.11 обобщены расчётные значения кинетических характеристик процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием в твердом состоянии [187].

Кривые окисления сплавов характеризуются увеличением массы образцов в первые 15-20 минут от начала окисления. Затем, при достижении определенной времени, наступает стабилизация процесса, что связано с формированием защитной оксидной плёнки на поверхности образца (рис. 6.28).

Видно, что добавка бария к свинцовому баббиту Б(PbSb15Sn10) увеличивает истинную скорость его окисления. Так, если у исходного сплава истинная скорость окисления при 373 К и 473 К составляет $2.48 \cdot 10^{-4}$ и $2.60 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно, то для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с 1.0 мас. %

барием при вышеуказанных температурах скорость окисления равняется $2.94 \cdot 10^{-4}$ и $3.06 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. При этом кажущаяся энергия активации окисления для исходного сплава равна 58.30 кДж/моль, тогда как для свинцового баббита Б(РbSb15Sn10) с 1.0 мас. % барием указанный показатель составляет 33.10 кДж/моль [185-187].

Таблица 6.11 – Кинетические параметры процесса окисления свинцового баббита Б(РbSb15Sn10) барием в твердом состоянии [187].

Содержание бария 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	
0.01	373	2.80	44.90
	423	2.85	
	473	2.93	
0.1	373	2.84	40.50
	423	2.90	
	473	2.98	
0.5	373	2.90	37.00
	423	2.95	
	473	3.02	
1.0	373	2.94	33.10
	423	2.99	
	473	3.06	

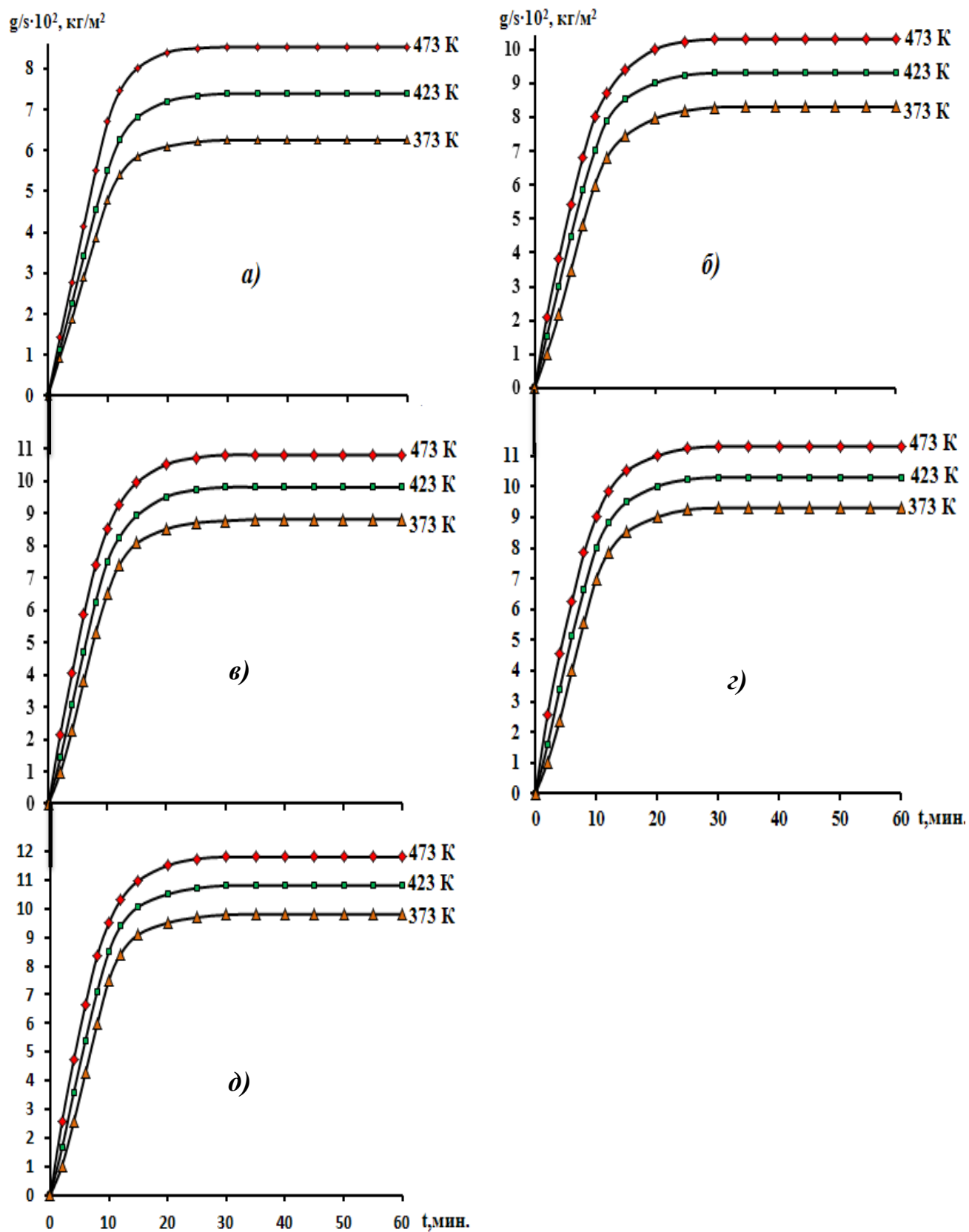


Рисунок 6.28 – Кинетические кривые окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего барий, мас. %: 0.01 (б), 0.1 (в), 0.5 (г), 1.0 (д), в твердом состоянии [187].

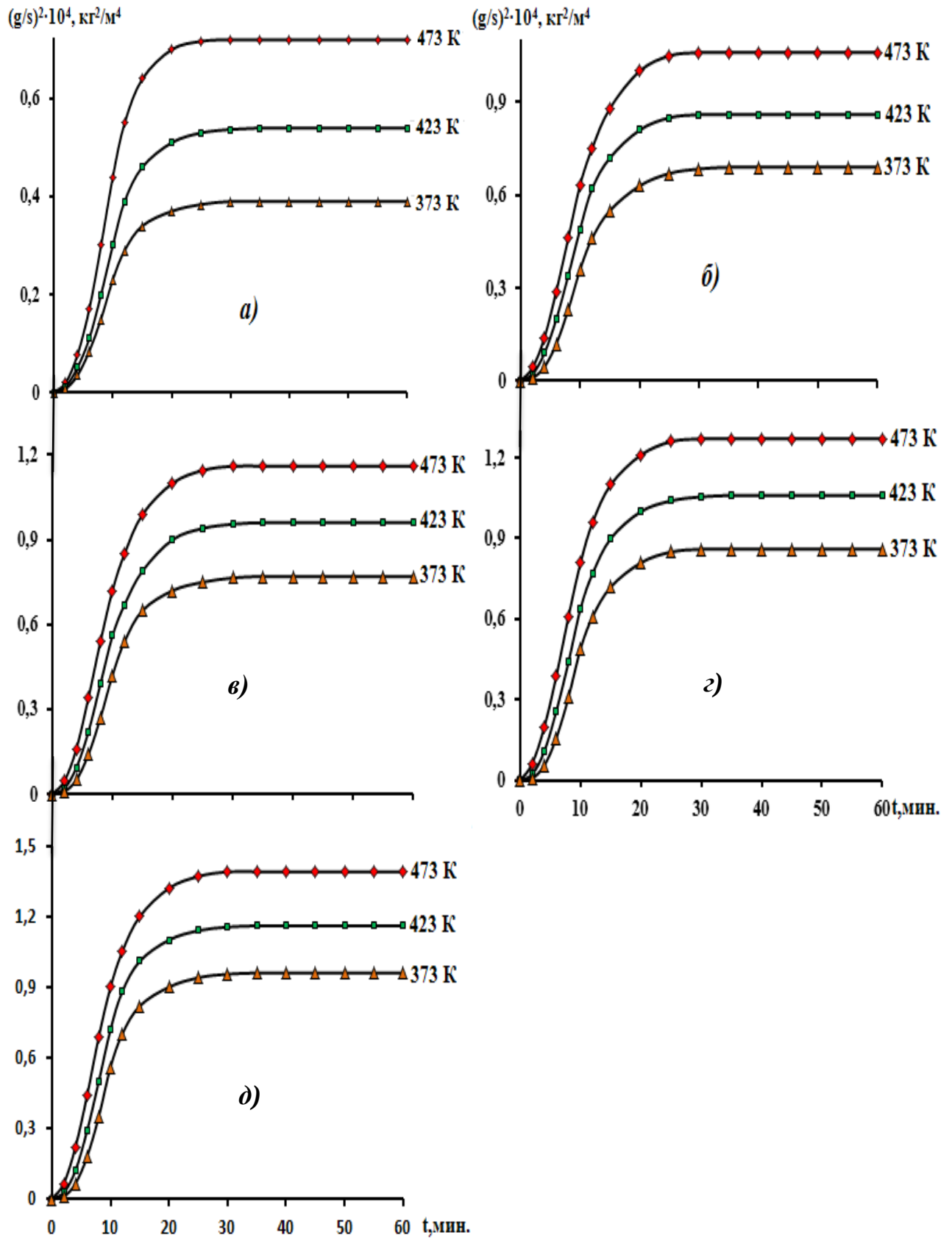


Рисунок 6.29 – Квадратичные кинетические кривые окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего барий, мас. %: 0.01 (б), 0.1 (в), 0.5 (г), 1.0 (д), в твердом состоянии [187].

Таблица 6.12 – Полиномы квадратично кинетических кривого окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) бариером в твёрдом состоянии [187].

Содержание бария в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R^2
0.0	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0.4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2.52 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.6701x$	0.990
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2.88 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.7769x$	0.992
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.75 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.9551x$	0.993
0.01	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0.4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2.71 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.8024x$	0.989
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.85 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.0038x$	0.995
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-6}x^4 + 0.8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4.84 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.1825x$	0.998
0.1	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-1}x^4 + 0.4 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.06 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.8785x$	0.986
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.7 \cdot 10^{-3}x^3 - 4.02 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.0537x$	0.994
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-8}x^4 + 0.9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5.33 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.271x$	0.998
0.5	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0.5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.23 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.9310x$	0.986
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0.7 \cdot 10^{-3}x^3 - 4.48 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.1411x$	0.994
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-7}x^4 + 1.1 \cdot 10^{-3}x^3 - 5.91 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.3743x$	0.998
1.0	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.58 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.0035x$	0.983
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0.8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4.85 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.2174x$	0.993
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-6}x^4 + 1.1 \cdot 10^{-3}x^3 - 6.28 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.4493x$	0.997

Для определения механизма окисления сплавов кинетические кривые возводятся в квадратичный масштаб. Квадратичные кинетические кривые процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) бариером имеют не прямолинейный вид (рис. 6.29), что свидетельствует о непараболическом механизме окисления образцов. В таблице 6.12 приведены полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов, которые описываются общим уравнением $y = k \cdot x^n$, где значения $n = 1 \div 4$. Видно, что квадратичные кинетические кривые описываются уравнением полиномы четвертой степени.

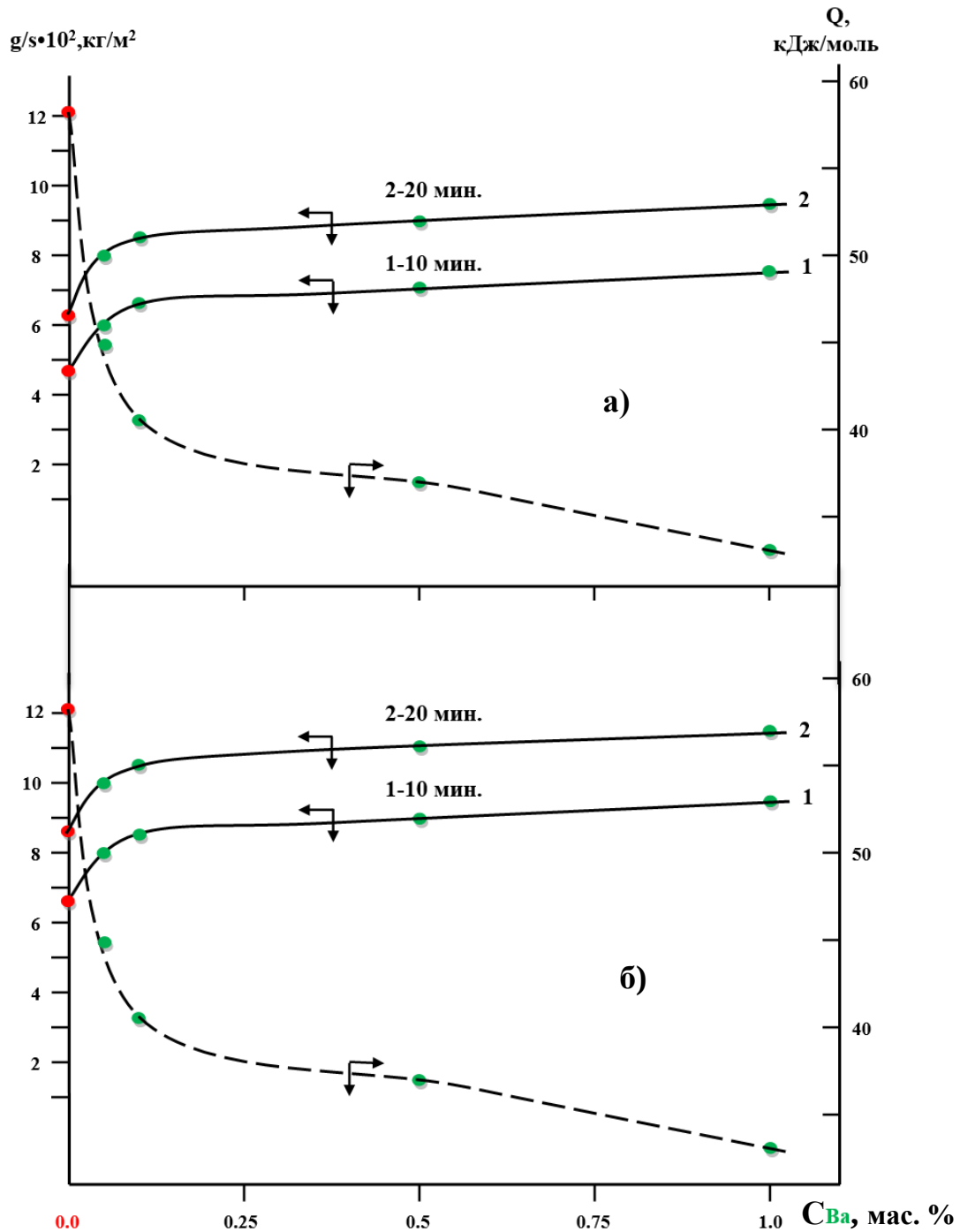


Рисунок 6.30 – Изохроны окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием при температуре 373 К (а) и 473 К (б), в твердом состоянии [187].

Изохроны окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием при 10 и 20 минутной выдержке образцов в окислительной среде, представлены на рисунке 6.30. Видно, что с увеличением концентрации бария в сплаве скорость окисления растёт, как при 10-минутной выдержке образцов в окислительной атмосфере

(кривая 1), так и при 20-минутной выдержке (кривая 2). Эта закономерность более четко выражается при 473 К, о чем свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации окисления сплавов с ростом концентрации бария.

На рисунке 6.31 изображена зависимость $-\lg K = f(1/T)$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) содержащего 0.01-1.0 мас. % бария, которые имеют прямолинейный вид. По тангенсу угла наклона данных прямых была определена величина кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов [187].

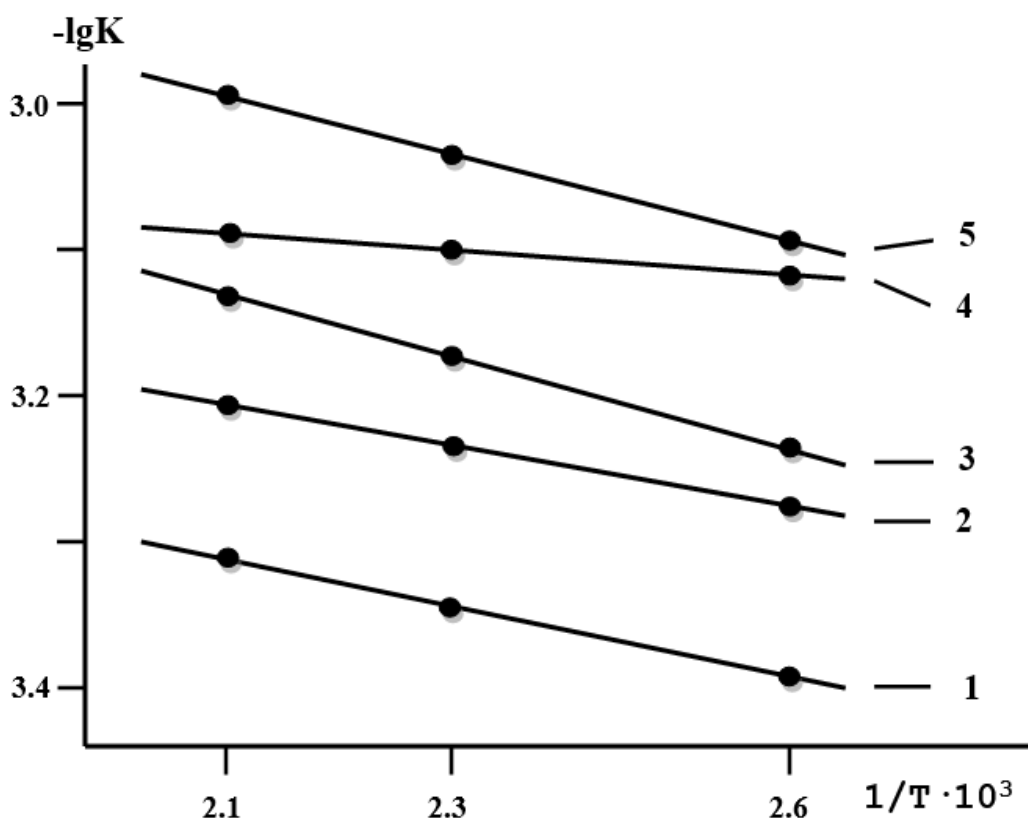


Рисунок 6.31 – Зависимость $-\lg K = f(1/T)$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), барием, мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5) [187].

Исследуя продукты окисления сплавов, в частности оксидную плёнку, которая формируется при нагреве на поверхности образцов, можно получить важную информацию об механизме их окисления. Оксидная плёнка – продукт взаимодействия металла с кислородом воздуха образуется на поверхности сплава, снижая или увеличивая его химическую активность [187].

Продукты окисления, образующиеся при окислении легированных барием свинцового баббита, исследованы методом рентгенофазового анализа. По результатам рентгенофазового анализа (рис. 6.32) установлено, что продуктами окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с 1.0 мас. % барием являются оксиды следующих составов: $\text{Ba}_2(\text{SnO}_4)$, $\text{Pb}_2(\text{SnSb})\text{O}_{6.5}$, $\text{Pb}_2\text{Sn}_2\text{O}_6$, Pb_2SnO_4 , $(\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_{8.47})_{6.4}$, $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ [187].

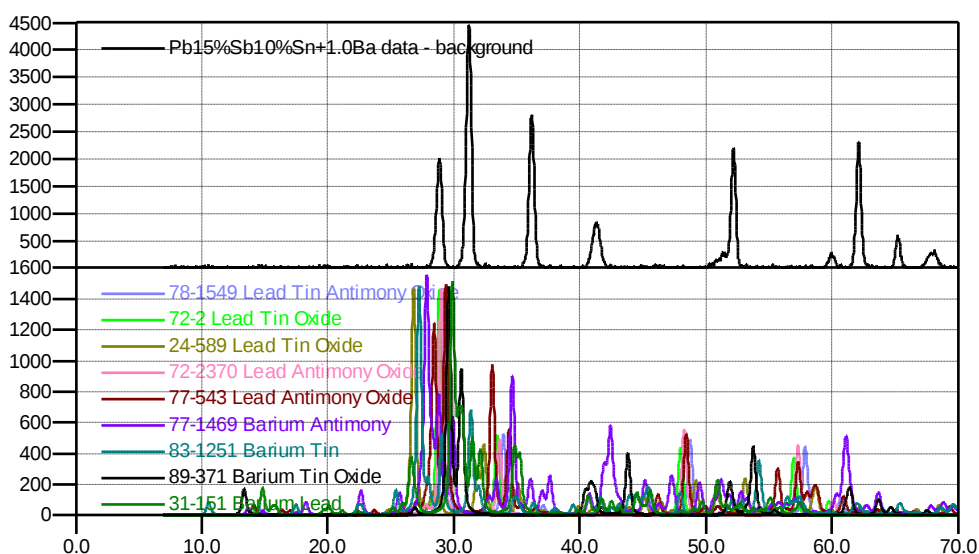


Рисунок 6.32 – Дифрактограммы продуктов окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с 1.0 мас. % барием [187].

В целом добавка бария в пределах 0.01-1.0 мас. % к исходному свинцовому баббиту Б(PbSb15Sn10) увеличивает его окисляемость. Изготовленные из таких сплавов детали и конструкции не рекомендуются эксплуатировать при высоких температурах [187].

6.8. Заключение по главе 6

Решение многих задач современной техники связано с использованием материалов, обладающих высоким сопротивлением окислению. В создании новых коррозионностойких материалов и улучшении коррозионных характеристик имеющихся материалов существенную роль играют процессы легирования и модифицирования. В связи с исключительной важностью сведений о поведении металлов и сплавов в окислительных средах необходимость в достаточно полной систематизации таких данных очевидна [140, 175, 176, 185-187].

В данном разделе работы изложены экспериментальные результаты, относящиеся к поведению свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными литием, натрием, калием и щелочноземельными кальцием, стронцием, барием металлами в газовой атмосфере, при высоких температурах. По результатам проведённых исследований можно выявить некоторые закономерности изменения величины кажущейся энергии активации процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными литием, натрием, калием и щелочноземельными кальцием, стронцием и барием металлами. Из рисунка 6.33 видно, что при переходе от свинцового баббита с литием и кальцием к свинцовому баббиту с натрием, калием, стронцием и барием наблюдается уменьшение величины эффективной энергии активации процесса окисления [175, 176, 185-187].

В целом, при экспериментальном исследовании кинетики окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием, натрием, калием, кальцием, стронцием и барием установлено, что самые максимальные значения скорости окисления относятся к баббиту с калием и барием, а минимальные к баббитам с литием и кальцием. Свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) натрием и стронцием занимают промежуточное положение. Показано, что легирующие компоненты значительно увеличивают окисляемость исходного свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) [175, 176, 185-187].

Таким образом, свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10), щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами не рекомендуются для изготовления изделий, эксплуатирующихся при высоких температурах [175, 176, 185-187].

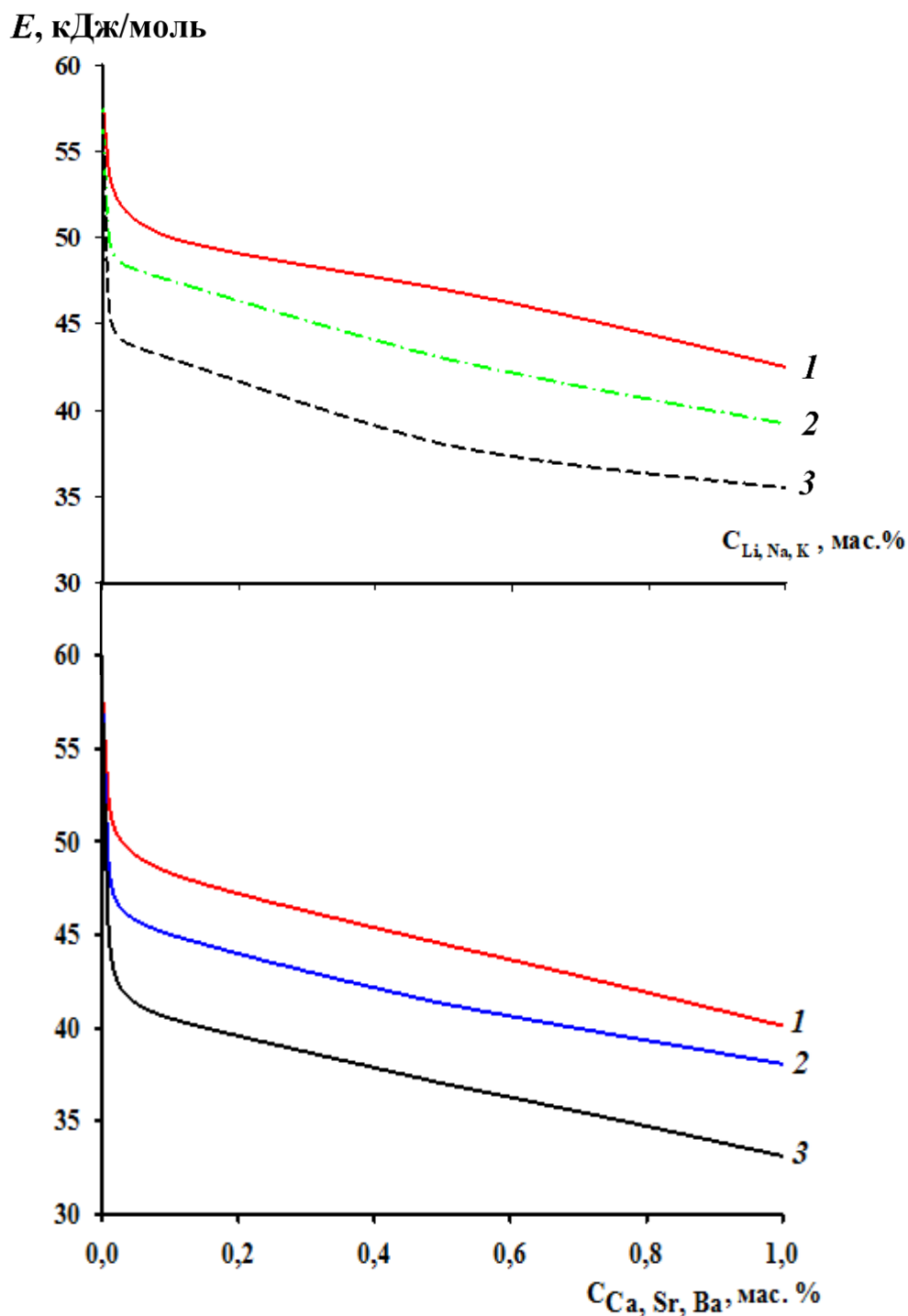


Рисунок 6.33 – Сравнительное значение кажущейся энергии активации (кДж/моль) процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием, кальцием (1), натрием, стронцием (2) калием и барием (3) [175, 176].

Сравнительная оценка приведённых кинетических характеристик процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными литием, натрием,

калием и щелочноземельными кальцием, стронцием, барием металлами в твёрдом состоянии позволяет заключить следующее:

- установлено, что окисление указанных сплавов подчиняются гиперболическому закону со средней скоростью окисления порядка $10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$;
- определено, что свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) калием и барием имеют более высокие значения скорости окисления, чем баббит с литием, натрием и кальцием, стронцием;
- выявлено, что малые добавки лития, натрия, калия, кальция, стронция и бария (до 1.0 мас. %) незначительно увеличивают окисляемость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).

Исследованием продуктов окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными литием, натрием, калием и щелочноземельными кальцием, стронцием, барием металлами методом рентгенофазового анализа (РФА) показано, что при окислении сплавов образуются следующие оксиды: PbO, Li_2SnO_3 , $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, Sb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , $(\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_{8.47})_{6.4}$, Pb_3O_4 , $\text{Pb}_{0.828}\text{O}_2$, Na_3SbO_3 , NaSbO_3 , PbSb_2O_6 , $\text{Pb}_{0.986}\text{O}_2$, $\text{Pb}_2(\text{SnSb})\text{O}_{6.5}$, Pb_2SnO_4 , $\text{K}_4(\text{PbO}_3)$, $\text{K}_3\text{Sb}_5\text{O}_{14}$, $\text{Pb}_2\text{Sn}_2\text{O}_6$, Sn_2O_4 , SnO , $\text{Pb}_{0.866}\text{O}_2$, $\text{Ca}(\text{Sb}_2\text{O}_6)$, $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, SrSnO_3 , Sr_2SnO_4 , $\text{Sb}_2\text{Sr}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_5\text{Sn}_3\text{O}_2$, $\text{Sr}(\text{PbO}_3)$, $\text{Pb}_2(\text{SnSb})\text{O}_{6.5}$, $\text{Ba}_2(\text{SnO}_4)$ [175, 176, 185-187].

Как известно, легирующие элементы и примеси существенно влияют на кинетику окисления сплавов, состав оксидной пленки, что определяется физико-химическими свойствами элементов и их концентрацией в сплаве [185-187]. Окисляемость сплавов увеличивают элементы с соотношением Пиллинга и Бедворса: $V_{\text{ок}}/V_{\text{ме}} < 1$, где $V_{\text{ок}}$ – молекулярной объем оксида; $V_{\text{ме}}$ – объем металла, затраченного на образование оксида.

Особенно это заметно проявляется, если элемент является поверхностно-активным, обладает высоким давлением пара и большим сродством к кислороду. На состав оксидной пленки сильно влияют металлы с свободной энергией образования оксидов, большей соответствующей энергии оксида сплавообразующего элемента отнесённой к молю кислорода. К таким металлам

относятся щелочные металлы ЩМ, которые имеют соотношение Пиллинга-Бедворса меньше 1 и являются поверхностно-активными.

В нашем случае оксид лития, натрия и калия входя в состав продуктов окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) нарушает сплошность оксидной плёнки основного металла – свинца. Через образующиеся каналы кислород воздуха свободно поступает к поверхности реагирования [175, 176].

Снижение скорости коррозии у сплавов на основе свинца при их легировании щелочными литием, натрием, калием и щелочноземельными кальцием, стронцием, барием металлами происходит лишь в области твердого раствора в свинцовом баббите Б(PbSb15Sn10) (до 1.5-2.0 ат. %) [175,176, 185-187].

ГЛАВА 7. ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОСТИ СВИНЦОВОГО БАББИТА Б(PbSb15Sn10), ЛЕГИРОВАНИЕМ ЩЕЛОЧНЫМИ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, В СРЕДЕ РАСТВОРА NaCl

7.1. Установка и методика исследования коррозионно-электрохимических характеристик сплавов

Коррозия металлов и сплавов наносит значительный ущерб металлическим конструкциям. В процессе коррозии происходит частичное или полное разрушение металла. При этом, несмотря на то, что скорость развития коррозии незначительна, при длительной эксплуатации объектов, может достичь критических размеров, что приведет к потере функциональных характеристик изделий. Обычно процесс коррозии протекает по электрохимическому механизму, поэтому исследованиям анодного поведения металлов и сплавов в различных агрессивных средах принадлежит первостепенная роль при оценке их коррозионной устойчивости. В литературе достаточно широко изучены процессы анодного поведения свинцовых сплавов в среде серной кислоты [200-203].

Для исследования коррозии металлов и сплавов применяются электрохимические методы, особенно потенциостатические. Используя эти методы, получена информация большой ценности, являющаяся существенным достижением науки об коррозионностойких материалах. Благодаря потенциостатическим методом исследований, появилась возможность оценки в пассивном состоянии и при пассивации роли электродного потенциала в поведении металлов или сплавов. Как известно, взаимозависимость скорости растворения и потенциала считается для металлов и сплавов важнейшей коррозионной характеристикой, которая может быть применена, как для выбора способа защиты металлов и сплавов в заданных условиях, так и для прогнозирования их коррозионностойкости [204-207].

Свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) по ГОСТ 1320-74 (ИСО 4383-91), щелочными литий, натрий, калий и щелочноземельными кальций, стронций, барий металлами получали в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ при температуре 450-500 °С путём совместной плавки металлического

свинца марки С1 (99.985% Pb) ГОСТ 3778-77, олова марки ОВЧ-000 (99.999% Sn) ГОСТ 860-75, сурьмы марки Су00 (99.9% Sb) ГОСТ 1089-82, лития марки ЛЭ-1 (99.9% Li) ГОСТ 8774-75, натрия технической чистотой (99.8% Na) ГОСТ 3273-75, калия марки К (98.0% K) ГОСТ 10588-75, кальция марки Ка (99.8% Ca) ТУ 95-824-88, стронция марки СтМ1 (99.9% Sr) ТУ 48-4-173-72 и бария марки БМ1 (99.9% Ba) ТУ 48-4-465-85. Содержание щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов в исходном сплаве составило 0.01, 0.1, 0.5, 1.0 мас. % [208-214]. Из полученного расплава отливали цилиндрические образцы диаметром 8 мм и длиной 140 мм в металлический кокиль для коррозионно-электрохимических испытаний. Для исследования электрохимических свойств торцевая часть образцов использовалась в качестве рабочего электрода [208-213].

Состав сплавов контролировался взвешиванием шихты и полученных сплавов. Для проведения исследования использовали сплавы, масса которых составляла не менее 2.0% отн. от массы шихты [211-213].

Образцы сплавов перед исследованием зачищались наждачной бумагой, последовательно переходя от крупного до мелкого (№ 2-00). Таким образом, периферийная часть образца, служащая электродом, была подготовлена механической обработкой для испытаний. Для удаления оксидов с поверхности электродов при записи потенциодинамических кривых выполнялась катодная поляризация. На последней стадии поверхность электрода очищалась спиртом. Изолировалась нерабочая часть сплавов смолой смесью 50% парафина и 50% канифоли. Каждый образец предварительно отшлифовывали, обезжиривали спиртом и погружали в исследуемый раствор NaCl марки ЧДА (ГОСТ 4233-77) для установления бестокового потенциала коррозии [140, 208-214].

Электрохимическое исследование образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными литий, натрий, калий и щелочноземельными кальций, стронций, барий металлами проводилось на импульсном потенциостате ПИ-50-1.1 потенциостатическим методом при скорости развертки потенциала 2 мВ/с, с помощью программатора ПР-8, имеющего возможность автоматической записи в

ЛКД-4. Температура раствора поддерживалась постоянной на уровне 25 °С, т.е. контролировался с помощью термостата МЛШ-8. Электродом сравнения служил хлорид-серебряный, а вспомогательным – платиновый [208-214]. Воспроизводимость результатов на электродах одного и того же состава была в пределах ± 2 мВ, а скорости коррозии 2-5%. Электрохимическое исследование свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) проводили по методике, описанной в работах [208-214, 215-217].

Подробная последовательность снятия полных поляризационных кривых образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в среде раствора 3.0%-ного NaCl показано на рисунке 7.1 [208-214].

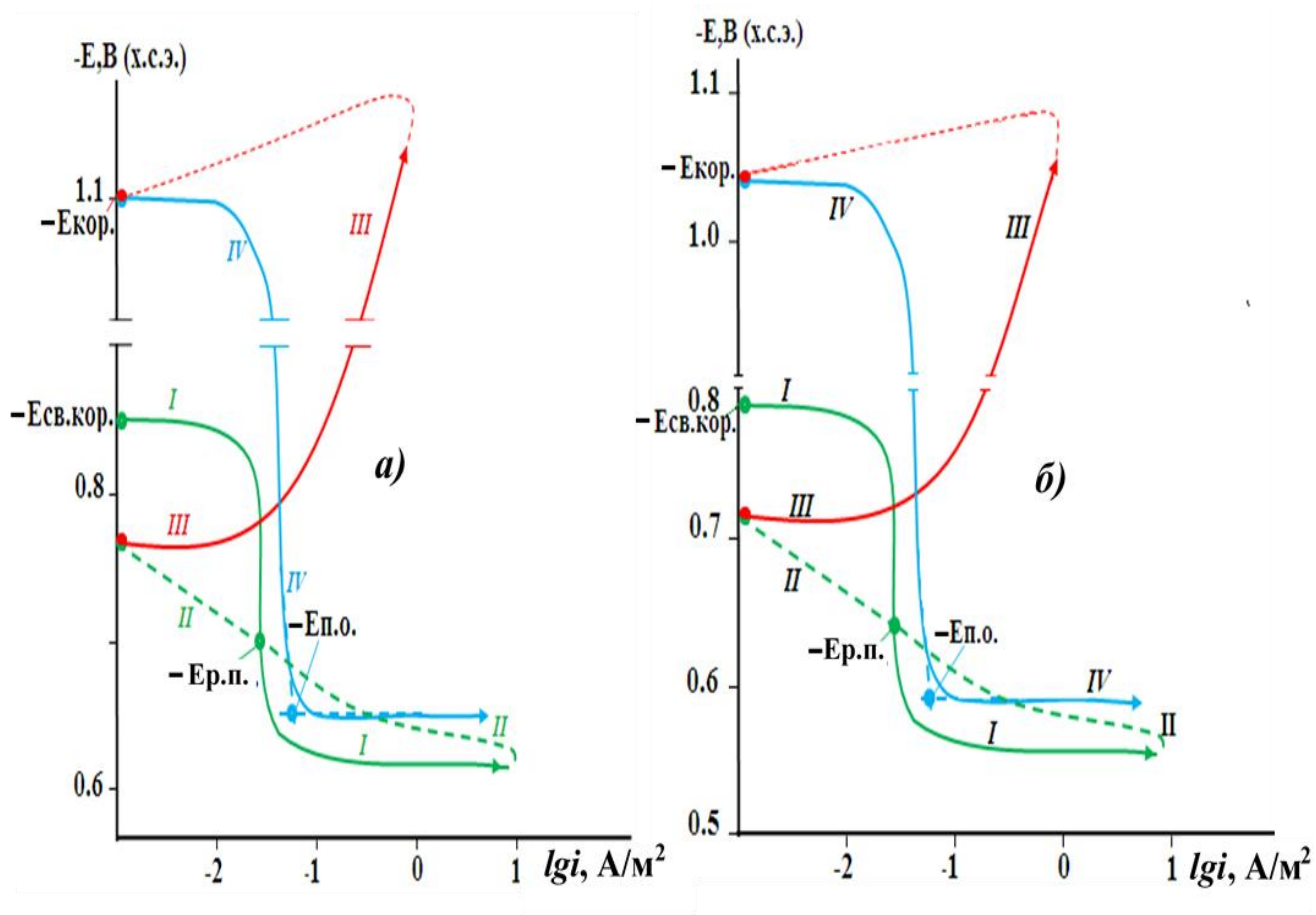


Рисунок 7.1 – Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а) и сплава с 1.0 мас. % кальцием (б), в среде раствора 3.0%-ного NaCl [211].

При коррозионно-электрохимических исследованиях образцы после погружения в раствор NaCl поляризовали в положительном направлении до плотности тока $lgi = 1 \text{ А/м}^2$, в результате питтингообразования (рис. 7.1, кривая I). Плотность тока коррозии составляла $(0.001-0.005) \cdot 10^{-2} \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$, а воспроизводимость измерения электрохимических потенциалов равнялась $\pm 5-10 \text{ мВ}$. Далее образцы поляризовали в противоположном направлении (рис. 7.1, кривые II и III) до потенциала -1200 мВ , что привело к растворению оксидной пленки с поверхности образцов. Наконец, образцы снова поляризовали в положительном направлении, чтобы получить анодную поляризационную кривую сплавов (рис. 7.1, кривая IV). На рисунке 7.1 показан все четыре потенциодинамические кривые образцов, снятые в среде раствора 3.0%-ного NaCl при скорости развёртки потенциала 2.0 мВ/с . Пунктирными линиями обозначен обратный ход поляризационных кривых. Определение основных электрохимических потенциалов, в том числе потенциала питтингообразования ($E_{n.o.}$) проводилось на кривой IV после катодной поляризации и тем самым удаления оксидного слоя с поверхности исследуемых образцов [208-214].

Потенциал питтингообразования ($E_{n.o.}$) определялось на анодной кривой IV после катодной поляризации на пересечении касательных проведенных по кривой IV охватывающей областей пассивации и перепассивации [211-214].

По ходу прохождения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:

- $E_{ст.}$ 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.

Процесс коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) контролируется катодной реакцией ионизации кислорода в нейтральной среде, в связи с чем ток коррозии рассчитывался с учетом тафелевской константы ($b_k = 0.12$ В) из катодной ветви потенциодинамических кривых [211-214].

Скорость коррозии K определяли по току коррозии ($i_{кор.}$) по формуле: $K = i_{кор.} \cdot k$, где $k = 3.865$ г/А-ч или 1.07 мг/Кл электрохимический эквивалент свинца [211-214].

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

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

где m_0 – масса образца до испытания, г.

m – масса образца после удаления продуктов коррозии, г.

S – поверхность образца до испытания, м².

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

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

где t – продолжительность испытаний, час.

Исследования проводили согласно рекомендациям ГОСТ 9.017-74, в среде раствора NaCl с целью определения влияния хлорид-иона на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного щелочными литий, натрий, калий и щелочноземельными кальций, стронций, барий металлами в среде раствора NaCl с концентрацией 0.03, 0.3 и 3.0% (по массе) [211-214].

7.2. Влияние добавки лития на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в среде раствора NaCl

К настоящему времени значительно возросли требования к новым конструкционным материалам с высокими эксплуатационными характеристиками, в частности, коррозионно-устойчивости. В современном мире коррозия металлов и защита их от коррозии является одной из важнейших научно-технических и экономических проблем. Технический прогресс во многих отраслях промышленности тормозится из-за нерешенности ряда коррозионных проблем. Огромны экономические потери от коррозии металлов. Следовательно, разработка новых конструкционных материалов на основе сплавов свинца с малыми добавками модифицирующих элементов, обладающих повышенными показателями коррозионно-устойчивой, является требованием времени и новой техники [218-220].

Известно, что ежегодные потери металлов от коррозии составляют 10-15% от их годового объема производства. Одним из путей снижения коррозии металлов является разработка способов повышения их коррозионностойкости. Одной из таких способов является целенаправленное легирование исходного сплава элементами, комплексно влияющими на его основных коррозионно-электрохимических характеристик [208-213].

В этом разделе представлены результаты коррозионно-электрохимического исследования влияния добавок лития как модификатора структуры на анодное поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в среде раствора NaCl. Добавки лития в свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) составлял 0.01-1.0 мас. %. При изучении коррозионно-электрохимического поведения синтезированных сплавов была исследована временная зависимость потенциала свободной коррозии в течение часа выдержки, в среде раствора NaCl (табл. 7.1) [208].

Таблица 7.1 – Временная зависимость потенциала характеристика (х.с.э.) свободной коррозии ($E_{\text{св.корр}}$, В) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) от содержания лития, в среде раствора NaCl [208].

Среда NaCl	Содержание	Время, мин.							
	лития в сплаве	1/4	1/2	2	5	10	20	40	60
мас. %									
0.03	0.0	0.715	0.671	0.650	0.630	0.625	0.620	0.614	0.612
	0.01	0.697	0.656	0.642	0.623	0.617	0.612	0.604	0.600
	0.1	0.681	0.646	0.630	0.607	0.601	0.597	0.590	0.589
	0.5	0.668	0.634	0.620	0.602	0.596	0.590	0.581	0.577
	1.0	0.658	0.626	0.610	0.587	0.581	0.576	0.568	0.566
0.30	0.0	0.834	0.793	0.772	0.748	0.741	0.735	0.725	0.720
	0.01	0.822	0.778	0.757	0.732	0.725	0.719	0.710	0.707
	0.1	0.808	0.766	0.748	0.722	0.714	0.707	0.698	0.695
	0.5	0.794	0.749	0.727	0.705	0.700	0.696	0.689	0.684
	1.0	0.782	0.735	0.716	0.694	0.687	0.681	0.674	0.672
3.0	0.0	0.950	0.914	0.894	0.871	0.864	0.858	0.852	0.850
	0.01	0.940	0.892	0.877	0.860	0.856	0.852	0.845	0.840
	0.1	0.926	0.880	0.866	0.850	0.844	0.838	0.830	0.828
	0.5	0.909	0.868	0.855	0.836	0.830	0.825	0.818	0.815
	1.0	0.899	0.857	0.842	0.825	0.820	0.815	0.806	0.804

Результаты исследования потенциала свободной коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного литием, в трех средах раствора NaCl представлены на рисунке 7.2 [208].

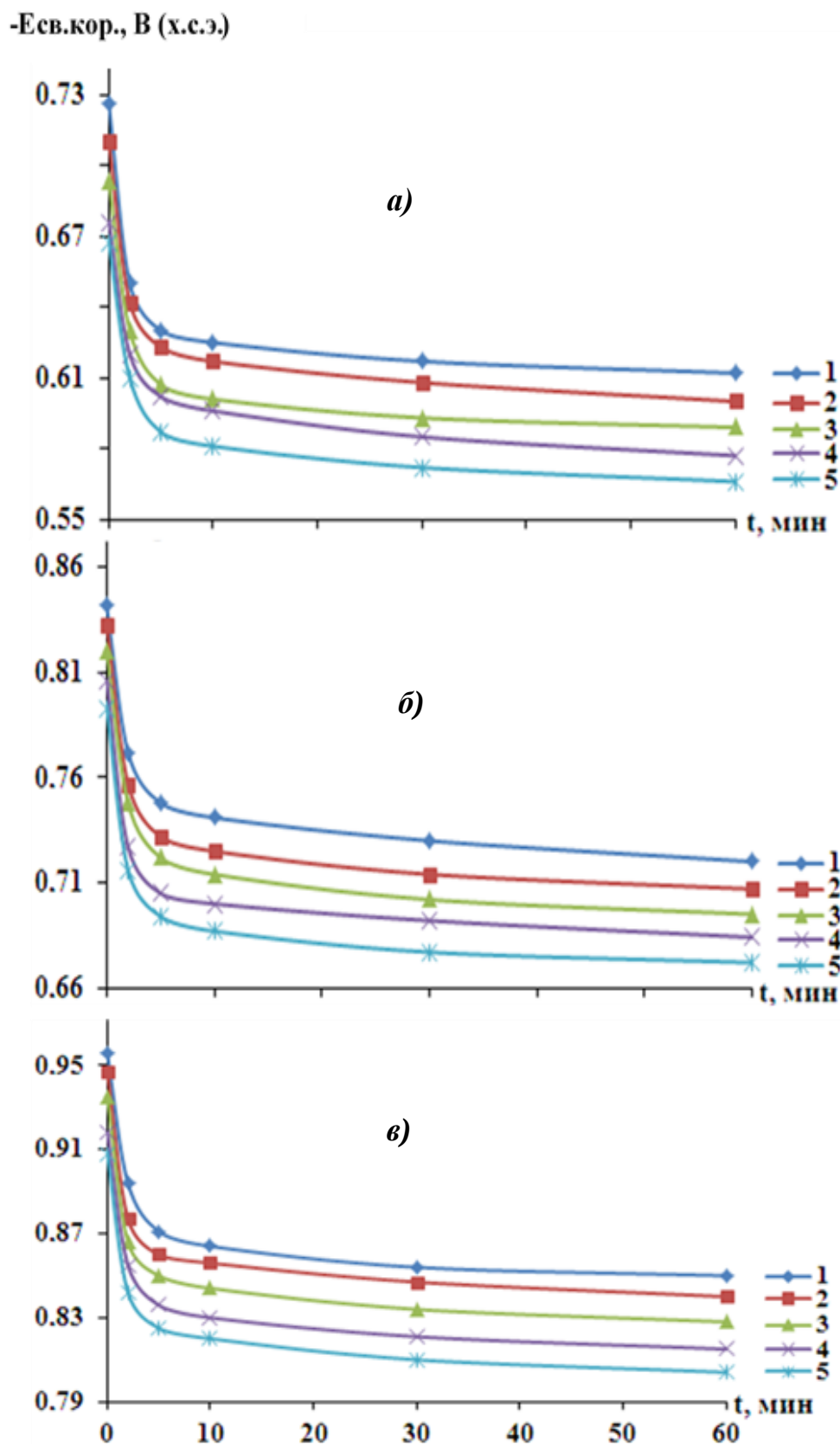


Рисунок 7.2 – Потенциал свободной коррозии свинцового баббита Б(РbSb15Sn10) (1), литием, мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), в зависимости от времени, в среде раствора 0.03% (а), 0.3% (б) и 3.0%-ного (в) NaCl [208].

Результаты коррозионно-электрохимических исследований свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием, в среде раствора NaCl с концентрацией 0.03, 0.3 и 3.0 мас. % обобщены в таблице 7.2 [208].

Таблица 7.2 – Коррозионно-электрохимические характеристики свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием, в среде раствора NaCl [208].

Среда NaCl	Содержание лития в сплаве	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии сплавов	
		– E _{св.кор.}	– E _{кор.}	– E _{п.о.}	– E _{рп.}	i _{кор.} · 10 ² А/м ²	K · 10 ^{–3} г/м ² ·ч
мас. %							
0.03	0.0	0.612	1.010	0.510	0.611	0.56	21.64
	0.01	0.601	0.990	0.501	0.602	0.54	20.87
	0.1	0.589	0.980	0.492	0.593	0.52	20.09
	0.5	0.577	0.970	0.483	0.585	0.5	19.32
	1.0	0.566	0.961	0.472	0.576	0.48	18.551
0.30	0.0	0.720	1.066	0.595	0.690	0.75	28.98
	0.01	0.707	1.055	0.586	0.680	0.54	28.21
	0.1	0.695	1.045	0.577	0.671	0.52	27.44
	0.5	0.684	1.032	0.564	0.662	0.5	26.66
	1.0	0.672	1.021	0.555	0.653	0.48	25.91
3.0	0.0	0.850	1.10	0.65	0.700	0.90	34.78
	0.01	0.840	1.09	0.642	0.691	0.88	34.01
	0.1	0.828	1.078	0.633	0.680	0.86	33.24
	0.5	0.815	1.067	0.622	0.672	0.84	32.46
	1.0	0.804	1.056	0.611	0.665	0.82	31.71

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

область значений. Модифицирование литием свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) снижается скорость его коррозии на 5-10% [208].

На рисунке 7.3 представлен графическая зависимость скорость коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) от содержания лития, в среде раствора NaCl различной концентрации. Добавки лития в всех изученных средах раствора NaCl способствует снижение скорости коррозии исходного свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) [208].

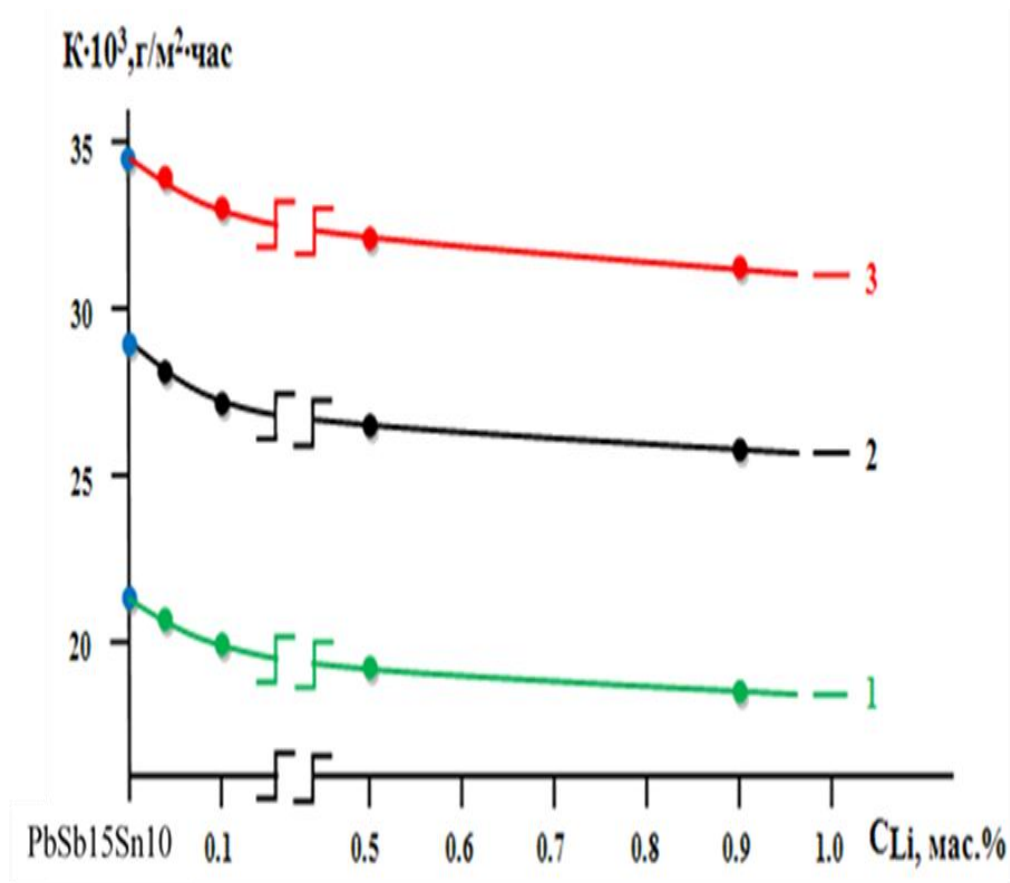


Рисунок 7.3 – Зависимость скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием, мас. %: 0.03 (1), 0.3 (2), 3.0 (3), в среде раствора NaCl.

Зависимость плотности тока коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного литием показан на рисунке 7.4. Модифицирование литием снижает величину плотности тока коррозии исходного свинцового баббита Б(PbSb15Sn10). С ростом концентрации хлорид – иона в растворе NaCl

наблюдается рост плотности тока коррозии сплавов не зависимо от содержания лития в них [208].

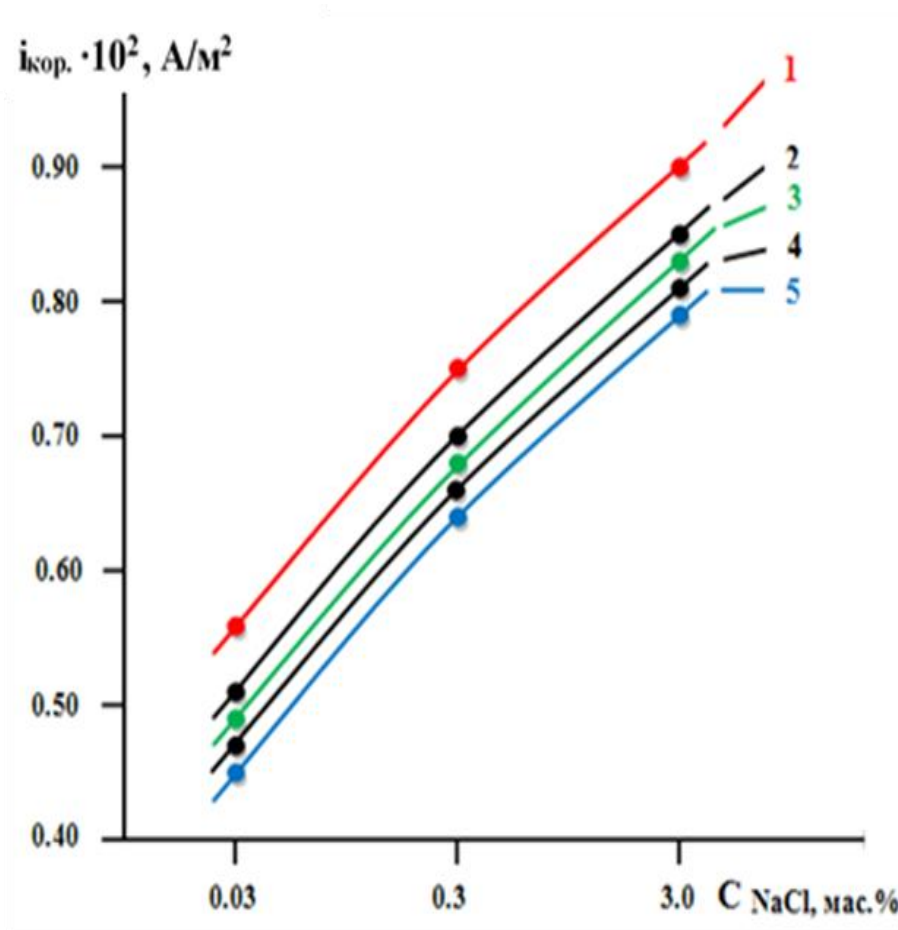


Рисунок 7.4 – Зависимость плотности тока коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), содержащего литий, мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5) от концентрации NaCl [208].

На рисунке 7.5 представлены анодные ветви потенциодинамических кривых исследованных сплавов. Видно, что плотность тока коррозии исходного сплавов уменьшается с увеличением концентрации лития, а потенциалы свободной коррозии ($E_{св.кор.}$) и питтингообразование ($E_{п.о.}$) смещаются при этом в положительную сторону [208].

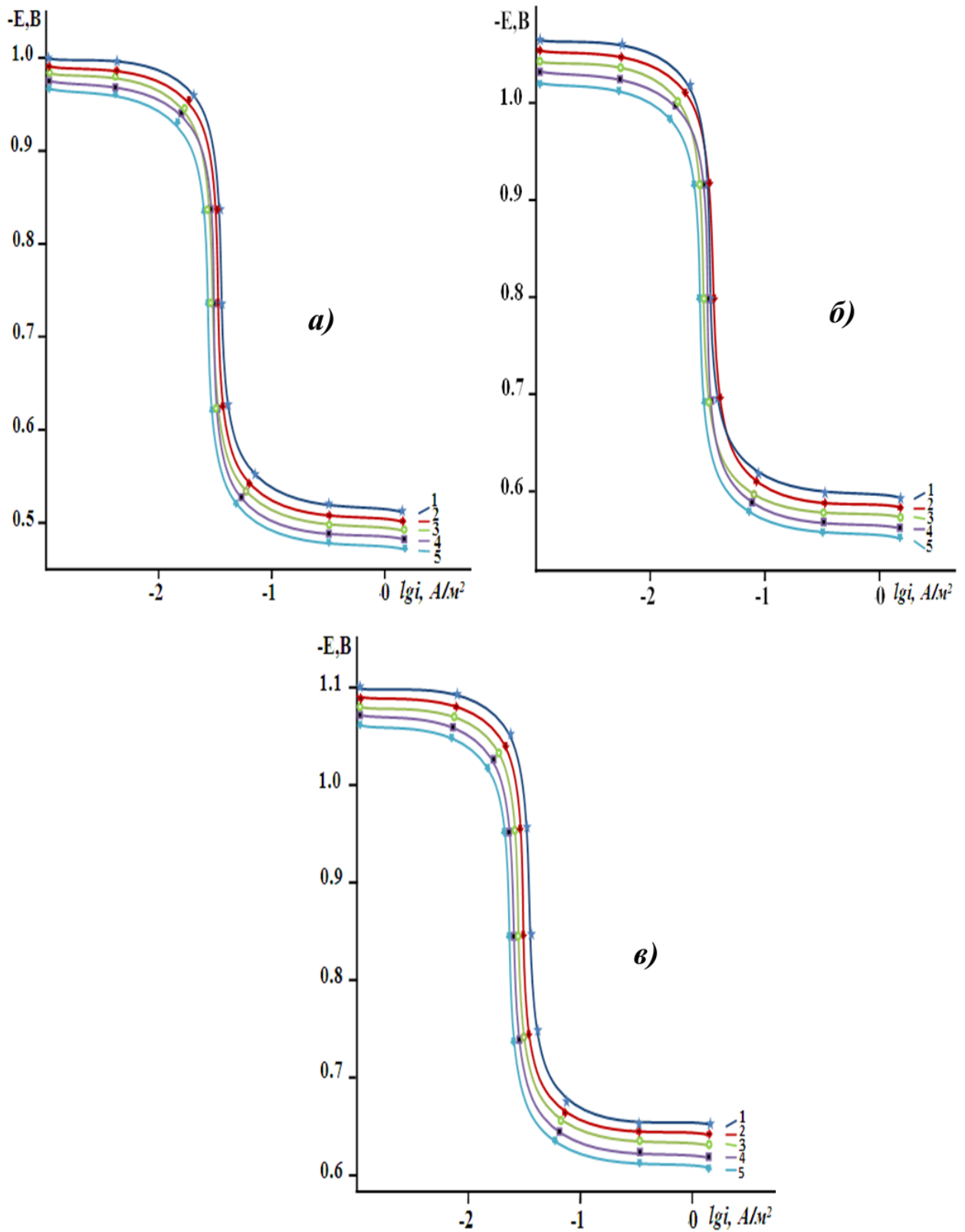


Рисунок 7.5 – Потенциодинамические анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), содержащего литий, мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5) в среде раствора 0.03% (а), 0.3% (б) и 3.0%-ного (в) NaCl [208].

В литературе имеется сообщение о положительном действии лития на коррозионную стойкость свинца в среде раствора H_2SO_4 . Введение лития до 1.0 мас. % в свинце в указанной среде повышает его коррозионную стойкость. Сообщается, что дальнейшее повышение содержания лития в свинцовом баббите Б(PbSb15Sn10) ведет к резкому снижению стойкости электрода в результате межкристаллитной коррозии [208].

Что касается свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного литием ввиду большой растворимости лития в твердом растворе свинца с сурьмой и оловом, коррозионная устойчивость исходного сплава при добавках лития до 1.0 мас. % продолжает снижаться, в нейтральной среде раствора NaCl.

Таким образом, скорость коррозии исходного сплава Б(PbSb15Sn10) при модифицировании литием до 1.0 мас. % независимо от состава раствора NaCl, снижается на 5-10% [208].

Установлено, что электрохимические свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием при снижении концентрации хлорид-иона в растворе в 100 раз приводят к снижению скорости коррозии сплава на 70% и переходу электродных потенциалов в область положительных значений [208].

7.3. Потенциостатическое исследование свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием, в среде раствора NaCl

В данном разделе представлены результаты потенциостатического исследования свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного натрием, в среде раствора NaCl, при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с. Добавки натрия в свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) составлял 0.01-1.0 мас. %. Исследования проводились в среде раствора NaCl с концентрацией 0.03, 0.3 и 3.0 мас. % [209].

При потенциодинамических исследованиях синтезированных сплавов была определена временная зависимость потенциала свободной коррозии в течение часа выдержки, в среде раствора NaCl (табл. 7.3) [209-211].

Таблица 7.3 – Временная зависимость потенциала характеристика (х.с.э.) свободной коррозии ($E_{\text{св.корр}}$, В) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) от содержания натрия, в среде раствора NaCl [209].

Среда NaCl	Содержание натрия в сплаве	Время, мин.							
		1/4	1/2	2	5	10	20	40	60
	мас. %								
0.03	0.0	0.715	0.671	0.650	0.630	0.625	0.620	0.614	0.612
	0.01	0.677	0.634	0.619	0.600	0.595	0.590	0.583	0.580
	0.1	0.666	0.626	0.610	0.590	0.584	0.578	0.571	0.570
	0.5	0.648	0.617	0.601	0.580	0.574	0.569	0.562	0.559
	1,0	0.640	0.610	0.595	0.572	0.566	0.561	0.553	0.548
0.30	0.0	0.834	0.793	0.772	0.748	0.741	0.735	0.725	0.720
	0.01	0.790	0.738	0.722	0.705	0.700	0.697	0.692	0.690
	0.1	0.774	0.727	0.713	0.695	0.689	0.686	0.680	0.677
	0.5	0.756	0.720	0.704	0.684	0.678	0.674	0.667	0.665
	1.0	0.741	0.713	0.697	0.678	0.671	0.665	0.655	0.652
3.0	0.0	0.950	0.914	0.894	0.871	0.864	0.858	0.852	0.850
	0.01	0.919	0.884	0.868	0.847	0.840	0.834	0.825	0.822
	0.1	0.903	0.866	0.850	0.830	0.824	0.819	0.813	0.811
	0.5	0.890	0.855	0.839	0.818	0.812	0.807	0.805	0.801
	1.0	0.880	0.842	0.829	0.811	0.806	0.801	0.795	0.790

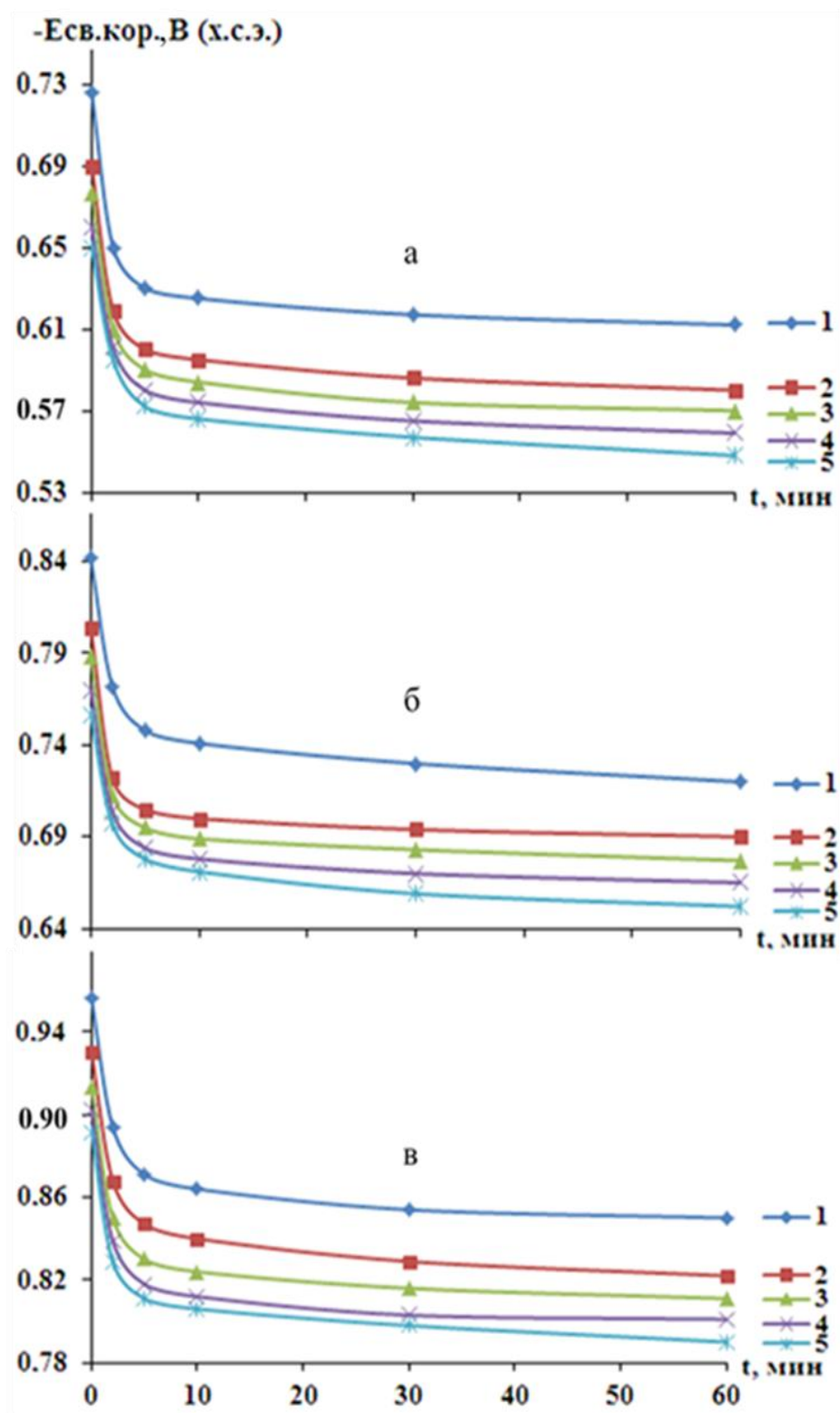


Рисунок 7.6 – Временная зависимость потенциала свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$ В), свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), содержащего натрий, мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), в среде раствора 0.03% (а), 0.3% (б) и 3.0%-ного (в) NaCl.

Результаты исследований представлены на рисунке 7.6-7.9 и в таблице 7.4. Из рисунка 7.6 видно, что при выдержке в растворе 0.03, 0.3 и 3.0%-ного NaCl образцов наблюдается смещение потенциала свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$) в область положительных значений [209].

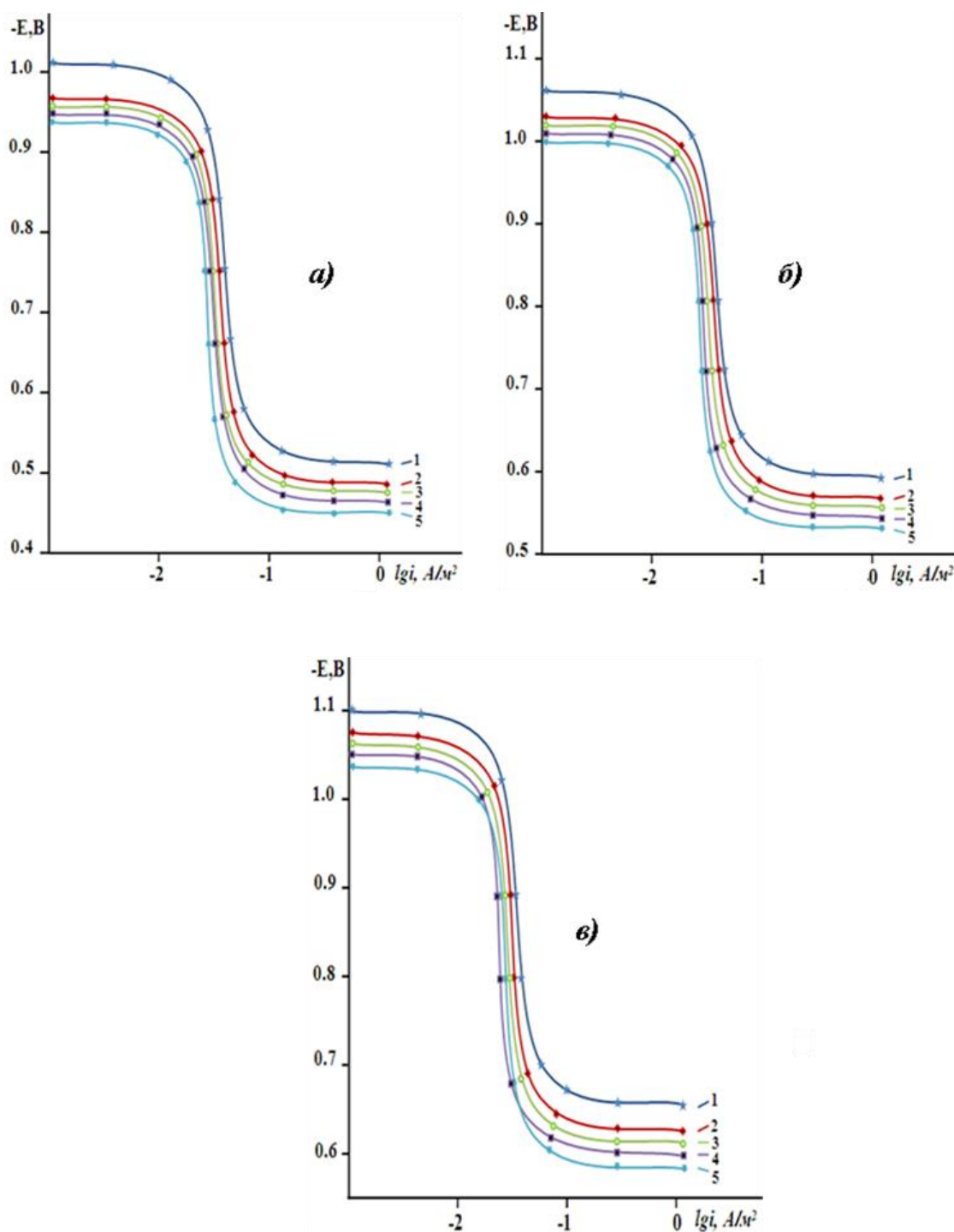


Рисунок 7.7 – Потенциодинамические анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), содержащего натрий, мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), в среде раствора 0.03% (а), 0.3% (б) и 3.0%-ного (в) NaCl.

Коррозионно-электрохимические параметры процесса анодной коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием приведены в таблице 7.4. Как видно, добавка натрия оказывают смещают в область полонительных значений, потенциалов коррозии, питингообразования и репассивации. Такая зависимость особенно характерна для всех исследованных сред 0.03, 0.3 и 3.0%-ного раствора NaCl [209].

Таблица 7.4 – Коррозионно-электрохимические характеристики свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием, в среде раствора NaCl [209].

Среда NaCl	Содержание натрия в сплаве	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		– E _{св.кор.}	– E _{кор.}	– E _{п.о.}	– E _{рп.}	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2,$ А/м ²	K·10 ³ г/м ² ·ч
мас. %							
0.03	0.0	0.612	1.010	0.510	0.611	0.56	21.64
	0.01	0.580	0.970	0.580	0.584	0.53	20.48
	0.1	0.570	0.960	0.472	0.573	0.51	19.71
	0.5	0.559	0.950	0.461	0.564	0.49	18.93
	1.0	0.548	0.940	0.450	0.555	0.48	18.16
0.3	0.0	0.720	1.066	0.595	0.690	0.75	28.98
	0.01	0.707	1.030	0.565	0.660	0.72	27.82
	0.1	0.695	1.020	0.554	0.650	0.70	27.05
	0.5	0.684	1.009	0.545	0.641	0.68	26.28
	1.0	0.672	1.000	0.536	0.632	0.66	25.5
3.0	0.0	0.850	1.10	0.65	0.700	0.90	34.78
	0.01	0.840	1.070	0.620	0.670	0.87	33.62
	0.1	0.828	1.061	0.610	0.660	0.85	32.85
	0.5	0.815	1.052	0.601	0.651	0.83	32.07
	1.0	0.804	1.041	0.591	0.642	0.81	31.30

Скорость коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) плавно снижается с ростом концентрации легирующего компонента (натрия) почти на 10-15%, и подобная зависимость имеет место в трех исследованных средах. Снижение скорости коррозии сплавов сопровождается смещением анодных потенциодинамических кривых в область положительных значений потенциалов (рис. 7.7). С ростом концентрации хлорид-иона в растворе NaCl наблюдается увеличение скорости коррозии сплавов независимо от их состава [209].

На рисунках 7.8 и 7.9 приведены зависимости скорости коррозии и плотности тока коррозии свинцового баббита с натрием Б(PbSb15Sn10) в среде раствора NaCl. Как видно, с ростом содержания натрия в исходном сплаве уменьшается скорость коррозии исходного сплава на 10-15%. При этом коррозии, питтингообразования и репассивации смещаются в положительную область значений [209].

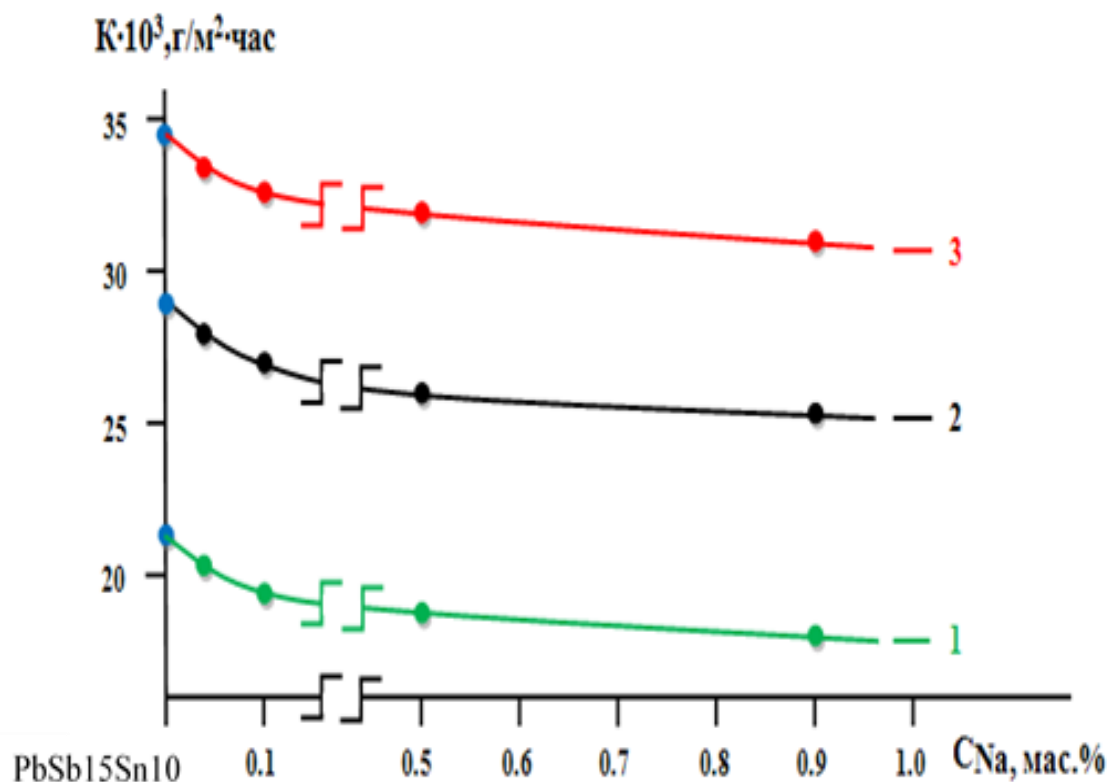


Рисунок 7.8 – Зависимость скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) натрием, мас. %: 0.03 (1), 0.3 (2), 3.0 (3), в среде раствора NaCl.

Зависимость плотности тока анодной коррозии свинцового баббита Б(РbSb15Sn10) от концентрации раствора NaCl представлена на рисунке 7.8. Как видно с ростом концентрации хлорид-иона в растворе NaCl скорость коррозии сплавов растёт независимо от количества натрия в баббите Б(РbSb15Sn10) [209].

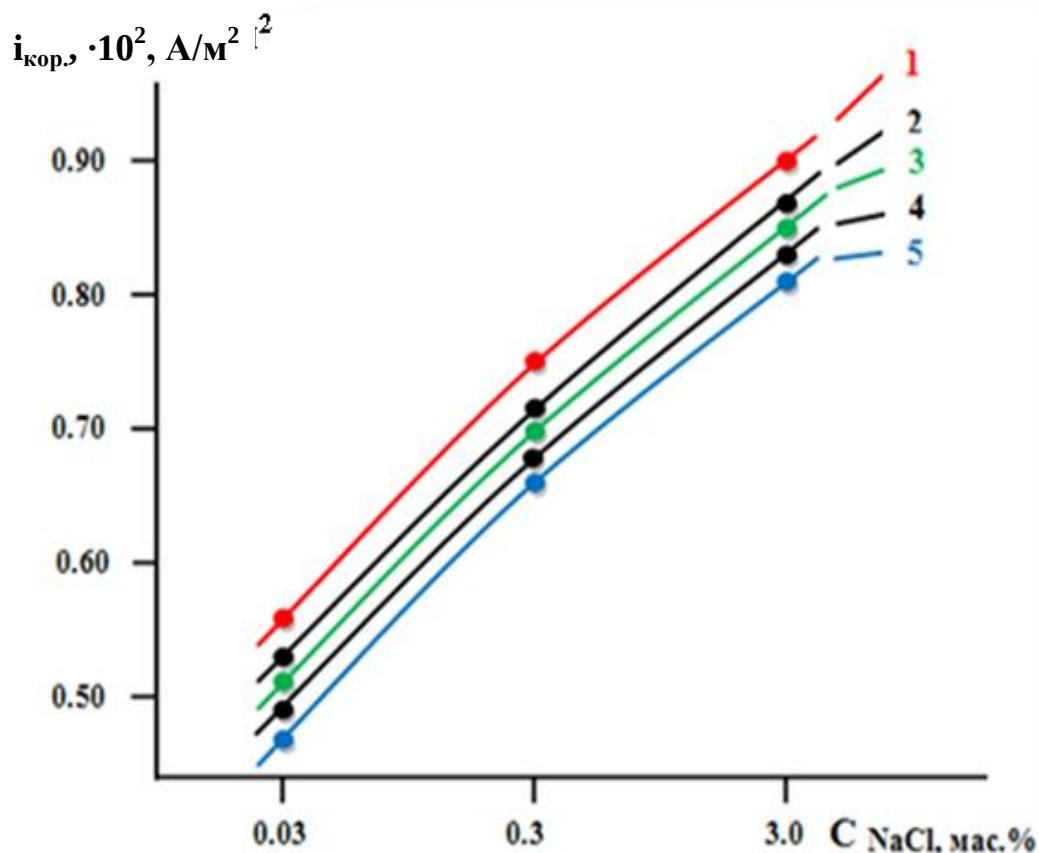


Рисунок 7.9 – Зависимость плотности тока коррозии свинцового баббита Б(РbSb15Sn10) (1), содержащего натрий, мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5) от концентрации раствора NaCl [209].

Введение натрия до 1.0 мас. % в сплав в указанной среде повышает его коррозионную стойкость натрия. Что касается свинцового баббита Б(РbSb15Sn10), модифицированного натрием ввиду большей растворимости натрия в твердом растворе свинца с сурьмой и оловом, коррозионная устойчивость исходного сплава при добавках натрия до 1.0 мас. % продолжает повышаться, в нейтральной среде раствора NaCl [209].

Таким образом, полученные значения коррозионно-электрохимических характеристик свинцового баббита Б(РbSb15Sn10) натрием, в среде раствора NaCl

коррелируют со значениями, полученными для чистого свинца, в среде раствора серной кислоты [209, 211, 214]. Выполненные исследования по установлению анодных характеристик сплавов свинца с сурьмой и оловом позволяют рекомендовать их в качестве базового сплава при изготовлении антифрикционных материалов и получить при этом значительный экономический эффект за счет снижения материалоемкости единицы продукции, увеличения их срок службы и надежности [209].

7.4. Влияние добавки калия на анодную устойчивость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10)

Защита металлов от коррозии является одной из важнейших научных и экономических проблем современного мира. Эта проблема вызывает большие потери в годовом производстве черных металлов, что эквивалентно примерно 12% его производства [210].

Нерешенные проблемы борьбы с коррозией металлов на многих промышленных предприятиях затормозит технический прогресс. Эти проблемы очень важны во многих странах с большими запасами металлов в связи с все более широким использованием в промышленности не только высокопрочных материалов, но и материалов со свойствами, применяемыми в агрессивных средах, высоких температурах и давлениях. В этих условиях значительно возрос удельный вес потерь, вызываемых такими опасными формами коррозии, как коррозионное растрескивание, межкристаллическая коррозия, питтингообразования и др. Для защиты металлов и сплавов от коррозии применяют методы снижения скорости коррозии отличающиеся от свойств коррозии в условиях ее протекания [210-214].

Наиболее распространенным методом повышения коррозионностойкости металлов и сплавов является их легирование. Легирование является одним из наиболее эффективных способов повышения коррозионностойкости металлов и сплавов. При легировании в металлы и сплавы добавляют компоненты,

снижающие скорость их коррозии. Калий является одним из таких перспективных который может, используется в качестве легирующей добавки к свинцовому баббиту Б(PbSb15Sn10) для снижения скорости коррозии [210-213].

Исследование коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного калием проводилось в среде NaCl как заменителя морской среды [210].

При изучении коррозионно-электрохимического поведения синтезированных сплавов была исследована временная зависимость потенциала свободной коррозии в течение часа выдержки, в среде раствора NaCl (табл. 7.5). Видно, что как для исходного сплава, так и для легированных калием сплавов независимо от времени характерно смещение потенциала свободной коррозии в положительную область в начальном этапе. Результаты исследования потенциала свободной коррозии свинцового баббита, модифицированного калием, в трех средах раствора NaCl представлены на рисунке 7.10 [210-214].

Коррозионно-электрохимические характеристики свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в среде раствора NaCl представлены в таблица 7.6. Потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации с ростом концентрации калия в свинцовом баббите смещаются в положительную область [210].

Данная зависимость имеет место во всех исследованных средах 0.03, 0.3 и 3.0% NaCl. Добавки калия почти на 15-20% снижают скорость коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в исследованных средах. При увеличении концентрации калия до 1.0 мас. % монотонно снижается скорость коррозии исходного сплава. Из данных таблицы вытекает, что рост концентрации хлорид-иона в растворе NaCl способствует росту скорости коррозии сплавов не зависимо от их химического состава, что сопровождается смещением в область отрицательных значений всех электрохимических потенциалов [210].

Таблица 7.5 – Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$, В) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) от содержания калия, в среде раствора NaCl

Среда NaCl	Содержание калия в сплаве	Время, мин.							
		1/4	1/2	2	5	10	20	40	60
мас. %									
0.03	0.0	0.715	0.671	0.650	0.630	0.625	0.620	0.614	0.612
	0.01	0.664	0.621	0.600	0.574	0.566	0.560	0.552	0.550
	0.1	0.653	0.608	0.588	0.565	0.558	0.552	0.543	0.540
	0.5	0.638	0.590	0.572	0.550	0.545	0.540	0.532	0.529
	1.0	0.625	0.576	0.560	0.540	0.535	0.530	0.522	0.520
0.30	0.0	0.834	0.793	0.772	0.748	0.741	0.735	0.725	0.720
	0.01	0.755	0.705	0.686	0.663	0.656	0.650	0.641	0.640
	0.1	0.737	0.690	0.673	0.654	0.648	0.642	0.633	0.629
	0.5	0.720	0.673	0.656	0.636	0.631	0.627	0.620	0.618
	1.0	0.710	0.665	0.648	0.628	0.622	0.618	0.611	0.609
3.0	0.0	0.950	0.914	0.894	0.871	0.864	0.858	0.852	0.850
	0.01	0.896	0.852	0.830	0.804	0.797	0.790	0.783	0.780
	0.1	0.880	0.832	0.810	0.787	0.781	0.777	0.770	0.768
	0.5	0.865	0.820	0.800	0.776	0.770	0.765	0.757	0.755
	1.0	0.853	0.810	0.791	0.767	0.761	0.755	0.745	0.741

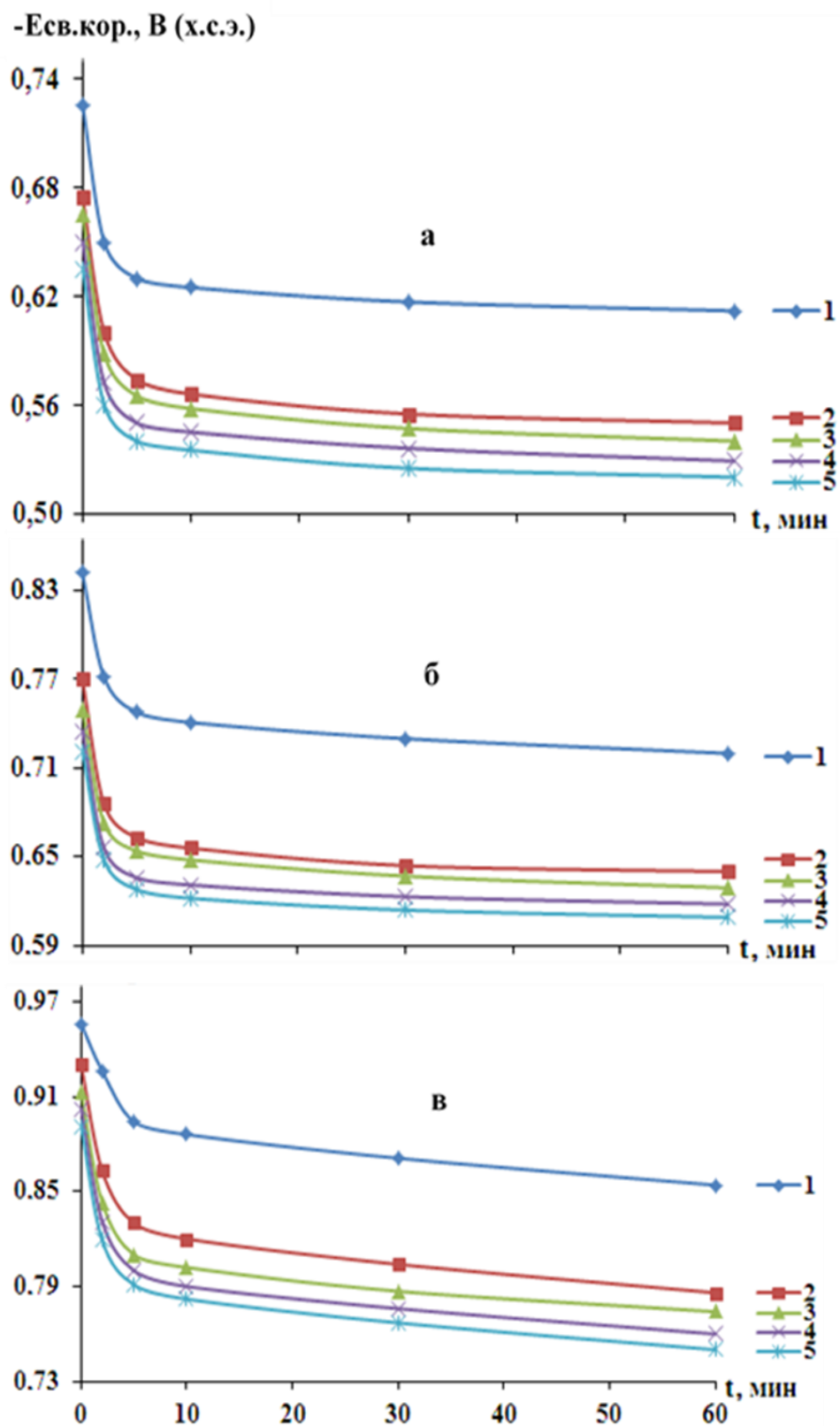


Рисунок. 7.10 – Временная зависимость потенциала свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$, В), свинцового баббита Б (PbSb15Sn10) (1), содержащего калий, мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), в среде раствора 0.03% (а), 0.3% (б) и 3.0%-ного (в) NaCl.

Таблица 7.6 – Коррозионно-электрохимические характеристики свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) калием, в среде раствора NaCl [210].

Среда NaCl	Содержание калия в сплаве	Электрохимические потенциалы, В (х. с. э.)				Скорость коррозии	
		− E _{св.кор.}	− E _{кор.}	− E _{п.о.}	− E _{рп.}	_{кор.} · 10 ² , А/м ²	K · 10 ³ , г/м ² ·ч
мас. %							
0.03	0.0	0.612	1.010	0.510	0.611	0.56	21.64
	0.01	0.550	0.955	0.466	0.570	0.51	19.71
	0.1	0.541	0.946	0.455	0.561	0.49	18.93
	0.5	0.529	0.935	0.446	0.550	0.47	18.16
	1.0	0.520	0.924	0.435	0.541	0.45	17.39
0.3	0.0	0.721	1.067	0.596	0.691	0.75	28.98
	0.01	0.641	1.001	0.541	0.635	0.70	27.05
	0.1	0.629	0.991	0.531	0.626	0.68	26.28
	0.5	0.618	0.981	0.521	0.615	0.66	25.50
	1.0	0.609	0.971	0.51	0.606	0.64	24.73
3.0	0.0	0.851	1.101	0.651	0.701	0.90	34.78
	0.01	0.781	1.05	0.595	0.651	0.85	32.85
	0.1	0.768	1.038	0.584	0.640	0.83	32.08
	0.5	0.755	1.027	0.575	0.629	0.81	31.30
	1.0	0.741	1.016	0.563	0.618	0.79	30.53

На рисунке 7.11 представлена зависимость скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) от содержания калия в нём. Видно, что с ростом содержания калия скорость коррозии исходного сплава монотонно снижается во всех трёх исследованных средах [210].

Улучшение коррозионностойкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) при легировании калием объясняется его модифицирующим действием на структуру твердого раствора на основе свинца, а также увеличением истинной поверхности

анода или же уплотнением защитного фазового слоя окислов малорастворимыми продуктами окисления [210].

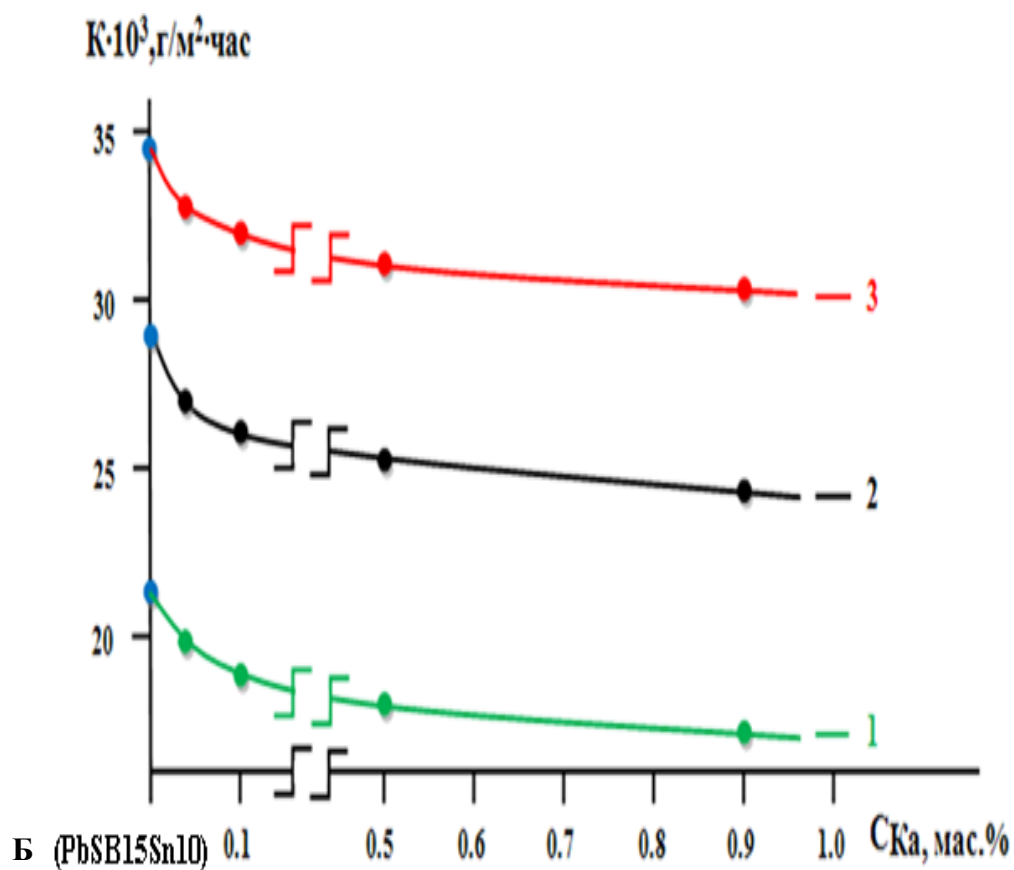


Рисунок 7.11 – Зависимость скорости коррозии свинцового баббита Б(РbSb15Sn10), калием, в среде раствора 0.03 (1), 0.3 (2), 3.0 (3) NaCl [210].

Зависимость плотности коррозии свинцового баббита Б(РbSb15Sn10) от концентрации раствора NaCl для сплавов с различным содержанием калия представлен на рисунке 7.12. Как ожидалось с ростом агрессивности среды наблюдает рост плотности тока коррозии сплавов [210].

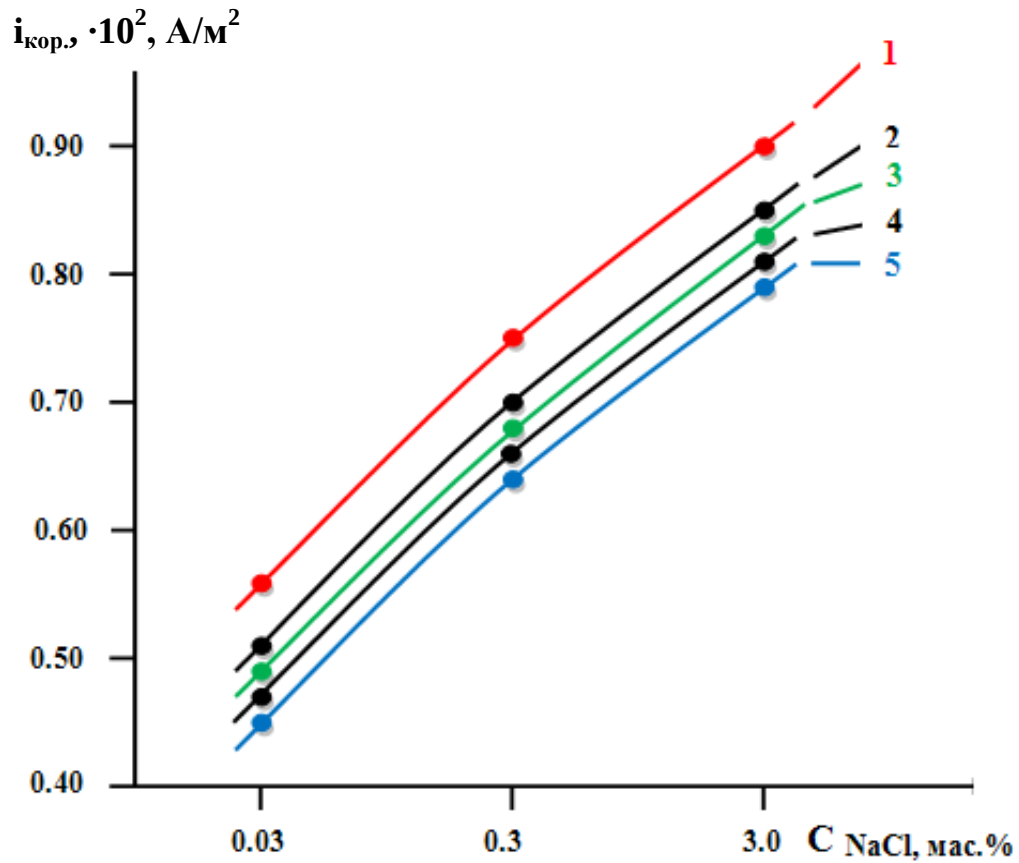


Рисунок 7.12 – Зависимость плотности тока коррозии свинцового баббита Б (PbSb15Sn10) (1), калием, мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5) от концентрации NaCl [210].

Анодные ветви потенциостатических кривых исследованных баббитов с различным содержанием калия приведены на рисунке 7.13. С ростом концентрации калия потенциалы свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$) и питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$) смещаются в положительную область значений, а плотность тока коррозии сплавов уменьшается. Указанные изменения сопровождаются сдвигом в область положительных значений анодных ветвей потенциодинамических кривых сплавов, легированных калием по сравнению с исходным сплавом [210].

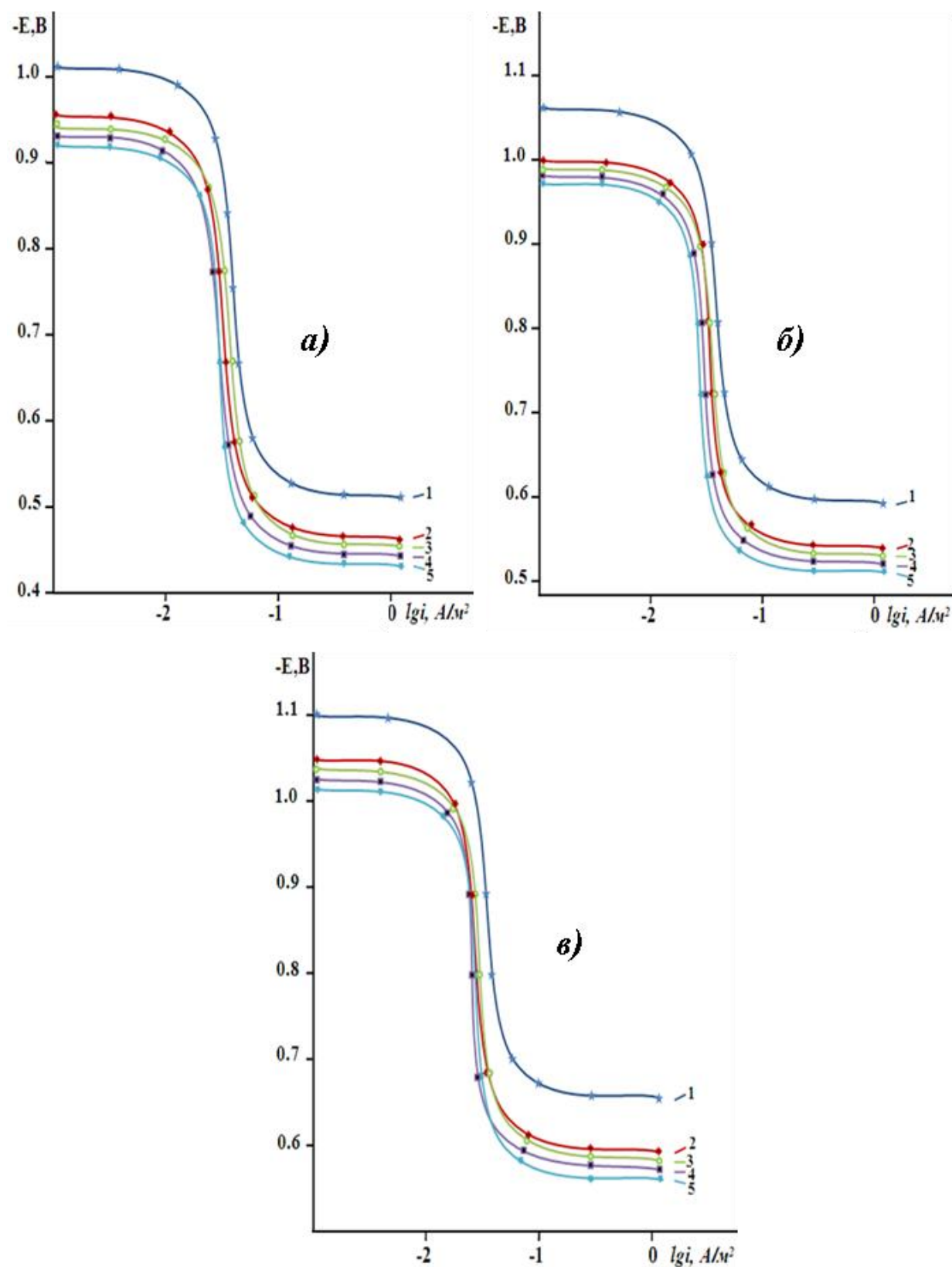


Рисунок 7.13 – Потенциодинамические анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), содержащего калий, мас. % 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5) в среде раствора 0.03% (а), 0.3% (б) и 3.0%-ного (в) NaCl.

Таким образом, потенциодинамическим методом со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с, в среде раствора NaCl определены основные коррозионно-электрохимические параметры свинцового баббита с калием Б(PbSb15Sn10). На основе проведенных исследований установлена, что добавки калия в количествах 0.01-1.0 мас. % до 20% повышают коррозионную стойкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в среде раствора NaCl, что сопровождается смещением в положительную область основных электрохимических потенциалов [210].

7.5. Исследование влияния щелочноземельных металлов на коррозионные характеристики свинца в нейтральной среде

Как известно, *s* и *p* элементы периодической таблицы Д.И. Менделеева при взаимодействии со свинцом склонны оказывать существенное влияние на коррозионные характеристики свинца в различных средах, т.к. имеют схожие параметры кристаллической решётки и образуют с ним сплавы типа твёрдых растворов, эвтектических смесей и промежуточных фаз [221].

Щелочноземельные Ca, Sr, Ba металлы (ЩЗМ) в отношении к свинцу проявляют себя как анодная составляющая. Коррозионные свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами изучены в растворах H_2SO_4 [221]. Согласно выводам этой работы, коррозионные, потенциометрические и другие параметры указанных сплавов находятся во взаимосвязи с диаграммой состояния. Например, заметные изменения в свойствах происходят в однофазных сплавах. Растворимость также играет важную роль при их коррозионном поведении [221].

Анализ литературы показал, что данных по исследованию влияния щелочноземельных Ca, Sr, Ba металлов на коррозионные характеристики свинца в нейтральной среде раствора NaCl, кроме работ [222-224], нет. Поэтому нам было интересно, используя полученные координаты взаимной растворимости компонентов в сплавах систем свинца с щелочноземельными Ca, Sr, Ba металлами и изучить их анодное поведение в нейтральной среде.

Изучение анодного поведения полученных образцов сплавов проводилось потенциостатически по методике, описанной в работах [221]. Концентрация раствора для исследования менялась от 0.03, 0.3 до 3.0% NaCl. Хлорсеребряный электрод использовали для сравнения, а стандартным служил платиновый электрод [221].

В нижеприведённых таблицах 7.7 и 7.8 обобщены полученные в ходе исследования результаты по сплавам систем Pb-Ca (Sr, Ba). Можно видеть (табл. 7.7), что потенциал свободной коррозии с увеличением содержания второго компонента ЩЗМ смещается в положительном направлении от -0.520 до -0.422 В. По данным таблицы 7.8 видно, что с ростом концентрации NaCl увеличивается плотность тока коррозии и соответственно, скорость коррозии сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba). Независимо от состава и особенностей физико-химических свойств легирующего компонента такая зависимость характерна для всех исследуемых сплавов. Увеличение скорости коррозии при переходе от сплавов свинца с кальцием к сплавам со стронцием и барием коррелирует со свойствами самих щелочноземельных металлов. Рост скорости коррозии с увеличением концентрации хлорид-иона в растворе характерен также для чистого свинца (табл. 7.8) [221].

Потенциодинамические зависимости свинцовых сплавов стронцием, находящихся в средах 3.0% и 0.3%-ного NaCl (рис. 7.14), показали, что их кривые расположились чуть левее кривой чистого свинца. Иными словами, скорость анодной коррозии исследуемых сплавов несколько меньше, чем у самого металла [221].

Таблица 7.7 – Результаты изучения анодного поведения сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) в среде раствора NaCl (потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($E_{\text{св.корр.}}$, В) и питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$, В)) [221].

Среда	Содержание ЩЗМ	Сплавы с Са		Сплавы со Sr		Сплавы с Ва	
		-Е _{св.корр.}	-Е _{п.о.}	-Е _{св.корр.}	-Е _{п.о.}	-Е _{св.корр.}	-Е _{п.о.}
мас. %		В	В	В	В	В	В
0.03% NaCl	-	0.524	0.380	0.524	0.380	0.524	0.380
	0.005	0.520	0.369	0.510	0.330	0.512	0.340
	0.01	0.518	0.354	0.500	0.320	0.484	0.330
	0.05	0.506	0.340	0.480	0.300	0.464	0.310
	0.10	0.475	0.325	0.450	0.280	0.442	0.300
	0.50	0.422	0.320	0.430	0.250	0.428	0.280
0.3% NaCl	-	0.543	0.420	0.543	0.420	0.543	0.420
	0.005	0.488	0.340	0.520	0.350	0.536	0.380
	0.01	0.470	0.340	0.510	0.350	0.522	0.360
	0.05	0.420	0.310	0.503	0.310	0.516	0.340
	0.10	0.400	0.306	0.408	0.305	0.510	0.340
	0.50	0.384	0.300	0.440	0.300	0.500	0.320
3% NaCl	-	0.562	0.450	0.562	0.450	0.562	0.450
	0.005	0.460	0.320	0.540	0.370	0.560	0.400
	0.01	0.450	0.310	0.536	0.380	0.550	0.380
	0.05	0.408	0.300	0.532	0.340	0.546	0.360
	0.10	0.380	0.260	0.523	0.350	0.530	0.340
	0.50	0.368	0.250	0.522	0.325	0.524	0.340

Таблица 7.8 – Результаты зависимости скорости коррозии сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) от содержания ЦЗМ в среде раствора NaCl [221].

Среда	Содержание ЩЗМ	Скорость коррозии					
		сплавов с Са		сплавов со Sr		сплавов с Ва	
		$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
мас. %		А/м ²	г/м ² ·час	А/м ²	г/м ² ·час	А/м ²	г/м ² ·час
0.03% NaCl	-	0.80	15.44	0.80	15.44	0.80	15.44
	0.005	0.77	14.86	0.69	13.31	0.71	13.70
	0.01	0.60	11.58	0.54	10.42	0.57	11.00
	0.05	0.53	10.23	0.48	9.26	0.54	10.42
	0.1	0.42	8.11	0.40	7.72	0.45	8.68
	0.5	0.36	6.95	0.36	6.85	0.40	7.72
0.3% NaCl	-	0.85	16.40	0.85	16.40	0.85	16.40
	0.005	0.68	13.12	0.72	13.89	0.74	14.28
	0.01	0.55	10.61	0.57	11.00	0.60	11.58
	0.05	0.49	9.46	0.50	9.65	0.56	10.80
	0.1	0.38	7.33	0.42	8.10	0.48	9.26
	0.5	0.33	6.37	0.38	7.33	0.43	8.30
3% NaCl	-	0.98	18.91	0.98	18.91	0.98	18.91
	0.005	0.62	11.97	0.83	16.01	0.86	16.50
	0.01	0.53	10.23	0.63	12.15	0.65	12.55
	0.05	0.42	8.11	0.55	10.61	0.60	11.58
	0.1	0.32	6.18	0.48	9.26	0.52	10.04
	0.5	0.28	5.40	0.42	8.10	0.47	9.07

Таким образом, опыты показали, что добавки щелочноземельных Ca, Sr и Ba металлов до 0.5 % (по массе) повышают коррозионностойкости свинца в нейтральной среде NaCl и ведут к смещению в положительном направлении его потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации.

Увеличение концентрации NaCl в растворе приводит к уменьшению скорости коррозии сплавов, а значит и к уменьшению её потенциалов [221].

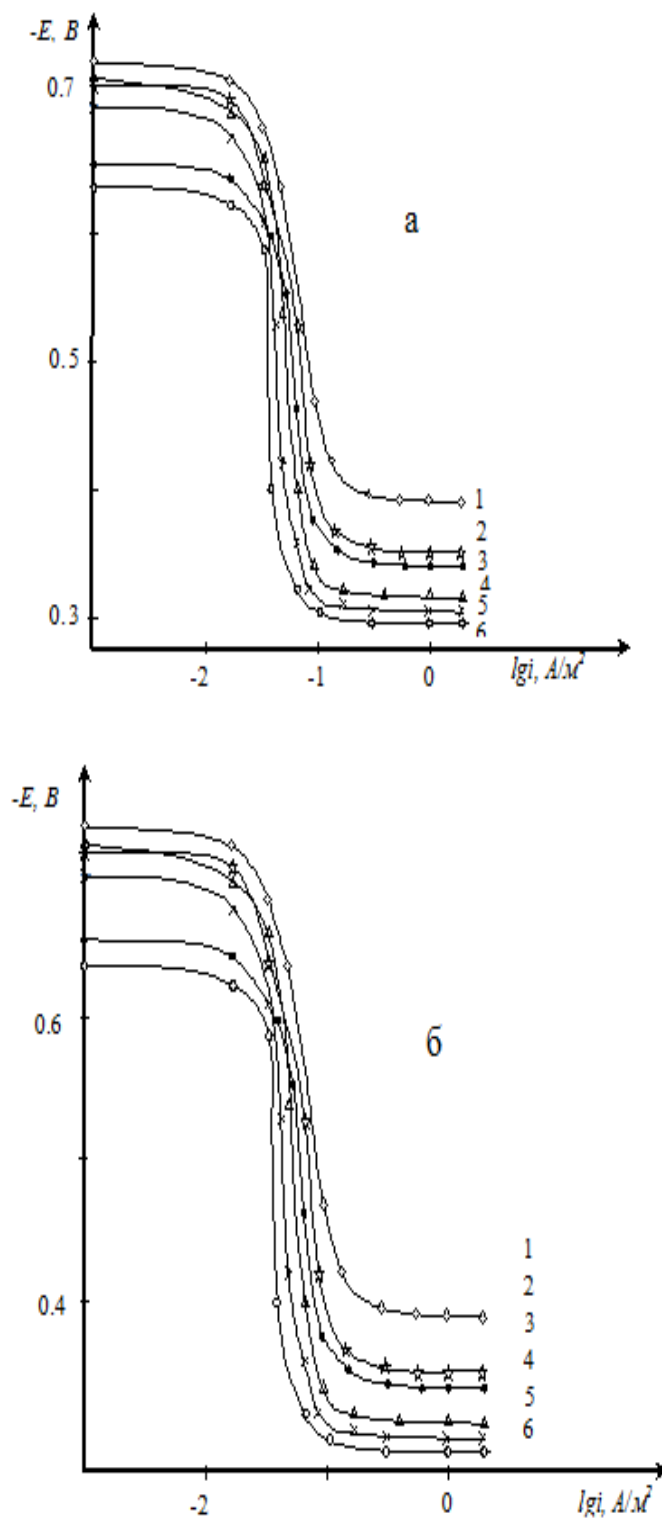


Рисунок 7.14 – Потенциодинамические кривые сплавов системы Pb-Sr с различным содержанием Sr в среде раствора 3.0% (а) и 0.3% (б) NaCl [221].

В качестве примера в таблице 7.9 приведены результаты термогравиметрического исследования кинетики окисления сплавов свинца с кальцием. Можно видеть, что значения кажущейся энергии активации окисления уменьшаются от 251.7 кДж/моль для чистого свинца до 145.3 кДж/моль для сплава, содержащего 0.8% (по массе) кальция [221].

Таблица 7.9 – Экспериментальные результаты кинетических параметров процесса окисления сплавов свинца с кальцием [221].

Содержание кальция в Pb, % (по массе)	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-3}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	623	0.62	251.7
	673	1.04	
	723	1.45	
0.01	623	1.12	210.5
	673	1.52	
	723	2.05	
0.05	623	1.33	173.9
	673	1.74	
	723	2.29	
0.3	623	1.42	165.2
	673	1.78	
	723	2.57	
0.5	623	1.70	153.0
	673	2.08	
	723	2.71	
0.8	623	2.03	145.3
	673	2.78	
	723	3.51	
1.0	623	1.09	221.2
	673	1.31	
	723	2.13	

7.6. Влияние добавки кальция на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в среде раствора NaCl

В последние годы интерес к созданию новых конструкционных материалов, обладающих повышенными эксплуатационными характеристиками по сравнению с традиционными материалами, возрастает. Разработка и изучение свойств новых свинцовых сплавов с участием малоизученных легирующих и модифицирующих добавок, устойчивых к агрессивным средам, являются весьма актуальной задачей [211-213].

Для того чтобы получить антифрикционный сплав на основе свинца надо ввести элементы, которые упрочняют само свинец образуя твердые включения. Для этой цели к свинцу добавляют сурьму и олова [211].

Известно, что ежегодные потери металлов от коррозии составляют 10-15% от их годового объема производства. Одним из путей снижения коррозии металлов является разработка способов повышения их коррозионностойкости. Одной из таких способов является целенаправленное легирование исходного сплава элементами, комплексно влияющими на его основных коррозионно-электрохимических характеристик [225, 226].

В данном разделе представлены результаты коррозионно-электрохимического исследования влияния добавки кальция как модификатора структуры на анодное поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в среде раствора NaCl. Добавка кальция в свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) составлял 0.01-1.0 мас. % [211].

Исследование коррозионно-электрохимическое поведения свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием проводилось в соответствии с рекомендациями ГОСТ 9.017-74 в среде раствора NaCl как иммитата морской среды [211].

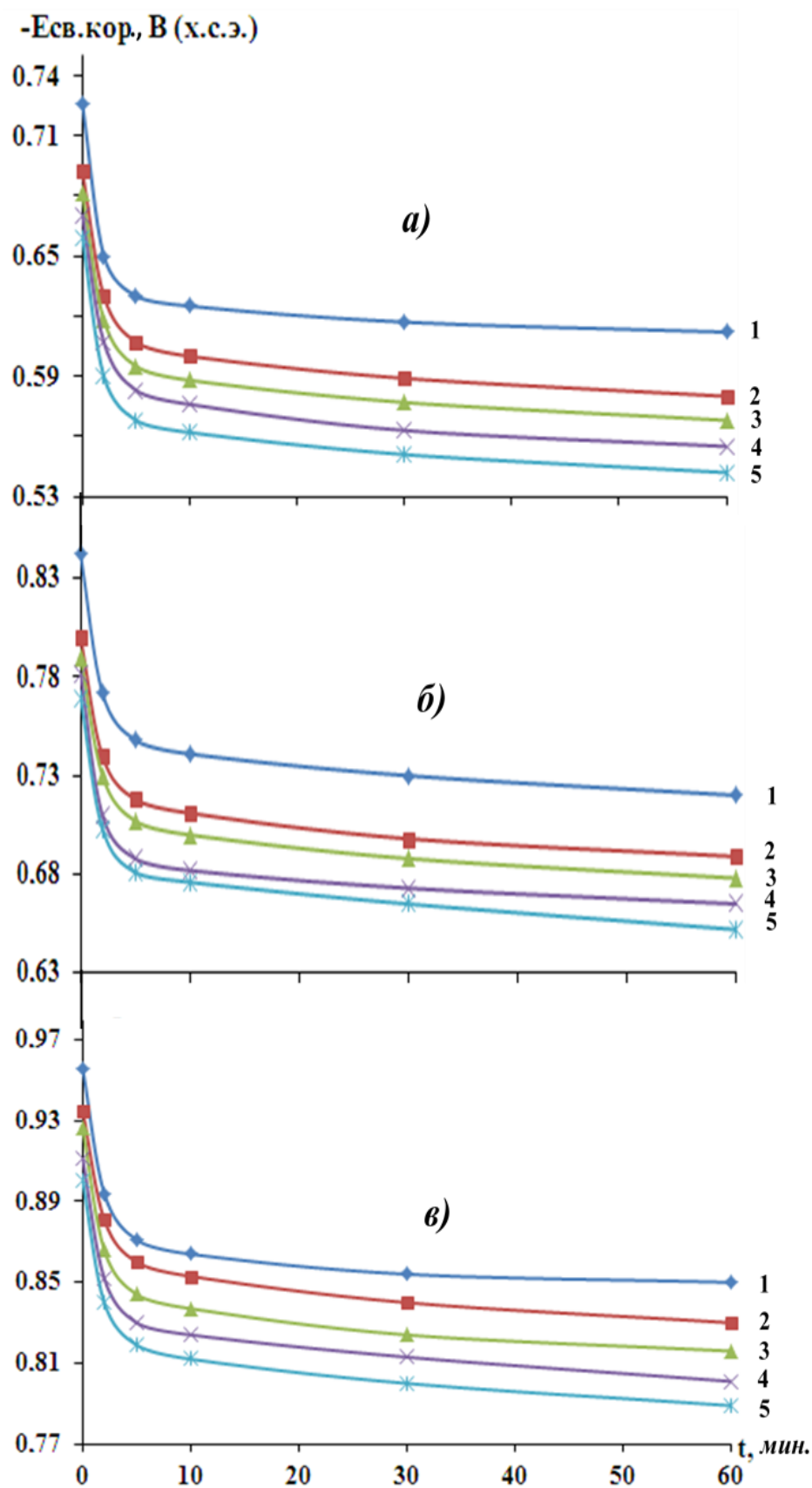


Рисунок 7.15 – Потенциал свободной коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), кальцием, мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), в зависимости от времени, в среде раствора 0.03% (а), 0.3% (б) и 3.0%-ного (в) NaCl [211].

Результаты исследования потенциала свободной коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием, в трех средах раствора NaCl представлены на рисунке 7.15. Как видно, от времени и содержания кальция в исходном сплаве наблюдается смещение в область положительных значений величины потенциала свободной коррозии сплавов. С ростом концентрации хлорид-иона в растворе NaCl величина $E_{\text{св.кор.}}$ уменьшается [211].

Таблица 7.10 – Коррозионно-электрохимические характеристики свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием, в среде раствора NaCl [211].

Среда NaCl	Содержание кальция в сплаве	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии сплавов	
		– E _{св.кор.}	– E _{кор.}	– E _{п.о.}	– E _{рп.}	i _{кор.} · 10 ² , А/м ²	K · 10 ³ , г/м ² · ч
мас. %							
0.03	-	0.612	1.000	0.510	0.611	0.56	21.64
	0.01	0.580	0.970	0.480	0.580	0.50	19.32
	0.1	0.568	0.959	0.470	0.571	0.48	18.55
	0.5	0.555	0.950	0.458	0.560	0.46	17.77
	1.0	0.542	0.940	0.450	0.551	0.44	17.00
0.30	-	0.720	1.066	0.595	0.690	0.75	28.98
	0.01	0.689	1.031	0.561	0.660	0.69	26.69
	0.1	0.678	1.020	0.550	0.650	0.67	25.89
	0.5	0.665	1.010	0.540	0.640	0.65	25.12
	1.0	0.652	1.000	0.529	0.630	0.63	24.34
3.00	-	0.850	1.100	0.650	0.700	0.90	34.78
	0.01	0.830	1.070	0.620	0.670	0.84	32.46
	0.1	0.816	1.060	0.610	0.659	0.82	31.69
	0.5	0.801	1.049	0.599	0.650	0.80	30.93
	1.0	0.789	1.038	0.590	0.641	0.78	30.14

Коррозионно-электрохимические параметры свинцового баббита Б(РbSb15Sn10) кальцием, в среде раствора NaCl с концентрацией 0.03, 0.3, 3.0 мас. %, обобщены в таблице 7.10. Как видно, с увеличением содержания кальция в свинцовом баббите Б(РbSb15Sn10), потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации смещаются в положительную область значений. Модифицирование свинцового баббита Б(РbSb15Sn10) кальцием повышает его коррозионную стойкость на 10-15% (рис. 7.16) [211].

Рост концентрации хлорид-иона в растворе NaCl способствует уменьшению основных электрохимических потенциалов и увеличению скорости коррозии сплавов [211].

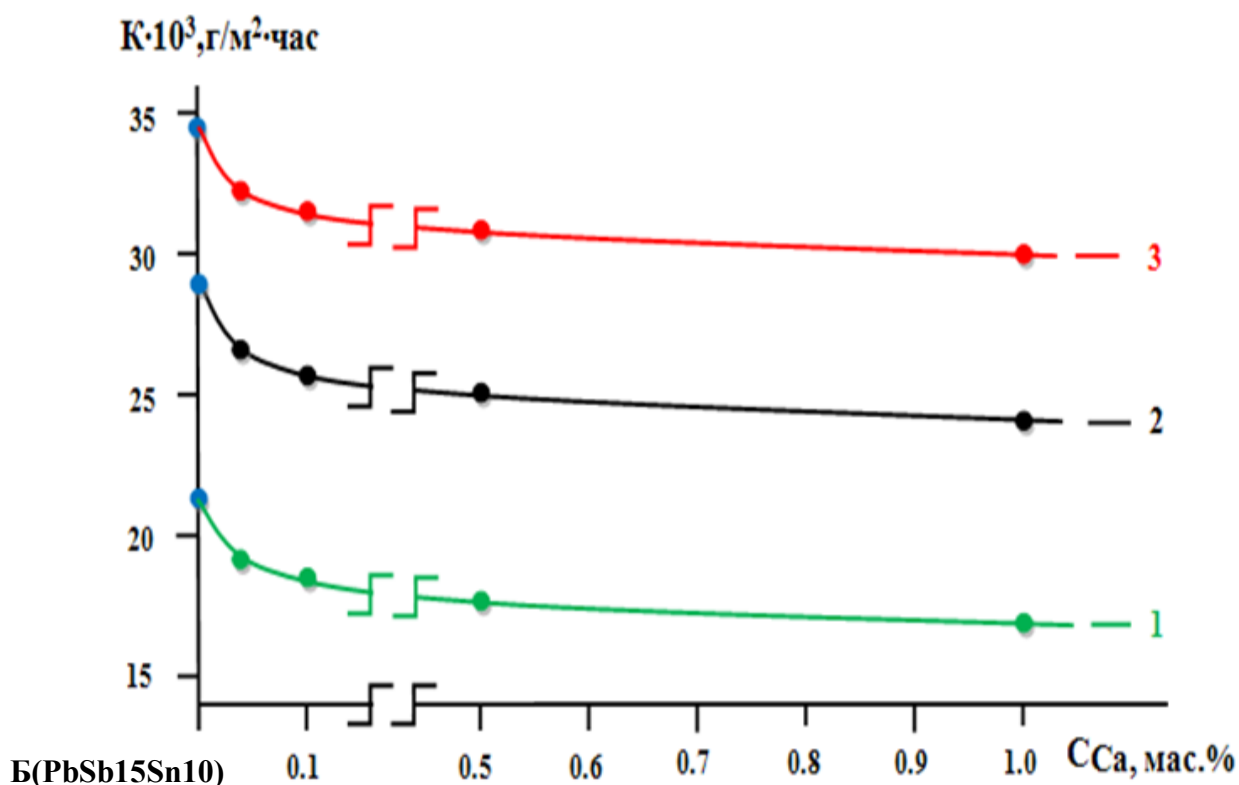


Рисунок 7.16 – Зависимость скорости коррозии свинцового баббита Б(РbSb15Sn10) кальцием, мас. %: 0.03 (1), 0.3 (2), 3.0 (3), в среде раствора NaCl.

Зависимость плотности тока коррозии свинцового баббита Б(РbSb15Sn10) кальцием от концентрации NaCl показан на рисунке 7.17. Модифицирование кальцием снижает величину плотности тока коррозии исходного свинцового баббита Б(РbSb15Sn10). С ростом концентрации хлорид – иона в растворе NaCl

наблюдается рост плотности тока коррозии сплавов не зависимо от содержания кальция в них [211].

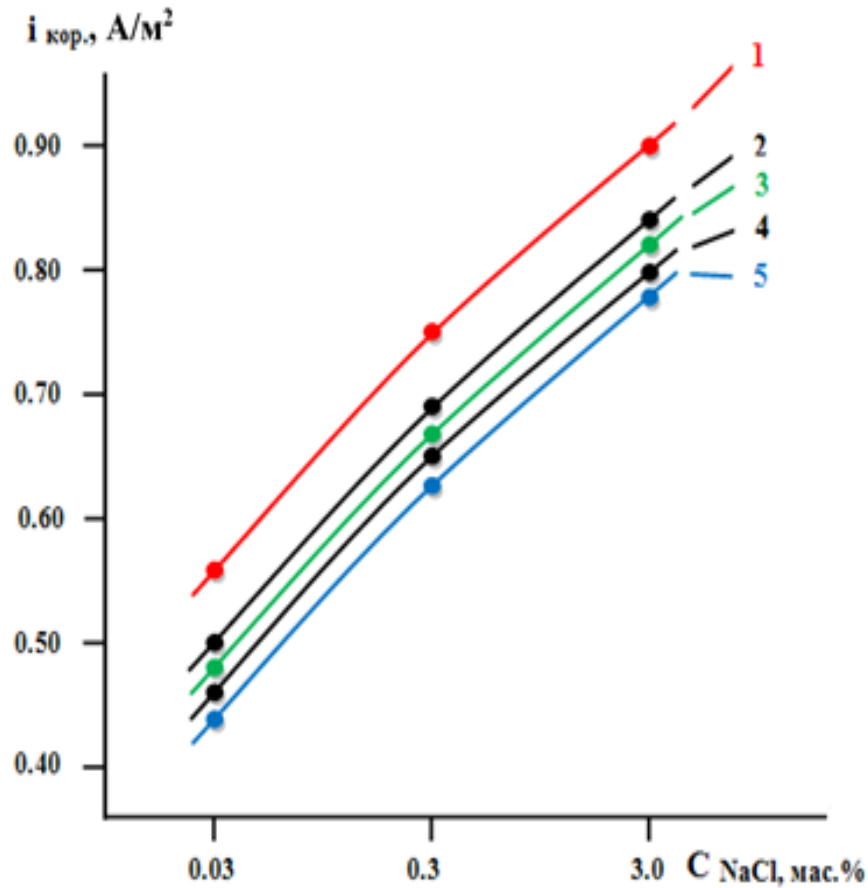


Рисунок 7.17 – Зависимость плотности тока коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), содержащего кальций, мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), от концентрации NaCl [211].

На рисунке 7.18 представлены анодные ветви потенциодинамических кривых исследованных сплавов. Видно, что плотность тока коррозии исходного сплава уменьшается с увеличением концентрации кальция, а потенциалы свободной коррозии ($E_{св.кор.}$) и питтингообразования ($E_{п.о.}$) смещаются при этом в положительную область значений [211].

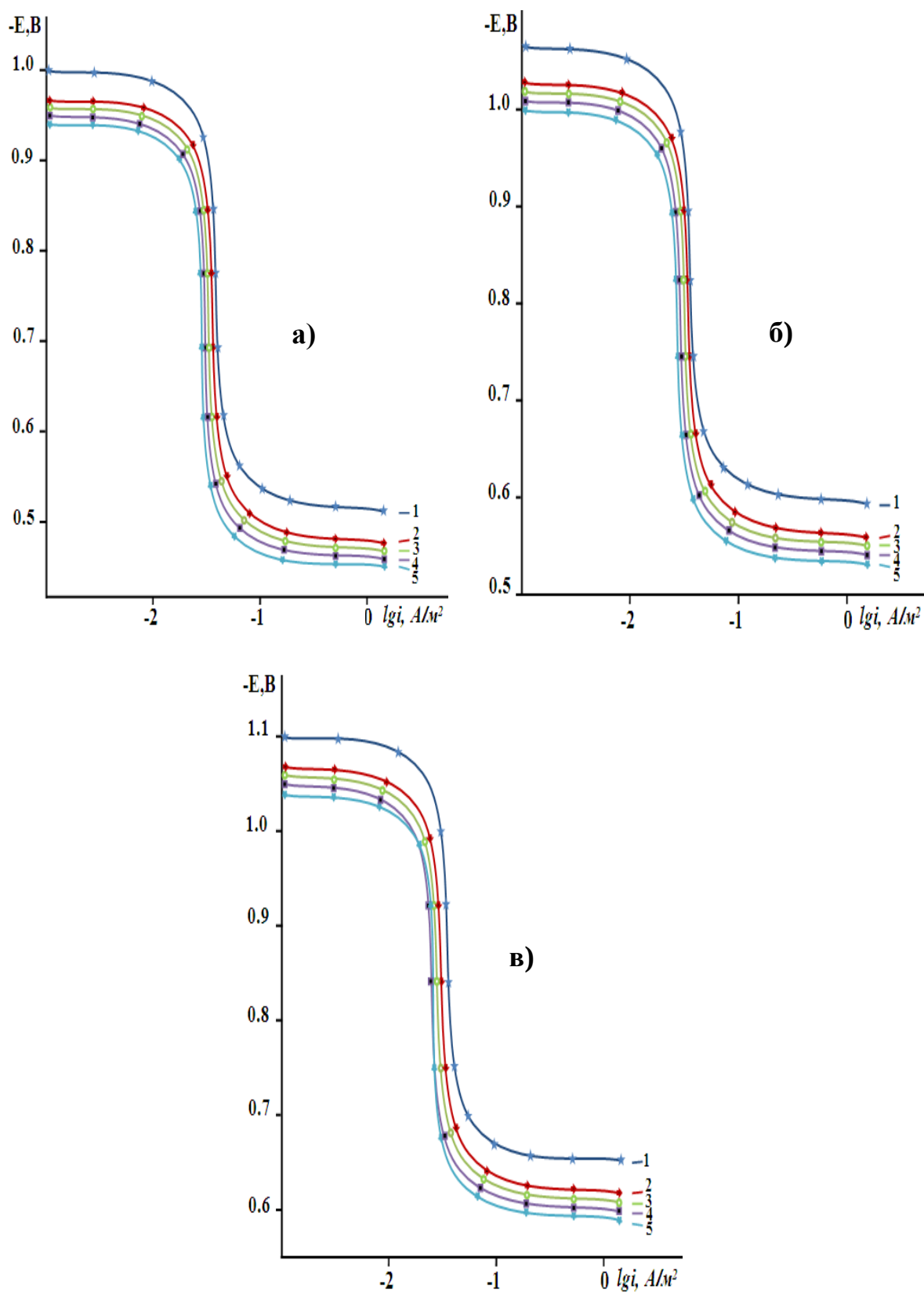


Рисунок 7.18 – Потенциодинамические анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), содержащего кальций, мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), в среде раствора 0.03% (а), 0.3% (б) и 3.0%-ного (в) NaCl [211].

Ввиду большой растворимости кальция в твердом растворе свинца с сурьмой и оловом, коррозионная устойчивость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), модифицированного кальцием при добавках кальция до 1.0 мас.% продолжает расти, в нейтральной среде раствора NaCl [211-214, 221].

Таким образом, скорость коррозии исходного сплава Б(PbSb15Sn10) при модифицировании кальцием до 1.0 мас. % независимо от состава раствора NaCl, снижается на 10-15% [211].

Установлено, что электрохимические свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием при снижении концентрации хлорид-иона в растворе в 100 раз приводят к снижению скорости коррозии сплава на 70-80% и переходу электродных потенциалов в область положительных значений [211-214].

7.7. Анодное поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) со стронцием в среде раствора NaCl

В данном разделе представлены результаты потенциостатического исследования свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), стронцием, в среде раствора NaCl, при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с. Добавка стронция в свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) составлял 0.01-1.0 мас. %. Исследования проводились в среде раствора NaCl с концентрацией 0.03, 0.3 и 3.0 мас. % [212-214].

Результаты исследования потенциала свободной коррозии свинцового баббита со стронцием, в трех средах раствора NaCl представлены на рисунке 7.19. Как видно, от времени и содержания стронция в исходном сплаве наблюдается смещение в область положительных значений величины потенциала свободной коррозии сплавов. С ростом концентрации хлорид-иона в растворе NaCl величина $E_{\text{св.кор.}}$ уменьшается [212].

-Есв.кор., В (х.с.э.)

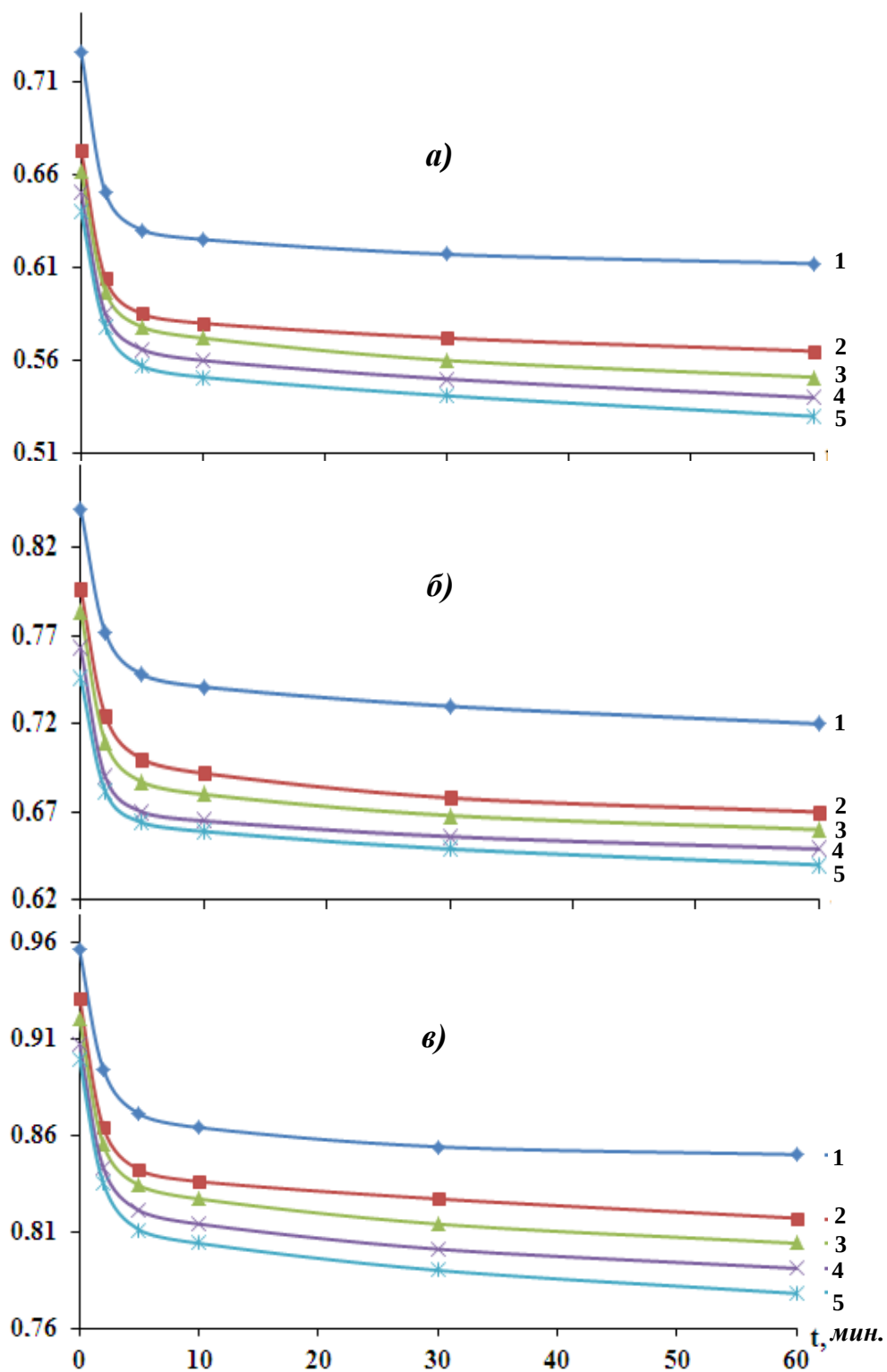


Рисунок 7.19 – Потенциал свободной коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1) стронцием, мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), в зависимости от времени, в среде раствора 0.03% (а), 0.3% (б) и 3.0%-ного (в) NaCl.

Коррозионно-электрохимические параметры свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием, в среде раствора NaCl с концентрацией 0.03, 0.3 и 3.0 мас. %, обобщены в таблице 7.11. Как видно, с увеличением содержания стронция в свинцовом баббите потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации смещаются в положительную область значений [212].

Таблица 7.11 – Коррозионно-электрохимические характеристики свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием в среде раствора NaCl [212].

Среда NaCl	Содержание стронция в сплаве	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии сплавов	
		– E _{св.кор.}	– E _{кор.}	– E _{п.о.}	– E _{рп.}	i _{кор.} · 10 ² , А/м ²	K · 10 ³ , г/м ² · ч
мас. %							
0.03	–	0.612	1.000	0.510	0.611	0.56	21.64
	0.01	0.565	0.960	0.469	0.570	0.47	18.16
	0.1	0.551	0.950	0.460	0.561	0.45	17.39
	0.5	0.540	0.941	0.451	0.552	0.43	16.61
	1.0	0.530	0.932	0.442	0.543	0.41	15.84
0.30	–	0.720	1.066	0.595	0.690	0.75	28.98
	0.01	0.670	1.018	0.550	0.651	0.66	25.50
	0.1	0.660	1.007	0.541	0.642	0.64	24.73
	0.5	0.649	1.000	0.531	0.633	0.62	23.96
	1.0	0.640	0.991	0.523	0.622	0.60	23.19
3.00	–	0.850	1.100	0.650	0.700	0.90	34.78
	0.01	0.817	1.061	0.609	0.660	0.81	31.30
	0.1	0.804	1.050	0.600	0.650	0.79	30.50
	0.5	0.791	1.040	0.590	0.640	0.77	29.76
	1.0	0.778	1.029	0.581	0.632	0.75	28.98

Модифицирование свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием повышает его коррозионную стойкость на 15-20% (рис. 7.20) [212].

Рост концентрации хлорид-иона в растворе NaCl способствует уменьшению основных электрохимических потенциалов и увеличению плотности тока и скорости коррозии сплавов (табл. 7.11) [212-214].

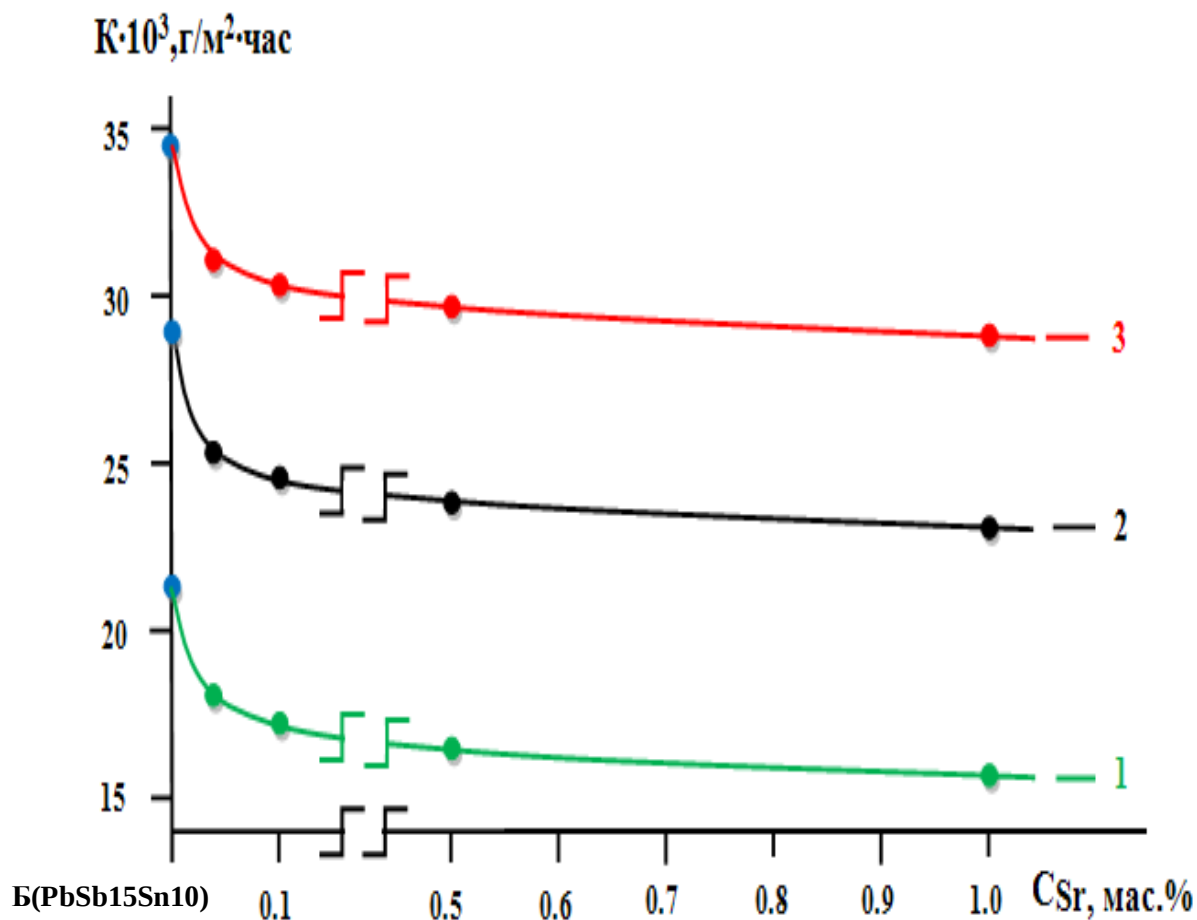


Рисунок 7.20 – Зависимость скорости коррозии свинцового баббита Б(РbSb15Sn10) от содержания стронция в среде раствора 0.03 (1), 0.3 (2) и 3.0%-ного NaCl (3) [212].

Зависимость плотности тока коррозии свинцового баббита Б(РbSb15Sn10), со стронцием от концентрации NaCl показано на рисунке 7.21. Модифицирование стронцием снижает величину плотности тока коррозии исходного свинцового баббита Б(РbSb15Sn10). С ростом концентрации хлорид-иона в растворе NaCl наблюдается рост плотности тока коррозии сплавов не зависимо от содержания стронция в них [212-214].

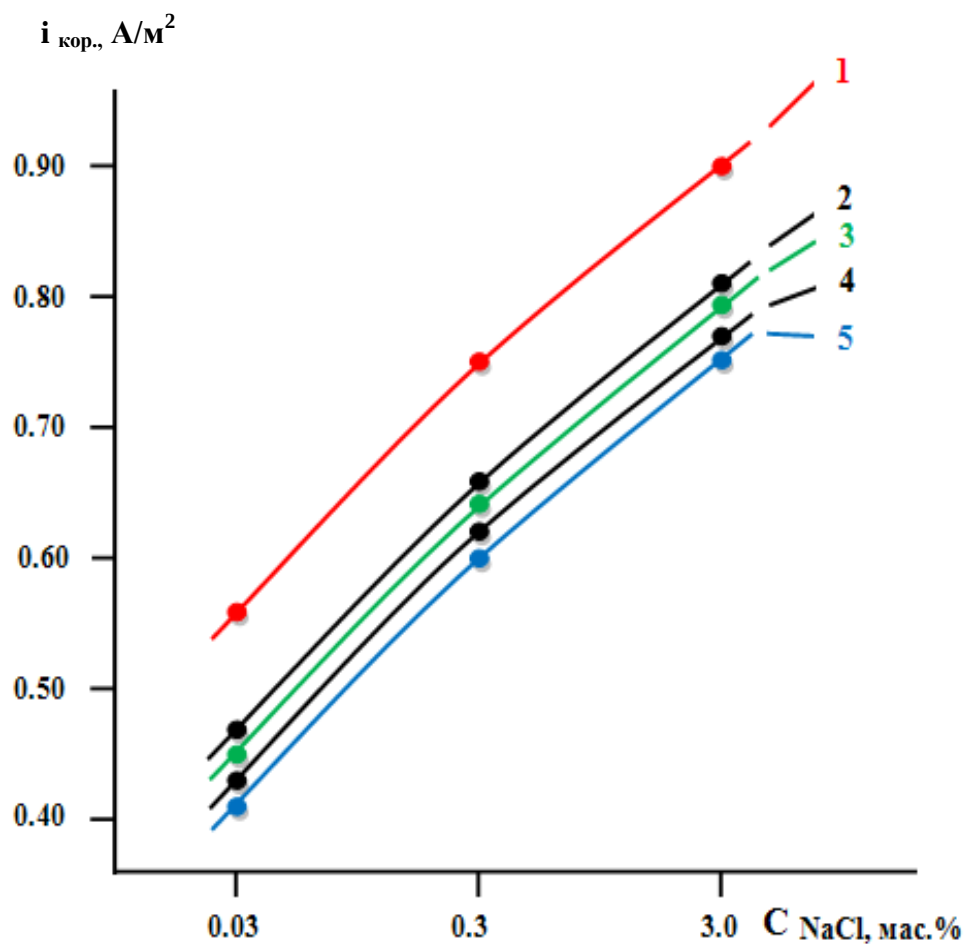


Рисунок 7.21 – Зависимость плотности тока коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), содержащего стронций, мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5) от концентрации NaCl [212].

На рисунке 7.22 представлены анодные ветви потенциодинамических кривых исследованных сплавов. Видно, что плотность тока коррозии исходного сплава уменьшается с увеличением концентрации стронция, а потенциалы свободной коррозии ($E_{св.кор.}$) и питтингообразование ($E_{п.о.}$) смещаются при этом в положительную область значений [212].

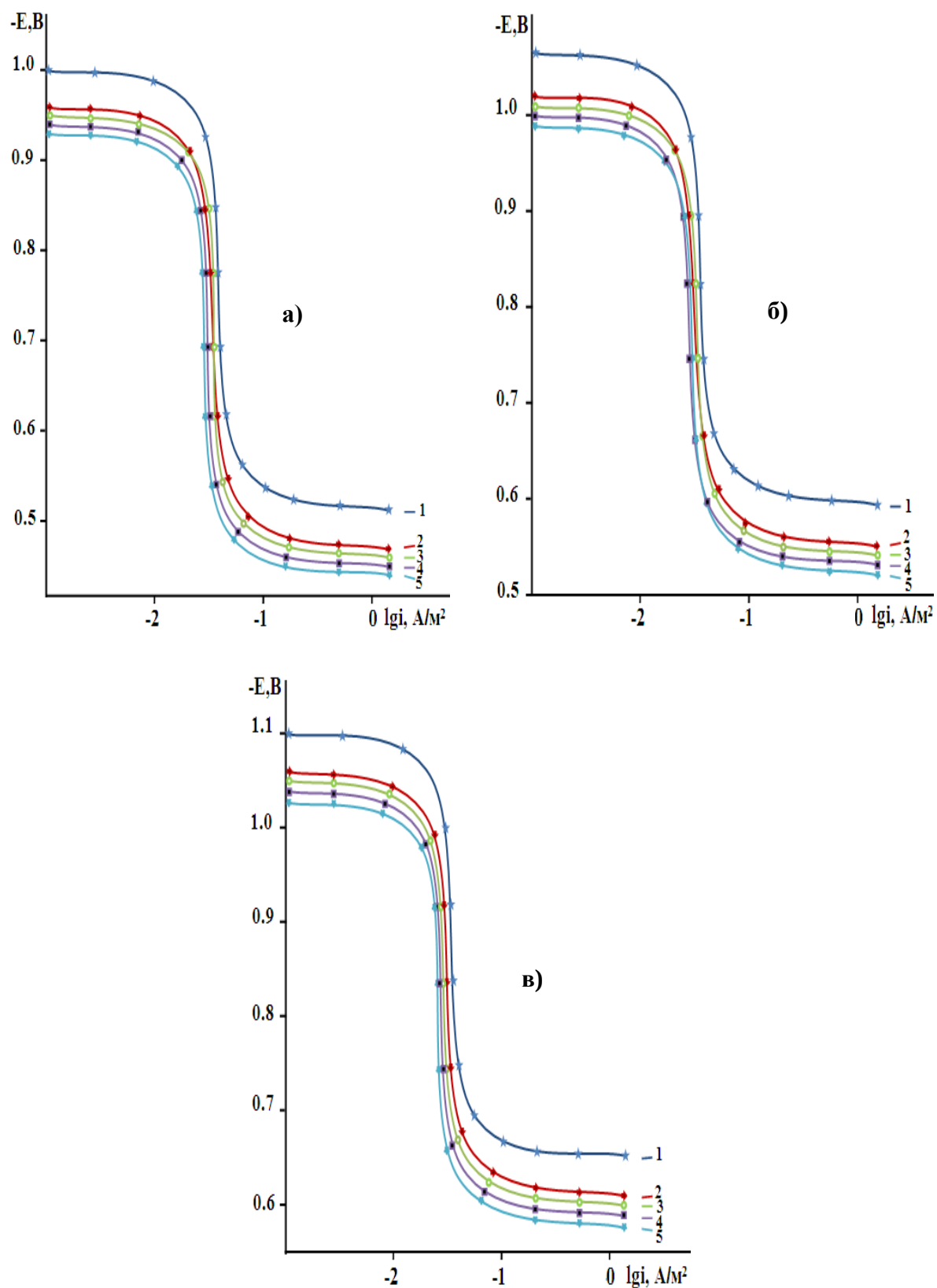


Рисунок 7.22 – Потенциодинамические анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), содержащего стронций, мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), в среде раствора 0.03% (а), 0.3% (б) и 3.0%-ного (в) NaCl [212].

Таким образом, полученные значения коррозионно-электрохимических характеристик свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) стронцием, в среде раствора NaCl коррелируют со значениями, полученными для чистого свинца, в среде раствора серной кислоты [212].

Выполненные исследования по установлению анодных характеристик сплавов свинца со стронцием позволяют рекомендовать их в качестве базового сплава при изготовлении антифрикционных материалов и получить при этом значительный экономический эффект за счет снижения материалоемкости единицы продукции, увеличения их срок службы и надежности [212-214].

7.8. Влияние бария на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в среде раствора NaCl

В качестве подшипников или антифрикционных материалов пользуются баббитами, основу которых составляют мягкие пластичные металлы свинец и олово. Одним из основных элементов в свинцовых баббитах являются сурьма и олова [213].

Подшипники, которые работают при более высоких ударных нагрузках и жестких температурных режимах, преимущественно изготавливают на оловянной основе. При заливке толстостенных подшипников в больших количествах используют безоловянный свинцово-кальциевый баббит [213, 214, 227-230].

Баббиты долговечны, износоустойчивы, быстро и плотно притираются к детали, обеспечивают бесшумность при трении и благодаря своей низкой теплопроводности, исключают перегрев двигателя [213, 231-233].

Исследование коррозионно-электрохимического поведения свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием проводилось в соответствии с рекомендациями ГОСТ 9.017-74, в среде раствора NaCl [213, 214].

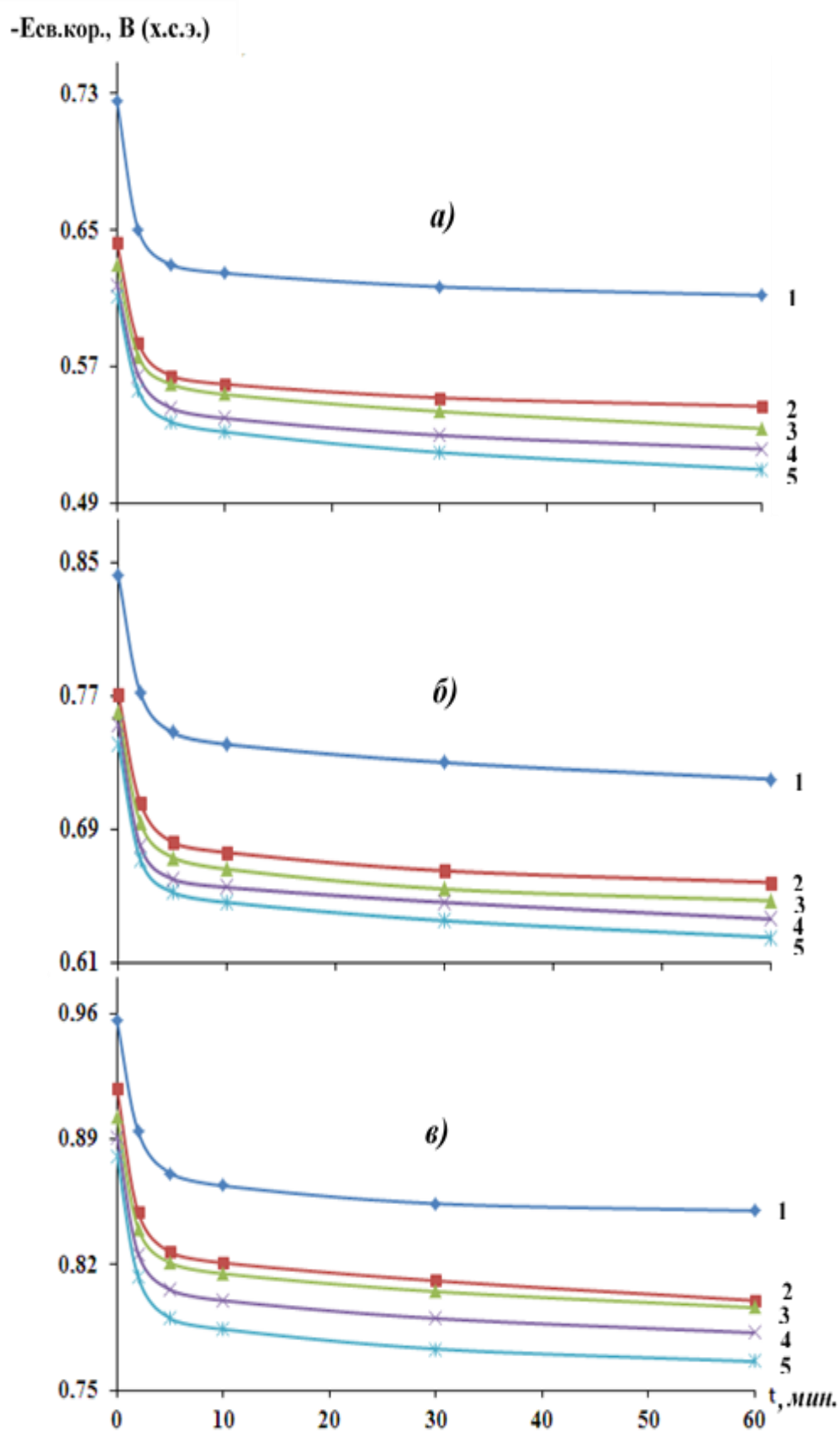


Рисунок 7.23 – Потенциал свободной коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), барием, мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), в зависимости от времени, в среде раствора 0.03% (а), 0.3% (б) и 3.0%-ного (в) NaCl [213].

Результаты исследования потенциала свободной коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием, в трех средах раствора NaCl представлены на рисунке 7.23. Как видно, от времени и содержания бария в исходном сплаве наблюдается смещение в область положительных значений величины потенциала свободной коррозии сплавов. С ростом концентрации хлорид-иона в растворе NaCl величина $E_{\text{св.кор.}}$ уменьшается [213, 214].

Таблица 7.12 – Коррозионно-электрохимические характеристики свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием, в среде раствора NaCl [213].

Среда NaCl	Содержание бария в сплаве	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии сплавов	
		– E _{св.кор.}	– E _{кор.}	– E _{п.о.}	– E _{рп.}	i _{кор.} · 10 ² , А/м ²	K · 10 ³ , г/м ² · ч
мас. %							
0.03	–	0.612	1.000	0.510	0.611	0.56	21.64
	0.01	0.547	0.949	0.458	0.559	0.44	17.00
	0.1	0.534	0.940	0.448	0.550	0.42	16.23
	0.5	0.522	0.931	0.439	0.540	0.40	15.46
	1.0	0.510	0.922	0.430	0.532	0.38	14.68
0.30	–	0.720	1.066	0.595	0.690	0.75	28.98
	0.01	0.658	1.010	0.540	0.639	0.63	24.34
	0.1	0.647	1.000	0.530	0.630	0.61	23.57
	0.5	0.636	0.989	0.519	0.621	0.59	22.80
	1.0	0.625	0.980	0.510	0.613	0.57	22.03
3.00	–	0.850	1.100	0.650	0.700	0.90	34.78
	0.01	0.800	1.052	0.594	0.652	0.78	30.14
	0.1	0.796	1.037	0.582	0.643	0.76	39.34
	0.5	0.782	1.026	0.576	0.634	0.74	28.60
	1.0	0.766	1.014	0.567	0.620	0.72	27.82

Коррозионно-электрохимические параметры свинцового баббита Б(РbSb15Sn10) барием, в среде раствора NaCl с концентрацией 0.03, 0.3 и 3.0 мас. %, обобщены в таблице 7.12. Как видно, с увеличением содержания бария в свинцовом баббите потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации смещаются в положительную область значений. Модифицирование барием свинцового баббита Б(РbSb15Sn10) повышает его коррозионную стойкость на 20-25% (рис. 7.24) [213, 214].

Рост концентрации хлорид-иона в растворе NaCl способствует уменьшению основных электрохимических потенциалов и увеличению плотности тока и скорости коррозии сплавов (табл. 7.12) [213].

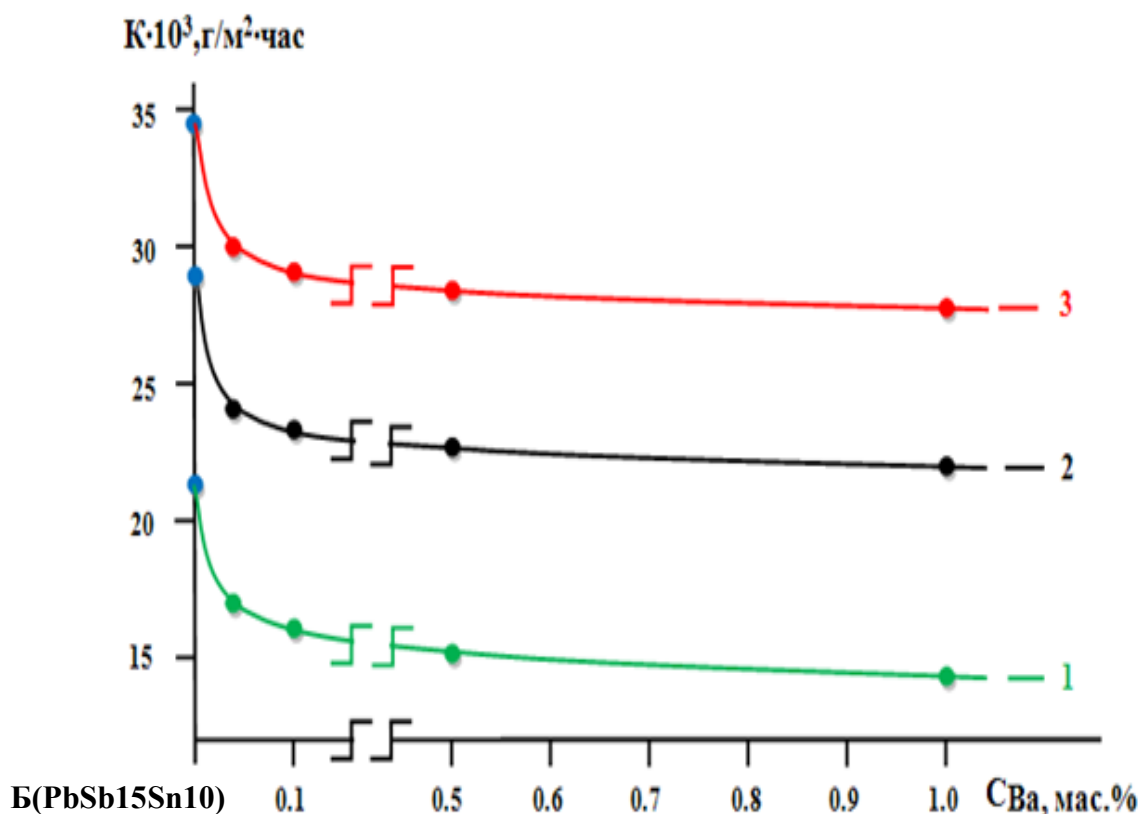


Рисунок 7.24 – Зависимость скорости коррозии свинцового баббита Б(РbSb15Sn10) от содержания бария в среде раствора 0.03 (1), 0.3 (2), 3.0%-ного (3), NaCl [213].

Зависимость плотности тока коррозии свинцового баббита Б(РbSb15Sn10) барием от концентрации NaCl показано на рисунке 7.25. Модифицирование барием снижает величину плотности тока коррозии исходного сплава. С ростом

концентрации хлорид-иона в растворе NaCl наблюдается рост плотности тока коррозии сплавов не зависимо от содержания бария в них [213].

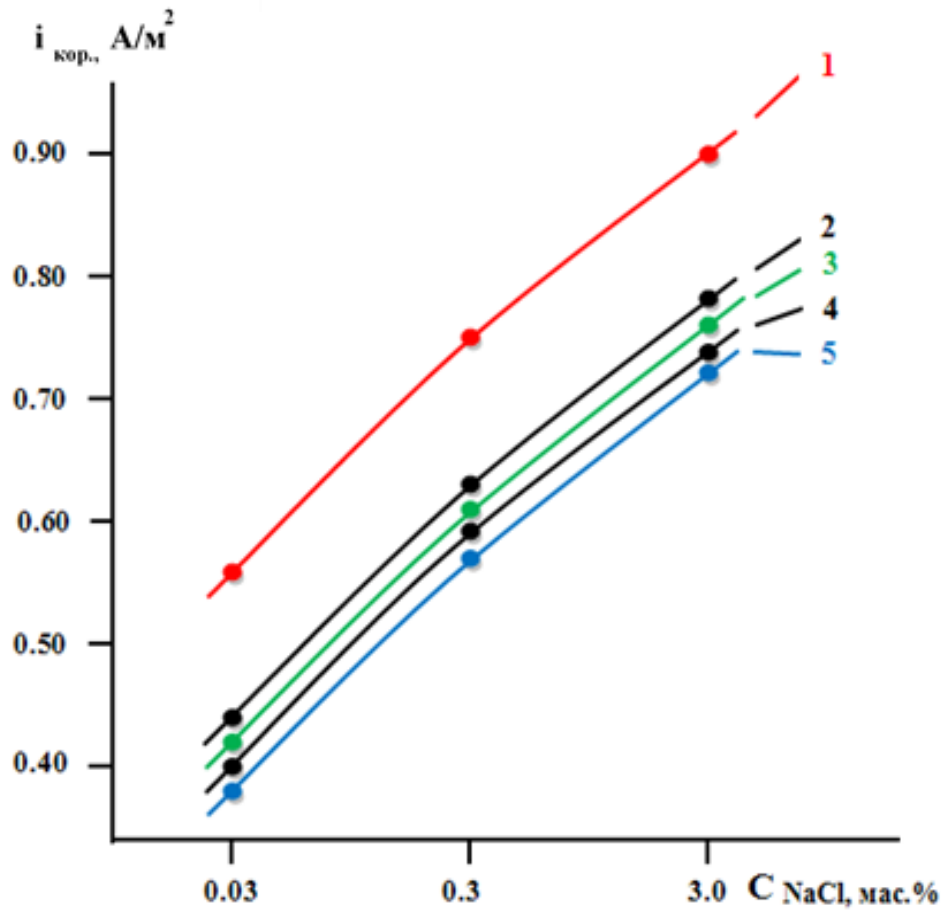


Рисунок 7.25 – Зависимость плотности тока коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), содержащего барий, мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5) от концентрации NaCl [213].

На рисунке 7.26 представлены анодные ветви потенциодинамических кривых исследованных сплавов. Видно, что плотность тока коррозии исходного сплава уменьшается с увеличением концентрации бария в нем, а потенциалы свободной коррозии ($E_{св.кор.}$) и питтингообразование ($E_{п.о.}$) смещаются при этом в положительную область значений [213].

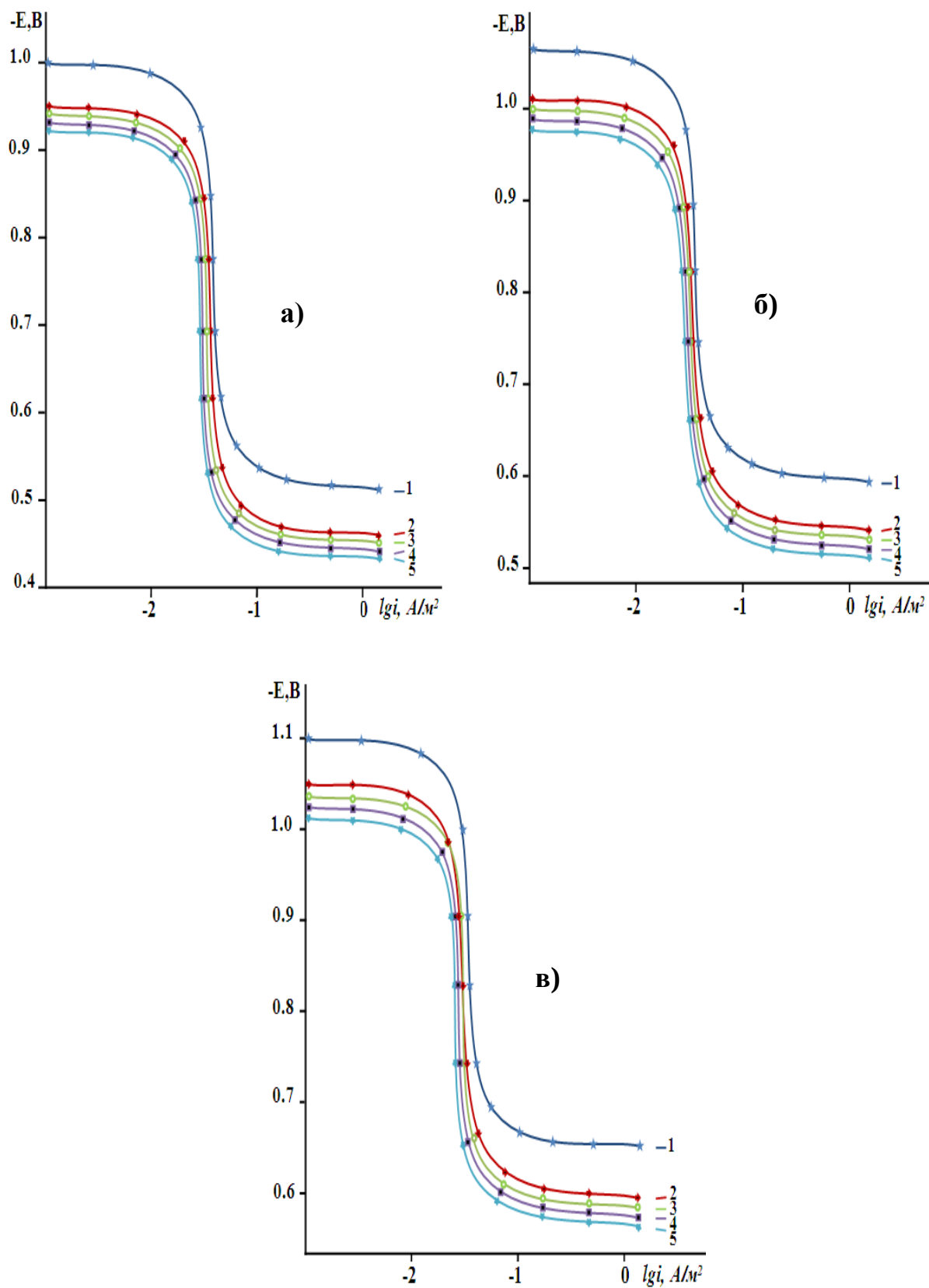


Рисунок 7.26 – Потенциодинамические анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), содержащего барий, мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), в среде раствора 0.03% (а), 0.3% (б) и 3.0%-ного (в) NaCl [213].

Таким образом, изучение коррозионно-электрохимического поведения свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием, в среде раствора NaCl показано, что добавка модифицирующего элемента до 1.0 мас. % независимо от состава раствора NaCl уменьшает скорость коррозии исходного сплава на 20-25%. Исследование влияния хлорид-иона на электрохимические характеристики свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием установлено, что снижение концентрации хлорид-иона в растворе NaCl в 100 раз способствует уменьшению скорости коррозии сплавов на 80% и сдвигу электродных потенциалов в положительную область значений [213, 214].

На основе проведенных исследований [211-214] установлена, что рост концентрации хлорид-иона в растворе NaCl способствует увеличению скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) барием на 80% и смещению электрохимический потенциалов в область отрицательных значений. При переходе от сплавов с литием к сплавам с калием и от сплавов с кальцием к сплавам с барием наблюдается уменьшение скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) [211-214].

7.9. Заключение по главе 7

Влияние щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в среде раствора NaCl

Результаты исследования потенциала свободной коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами, в среде раствора 3.0%-ного NaCl представлены на рисунке 7.27. Как видно, от времени и содержания кальция, стронция и бария от 0.01 до 1.0 мас. % в исходном сплаве наблюдается смещение в область положительных значений величины потенциала свободной коррозии сплавов. С ростом концентрации хлорид-иона в растворе NaCl величина $E_{\text{св.кор.}}$ уменьшается [208-214].

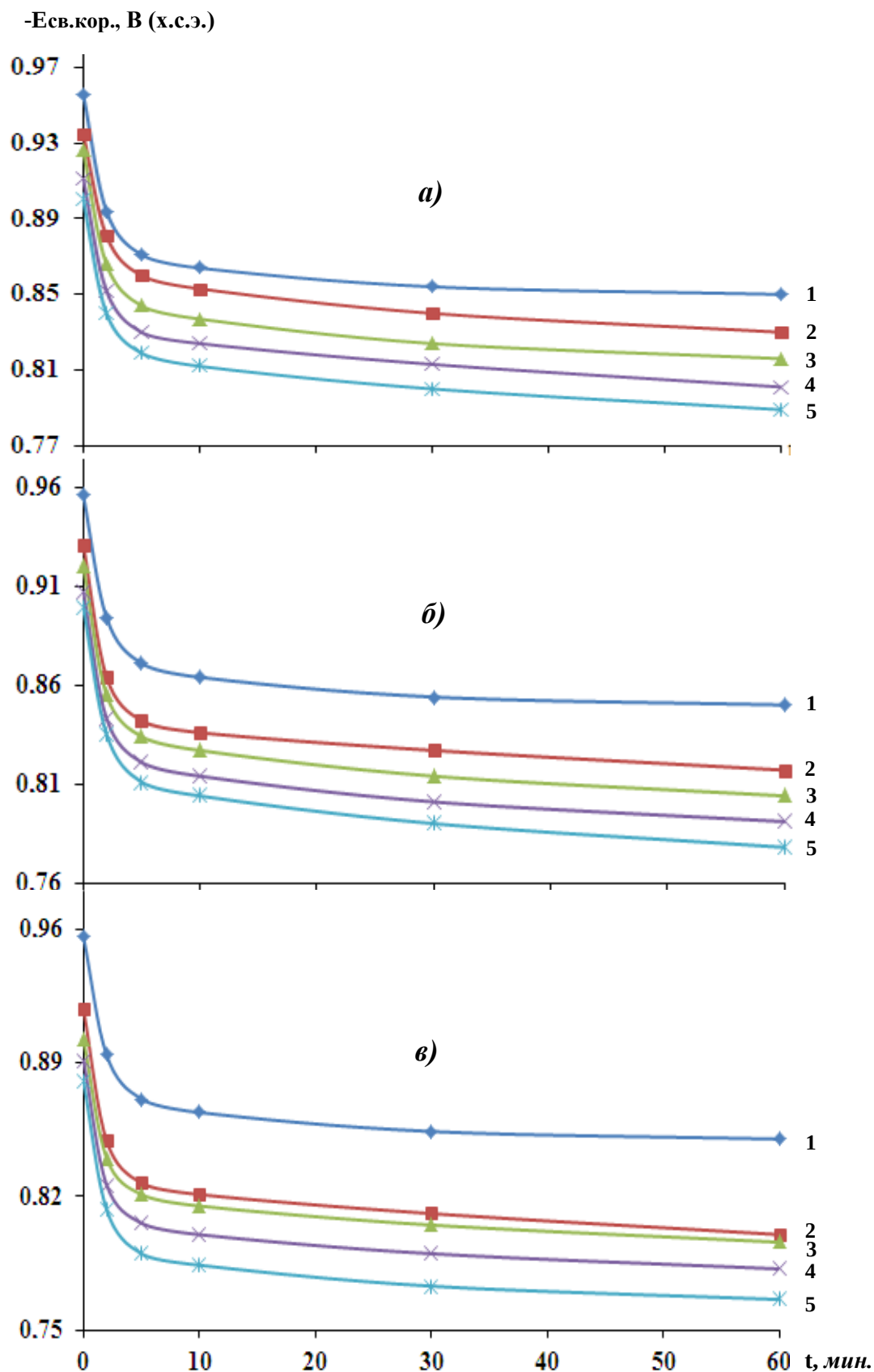


Рисунок 7.27 – Потенциал свободной коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), кальцием (а), стронцием (б) и барием (в), мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), в зависимости от времени, в среде раствора 3.0%-ного NaCl.

Коррозионно-электрохимические параметры свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами в среде раствора NaCl с концентрацией 0.03, 0.3 и 3.0 мас. %, обобщены в таблицах 7.13. 7.14. и 7.15. Как видно, с увеличением содержания лития, натрия, калия, кальция, стронция и бария в свинцовом баббите Б(PbSb15Sn10) потенциалы свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$), питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$) и репассивации ($E_{\text{рп.}}$) смещаются в положительную область значений [208].

Таблица 7.13 – Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии и питтингообразования свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием, стронцием и барием в среде раствора NaCl

Среда NaCl	Содержание Ca, Sr, Ba в баббите мас. %	Сплавы с Ca		Сплавы со Sr		Сплавы с Ba	
		$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
0.03	-	0.612	0.510	0.612	0.510	0.612	0.510
	0.01	0.580	0.480	0.565	0.469	0.547	0.458
	0.1	0.568	0.470	0.551	0.460	0.534	0.448
	0.5	0.555	0.458	0.540	0.451	0.522	0.439
	1.0	0.542	0.450	0.530	0.442	0.510	0.430
0.3	-	0.720	0.595	0.720	0.595	0.720	0.595
	0.01	0.689	0.561	0.670	0.550	0.658	0.540
	0.1	0.678	0.550	0.660	0.541	0.647	0.530
	0.5	0.665	0.540	0.649	0.531	0.636	0.519
	1.0	0.652	0.529	0.640	0.523	0.625	0.510
3.0	-	0.850	0.650	0.850	0.650	0.850	0.650
	0.01	0.830	0.620	0.817	0.609	0.800	0.594
	0.1	0.816	0.610	0.804	0.600	0.796	0.582
	0.5	0.801	0.599	0.791	0.590	0.782	0.576
	1.0	0.789	0.590	0.778	0.581	0.766	0.567

Таблица 7.14 – Зависимость скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием, натрием и калием в среде раствора NaCl [208-210, 214].

Среда NaCl	Содержание Li, Na, K в баббите	Сплавы с Li		Сплавы с Na		Сплавы с K	
		$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/м ² ·ч	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/м ² ·ч	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/м ² ·ч
мас. %							
0.03	-	0.56	21.64	0.56	21.64	0.56	21.64
	0.01	0.54	20.87	0.53	20.48	0.51	19.71
	0.1	0.52	20.09	0.51	19.71	0.49	18.93
	0.5	0.5	19.32	0.50	18.93	0.47	18.16
	1.0	0.48	18.55	0.48	18.16	0.45	17.39
0.3	-	0.75	28.98	0.75	28.98	0.75	28.98
	0.01	0.54	28.21	0.72	27.82	0.70	27.05
	0.1	0.52	27.44	0.7	27.05	0.68	26.28
	0.5	0.5	26.66	0.68	26.28	0.66	25.50
	1.0	0.48	25.91	0.66	25.50	0.64	24.73
3.0	-	0.90	34.78	0.90	34.78	0.90	34.78
	0.01	0.88	34.01	0.87	33.62	0.85	32.85
	0.1	0.86	33.24	0.85	32.85	0.83	32.08
	0.5	0.84	32.46	0.83	32.07	0.81	31.30
	1.0	0.82	31.70	0.81	31.30	0.79	30.53

Таблица 7.15 – Зависимость скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием, стронцием и барием в среде раствора NaCl [211-214].

Среда NaCl	Содержание Ca, Sr, Ba в баббите	Сплавы с Са		Сплавы со Sr		Сплавы с Ва	
		$i_{кор.} \cdot 10^2,$ А/м ²	$K \cdot 10^3,$ г/м ² ·ч	$i_{кор.} \cdot 10^2,$ А/м ²	$K \cdot 10^3,$ г/м ² ·ч	$i_{кор.} \cdot 10^2,$ А/м ²	$K \cdot 10^3,$ г/м ² ·ч
мас. %							
0.03	-	0.56	21.64	0.56	21.64	0.56	21.64
	0.01	0.50	19.32	0.47	18.16	0.44	17.00
	0.1	0.48	18.55	0.45	17.39	0.42	16.23
	0.5	0.46	17.77	0.43	16.61	0.40	15.46
	1.0	0.44	17.00	0.41	15.84	0.38	14.68
0.3	-	0.75	28.98	0.75	28.98	0.75	28.98
	0.01	0.69	26.69	0.66	25.50	0.63	24.34
	0.1	0.67	25.89	0.64	24.73	0.61	23.57
	0.5	0.65	25.12	0.62	23.96	0.59	22.80
	1.0	0.63	24.34	0.60	23.19	0.57	22.03
3.0	-	0.90	34.78	0.90	34.78	0.90	34.78
	0.01	0.84	32.46	0.81	31.30	0.78	30.14
	0.1	0.82	31.69	0.79	30.50	0.76	39.34
	0.5	0.80	30.93	0.77	29.76	0.74	28.60
	1.0	0.78	30.14	0.75	28.98	0.72	27.82

Легирование свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием повышает его коррозионную стойкость на 5-10%, натрием 10-15%, калием 15-20%, кальцием 10-15%, стронцием 15-20% и барием на 20-25% (рис. 7.28 и 7.29) [208-214].

Повышение концентрации хлорид-иона в растворе NaCl способствует уменьшению основных электрохимических потенциалов и увеличению плотности тока и скорости коррозии сплавов не зависимо от содержания щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов в них (табл. 7.13. 7.14. и 7.15) [211-214].

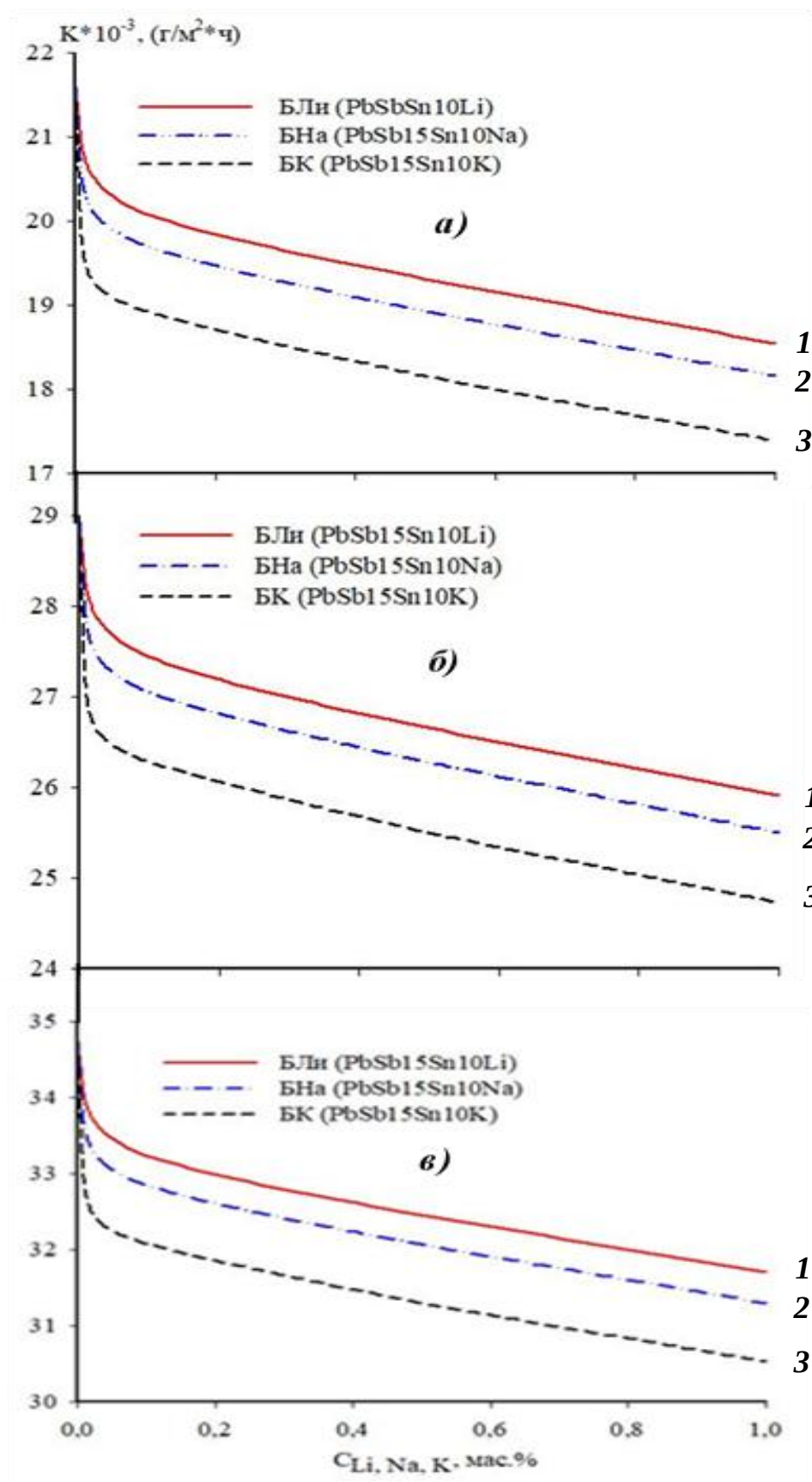


Рисунок 7.28 – Зависимость скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) от содержания лития (1), натрия (2) и калия (3), в среде раствора 0.03% (а), 0.3% (б) и 3.0%-ного (в) NaCl [208-210, 214].

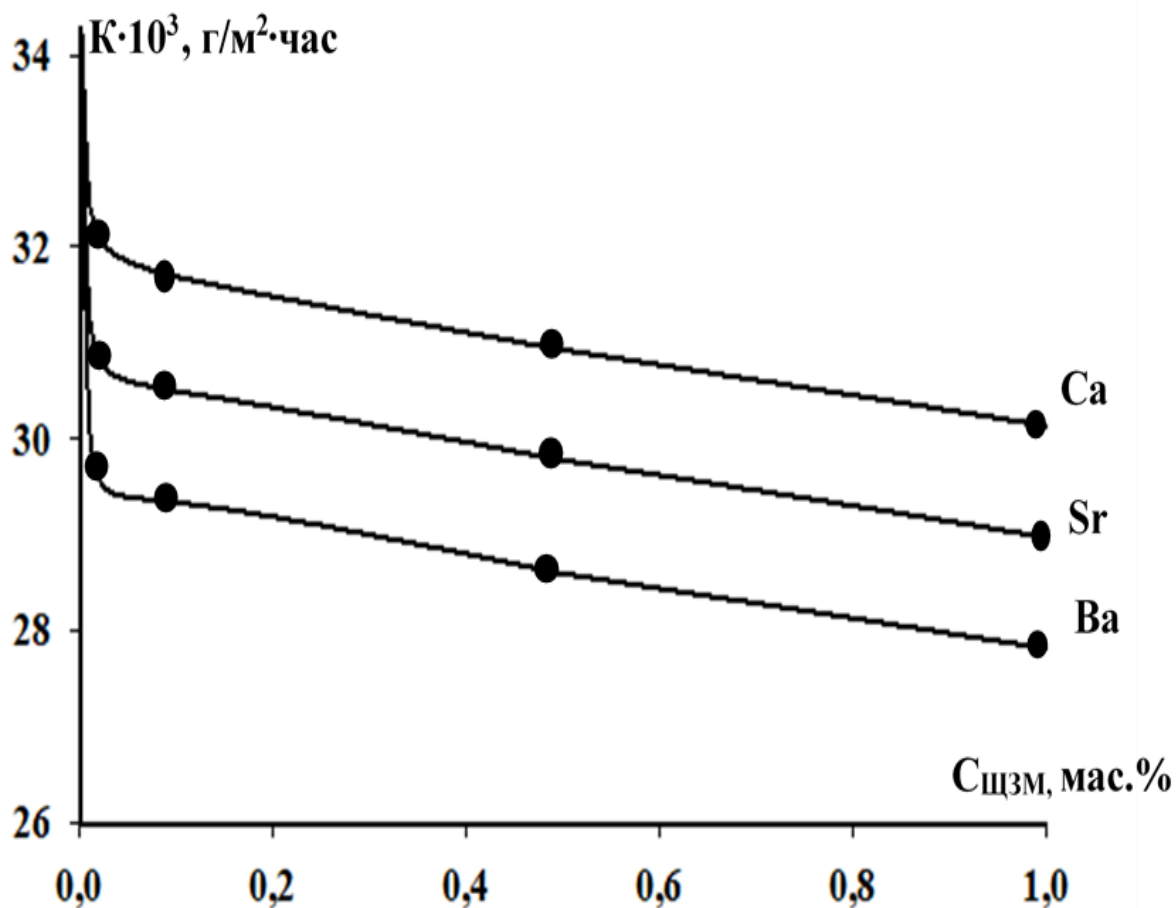


Рисунок 7.29 – Зависимость скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) от содержания кальция (1), стронция (2) и бария (3), в среде раствора 3.0%-ного NaCl [211-214].

Зависимость плотности тока коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием, стронцием и барием от концентрации NaCl показано на рисунке 7.30. Потенциостатическим методом при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с показано, что добавки (0.01-1.0 мас. %) кальция, стронция и бария на 20-25% повышают коррозионную стойкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) [211-214].

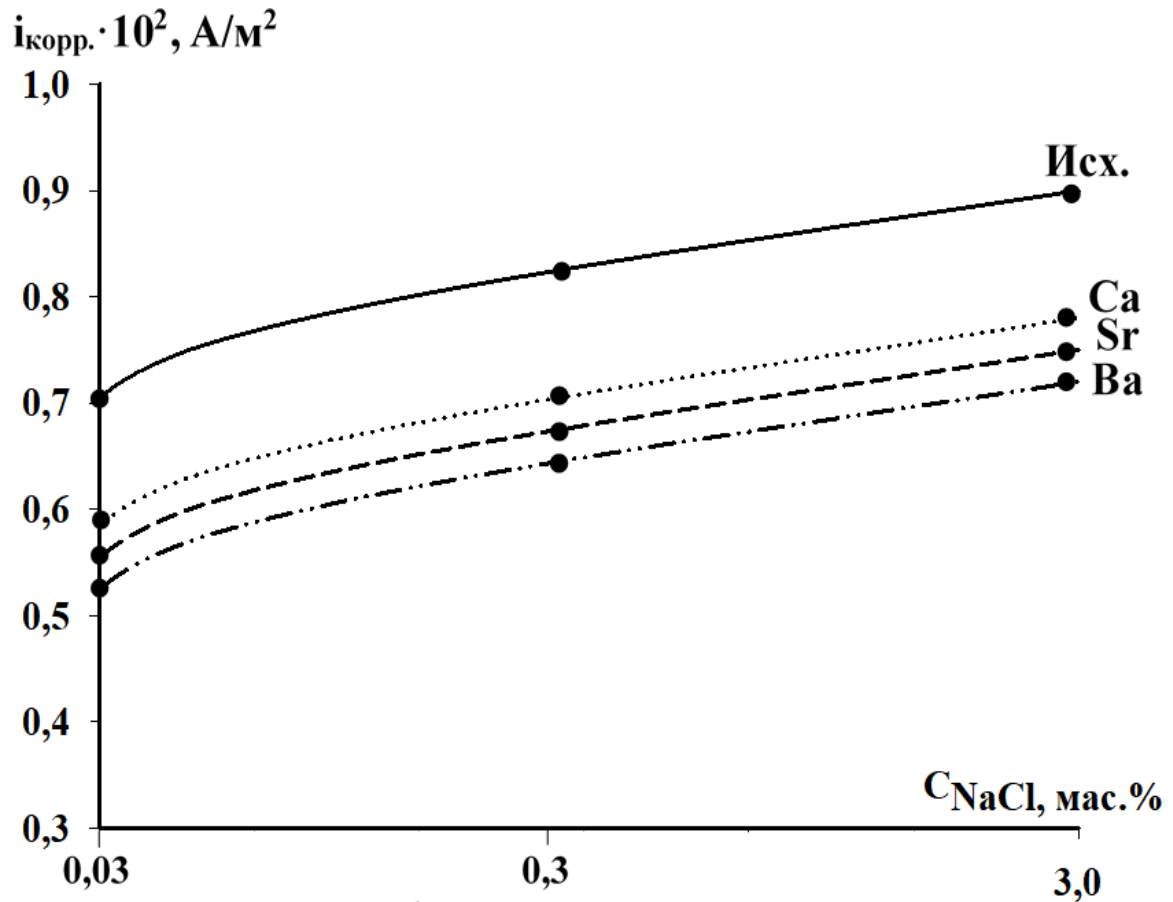


Рисунок 7.30 – Зависимость плотности тока коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) содержащего кальций, стронций и барий, от концентрации раствора NaCl [211-214].

На рисунке 7.31 представлены анодные ветви потенциодинамических кривых исследованных сплавов. Видно, что плотность тока коррозии исходного сплава уменьшается с увеличением концентрации кальция, стронция и бария в нем, а потенциалы свободной коррозии ($E_{св.кор.}$) и питтингообразования ($E_{п.о.}$) смещаются в положительную область значений [211-214].

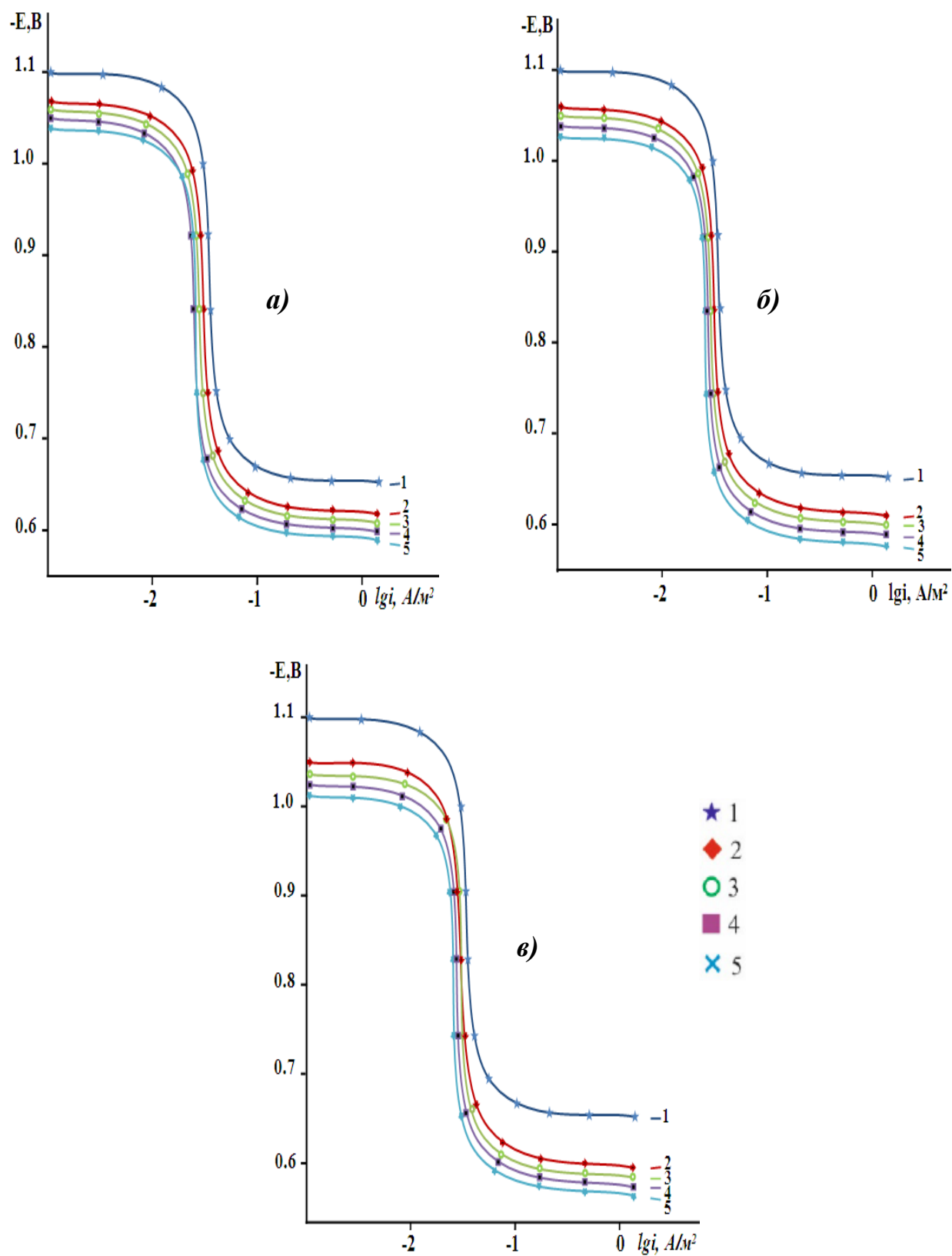


Рисунок 7.31 – Потенциодинамические анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), содержащего кальций (а), стронций (б) и барий (в) мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), в среде раствора 3.0%-ного NaCl [211-214].

Изучением коррозионно-электрохимического поведения свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами в среде раствора NaCl показано, что добавка легирующего элемента до 1.0 мас. % независимо от состава раствора NaCl уменьшает скорость коррозии исходного сплава на 25% [208-214].

Исследованием влияния хлорид-иона на электрохимические характеристики свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами установлено, что снижение концентрации хлорид-иона в растворе NaCl в 100 раз способствует уменьшению скорости коррозии сплавов и сдвигу электродных потенциалов в положительную область значений [208-214].

Выполненные исследования по установлению анодных характеристик свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами, позволяют рекомендовать их в качестве базового сплава при изготовлении антифрикционных материалов и получить при этом значительный экономический эффект за счет снижения материалоемкости единицы продукции, увеличения их срока службы и надёжности [208-214].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Общие выводы диссертации:

1. Применение статистических и термодинамических расчётов на ЭВМ по заранее составленным программам позволило построить 13 диаграмм состояния свинца с элементами ПТ. Установлено, что из них 7 систем свинца с переходными металлами (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) характеризуются монотектическим типом взаимодействия, а 6 систем – с бором, углеродом, фосфором, германием, ниобием и вольфрамом образуют диаграммы состояния с полной несмешиваемостью компонентов в жидком и отсутствием растворимости в твёрдом состоянии.

2. На основании впервые построенных диаграмм состояния свинца с В, С, Р, Ge, Nb, W разработаны теоретические основы технологии ликвационного рафинирования свинца от указанных примесей.

3. Построенные диаграммы состояния систем Pb-Cr, Pb-Mn, Pb-Fe, Pb-Co Pb-Ni, Pb-Cu, и Pb-Zn с уточнением концентраций взаимной растворимости и инвариантных превращений со стороны компонентов были использованы для расчёта термодинамических характеристик, (энергии межчастичного взаимодействия, свободной энергии Гиббса и активности компонентов) в жидких сплавах свинца.

4. Экспериментально импульсно-фазовым методом измерения скорости распространения ультразвука установлено наличие бинодальной кривой в виде линии двухфазного равновесия $J_1 \leftrightarrow J_2$ на диаграммах состояния систем Pb-Cu и Pb-Zn, что подтверждает правильность прогнозируемого в работе монотектического типа взаимодействия в изученных системах.

5. С применением корреляционных уравнений рассчитаны и уточнены значения температур и энтальпий плавления 50 интерметаллических соединений в системах Pb-РЗМ, которые расширяют их области применения и дополняют банк термодинамических характеристик новыми сведениями.

6. На основе анализа имеющихся в литературе сведений сделан вывод о необходимости синтеза нового сплава свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами и проведения

исследования коррозионно-электрохимических свойств, высокотемпературного окисления, изучения температурных зависимостей теплоёмкости и термодинамических функций данных сплавов и разработке состава новых сплавов для техники, работающей в особых условиях.

7. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами. Установлено, что с ростом температуры и содержания легирующего компонента теплоёмкость сплавов растёт. При переходе от сплавов с литием, к сплавам с калием и кальцием, к сплавам с барием теплоёмкость сплавов уменьшается.

8. Исследования термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами показали, что при переходе от сплавов с литием к сплавам с натрием и калием и кальцием к сплавам со стронцием и барием энтальпия и энтропия сплавов уменьшаются, а значение энергии Гиббса имеет обратную зависимость. С ростом температуры происходит повышение энтальпии, энтропии и снижение энергии Гиббса.

9. Исследовано влияние добавок щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов на твёрдость и прочность свинцового баббита Б(PbSb15Sn10). Показано, что значение твёрдости и прочности баббита при увеличении концентрации легирующего элемента увеличиваются. Методом металлографии показано, что добавки щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов от 0.01 до 1.0 мас. % значительно измельчают структурные составляющие исходного сплава.

10. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка $10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$; выявлено, что максимальные значения кажущейся энергии активации имеет исходный свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10), а минимальные – относятся к сплаву, легированного натрием и стронцием.

11. Исследованием продуктов окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами методом рентгенофазового анализа (РФА) показано, что при окислении сплавов образуются следующие оксиды: PbO, Li_2SnO_3 , $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, Sb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , $(\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_{8.47})_{6.4}$, Pb_3O_4 , $\text{Pb}_{0.828}\text{O}_2$, Na_3SbO_3 , NaSbO_3 , PbSb_2O_6 , $\text{Pb}_{0.986}\text{O}_2$, $\text{Pb}_2(\text{SnSb})\text{O}_{6.5}$, Pb_2SnO_4 , $\text{K}_4(\text{PbO}_3)$, $\text{K}_3\text{Sb}_5\text{O}_{14}$, $\text{Pb}_2\text{Sn}_2\text{O}_6$, Sn_2O_4 , SnO , $\text{Pb}_{0.866}\text{O}_2$, $\text{Ca}(\text{Sb}_2\text{O}_6)$, $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, SrSnO_3 , Sr_2SnO_4 , $\text{Sb}_2\text{Sr}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_5\text{Sn}_3\text{O}_2$, $\text{Sr}(\text{PbO}_3)$, $\text{Pb}_2(\text{SnSb})\text{O}_{6.5}$, $\text{Ba}_2(\text{SnO}_4)$.

12. Исследования коррозионных характеристик сплавов свинца с Ca, Sr и Ba в нейтральной среде NaCl показали, что добавки щелочноземельных металлов до 0.5 % (по массе) повышают коррозионностойкости свинца. Эти составы сплавов могут быть рекомендованы для применения в кабельной промышленности.

13. Потенциостатическим методом при скорости развёртки потенциала 2мВ/с показано, что добавки (0.01-1.0 мас. %) лития, натрия, калия на 5-15% кальция, стронция и бария на 15-25% повышают коррозионную стойкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10). Установлены закономерности изменения основных коррозионно-электрохимических характеристик (потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации) сплавов от концентрации легирующего компонента и хлорид-иона в растворе NaCl. С ростом концентрации хлорид-иона в растворе NaCl наблюдается рост плотности тока коррозии сплавов не зависимо от содержания щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов в них. При этом наблюдается смещение в положительную область электрохимических потенциалов. С ростом концентрации хлорид-иона в растворе NaCl происходит рост скорости коррозии сплавов, что сопровождается смещением электрохимических потенциалов в область отрицательных значений.

14. На основе проведенных исследований разработаны составы новых сплавов на основе свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами, которые защищены малыми патентами Республики Таджикистан № TJ 1327 от 2022г; № TJ 1383 от 2023г; № TJ 1424 от 2023г; № TJ 1545 от 2024г; № TJ 1626 от 2024.

Перечень сокращений и условных обозначений

ПТ	—	Периодическая таблица
ПМ	—	Переходной металл
ДС	—	Диаграмма состояния
ОЦК	—	Объёмно-центрированная кубическая (решетка)
ГЦК	—	Гранецентрированная кубическая (решетка)
ГПУ	—	Гексагональная плотноупакованная (решетка)
Б(PbSb15Sn10)	—	Свинцовый баббит
ЩМ	—	Щелочной металл
ЩЗМ	—	Щелочноземельный металл
РЗМ	—	Редкоземельный металл
х.с.э.	—	Хлорсеребряный электрод
мас. %	—	Процент по массе
ИМ	—	Интерметаллид
ДТА	—	Дифференциально термический анализ
РФА	—	Рентгенофазовый анализ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лужникова, Л.П. Материалы в машиностроении. – Т. 1. Цветные металлы и сплавы. – М.: 1967. – 287 с.
2. Семенов, А.П. Антифрикционные материалы: опыт применения и перспективы // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2007. – № 12. – С. 21-36.
3. Муллоева, Н.М. Повышение анодной устойчивости свинца, легированием щелочноземельными металлами [Текст]: монография / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов. – Германия, Берлин. Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing. 2012. – 90 с.
4. Муллоева, Н.М. Температурная зависимость теплоемкости 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.
5. Семенов, А.П. Антифрикционные материалы: опыт применения и перспективы // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2007. № 12. – С. 21-36.
6. 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.
7. 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.

8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. ГОСТ 1320-74 (ИСО 4383-91). Баббиты оловянные и свинцовые. Технические условия (с Изменениями N 1-7). ГОСТ от 12 апреля 1974 г. № 1320-74. [Текст]. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001. – 11 с.
12. 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.
13. Шалунов, Е.П. Пути создания теплопрочных антифрикционных композиционных материалов матрично-наполненного типа для тяжело нагруженных элементов узлов трения // В сборнике: Современные технологии в машиностроении и литейном производстве. Материалы III Международной научно-практической конференции. Чебоксары. 2017. – С. 300-313.
14. Валеева, А.Х. О механизме приработки при испытании на износ баббита Б83 / А.Х. Валеева, И.Ш. Валеев, Р.Ф. Фазлыхметов, А.И. Пшеничнюк // Физика металлов и металловедение. 2015. – Т. 116. № 5. – С. 538.

15. Абузин, Ю.А. Функциональные металлические композиционные материалы и технологии в машиностроении // Материалы в машиностроении. 2009 – № 6(69). – С. 52-54.
16. Штамповка антифрикционного слоя в процессе кристаллизации баббита Б83 при изготовлении подшипников скольжения / Р.Ф. Фазлыхметов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук // Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук. Уфа. 2007.
17. Шарпи, Ж. // Терминологический словарь Металлы. Москва-Запорожье 2005; Шарпи, Жорж. Метод непрерывного руководства в металлургии [Текст]: Пер. с фр. / Жорж Шарпи, член Фр. акад. наук. – Москва; Ленинград: Стандартгиз, 1936 ([Рязань]: тип. Мособлполиграфа). – Обл., 71 с.: ил.; 22х15 см.
18. Баббит // Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона: в 86 т. (82 т. и 4 доп.). – СПб., 1890-1907.
19. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996, 1997, 2001. – Т.1-3. – 992, 1024, 1320 с.
20. Вигдорович, В.Н. Исследование взаимодействия свинца с кальцием / В.Н. Вигдорович, А.Я. Нашельский // Изв. АН СССР, 1959. – Т. IV. – С. 2034-2038.
21. Курнаков, Н.С. Избранные труды / Под ред. О.Е. Звягинцевой. – М.: Изд. АН СССР, 1960, 1961, 1963. – Т. I-III. – 595, 611, 567 с.
22. Юм-Розери, У. Факторы, влияющие на стабильность металлических фаз. В сб.: Устойчивость фаз в металлах и сплавах / У. Юм-Розери. – М.: Мир, 1970. – 408 с.
23. Mott, B. The theory of the properties of Metals and Alloys / B. Mott, H. Jones. – Lnd.: 1936. – 362 p.

24. Mott, B.W. Liquid immiscibility in metals systems / B.W. Mott // Philos, Magasin, 1975. – V.8. – № 2. – P. 259-283.
25. Полинг, Л.К. Природа химической связи / Л.К. Полинг. – М. – Л.: Госхимиздат, 1947. – 160 с.
26. Miedema, A.R. The electronegativity parameter for transition Metals heat of formation and charge transfer in alloys / A.R. Miedema, J. less // Common metals, 1973. – V.32. – № 1. – P. 117-138.
27. Kubaschewsky, O. The physical chemistry of metallic solutions and intermetallic compounds / O. Kubaschewsky. – L.: Asad. Press, 1959. – 306 p.
28. Гшнейдер, В.А. Сплавы редкоземельных металлов / В.А. Гшнейдер. – М.: Мир. – 227 с.
29. Watson, R.E. Volume effect in transition-metal alloying / R.E. Watson, L.H. Bennett // Acta Metall., 1982. – V.30. – № 10. – P.1941-1955.
30. Кауфман, Л. Расчёт диаграмм состояния с помощью ЭВМ / Л. Кауфман, Х. Бернштейн. – М.: Мир, 1972. – 326 с.
31. Диаграммы фаз в сплавах / Под ред. Л. Беннета, Т. Массалского и Б. Гиссена. – М.: Мир, 1986. – 273 с.
32. Теслюк, М.Ю. Металлические соединения со структурами фаз Лавеса / М.Ю. Теслюк. – М.: Наука, 1969. – 136 с.
33. Hildebrand, I.H. The solubility of nonelectrolytes / I.H. Hildebrand, R.I. Scott. – N.-Y.: Reinhold publ, 1950. – 488 p.
34. Machlin, E.S. Correction terms to pair potential model values of the energy of formation for transition elements polyvalent element phases / E.S. Machlin // CalPHad, 1982. – V.5. – №1. – P.1-17.
35. Hillert, M. Empirical-method of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases / M. Hillert // CalPHad, 1980. – V. 4. – № 1. P. 1-12.
36. Делингер, У. Теоретическое металловедение / У. Делингер. – М.: Metallurgia, 1960. – 286 с.

37. Воздвиженский, В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния / В.М. Воздвиженский. – М.: Металлургия, 1975. – 224 с.
38. Захаров, А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем / А.М. Захаров. – М.: Металлургия, 1978. – 292 с.
39. Пинес, Б.Я. К расчёту простейших диаграмм равновесия бинарных сплавов / Б.Я. Пинес // ЖЭТФ, 1943. – № 11. – С. 411-417.
40. Данилов, В.И. О влиянии межмолекулярного взаимодействия на равновесие фаз в бинарных системах / В.И. Данилов, Д.С. Каменецкая // Журн. физ. химии, 1948. – № 1. – С. 81-89.
41. Аптекарь, И.Л. Анализ возможных типов диаграмм состояния двухкомпонентных систем / И.Л. Аптекарь, Л.Г. Исаева // Журн. физ. химии, 1977. – № 9. – С. 2353-2355.
42. Даркен, Л.С. Физическая химия металлов / Л.С. Даркен, Р.В. Гурри. – М.: Металлургиздат, 1960. – 256 с.
43. Савицкий, Е.М. Прогнозирование неорганических соединений с помощью ЭВМ / Е.М. Савицкий, В.Б. Грибуля. – М.: Наука, 1977. – 194 с.
44. Вахобов, А.В. К расчёту гипотетических диаграмм состояния двойных систем. В сб.: Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем / А.В. Вахобов, В.Н. Вигдорович, Т.Д. Джураев. – М.: Наука, 1973. – С. 98-100.
45. Вахобов, А.В. Исследование взаимодействия стронция и бария с алюминием и редкоземельными металлами. В кн: Фазовые равновесия в металлических расплавах / А.В. Вахобов, Т.Д. Джураев, Б.П. Бурылёв, и др. – М.: Наука, 1981. – С. 97-100.
46. Хайридинов, С.Х. Диаграммы состояния щелочноземельных металлов с железом и кобальтом / С.Х. Хайридинов, Т.Д. Джураев // ВИНТИ АН СССР, № 2056-83. Деп. от 19.04.1983.
47. Теплопроводность твёрдых тел: справочник / Под ред. А.С. Охотина. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 321 с.

48. Свойства элементов: справочник / Под ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1987. – 540 с.
49. Зиновьев, В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах: справочник / В.Е. Зиновьев. – М.: Металлургия, 1984. – 200 с.
50. Крокнел, А. Поверхность Ферми / А. Крокнел, К. Уонг. – М.: Атомиздат, 1978. – 352 с.
51. Муллоева, Н.М. Физикохимия сплавов свинца с щелочноземельными металлами: монография / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев // Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing. 2013. – 152 с.
52. Новикова, С.И. Тепловое расширение твёрдых тел / С.И. Новикова. – М.: Наука, 1974.- 291 с.
53. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник / Под ред. В.П. Глушкова. – М.: Наука, 1982. – 559 с.
54. Шпильрайн, Э.Э. Комплексные исследования теплофизических свойств жидких щелочноземельных металлов / Э.Э. Шпильрайн, Д.Н. Каган, В.А. Фомин // ИФЖ, 1980. – Т. 39. № 6. – С. 972-979.
55. Chi., T.C. Electrical resistivity of alkaline earths elements / T.C. Chi. // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1979. – V.8. – P. 439-497.
56. Thermal properties of matter, Thermal diffusivityad by Toulouki an Y.S. N-Y, W. IFI // Plenum, 1973. – V.10. – 649 p.
57. Таблицы физических величин: справочник / Под ред. И.К. Кикоина, – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
58. Koster, W. Poisson's ratio for metals and alloys / W. Koster, H. Franz // Metal reviews. 1961 – V. 6. – P. 1-55.
59. Шпильрайн, Э.Э. Измерение теплоёмкости и теплоты фазовых переходов бария импульсно-дифференциальным методом / Э.Э. Шпильрайн, Д.Н. Каган, С.П. Ульянов // ТВТ, 1980. – Т. 18. – С. 1184-1190.

60. Ниёзов, О.Х. Физико-химические свойства свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ с щелочноземельными металлами: диссертация кандидата технических наук: 02.00.04 – физическая химия / Институт химии им. В.И. Никитина Акад. наук. Республики Таджикистан – Душанбе. 2019. – 150 с.
61. TPRC Data Book Series on Thermo physical. Properties. – V.1-5. Thermal Conductivity Plenum Pub. Corp. N-Y, 1969.
62. Coor, J.G. The transport properties of Ca, Sr and Ba / J.G. Coor, M.P. Van der Meer // Jour. Phys. F. Met. Phys, 1973. – V.3. – P.L. P. 130-133.
63. Rottman, C. Electro me properties of high-purity liquid calcium and strontium / C. Rottman, J.B. Van Zywweld // J. Phys. F. Met. Phys, 1979. – V. 9. – P. 2049-2056.
64. Свойства элементов: справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976.- 559 с.
65. Mitchell, М.Н. Electrical resistivity of beryllium // J. Appl. Phys, 1975, – V. 46. – P. 4742-4746.
66. Тонков, У.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / У.Ю. Тонков – М.: Наука, 1979. – 192 с.
67. Никольский, К.К. Защита от коррозии металлических кабелей / К.К. Никольский. – М.: Связь, 1970. – 170 с.
68. Ульянов, С.Н. Термодинамические свойства щелочноземельных металлов при высоких температурах: Автореф. дис. канд. техн. наук. / С.Н.М.: ИВТ АН СССР, 1984. – 22 с.
69. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Г.М. Гопкинс. – М.: Металлургия, 1985. – С. 360-363.
70. Талашманова, Ю.С. Окисление жидких сплавов на основе свинца / Ю.С. Талашманова, Л.Т. Антонова, В.М. Денисов // Матер. конф. «Современные проблемы науки и образования», 2006. – № 2. – С. 75-76.

71. Вахобов, А.В. Металлургия кальция и его сплавов / А.В. Вахобов, И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров. – Душанбе: Дониш, 2000. – 178 с.
72. Стендер, В.В. Всесоюзная конференция по электрохимии / В.В. Стендер // Тезисы и докладов. – В кн.: Тбилиси: Мецнисреба, 1989. – С. 617.
73. Дасоян, М.А. Производство электрических аккумуляторов / М.А. Дасоян, В.В. Новодережкин, Ф.Ф. Томашевский. – М.: Высшая школа, 1965. – 235 с.
74. Патент Японии № 6600, 1969.
75. Ганиев, И.Н. Металлургия стронция и его сплавов / И.Н. Ганиев, А.В. Вахобов, Х.М. Назаров – Душанбе: Дониш, 2000. – 190 с.
76. Хансен, М. Структура двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. Т. I, II. – М.: Металлургиздат, 1962. – 623 с.
77. Левинзон, Л.М. Исследования в области химических источников тока / Л.М. Левинзон, И.А. Агуф. – В кн.: Новочеркасск, 1966. – 235 с.
78. Дасоян, М.А. Химические источники тока / М.А. Дасоян. – М. – Л.: Госэнергоиздат, 1961. – 315 с.
79. Дунаев, Ю.Д. Кинетика и механизм электродных процессов / Ю.Д. Дунаев, З.А. Нысанбоева, В.Г. Бундже. – Алма-Ата: «Наука» Каз. ССР, 1976. – С. 6771.
80. Брынцева, В.И. Кинетика процессов на окиснометаллических и амальгамных электродах / В.И. Брынцева, Ю.Д. Дунаев и др. – В кн., Алма-Ата: «Наука», Каз. ССРТ, 1969. с. 1418.
81. Дасочи, М.А. / М.А. Дасочи, М.Л. Ратнер // Вестник электропромышленности. 1957, №8. – С. 48-52.
82. Назаров, Х.М. Барий и его сплавы / Х.М. Назаров, А.В. Вахобов, И.Н. Ганиев, Т.Д. Джураев. – Душанбе: Дониш, 2001. – 211 с.
83. Дунаев, Ю.Д. Нерастворимые аноды на основе свинца / Ю.Д. Дунаев. – Алма-Ата: «Наука» Каз. ССР, 1978. – 316 с.

84. Кирьяков, Г.З. Электродные процессы в сернокислых растворах цинка / Г.З. Кирьяков. – Алма-Ата: «Наука» Каз. ССР, 1967. – С. 19.
85. Джураев, Т.Д. Статистический прогноз взаимодействия европия с некоторыми переходными металлами по критериям Воздвиженского / Т.Д. Джураев, Ф.К. Рахимов, О.М. Акромов // Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». Душанбе, 2009. – С. 160-162.
86. Джураев, Т.Д. Систематизация видов взаимодействия в бинарных системах на основе европия и иттербия / Джураев Т.Д., Рахимов Ф.К., Газизова Э.Р., Махмудов А.Ш. // Материалы IV-ой международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования». Душанбе: ТТУ им. акад. М.С. Осими, 2010. – С.140-142.
87. Джураев, Т.Д. Расчётные и экспериментальные исследования физико-химического взаимодействия щелочноземельных металлов с элементами периодической системы. Диссертация кандидата химических наук: 02.00.01 / Тухтасун Джураевич Джураев. – Донецк: Донецкий государственный университет, 1972. – 228 с.
88. Джураев, Т.Д. Физико-химические основы разработки композиций и сплавов кальция, стронция и бария. Диссертация доктора химических наук: 02.00.01 / Тухтасун Джураевич Джураев. – М: Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, 1991. – 374 с.
89. Муминов, У.А. Диаграммы состояния и термодинамические свойства сплавов на основе бария. Диссертация кандидата химических наук: 02.00.04 / Усмонджон Абдунабиевич Муминов. – Душанбе: Институт химии имени В.И.Никитина АН РТ, 2010. – 138 с.
90. Муслимов, И.Ш. Взаимодействие лития с алюминием и редкоземельными металлами и разработка сплавов на их основе. Диссертация кандидата химических наук: 02.00.04 / Имомали Шохимардонович Муслимов. – Душанбе: Институт химии имени В.И.Никитина АН РТ, 2011. – 125 с.

91. Халимова, М.И. Взаимодействие бериллия с элементами периодической таблицы и разработка сплавов с его участием. Диссертация кандидата химических наук: 02.00.04 / Мавджуда Искандаровна Халимова. – Душанбе: Институт химии имени В.И.Никитина АН РТ, 2015. – 116 с.
92. Рахимов, Ф.К. Диаграммы состояния и термодинамические свойства сплавов европия и иттербия. Диссертация кандидата химических наук: 02.00.04 / Фаррух Каюмович Рахимов. – Душанбе: Институт химии имени В.И.Никитина АН РТ, 2015. – 161 с.
93. Ходжаев, Ф.К. Систематизация видов взаимодействия свинца с элементами периодической таблицы (ПТ) / Ф.К. Ходжаев, Т.Д. Джураев, И.Ш. Муслимов // Материалы Республиканской конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». Душанбе: ТНУ, 2013. – С. 42-46.
94. Джураев, Т.Д. Оценка степени изученности двойных диаграмм состояния систем свинца с элементами периодической таблицы (ПТ) / Т.Д. Джураев, Ф.К. Ходжаев, И.Ш. Муслимов, Х.А. Махмадуллоев // Доклады АН РТ, 2014. – Т.57. – №5. – С. 391-394.
95. Джураев, Т.Д. Расчет взаимной растворимости компонентов в жидком и твердом состояниях в системах свинца с щелочноземельными металлами (ЩЗМ) / Т.Д. Джураев, Ф.К. Ходжаев, Э.Р. Газизова // Материалы VII-ой международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования». Душанбе: ТТУ им. акад. М.С. Осими, 2014. – С. 187.
96. Джураев, Т.Д. О взаимной растворимости компонентов в двойных системах Pb-Ca (Sr, Ba) / Т.Д. Джураев, Ф.К. Ходжаев, В.И. Луцык, Э.Р. Газизова // Вестник ТНУ, 2014. – № 1/4 (153). – С. 148-151.
97. Ходжаев, Ф.К. Прогноз диаграмм фазовых равновесий свинца с некоторыми переходными металлами (ПМ) / Ф.К. Ходжаев, Э.Р. Газизова, И.Ш. Муслимов, Т.Д. Джураев // Материалы Республиканской научно-

- практической конференции «Технология комплексной переработки полезных ископаемых Таджикистана». – Чкаловск: ГМИТ, 2016. – С. 71-72.
98. Джураев, Т.Д. Расчет диаграмм состояния свинца с переходными металлами (ПМ) (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn) / Т.Д. Джураев, Ф.К. Ходжаев, Э.Р. Газизова, И.Ш. Муслимов // Вестник ТНУ, 2016. – № 1/4(216). – С. 158-162.
 99. Джураев, Т.Д. Прогноз диаграмм состояния свинца с переходными металлами (ПМ) IV периода периодической таблицы (ПТ) / Т.Д. Джураев, Ф.К. Ходжаев, Э.Р. Газизова, И.Ш. Муслимов // Вестник ТНУ, 2016. – № 1/4(216). – С. 241-245.
 100. Ходжаев, Ф.К. Прогноз взаимной растворимости свинца с элементами периодической таблицы (ПТ) в жидком и твёрдом состояниях / Ф.К. Ходжаев, Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова, И.Ш. Муслимов // Политехнический вестник, 2017. – № 3(39). – С. 24-37.
 101. Гладышев, В.П. / В.П. Гладышев // Физика металлов и металловедение, 1963. – Т.15. – № 2. – С. 203.
 102. Физико-химические свойства элементов / Под ред. Г.В. Самсонова. – Киев: Наукова думка, 1965. – 807 с.
 103. Славинский, М.П. Физико-химические свойства элементов / М.П. Славинский. – М.: Металлургиздат, 1952. – 764 с.
 104. Куликов, И.С. Термическая диссоциация соединений / И.С. Куликов. – М.: Металлургия, 1969. – 369 с.
 105. Джураев, Т.Д. Степень ближнего порядка – критерий для определения разновидностей расслаивающихся систем / Т.Д. Джураев, А.В. Вахобов // Доклады АН ТаджССР, 1986. – Т. 29. – № 1. – С. 32-35.
 106. Джураев, Т.Д. Оценка взаимодействия алюминия с РЗМ / Т.Д. Джураев, Р.А. Алтынбаев, А.В. Вахобов // Доклады АН ТаджССР, 1987. – Т. 30. – № 1. – С. 41-43.

107. Воздвиженский, В.М. Статистический метод прогноза взаимодействия компонентов (прогноз по критериям). В сб.: Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем / В.М. Воздвиженский. – М.: Наука, 1973. – С. 103-108.
108. Бескровный, А.К. Определение границ растворимости в сплавах / А.К. Бескровный. – Ростов-на-Дону: Ростовский университет, 1964. – 37 с.
109. Бескровный, А.К. К расчёту температур плавления металлов. В сб.: Применение новых материалов в сельскохозяйственном машиностроении / А.К. Бескровный. – Ростов-на-Дону: Ростовский университет, 1966. – С. 32-33.
110. Джураев, Т.Д. Термодинамическая активность и свободная энергия Гиббса сплавов систем свинец-переходные металлы (ПМ) (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn) / Т.Д. Джураев, Ф.К. Ходжаев, Э.Р. Газизова, И.Ш. Муслимов // Вестник ТТУ, 2015. – №4(32). – С. 98-102.
111. Джураев, Т.Д. Термодинамические свойства сплавов свинца с переходными металлами (ПМ: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn) / Т.Д. Джураев, Ф.К. Ходжаев, Э.Р. Газизова, И.Ш. Муслимов // Сборник материалов XII Нумановских чтений «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан». – Душанбе: ИХ АН РТ, 2015. – С. 124-128.
112. Джураев, Т.Д. Термодинамическая активность и свободная энергия Гиббса сплавов свинца с некоторыми переходными металлами (ПМ) / Т.Д. Джураев, Ф.К. Ходжаев, Э.Р. Газизова, И.Ш. Муслимов // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Технология комплексной переработки полезных ископаемых Таджикистана». – Чкаловск: ГМИТ, 2016. – С. 22-23.
113. Вольский, А.Н. Теория металлургических процессов / А.Н. Вольский, Е.М. Сергиевская. – М.: Металлургия, 1968. – 345 с.

114. Кечин, В.А. Теория и практика ликвационного рафинирования расплавов / В.А. Кечин // Материалы I-ой Международной научно-технической конференции «Генезис, теория и технология литых материалов». – Владимир: Владимирский государственный университет, 2002. – С.183-185.
115. Джураев, Т.Д. Теоретические разработки основ ликвационного рафинирования свинца / Т.Д. Джураев, Ф.К. Ходжаев, Э.Р. Газизова, И.Ш. Муслимов // Цветные металлы. 2015. – №1(865). – С. 32-34.
116. Джураев, Т.Д. Термодинамические параметры поведения примесей при ликвационном рафинировании свинца / Т.Д. Джураев, Ф.К. Ходжаев, Э.Р. Газизова, И.Ш. Муслимов // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в РТ». – Душанбе: ИХ АН РТ, 2016. – С.47-50.
117. Нуров, К.Б. Акустическое исследование расслаивания полупроводниковых и металлических систем: диссертация кандидата химических наук: 02.00.04 – физическая химия / МОТКЗ Институт электронной техники – М.: 1989. – 168 с.
118. Полуэктов, Н.С. Корреляционный анализ в физикохимии соединений трехвалентных ионов лантаноидов / Н.С. Полуэктов, С.Б. Мешкова, Ю.В. Коровин, И.И. Оксиденко // Доклады АН СССР, 1982. – Т. 266. – № 5. – С. 1157-1159.
119. Мешков, С.Б. Гадолиниевый излом в ряду трехвалентных лантаноидов / С.Б. Мешков, Н.С. Полуэктов, З.М. Топилова, М.М. Данилкович // Координационная химия, 1986. – Т. 12. – Вып. 4. – С.481-484.
120. Бадалов, А.Б. Системный анализ термических характеристик лантаноидов / А.Б. Бадалов, И.Р. Исмоилов, Ф.К. Ходжаев, Т.Д. Джураев // Вестник ТТУ, 2014. – №4(28). – С. 25-28.
121. Зоиров, Х.А. Энтальпия процесса сублимации лантаноидов / Х.А. Зоиров, Ш.Т. Умедов, Ф.К. Ходжаев // Материалы Международной научно-

- практической конференции «Вода для жизни». – Чкаловск: ГМИТ, 2015. – С. 85-86.
122. Бадалов, А.Б. Термохимические характеристики интерметаллидов состава Pb_2Ln (Ln - лантаноиды) / А.Б. Бадалов, Ф.К. Ходжаев, Ш.Т. Умедов, И.Ш. Муслимов // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Технология комплексной переработки полезных ископаемых Таджикистана». – Чкаловск: ГМИТ, 2016. – С. 14-15.
 123. Ходжаев, Ф.К. Закономерности изменения температуры плавления интерметаллидов составов Pb_2Ln и Pb_3Ln / Ф.К. Ходжаев, М.Ю. Акрамов, С.Т. Рустамов, А.Б. Бадалов // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в РТ». – Душанбе: ИХ АН РТ, 2016. – С.147-148.
 124. Ходжаев, Ф.К. Определение и закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов состава Pb_3Ln (Ln – лантаноиды) / Ф.К. Ходжаев, А.Б. Бадалов, Т.Д. Джураев, И.Ш. Муслимов // Вестник ТТУ, 2016. – № 2 (34). – С. 42-47.
 125. Ходжаев, Ф.К. Термохимические характеристики интерметаллидов составов Pb_2Ln и Pb_4Ln_5 (Ln – лантаноиды) / Ф.К. Ходжаев, Б.Б. Эшов, Р.А. Исмоилов, М.А. Болтаев // Вестник ТТУ, 2016. – № 1(33). – С. 32-36.
 126. Ходжаев, Ф.К. Закономерности изменения температуры плавления некоторых интерметаллидов систем свинец-лантаноиды / Ф.К. Ходжаев, Ф.У. Обидов, Э.С. Додхоев, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов // Сборник материалов XIII Нумановских чтений «Достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан». Душанбе: ИХ АН РТ, 2016. – С.134-139.
 127. Эшов, Б.Б. Термические характеристики интерметаллидов систем $Pb-Ln$ (Ln – лантаноиды) богатых свинцом / Б.Б. Эшов, Ф.К. Ходжаев, А.Б. Бадалов, Ш.И. Мирзоев, Т.Ч. Идрисов, Х. Шукрихудоев // Сборник научных статей Международной научно-практической конференции

- «Наука и инновации в XXI веке: актуальные вопросы, достижения и тенденции развития». – Душанбе, Таджикский аграрный университет им. Шириншоха Шотемура, 2017. – С. 558-560.
128. Ходжаев, Ф.К. Закономерности в изменениях температуры и энтальпии плавления интерметаллидов систем свинец-лантаноиды, богатых свинцом / Ф.К. Ходжаев, И.Х. Саломов, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов // Материалы II научно-практической конференции студентов, магистрантов и аспирантов «Таджикская наука-ведущий фактор развития общества». Душанбе: ТТУ, 2017. – С. 141-144.
129. Ходжаев, Ф.К. Закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов систем «свинец – лантаноиды», богатых свинцом / Ф.К. Ходжаев, И.Х. Саломов, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов // Вестник Южно-Уральского государственного университета, 2017. – Т. 17. – № 3. – С. 21-27.
130. Ходжаев, Ф.К. Моделирование закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов систем свинец - лантаноиды эквимольного и богатых свинцом составов/ Ф.К. Ходжаев, И.Х. Саломов, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), 2017. – № 41. – С. 27-33.
131. Карапетьянц, М.Х. Методы сравнительного расчёта физико-химических свойств / М.Х. Карапетьянц. – М.: Наука, 1963. – 403 с.
132. Киреев, В.А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1975. – 536 с.
133. Баянов, А.П. Расчет энтальпии образования соединений редкоземельных элементов на основе кристаллохимических характеристик / А.П. Баянов // Изв. АН СССР, 1973. – Т. 9. – № 6. – С. 959-963.
134. ИONOва, Г.В. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов / Г.В. ИONOва, В.Г. Вохмин, В.И. Спицын. – М.: Наука, 1990. – 240 с.

135. Тейлор, К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов // К. Тейлор. – М.: Мир, 1974. – 224 с.
136. Муллоева, Н.М. Физико-химические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами: диссертация кандидата химических наук: 02.00.04 – физическая химия / Ин-т химии им. В.И. Никитина Акад. наук Республики Таджикистан – Душанбе, 2015. – 170 с.
137. Ходжаназаров, Х.М. Микроструктура свинцового баббита БНа ($\text{PbSb}_{15}\text{Sn}_{10}\text{Na}$) с натрием и фазовый состав продуктов их окисление / Х.М. Ходжаназаров, И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев, Х.О. Одиназода // Сборник материалов XVII Нумановские чтения: «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке». – Душанбе: НАН РТ. 2022. – С. 112-115.
138. Ганиев, И.Н. Микроструктура свинцового баббит БК ($\text{PbSb}_{15}\text{Sn}_{10}\text{K}$) с калием и фазовый состав продуктов их окислений / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев, Дж. Х. Джайллоев, Х.М. Ходжаназаров // Сборник статей VI Международной научно - технической конференции «Минские научные чтения - 2023». – Минск, 06 – 08 декабря 2023 г. В 3-х томах. – Том 2. – С. 63-66.
139. Ходжаназаров, Х.М. Микроструктура свинцового баббит БК ($\text{PbSb}_{15}\text{Sn}_{10}\text{K}$) с калием и фазовый состав продуктов их окислений / Х.М. Ходжаназаров, И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев, Дж. Х. Джайллоев // Международная научно-техническая конференция. «Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана». – Ташкент. 2023. – С. 429-431.
140. Ходжаназаров, Х.М. Физико-химические свойства свинцового баббита Б ($\text{PbSb}_{15}\text{Sn}_{10}$) с литием, натрием и калием: диссертация кандидата химических наук: 2.6.17 – Материаловедение (технические науки) / Ин-т химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана – Душанбе, 2023. – 188 с.

141. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме / Е.С. Платунов // – М.: Энергия. 1973. –144 с.
142. 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, – Т 57, № 1. 2019. – С. 1-6.
143. Муллоева, Н.М. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функции сплавов системы Pb-Ba / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, М.С. Аминбекова // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. 2018. – № 2 – С. 69-75.
144. 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.
145. Ивлиев, А.Д. Метод температурных волн в теплофизических исследованиях // Теплофизика высоких температур 2009. – Т.47. № 5. – С. 771-792.
146. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости 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.
 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. Ashov // Metallurgist. 2023. – Т. 67. № 1-2. – С. 240-248.
147. Ганиев, И.Н. Теплоемкость 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. (SCOPUS-Q4).
- Ganiev, I.N. Heat capacity and thermodynamic functions of sodium-alloyed lead babbitt BNa (PbSb15Sn10Na) / I.N. Ganiev, Kh.M. Khodzhazarov, F.K. Khodzhaev, B.B. Eshov // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2023. – Т. 97. № 4. – С. 550-555.
148. Ганиев, И.Н. Теплоемкость и термодинамические свойства свинцового баббита БК (PbSb15Sn10K), модифицированного калием в области 300...550 К / И.Н. Ганиев, Х.О. Одиназова, Ф.К. Ходжаев, Х.М. Ходжаназаров // Научно-технический и производственный журнал «Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением». Серия: Теория, расчеты, исследования. – Казанский (Приволжский) Федеральный университет: КШПОМД, 2023. – № 5. – С. 7-15.
149. Ходжаев, Ф.К. Влияние добавки кальция на температурную зависимость теплофизических свойств и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б (PbSb15Sn10) / Ф.К. Ходжаев, И.Н. Ганиев, А.Х. Одинаев // Заготовительные производства в машиностроении. 2024. Том 22, № 6. – С. 281-287.
150. Ганиев, И.Н. Влияние стронция на теплоемкость 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), СПбГТИ(ТУ). 2023. № 67(93). – С. 28-33.
151. Ганиев, И.Н. Влияние бария на теплофизические свойства и термодинамические функции свинцового баббита Б (PbSb15Sn10) / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев, А.Х. Одинаев, Х.М. Ходжаназаров // Вестник Саратовского государственного технического университета. – Саратов: СГТУ. 2024. № 1(100). – С. 76-88.

152. Ганиев, И.Н. Влияние кальция, стронция и бария на температурную зависимость теплофизических свойств и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) / И.Н. Ганиев, А.Х. Одинаев, Ф.К. Ходжаев, Х.О. Одиназода // Вестник Саратовского государственного технического университета. – Саратов: СГТУ, 2025. – № 3(106). – С. 64-78.
153. 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.
154. Otadzonzov, S.E. Temperature Dependence of the Heat Capacity and Variability of the Thermodynamic Functions of Alloy AK1 Doped with Strontium / S.E. Otadzonzov, I.N. Ganiev, M. Makhmudov, N.F. Ibrokhimov // High Temperature, 2019, – Vol. 57, No.1, – pp. 22-26.
155. Otajonov, S.E. Temperature dependence of the heat capacity and change in the thermodynamic functions of strontium-alloyed AK1M2 alloy / S.E., Otajonov, I.N. Ganiev, N.F. Ibrohimov, M. Mahmudov // Modern Electronic Materials, 2018, 4(3): – pp.119-124.
156. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость термодинамических функций сплавов Zn5Al и Zn55Al / И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, Н.Ф. Иброхимов, С.Д. Алиханова, Н.Б. Одинаева // Доклады АН РТ. 2014. – Т. 57. № 7. – С. 588-593.
157. Низомов, З. Температурная зависимость теплоёмкости сплава AKLM2, легированного редкоземельными металлами / З. Низомов, Б. Гулов, И.Н. Ганиев, Р.Х. Саидов, А.Э. Бердиев // Доклады АН РТ. 2011. – Т. 54. № 11. – С. 917-921.
158. Умаров, М.А. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинца марки С2 / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев // Известия Самарского научного центра РАН. 2018. – Т. 20. № 1.

– С. 23-29.

159. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / В.Е. Зиновьев. – М.: Металлургия, 1989. – 384 с.
160. Новикова, С.И. Тепловое расширение твёрдых тел / С.И. Новикова. – М.: Наук, 1974. – 291 с.
161. Thermal properties of matter, V 10 Thermal diffusivity ed by Touloukian Y S N Y, W IFI / Plenum, 1973. – 649 p.
162. 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.
163. Давлатзода, Ф.С. Влияние титана, ванадия на необия на микроструктуру и механические свойства алюминиевого сплава АМг2 / Ф.С. Давлатзода, И.Н. Ганиев, Н.Ф. Иброхимов, С.С. Раджабалиев, П.Н. Караев // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования, 2019, Т. 46, № 2. – С. 67-71.
164. Ганиев, И.Н. Влияние добавки кальция, стронция и бария на микроструктуру и механические свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) / И.Н. Ганиев, А.Х. Одинаев, Ф.К. Ходжаев // Вестник Бохтарского государственного университета им. Носира Хусрава. Серия естественных наук. – Бохтар. 2025. № 2/2(135). – С. 87-92.
165. Муллоева, Н.М. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функций свинца / И.Н. Ганиев, Н.Ф. Ибрагимов, З. Низомов, Ф.У. Обидов // Журнал физической химии. – 2013, – Т.87. № 11. – С. 1-4.
166. Ниёзов, О.Х. Физико-химические свойства свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 с щелочноземельными металлами: диссертация кандидата технических наук: 02.00.04 – физическая химия / Ин-т химии им. В.И. Никитина Акад. наук. Республики Таджикистан – Душанбе, 2019. – 150 с.
167. Ростокин, В.И. Исследование зависимости теплоемкости металлов от

- температуры / В.И. Ростокин // Физическое образование в ВУЗах. 2011. Т. 17. № 3. – С. 54-65.
168. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме / Е.С. Платунов. – М.: Энергия. 1973. – 144 с.
 169. 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, Т 57, № 1, 2019. – С. 1-6.
 170. Ниёзов, О.Х. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинцового сплава ССуЗ с кальцием / О.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Н.М. Муллоева, У.Ш. Якубов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». 2019. – №3. – С. 44-52.
 171. Ганиев, И.Н. Влияние стронция на теплоемкость и изменение термодинамических функций свинцового сплава ССуЗ / И.Н. Ганиев, О.Х. Ниёзов, А.Г. Сафаров, Н.М. Муллоева // Известия Санкт-Петербургского государственного технического институт (технологического университета). 2018. – № 47 (73). – С. 36-42.
 172. Антонова, Л.Т. Взаимодействие жидких сплавов на основе свинца с кислородом воздуха / Л.Т. Антонова, В.М. Денисов, Ю.С. Талашманова и др. // Расплавы. 2006. – № 4. – С. 3-12.
 173. Денисов, В.М. Окисление жидких сплавов олова с серебром / В.М. Денисов, Л.Т. Антонова, Ю.С. Талашманова // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2007. – № 6. – С. 430-432.
 174. Антонова, Л.Т. Окисление расплавов висмут-олово на воздухе и в атмосфере кислорода / Л.Т. Антонова, В.М. Денисов, С.Д. Кирик и др. // Расплавы. 2009. – № 1. – С. 3-10.
 175. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), модифицированного литием, в твердом 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.
176. Ганиев, И.Н. Влияние добавок натрия на кинетику окисления свинцового баббита PbSb15Sn10Na в твердом состоянии / И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, Ф.К. Ходжаев // Журнал физической химии. – М.: РАН, 2023. – Т. 97. № 2. – С. 216-222.
- Ganiev, I.N. Effect of Sodium Additives on the Kinetics of the Solid-State Oxidation of Lead Babbitt PbSb15Sn10Na / I.N. Ganiev, Kh.M. Khodzhanazarov, F.K. Khodzhaev // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2023. – Т. 97. № 2. – С. 334-339.
177. Антонова, Л.Т. Об окислении жидких бинарных сплавов олово – серебро / Л.Т. Антонова, В.М. Денисов, Э.А. Пастухов и др. // Расплавы. 2008. – № 2. – С. 2-15.
178. Антонова, Л.Т. Взаимодействие жидких сплавов свинец-медь с кислородом воздуха / Л.Т. Антонова, Н.В. Белоусова, С.Д. Кирик и др. // Расплавы. 2004. – № 1. – С. 29-32.
179. Карлов, А.В. Окисление жидких сплавов системы висмут – олово – свинец / А.В. Карлов, Н.В. Белоусова, Е.В. Карлов и др. // Расплавы. 2002. – № 4. – С. 22-26.
180. Денисов, В.М. Окисление жидких сплавов $(\text{Pb-Ge})+\text{Ag}$ на воздухе и в атмосфере кислорода / В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, С.А. Истомин и др. // Расплавы. 2011. – № 3. – С. 38-45.
181. Белоусова, Н.В. Взаимодействие жидких металлов и сплавов с кислородом / Н.В. Белоусова, В.М. Денисов, С.А. Истомин, и др. // – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 285 с.
182. Денисова, Л.Т. Окисление расплавов олово – медь и формирование окарины на этих сплавах / Л.Т. Денисова, В.М. Денисов, В.С. Биронт, и др. // Журнал СФУ. Техника и технологии. 2010. – Т. 3. № 3.

183. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А. Киташев, А. Белоусов. – М.: Наука, 1973. – С. 106.
184. Раджабова, Ш.Г. Кинетика окисления сплава Zn55Al с молибденом в твердом состоянии / Ш.Г. Раджабова, П.Р. Иброхимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Журнал физической химии. 2023. – Т. 97. №2. – С. 237-240.
185. Ганиев, И.Н. Влияние добавки кальция на кинетику окисления твердого свинцового баббита В(PbSb15Sn10) / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев, А.Х. Одинаев, Х.М. Ходжаназаров // Metallurg. Научно-технический и производственный журнал. – М.: Metallurgizdat. 2024. № 5. – С. 30-35.
Ganiev, I.N. Effect of calcium additive on the kinetics of oxidation of solid lead babbitt В(PbSb15Sn10) / I.N. Ganiev, F.K. Khodzhaev, A.H. Odinaev // Metallurgist. 2024. T. 68. № 5. – С. 711-719.
186. Ганиев, И.Н. Влияние добавки стронция на кинетику окисления свинцового баббита В(PbSb15Sn10) в твердом состоянии / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев, А.Х. Одинаев // Вестник Саратовского государственного технического университета. – Саратов: СГТУ, 2024. – № 4 (103). – С. 71-86.
187. Ганиев, И.Н. Влияние бария на кинетику окисления, микроструктуру и эксплуатационные свойства свинцового баббита В(PbSb15Sn10) / И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев, А.Х. Одинаев // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2024. № 2. – С. 83-91.
188. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления расплавов системы Ca-Ge кислородом воздуха / И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов, Б.Б. Джабборов, М.Ч. Ширинов // Расплавы. 2023. – № 2. – С. 156-166.
189. Ганиев, И.Н. Исследование кинетических и энергетических характеристик процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с таллием, в твердом состоянии / И.Н. Ганиев, П.Н. Абдухоликова, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова // Вестник Санкт-Петербургского

- государственного университета технологии и дизайна. – Серия 1: Естественные и технические науки. 2023. – № 1. – С. 92-96.
190. Ганиев, И.Н. Влияние индия на кинетику окисления алюминиевого сплава АМг2 в твердом состоянии / И.Н. Ганиев, Н.Ф. Иброхимов, Х.Я. Шарипова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2023. – № 1. – С. 48-60.
 191. Худойбердизода, С.У. Влияние меди на кинетику окисления свинцового сплава ССу3, в твердом состоянии / С.У. Худойбердизода, И.Н. Ганиев, М.Н. Муллоева, Дж.Х. Джайлоев // В сборнике: XII Ломоносовские чтения. Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной «Дню Таджикской науки и 30-летию установления дипломатических отношений между Республикой Таджикистан и Российской Федерацией». Филиал Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова в г. Душанбе. – Душанбе. 2022. – С. 217-221.
 192. Махмудзода, М. Кинетика окисления алюминиевого сплава АК7 и композиционного материала на основе алюминия Al-Al₂O₃ ("Оксидаль") в твердом состоянии / М. Махмудзода, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев, Д.Х. Джайлоев, Ф.А. Рахимов // Ползуновский вестник. 2022. – № 4-2. – С. 159-165.
 193. Olimov, N.S. Kinetics of oxidation of Ba-Ge-Based melts by atmospheric oxygen / N.S. Olimov, I.N. Ganiev // Russian Metallurgy (Metally). 2022. – № 2. – С. 103-109.
 194. Содикова, С.С. Кинетика окисления сплавов системы Zn-Pb / С.С. Содикова, И.Н. Ганиев, Р.Х. Саидзода // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. – Серия 1: Естественные и технические науки. 2022. – № 3. – С. 108-113.

195. Олимов, Н.С. Кинетика окисления расплавов на основе Ba-Ge кислородом воздуха / Н.С. Олимов, И.Н. Ганиев // Расплавы. 2021. – № 5. – С. 450-459.
196. Наврузов, Х.П. Кинетика окисления и анодное поведение сплавов системы Pb-Zn / Х.П. Наврузов, И.Н. Ганиев, Х. Амонулло, Б.Б. Эшов // Цветные металлы. 2021. – № 7. – С. 24-30.
197. Холов, Е.Дж. Кинетика окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («Алдрей») с кальцием в твердом состоянии / Е.Дж. Холов, И.Н. Ганиев, Дж.Х. Джайлоев, Н.И. Ганиева // Известия Национальной академии наук Таджикистана. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. 2021. – № 1(182). – С. 75-81.
198. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с церием / И.Н. Ганиев, Л.А. Бокиев, А.Х. Хакимов, Д.Х. Джайлоев, У.Ш. Якубов // Вестник Технологического университета. 2020. – Т. 23. № 8. – С. 35-38.
199. Сироджидинов, Э.Н. Влияние индия на кинетику окисления сплава Zn55Al в твердом состоянии / Э.Н. Сироджидинов, З.Р. Обидов, Н.Е. Стручева, И.Н. Ганиев, В.А. Новоженев // Ползуновский вестник. 2020. – № 2. – С. 145-148.
200. Волкович, А.В. Анодное растворение сплавов щелочноземельных металлов в расплавах хлоридов калия и натрия / А.В. Волкович // Расплавы. 1997. – № 1. – С. 81-87.
201. 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.
202. 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.
203. Умаров, М.А. Потенциодинамическое исследование сплавов свинца с бериллием в среде электролита 3%-ного NaCl / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, М.Т. Норова // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2013. – Т. 56. № 3. – С. 228-231.
204. 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. – Р. 33-37.
205. Умаров, М.А. Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов свинца с магнием в среде электролита 3%-ного NaCl / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев // Вестник Таджикского технического университета им. М.С. Осими. 2014. – № 3(27). – С. 67-69.
206. Умаров, М.А. Анодное поведение сплавов свинца с алюминием в среде NaCl / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев // Известия Самарского научного центра Российской Академии наук. 2013. – Т. 15. № 4. – С. 51-55.
207. Муллоева, Н.М. Влияние хлорид-ионов на анодное поведение сплавов свинца с барием / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов, Х.А. Махмадуллоев, Ф.К. Ходжаев // Докл. АН Республики Таджикистан. 2012. – Т. 55. № 6. – С. 478-482.
208. 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. – Казань: КГТУ им. А.Н. Туполева, 2022. – Т. 78. № 1. – С. 7-12.
209. 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. – Барнаул:

АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2022. – № 1. – С. 126-133.

210. 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. – Пермь: ПНИПУ, 2022. – № 1. – С. 52-63.
211. 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(221). – С. 68-75.
212. Ганиев, И.Н. Анодное поведение свинцового баббита БСт (PbSb15Sn10Sr), модифицированного стронцием, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, А.Х. Одинаев, Ф.К. Ходжаев, Х.М. Ходжаназаров // Физика и химия обработки материалов. 2024. № 1. – С. 77-84.
213. Ганиев, И.Н. Влияние бария на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита ББа (PbSb15Sn10Ba), в среде электролита NaCl // И.Н. Ганиев, А.Х. Одинаев, Ф.К. Ходжаев, Х.М. Ходжаназаров // Журнал физической химии. – М.: РАН, 2023. – Т. 97. № 12. – С. 1776-1782.
 Ganiev, I.N. Effect of Barium on the Corrosion and Electrochemical Behavior of Lead Babbitt BBa (PbSb15Sn10Ba) in a NaCl Electrolyte Medium / I.N. Ganiev, A.H. Odinaev, F.K. Khodzhaev, K.M. Khodjanazarov // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2023. – Vol. 97, No. 12. – P. 2829-2835.
214. Ганиев, И.Н. Влияние щелочноземельных металлов на коррозионно-электрохимическое поведение свинцовых баббитов БКа, БСт, ББа (PbSb15Sn10) в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, А.Х. Одинаев, Ф.К. Ходжаев, Х.М. Ходжаназаров, Х.О. Одиназода // Вопросы

- материаловедения. 2023. № 4(116). – С. 199-207.
215. Муллоева, Н.М. Повышение анодной устойчивости свинца легированием барием / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Х.А. Махмадуллоев // Известия Самарского научного центра Российской Академии наук. 2013. – Т. 15. № 4. – С. 55-58.
 216. Ниёзов, О.Х. Потенциодинамические исследование сплава SSu_3 , легированного кальцием в среде электролита $NaCl$ / О.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, С.У. Худойбердизода // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2018. – Т. 23 № 1. – С. 37-41.
 217. Ганиев, И.Н. Влияние добавок стронция и хлорид – иона на анодное поведение сплава SSu_3 / И.Н. Ганиев, О.Х. Ниёзов, Н.М. Муллоева, Б.Б. Эшов, В.А. Новоженев // Журнал «Ползуновский вестник» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова. 2019. – № 2. – С. 143-150.
 218. Ходжаназаров, Х.М. Потенциодинамическое исследование свинцового баббита БК ($PbSb15Sn10K$) с калием, в среде электролита 3%-ного $NaCl$ / Х.М. Ходжаназаров, И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2022. – № 1(92). – С. 86-92.
 219. Кравцов, В.В. Коррозия и защита конструкционных материалов. Принципы защиты от коррозии: Учеб. пособие. Уфа: Изд-во УГНТУ. 1999. – 157 с.
 220. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. Учебное пособие. – М.: ООО ТИД "Альянс", 2006. – 472 с.
 221. Ганиев, И.Н. Влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение свинца в нейтральной среде. / И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, О.Х. Ниёзов, Б.Б. Эшов, Ф.К. Ходжаев // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – Новокузнецк: СибГИУ, 2017. № 1(19). – С. 49-53.

222. Муллоева, Н.М. Влияние кальция на анодную устойчивость свинца в среде электролита NaCl / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, Ф.У. Обидов, Ф.К. Ходжаев // Вестник Таджикского технического университета. 2012. – № 4(20). – С. 26-29.
223. Ганиев, И.Н. Влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение сплава SSu_3 в нейтральной среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, О.Х. Ниёзов, Н.М. Муллоева, Б.Б. Эшов // Литье и металлургия (Белорусский национальный технический университет). 2018. – № 1. – С. 84-89.
224. Муллоева, Н.М. Сплавы свинца с щелочноземельными металлами / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев. Монография. Душанбе: ООО «Андалеб - Р». 2015. – 168 с.
225. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование анодного поведения сплава SSu_3 с щелочноземельными металлами в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, О.Х. Ниёзов, Н.М. Муллоева, Б.Б. Эшов // Материалы научно-практического семинара, посвященного 100-летию НИТУ «МИСиС» «Наука-производству» в городе Турсунзаде. 2017. – С. 28-31.
226. Ниёзов, О.Х. Потенциодинамическое исследование анодного поведения сплава SSu_3 , легированного кальцием, в среде электролита NaCl / О.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, С.У. Худойбердизода // В сб: Европейские научные исследования Сборник статей поб-лей II меж-ной научно-прак. конф. (г. Пенза). 2017. – С. 54-58.
227. Шевчук, В.К. Исследование влияния режимов лазерной обработки на ударную вязкость баббита Б83 / В.К. Шевчук, М.А. Дмитриев / Вологодские чтения. 2002. – № 22. – С. 3-5.
228. Потехин, Б.А. Свойства баббита марки Б83 / Б.А. Потехин, А.Н. Глущенко, В.В. Илюшин // Технология металлов. 2006. – № 3. – С. 17-23.
229. Глущенко, А.Н. Закономерности формирования структуры и свойств оловянных баббитов в зависимости от способов литья: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / ФГАОУ ВПО

"Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина". – Екатеринбург. 2006.

230. Коберник, Н.В. Антифрикционные свойства покрытий, полученных плазменной наплавкой баббита с углеродными нанотрубками / Н.В. Коберник, Г.Г. Чернышов, П.П. Гвоздев, Т.А. Чернышова, Л.И. Кобелева, В.Е. Вагагов // Сварка и диагностика. 2013. – № 3. – С. 27-31.
231. Материаловедение. Горбатенко В.П., Новоселова Т.В. Учебник для технологических и механических специальностей высших учебных заведений / Невинномысск. 2018.
232. Хмелевская, В.Б. Повышение уровня технической эксплуатации судов при использовании новых материалов и технологий упрочнения поверхностей деталей / В.Б. Хмелевская // Металлообработка. 2003. – № 5(17). – С. 33-36.
233. Зарифова, М.С. Потенциодинамическое исследование свинцового баббита БЛа (PbSb15Sn10) с лантаном в среде электролита NaCl / М.С. Зарифова, И.Н. Ганиев, Х.И. Холов, С.К. Шарипов, Ф.К. Ходжаев // Перспективные материалы. 2023. – № 6. – С. 52-59.
234. Ходжаев, Ф.К. Диаграммы состояния и термодинамические свойства сплавов на основе свинца: дисс. канд. техн. наук: 05.16.02 – металлургия черных, цветных и редких металлов / Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими – Душанбе, 2019. – 119 с.



АКТ ИСПЫТАНИЯ

образцов из свинцово-сурьмяных сплавов на предмет использования в качестве защитной оболочки силовых и телефонных кабелей.

Мы, нижеподписавшиеся, старший преподаватель кафедры «Металлургия» Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими Ходжаев Ф.К., с одной стороны и главный технолог ООО «ТАЛКО-КАБЕЛЬ» Кабутов К.З., начальник лаборатории Олимов Ф.Х., с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в ООО «ТАЛКО-КАБЕЛЬ» в течение январь-март месяцев 2018 г. провели испытание образцов из сплава свинца марки ССуМТ½ (ГОСТ 1292 – 81) дополнительно легированных щелочноземельными металлами на предмет их пригодности для изготовления защитной оболочки силовых и телефонных кабелей в условиях лаборатории предприятия ООО «ТАЛКО-КАБЕЛЬ».

Испытания показали, что образцы из сплава свинца марки ССуМТ½ дополнительно легированный одним элементом из группы кальций, стронций, барий в количестве 0.3 масс %, вполне могут быть применены для вышеуказанной цели. По своим механическим характеристикам, т.е. прочности и пластичности представленные для испытания сплавы превышают чистый свинец. По коррозионной стойкости сплав ССуМТ½ легированный щелочноземельными металлами на 40-50% превосходят исходный сплав.

Таким образом, испытаниями на прессуемость показало, что по своим физико-химическим характеристикам сплав свинца марки ССуМТ½ с щелочноземельными металлами вполне может быть применен взамен чистого свинца для изготовления защитной оболочки кабелей на существующих для этих целей технологического оборудования.

Экономический эффект достигается за счёт увеличения коррозионной устойчивости сплавов и соответственно уменьшения толщины защитной оболочки.

От ТТУ им. М.С. Осими
старший преподаватель:
 Ходжаев Ф.К.

От ООО «ТАЛКО-КАБЕЛЬ»
Главный технолог
 Кабутов К.З.
Начальник лаборатории
 Олимов Ф.Х.



BAZORATI SANOAT VA TEKNOLOGIYHOI NAVI ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН

MINISTRY OF INDUSTRY AND NEW
TECHNOLOGIES OF THE
REPUBLIC OF TAJIKISTAN
Корхонаи воҳиди давлатии
«Коргоҳи машинасозӣ»

МИНИСТЕРСТВО ПРОМЫШЛЕННОСТИ
И НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
Государственное унитарное предприятие
«Коргоҳи машинасозӣ»

734042 ш. Душанбе, куч Назаршоева 7 тел: 2222111, 2222197

№ 14 аз «22» апр 2023 с.



АКТ

опытно-промышленного испытания свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$ с калием
(по малому патенту РТ №ТJ1327 от 22.12.2022г.)

Мы нижеподписавшиеся начальник алюминиевого участка ГУП «Коргоҳи машинасозӣ» Хафизов З. и авторы патента РТ №ТJ1327 заведующей лабораторией ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана» академик И.Н. Ганиев, научный сотрудник института Ходжаназаров Х.М., к.т.н., старший преподаватель кафедры «Металлургия» ТТУ им. М.С. Осими Ходжаев Ф.К. с одной стороны, и Технический директор ГУП «Коргоҳи машинасозӣ» Мираков Х.С., главный технолог ГУП «Коргоҳи машинасозӣ» Ходиев Д.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 калием».

В течение май-октябрь месяцев 2022 года на территории ремонтно-механического цеха (РМЦ) ГУП «Коргоҳи машинасозӣ» были проведены испытания опытных образцов из свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$ с калием. Баббит использовался в качестве исходного материала для обмазки поверхности подшипников скольжения агрегатов, Варзобского ГЭС-а, работающего в агрессивных средах методом газопламенного напыления.

В результате испытаний выявлено, что покрытия из свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$ и баббита с калием $BK(PbSb15Sn10K)$ различно влияют на коррозионную стойкость деталей, работающих в агрессивных средах. Скорость коррозии деталей снижается до 15% 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.

Экономический эффект от использования данного изобретения, составляет 12550 сомон (1147\$) в год, за счет продления срока службы агрегатов, Варзобского ГЭС-а, работающего в агрессивных условиях.

От ГНУ «Института химии
им. В.И. Никитина НАН Таджикистана»

д.х.н., профессор, академик
НАН Таджикистана Ганиев И.Н.

науч. сотр. Ходжаназаров Х.М.

к.т.н., старший преподаватель
кафедры «Металлургия»

ТТУ им. М.С. Осими Ходжаев Ф.К.

От ГУП «Коргоҳи машинасозӣ»

Технический директор
Мираков Х.С.

Главный технолог
Ходиев Д.М.

Нач. алюминиевого участка
Хафизов З.



ВАЗОРАТИ САНОАТ ВА ТЕХНОЛОГИЯҲОИ НАВИ ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН

MINISTRY OF INDUSTRY AND NEW
TECHNOLOGIES OF THE
REPUBLIC OF TAJIKISTAN
Корхонаи воҳиди давлатии
«Коргоҳи машинасозӣ»

МИНИСТЕРСТВО ПРОМЫШЛЕННОСТИ
И НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
Государственное унитарное предприятие
«Коргоҳи машинасозӣ»

734042 ш. Душанбе, куч Назаршоева 7 тел: 2222111, 2222197

№ 32 аз «12» 04 2024 с.



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

ГУП «Коргоҳи машинасозӣ»

Хочаев Ч.

«12» апреля 2024 г.

АКТ

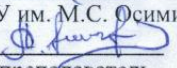
опытно-промышленного испытания свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) со стронцием по малому патенту РТ №ТJ 1424 от 30.12.2022г.

Мы нижеподписавшиеся главный инженер ГУП «Коргоҳи машинасозӣ» Ходиев Д.М., начальник алюминиевого и цветного металла Хафизов З. с одной стороны и авторы патента РТ №ТJ1424 заведующей лабораторией ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана» академик Ганиев И.Н., к.т.н., старший преподаватель кафедры «Металлургия» ТТУ им. М.С. Осими Ходжаев Ф.К., соискатель ТТУ им. М.С. Осими Одинаев А.Х., с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в течение февраль-июль месяцев 2023 года на территории ремонтно-механического цеха (РМЦ) ГУП «Коргоҳи машинасозӣ» проводили опытно-промышленное испытание изобретения «Свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) со стронцием». Проведены испытания опытных образцов агрегатов, Варзобского ГЭС-а, поверхность подшипников скольжения которых обрабатывались указанным баббитом с 0.1 мас. % стронцием. Агрегаты работают в коррозионно-активной среде. Обработка изделий баббитом проводилась методом газопламенного напыления.

В результате испытаний выявлено, что детали покрытие свинцовым баббитом со стронцием в условиях агрессивной среды служат на 30% дольше по сравнению с деталями обработанными известными баббитами. Скорость коррозии трущихся частей деталей изготовленные из них на 25% меньше, чем у известных баббитов.

Экономический эффект от использования данного изобретения за счет продления срока службы отдельных агрегатов, Варзобского ГЭС-а, работающего в агрессивных средах, составляет 15860 сомони (1452.38\$) в год.

От ГНУ «Института химии
им. В.И. Никитина НАН Таджикистана»

д.х.н., профессор академик
НАН Таджикистана
Ганиев И.Н. 
соискатель ТТУ им. М.С. Осими
Одинаев А.Х. 
к.т.н. старший преподаватель
кафедры «Металлургия»
ТТУ им. М.С. Осими
Ходжаев Ф.К. 

От ГУП «Коргоҳи машинасозӣ»

главный инженер

Ходиев Д.М. 

Начальник алюминиевого и
цветного металла

Хафизов М. 

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Ганиев И.Н.**

Является автором изобретения **Свинцовый баббит**

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

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

Страна **Республика Таджикистан**

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

Приоритет изобретения **03.05.2022**

Дата подачи заявления **03.05.2022**

Заявление № **2201673**

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

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

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





Республика Таджикистан

(19) **ТJ** (11) **1327**
(51) **МПК: C22C 11/06**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2201673
(22) 03.05.2022
(46) Бюл. 190, 2022
(71)(73) Государственное научное учреждение
"Физико-технический институт им. С.У. Умарова"
Национальной академии наук Таджикистана
(72) Ганиев И.Н. (ТJ); Шокиров Ф.Ш. (ТJ);
Ходжаназаров Х.М. (ТJ); Ходжаев Ф.К. (ТJ);
Зарифова М.С. (ТJ); Холмуродов Ф. (ТJ); Шарифов
С.К. (ТJ); Ботуров К. (ТJ); Сафаров А.Г. (ТJ)
(54) **СВИНЦОВЫЙ БАББИТ**
(56) [1] – Патент СССР №865134 от 15.09.1981г.
[2] – Авторское свидетельство СССР №388049
от 22.06.1971г.
[3] – ГОСТ 1320 – 74 (ИСО 4383-91). Группа
B51. Межгосударственный стандарт. Баббиты оло-
вянные и свинцовые, технические условия.
(57) Изобретение относится к металлургии
сплавов на основе свинца, предназначенных для из-
готовления антифрикционного слоя в многослойных
подшипниках скольжения для двигателей внутренне-

2

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

Данные сплавы не обладают достаточным
уровнем коррозионной стойкости. Целью изобре-
тения 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 ле-
гируется дополнительно одним металлом из группы
литий, натрий калий, при следующем соотношении
компонентов, мас. %:

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

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Ходжаев Ф.К.**

Является автором изобретения **Свинцовый баббит**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **1424**

Патентообладатель **Технологический университет Таджикистана**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Ганиев И.Н., Амонзода И.Т., Одинаев А.Х., Ходжаназаров Х.М.,
Одиназода Х.О., Зарифова М.С., Шарифов С.К.**

Приоритет изобретения **30.12.2022**

Дата подачи заявления **30.12.2022**

Заявление № **2201776**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан

18 сентября 2023

Малый действителен с **30 декабря 2022** г. по **30 декабря 2032** г.
Патент

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





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) 1424
 (51) **МПК** (2022)
 C 22 C 11/00

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
 ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 2201776

(22) 30.12.2022

(46) Бюл.199, 2023

(71) (73) Технологический университет Таджикистана

(72) Ганиев И.Н. (TJ); Амонзода И.Т. (TJ);
 Одинаев А.Х. (TJ); Ходжаев Ф.К. (TJ);
 Ходжаназаров Х.М. (TJ); Одиназода Х.О.
 (TJ); Зарифова М.С. (TJ); Шарифов С.К.
 (TJ).

(54) Свинцовый баббит

(56) 1. Патент США № 3512221

2. Патент РФ № 2636548

3. ГОСТ Р 58019-2017

(57) Изобретение относится к металлургии
 сплавов на основе свинца, предназначенных
 для изготовления антифрикционного слоя в

многослойных подшипниках скольжения для
 двигателей внутреннего сгорания, шатунных
 подшипников, вкладышей, упорных подшипников и
 другое.

Свинцовый баббит содержит сурьму, олово и
 дополнительно один металл из группы кальций,
 стронций, барий при следующем соотношении
 компонентов, масс. %:

Сурьма	14-16
--------	-------

Олово	9-11
-------	------

Один металл из группы кальций, стронций, барий	0,01-1,0
--	----------

Свинец	остальное
--------	-----------

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Ходжаев Ф.К.**

Является автором изобретения **СВИНЦОВЫЙ БАББИТ**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **1383**

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

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Ганиев И.Н., Шокиров Ф.Ш., Холмуродов Ф., Зарифова М.С.,
Ходжаназаров Х.М., Сафаров А.Г., Одинаев А.Х.**

Приоритет изобретения **18.10.2022**

Дата подачи заявления **18.10.2022**

Заявление № **2201741**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан **05 мая 2023**

Малый действителен с **18 октября 2022 г.**^{по} **18 октября 2032 г.**
Патент

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





Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ

ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(19) **TJ** (11) **1383**
(51) МПК: (2021):C22 C 11/06

1

- (21) 2201741
(22) 18.10.2022.
(46) Бюл. 195, 2023
(71) (73) Государственное научное учреждение
«Физико-технический институт имени
С.У.Умарова» Национальной академии наук Таджи-
кистана (TJ)
(72) Ганиев И.Н. (TJ); Шокиров Ф.Ш. (TJ); Холму-
родов Ф. (TJ); Зарифова М.С. (TJ); Хочаев Ф.К. (TJ);
Хочаназаров Х.М. (TJ); Сафаров А.Ф. (TJ); Одинаев
А.Х. (TJ)
(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. Меж-
государственный стандарт. Баббиты оловянные и
свинцовые, технические условия.

2

- (57) Изобретение относится к металлургии сплавов на
основе свинца, предназначенных для изготовления
антифрикционного слоя в многослойных подшипниках
скольжения для двигателей внутреннего сгорания, ша-
тунных подшипников, вкладышей, упорных подшип-
ников и другое.
Целью изобретения является повышение коррозион-
ной стойкости свинцовых баббитов, содержащих
сурьму и олова, при сохранении усталостной прочно-
сти.
Для достижения поставленной цели известный свин-
цовый баббит, содержащий сурьму и олова легируется
дополнительно одним металлом из группы лантан,
церий, неодим при следующем соотношении компо-
нентов, мас. в %: сурьма - 14-16; олова - 9-11; один из
металлов группы лантан, церий, неодим - 0,01 – 1,0;
свинец - остальное.

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН

ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

МАЛЫЙ ПАТЕНТ

№ TJ 1545

на изобретение

Свинцовый баббит

Патентообладатель Государственное научное учреждение "Центр исследования инновационных технологий" при Национальной академии наук Таджикистана

Страна Республика Таджикистан

Автор (ы) Ганиев И.Н. TJ; Эшов Б.Б. TJ; Джумъев М.Б. TJ; Муллоева Н.М. TJ; Ходжаназаров Х.М. TJ; Ходжаев Ф.К. TJ; Одиназода Х.О. TJ;

Приоритет изобретения 13.06.2024

Дата подачи заявки 13.06.2024

Заявка № 2401966

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан

18 октября 2024

Малый
патент действителен с 13 июня 2024

г. по 13 июня 2034 г.





Республика Таджикистан
C22C11/08

(19) **TJ** (11) 1545
(51) **МПК** C22C11/06;

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. TJ; Эшов Б.Б. TJ; Джумъев М.Б. TJ; Муллоева Н.М. TJ; Ходжаназаров Х.М. TJ; Ходжаев Ф.К. TJ; Одиназода Х.О. TJ;
(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.

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Ходжаев Ф.К.**

Является автором изобретения **СВИНЦОВЫЙ БАББИТ**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **1626**

Патентообладатель **ГНУ "Центр исследования инновационных технологий
НАНТ"**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Ганиев И; Эшов Б.Б; Махмадуллоев Р.З; Ходжаназаров Х.М;
Одиназода Х.О; Джумъаева М.Б.**

Приоритет изобретения **10.12.2024**

Дата подачи заявления **10.12.2024**

Заявление № **2402032**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан

7 августа 2025

Малый действителен с **10 декабря 2024** г. по **10 декабря 2034** г.
Патент

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





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) 1626
(51) МПК C22C 11/08; C22C 11/10ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2402032
(22) 10.12.2024
(46) Бюл. 222, 2025
(71) ГНУ "Центр исследования инновационных технологий НАНТ" (TJ)
(72) Ганиев И. (TJ); Эшов Б.Б. (TJ); Махмадуллоев Р.З. (TJ); Ходжаназаров Х.М. (TJ); Ходжаев Ф.К. (TJ); Одиназода Х.О. (TJ); Джумъаева М.Б. (TJ)
(73) ГНУ "Центр исследования инновационных технологий НАНТ" (TJ)
(54) СВИНЦОВЫЙ БАББИТ
(56) 1 – Патент СССР №865134 от 15.09.1981г.
2 – Авторское свидетельство СССР №388049 от 22.06.1971г.
3 – ГОСТ 1320 – 74 (ИСО 4383-91). Группа В51. Межгосударственный стандарт. Баббиты оловянные и свинцовые, технические условия.
(57) Изобретение относится к металлургии сплавов на основе свинца, предназначенных для изготовления антифрикционного слоя в многослойных подшипниках скольжения для

2

двигателей внутреннего сгорания, моторно – осевых подшипниках электровозов, путевых машин, деталях паравозов и другого оборудования тяжелого машиностроения. Данные сплавы не обладают достаточным уровнем коррозионной стойкости.

Целью изобретения является повышение коррозионной стойкости свинцовых баббитов, содержащих сурьму и олова, при сохранении усталостной прочности. Для достижения поставленной цели известный свинцовый баббит, содержащий сурьму и олова, легируется дополнительно одним металлом из группы алюминий, бериллий, висмут при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Сурьма	14-16
Олова	9-11
Один металл из группы алюминий, бериллий, висмут	0,1 – 2,0
Свинец	остальное.