

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН**

**ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. акад. М.С. Осими**

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА

ИНСТИТУТ ХИМИИ им.В.И Никитина

На правах рукописи

УДК 620.1 34.43 156

ХАЙДАРОВ АШРАФХОН МАЪРУФХОНОВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ОЛОВА, ВИСМУТА И ИТТЕРБИЯ
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦА**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности
05.02.01 - Материаловедение (05.02.01.02-отрасль машиностроение)**

Душанбе – 2023

Работа выполнена на кафедре «Общей и неорганической химии» Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими и в лаборатории «Коррозионностойкие материалы» ГНУ «Институт химии им. В. И. Никитина» НАН Таджикистана

Научный руководитель: **Эшов Бахтиёр Бадалович** - доктор технических наук, доцент, директор Центра по исследованию инновационных технологий Национальной академии наук Таджикистана

Официальные оппоненты: **Амонзода Илхом Темур, (Амонов Илхомджон Темурбоевич)**
Доктор технических наук, доцент, ректор Технологического университета Таджикистана

Ширинов Миркурбон Чиллаевич
кандидат технических наук, и.о.доцента, декан факультета технологии Таджикского государственного педагогического университета им. С.Айни

Ведущая организация: Горно-металлургический институт Таджикистана в городе Бустон

Защита состоится «8» июля 2023г. в 8⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 6D.КОА-028 при Таджикском техническом университете им. акад. М.С. Осими, по адресу: 734042, г. Душанбе, пр. академиков Раджабовых, 10.
Email: adliya69@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими - www.ttu.tj

Автореферат разослан «_____» _____ 2023 года

**Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук**

Бабаева А.Х.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Сплавы на основе свинца являются одним из древнейших материалов, которые используются человечеством уже более 7000 лет. Широкое применение свинца связано с возникновением и развитием технологичных отраслей как аккумуляторное (химические источники тока), кабельное производство и атомная энергетика.

Свинец имеет широкую область применения, в частности в производстве аккумуляторов, химической и кабельной промышленности, легкоплавких сплавах (типография, баббиты, пропой, подшипники), защите от рентгеновских и гамма -лучей, антидетонаторе бензина и инициаторе во взрывчатых веществах.

Современная промышленность потребляет широкий класс свинца и его сплавов. В чистом виде используется для создания защитных листов от радиации в атомных электростанциях и рентгеновских кабинетах. Сплавы с оловом и другими металлами (баббитами) применяются для изготовления подшипников различного назначения. Также свинцовые сплавы используются для изготовления пропоев, боеприпасов и резервуаров. Группа сплавов свинца с сурьмой широко применяется в аккумуляторной промышленности и защите кабелей. Перспективным направлением использования сплавов свинца с висмутом является атомная энергетика. На его основе создается теплоноситель для атомных реакторов.

Необходимо отметить, что расширение области применения свинца и его сплавов требует систематического исследования с целью улучшения свойств существующих сплавов или разработки состава новых сплавов с улучшенными эксплуатационными и технологическими свойствами.

Для создания современной техники необходимы материалы, обладающие специфическими свойствами. Это обусловлено развитием различных областей производства, расширением сферы применения металлических сплавов и загрязнения окружающей среды. К разрабатываемым новым сплавам в зависимости от их области применения предъявляются высокие механические, электрические, теплофизические, физико-химические свойства. Сплавы от стадии разработки до превращения в готовое изделие подвергаются различным технологическим операциям и высоким температурам. Поэтому к окислительным процессам особый интерес имеют как исследователи, так и технологи.

Степень разработанности исследования. Исходя из расширения сферы использования исследованию различных свойств сплавов свинца с другими металлами посвящено много фундаментальных работ. В данных работах изучены вопросы коррозии и поведения свинцовых сплавов при высоких температурах со щелочноземельными металлами, сурьмой, алюминием. В период изучения различных свойств сплавов разработаны новые составы сплавов, определено допустимое количество легирующих элементов. Изученность физико-химических, механических, термодинамических и теплофизических свойств сплавов свинца с висмутом, оловом недостаточна, а с иттербием отсутствует. Висмут и олово являются ближайшими соседями свинца и по многим параметрам являются похожими, а элементы цериевой подгруппы относятся к f элементам.

Исходя из вышеизложенного изучение влияния висмута, олова и иттербия на механические, теплофизические, и термодинамические свойства, а также термохимия интерметаллидов свинца с элементами цериевой подгруппы представляет как теоретический, так и практический интерес.

Связь работы с государственными программами. Работа проводилась в рамках выполнения Программы инновационного развития Республики Таджикистан на 2011-2020годы; Программы ускоренной индустриализации Республики Таджикистан на период 2020-2025 гг.; Программы среднесрочного развития Республики Таджикистан на 2021- 2025. и др. Реализация этих программ обеспечивает выполнение главного документа страны - Стратегии развития Республики Таджикистан на период до 2030 года, согласно которой Таджикистан переходит от аграрно-индустриальной к индустриально-аграрной модели развития.

Целью работы явилось установление кинетических закономерностей газовой и электрохимической коррозии, определение изменения термодинамических характеристик и теплофизических свойств сплавов свинца с оловом, висмутом, иттербием и некоторых лантанидов в зависимости от состава сплавов, температуры и концентрации.

Задачи, решенные для **достижения** цели:

- исследован процесс газовой коррозии сплавов свинца с добавками олова, висмута и иттербия в зависимости от температуры и состава сплавов;
- исследована электрохимическая коррозия сплавов свинца с добавками олова, висмута и иттербия в зависимости от состава сплавов и концентрации электролита;
- изучены зависимости теплофизических свойств и термодинамических функций свинца и его сплавов с оловом, висмутом и иттербием от температуры;
- определены и/или уточнены термохимические характеристики сплавов свинца, богатых лантанидами цериевой подгруппы, установлены закономерности их изменения в зависимости от природы лантаноидов;

Объект исследования - свинец и его сплавы с оловом, висмутом и иттербием, полученные при определенном технологическом режиме.

Предмет исследования: исследование физико-химических и эксплуатационных свойств сплавов свинца с малыми добавками олова, висмута, иттербия и некоторых лантанидов цериевой подгруппы, определение влияния различных факторов на закономерности их изменения.

Использованные методы исследования.

В качестве объекта исследования использовались сплавы свинца с оловом, висмутом и иттербием и интерметаллиды свинца с элементами цериевой подгруппы. Исследования проводились термогравиметрическим (установка для изучения процесса окисления металлов и сплавов) твердомером (ТШ-2М), полуэмпирическим и потенциостатическим (потенциостат ПИ-50.1), ИК-спектроскопическим (UR-20) методами и определением теплоемкости в режиме «охлаждения». Обработку экспериментальных данных провели с применением программы Microsoft Excel. Применены полуэмпирические и расчётные методы оценки термохимических характеристик сплавов свинца с лантаноидами.

Научная новизна исследований. Установлено положительное воздействие добавления олова, висмута и иттербия в пределах до 0,5мас% к свинцу, заключающееся в увеличении анодной устойчивости последнего. Этому способствует сдвиг коррозионного потенциала, потенциалов репассивации и питтингообразования в сторону положительных значений. Скорость коррозии сплавов в более концентрированном растворе имеет наибольшее значение.

Получена температурная и концентрационная зависимость изменения кинетики окисления сплавов свинца с оловом и висмутом в атмосфере воздуха, показывающая, что с увеличением количества добавок висмута и олова скорость окисления незначительно падает. Высокая температура значительно ускоряет процесс газовой коррозии сплавов.

Установлены закономерности изменения теплоемкости и термодинамических функций сплавов свинца с оловом, висмутом и иттербием в зависимости от количества добавок и температуры, заключающиеся в:

- увеличении концентрации висмута, олова и иттербия в сплаве, приводящей к росту энтальпии и энтропии и падению значений энергии Гиббса;
- росте температуры, энтальпия, энтропия и теплоёмкость растут, а энергия Гиббса, наоборот.

Получены сведения о термохимических показателях – температуре и энтальпии плавления интерметаллидов (ИМ) систем Pb-Ln составов Pb_3Ln , Pb_2Ln , Pb_4Ln_3 , $PbLn$, $Pb_{10}Ln_{11}$ и Pb_4Ln_5 (где Ln –лантаниды цериевой подгруппы). Установлены и составлены математические модели закономерности их изменения в зависимости от природы лантанидов.

Теоретическая ценность исследования. Изложены теоретические аспекты механизма влияния легированных элементов на изменение теплоемкости и термодинамических функций от температуры и состава, закономерности поведения при высоких температурах и в агрессивных средах сплавов свинца с оловом, висмутом и иттербием, влияние агрессивной хлоридсодержащей среды и концентрации легирующих добавок на коррозионную стойкость и жароустойчивость свинца и его сплавов.

Уточнены энтальпия и температура плавления ИМ систем Pb-Ln богатых свинцом (где Ln –лантаниды цериевой подгруппы). Установлены и составлены математические модели закономерности изменения их в зависимости от природы лантаноидов.

Практическая значимость исследования. Экспериментальным путем определены оптимальные концентрации олова, висмута и иттербия в сплавах со свинцом, которые имеют наибольшую устойчивость к электрохимической и газовой коррозии. Полученные данные по теплофизическим свойствам сплавов свинца с некоторыми редкоземельными металлами могут быть использованы при расчетах тепловых параметров материалов на основе свинца и в развитии макроскопической теории тепловых свойств металлов и сплавов.

Полученные результаты применены в учебном процессе Технического колледжа Таджикского технического университета имени акад. М.С. Осими (имеется

акт внедрения). Получен патент Республики Таджикистан на разработанный новый состав сплава на основе свинца (патент №ТJ 1212).

На защиту выносятся следующие положения:

- установленные энергетические и кинетические параметры процесса окисления сплавов свинца с оловом, висмутом и закономерности их изменения от температуры и состава сплавов;

- закономерности изменения электрохимической коррозии сплавов свинца с оловом, висмутом и иттербием в среде хлорида жидкого раствора натрия различного состава;

- результаты исследований изменения теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функций сплавов свинца с оловом, висмутом и иттербием;

- уточнённые и/или определённые величины температуры и энтальпии плавления сплавов свинца, богатых лантанидами цериевой подгруппы. Закономерности их изменения в зависимости от природы и содержания лантанидов в сплавах.

Достоверность научных результатов. Достоверность результатов исследований обеспечивается применением современных методов исследований на тарированных модернизированных и усовершенствованных приборах и установках, их воспроизводимостью и сравнением результатов с данными других авторов.

Отрасль исследования. Исследования относятся к материаловедению свинцовых сплавов и посвящены их технологическим, техническим и эксплуатационным свойствам. Соответствуют паспорту специальности 05.02.01 – Материаловедение (05.02.01.02- отрасль машиностроения).

В этапы исследования входят анализ состояния проблемы и определение цели и задачи исследования, получения сплавов свинца с оловом, висмутом, иттербием и некоторыми лантанидами с последующим экспериментальным исследованием их электрохимической и газовой коррозии, теплофизических и термодинамических характеристик, физико-химических и термохимических свойств.

Личный вклад соискателя заключается в выполненных в отдельности и в соавторстве поиске и разработке методов и решения сформулированных задач, а также в проведении экспериментов, получении и обработке полученных результатов, их интерпретации и публикации, формулировке выводов.

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов. Основные положения диссертации представлялись и докладывались на VIII Междун. научно-пр. конф. «Перспективы развития науки и образования», (Душанбе, 2016); VIII Нумановских чтениях «Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан» (Душанбе, 2016); XIV Нумановских чтениях «Вклад молодых ученых в развитие химической науки», (Душанбе, 2017); III, IV научно-пр. конф. аспирантов, магистрантов и студентов «Наука – основа инновационного развития» в ТТУ им. академика М.С. Осими, (Душанбе, 2018, 2019); IV междун. научно-пр. конф. «Вопросы физической и координационной химии», посвященной памяти докторов химических наук, профессоров Якубова Х.Х и Юсуфова З.Н., (Душанбе, 2018); International symposium on innovative development of science. Research center of innovative technologies Tajikistan

National Academy of science, (Dushanbe. 2020); XVII Нумановских чтениях «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке». (Душанбе 2022); науч.–практ. конф. “Современное состояние и перспективы физико-химического анализа”, (Душанбе, 2023).

Опубликование результатов диссертации.

По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 5 статей в журналах, входящих в перечень ведущих рецензируемых журналов, рекомендуемых ВАК при Президенте Республики Таджикистан, «Доклады Академии наук Республики Таджикистан», «Известия АН Республики Таджикистан», «Политехнический вестник, серия: инженерные исследования», Вестник ТТУ им. М.С. Осими», «Вестник технологического университета Таджикистана» и 9 материалов конференций различного уровня, а также получен один патент Республики Таджикистан

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка использованной литературы. Диссертация изложена на 144 страницах компьютерного набора, включая 36 рисунков, 35 таблиц, 122 наименования источников литературы и приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложены предпосылки и основные проблемы исследования, обоснована актуальность работы, раскрыта структура диссертации.

В первой главе рассмотрены диаграмма состояния, механические и физико-химические свойства свинца и его сплавов с элементами таблицы периодической системы; особенности высокотемпературного окисления свинца и его сплавов; влияние примесей и легирующих добавок на поведение свинца. На основе выполненного обзора определены задачи исследования

Во второй главе приведены методы получения сплавов, методика проведения эксперимента и результаты исследования механических свойств и электрохимической коррозии свинцовых сплавов с добавками висмута, олова и иттербия.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию кинетики окисления свинцового сплава с оловом и висмутом в твердом состоянии.

В четвертой главе приведены результаты исследования теплофизических свойств сплавов систем Pb-Bi, Pb-Sn и Pb-Yb и термохимических характеристик интерметаллидов систем свинец – лантаниды цериевой подгруппы.

Диссертационная работа завершается общими выводами, списком цитированной литературы и приложением.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. Получение сплавов и исследование твердости и электрохимической коррозии сплавов систем Pb-Bi (Sn, Yb)

Для получения сплавов использовались свинец марки С2 (ГОСТ3778-89), висмут металлический марки Ви1 (ГОСТ 10928-90), олово металлическое марки О2 (ГОСТ 860-75), иттербий металлический чистотой 99.9% (ТУ 48-4-204-72).

Сплавы на основе свинца с добавками олова, висмута и иттербия получили в вакуумной печи СНВ -0,5 в атмосфере инертного газа. Взвешивание сплавов производили на аналитических весах АРВ-200 с точностью $0,1 \cdot 10^{-4}$. В случае отклонения веса сплава от заданного на более 0,5% плавку повторяли. Образцы в виде цилиндра длиной 140 мм и диаметром 8 мм отливали в изложнице из графита. Торец цилиндра использовался как рабочий электрод.

Механические свойства сплавов являются одной из определяющих при их использовании как конструкционный материал. В данной работе определена твердость сплавов по методу Бринелля согласно ГОСТу 9012-59 на стационарной установке ТШ-2М. Результаты испытания представлены в графическом виде на рисунке 1.

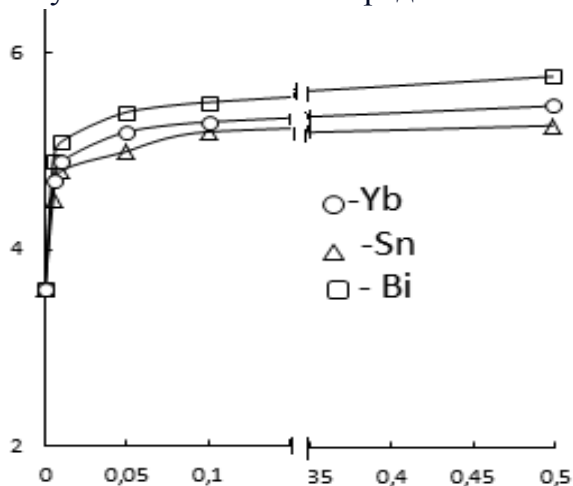


Рисунок 1- Кривые твердости сплавов свинца с оловом, висмутом и иттербием в зависимости от состава

Как видно из рисунка 1, небольшие добавки олова, висмута и иттербия добавляют свинцу твердость. При сравнении результатов наибольший положительный эффект оказывает висмут. По-видимому, дальнейшее повышение концентрации исследованных сплавов монотонно увеличивает твердость свинца. Рассчитанные пределы прочности сплавов имеют такую же закономерность.

Электрохимические исследования свинцовых сплавов проводили на потенциостате ПИ-50-1.1 в потенциостатическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с с программатором ПР-8 и самозаписью на ЛКД-4. Температуру раствора поддерживали постоянно 20 °С с помощью термостата МЛШ-8.

Для электрохимических исследований образцы поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении в исследуемый раствор (Е_{св.кор.} – потенциал свободной коррозии, или стационарный), до значения потенциала, при котором происходит резкое возрастание плотности тока -2 А/м² (рисунок 2, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении до значения потенциала -0,590 В, в результате чего происходило подщелачивание приэлектродного слоя поверхности образца (рисунок 2, кривая II). Наконец, образцы повторно поляризовали в положительном направлении (рисунок 2, кривая III), при этом при переходе от катодного к анодному ходу фиксируется потенциал начала пассивации (Е_{нп}).

В рамках данной работы исследовано электрохимическое поведение сплавов системы Pb-Bi в среде электролита NaCl различной концентрации. Содержание висмута в свинце составляло 0,005, 0,01, 0,05, 0,1 и 0,5 мас. %. Результаты исследования представлены на рисунке 3 и в таблице 1.

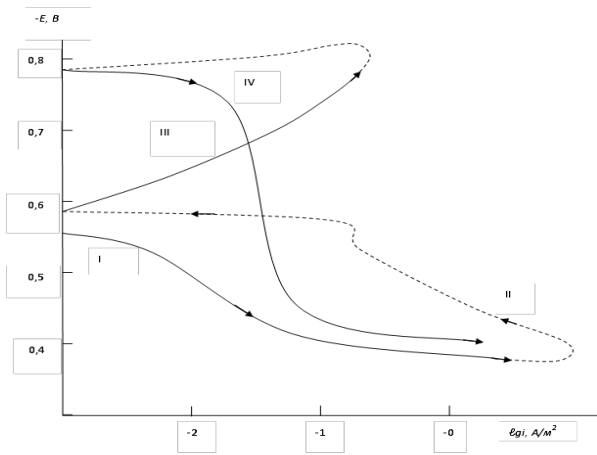


Рисунок 2 - Полная поляризационная кривая чистого свинца в среде 3% NaCl при скорости развёртки потенциала 2мВ/с.

Зависимость изменения потенциала свободной коррозии во времени для сплавов системы Pb-Bi в среде электролита 0,03%, 0,3% и 3%-ного NaCl показывает, что как для чистого свинца, так и для сплавов с висмутом независимо от содержания и времени характерно смещение потенциала свободной коррозии в положительную область на начальном этапе (рисунок 3). При этом для исследуемых сплавов стабилизация потенциала свободной коррозии наблюдается в течение 30-40 мин, что свидетельствует об относительно высокой их пассивации. Как следует из рисунка 3, с увеличением содержания висмута, потенциал свободной коррозии образцов сплавов смещается в положительную область. Наиболее положительное значение потенциала (-0,4 -0,5В) в среде электролита 3%-ного NaCl имеет сплав, легированный 0,005-0,5 мас.% висмута. В более разбавленном растворе электролита NaCl исследуемые сплавы имеют менее высокое значение потенциала свободной коррозии.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что потенциал коррозии сплавов при наложении внешнего тока независимо от их состава сдвигается в положительную область.

Значение потенциалов питтингообразования и репассивации сплавов при всех концентрациях электролита NaCl смещается в область положительных значений. Плотность тока коррозии и соответственно скорость коррозии сплавов системы Pb-Bi с ростом концентрации хлорид-иона в электролите увеличиваются. Данная зависимость характерна для всех сплавов независимо от их состава и особенностей физико-химических свойств легирующего компонента.

С изменением состава сплава, т.е. с ростом концентрации висмута в сплаве наблюдается уменьшение плотности тока коррозии, что сопровождается снижением скорости коррозии. Влияние концентрации электролита характеризуется тем, что, если скорость коррозии свинца в 0,03%-ном растворе NaCl составляет 15,40 г/м²·час, то этот показатель в 3,0 %- ном растворе увеличивается до 18,91г/м²·час (таблица1).

Добавки висмута в пределах исследованных концентраций приводят к замедлению скорости электрохимической коррозии в среде электролита NaCl.

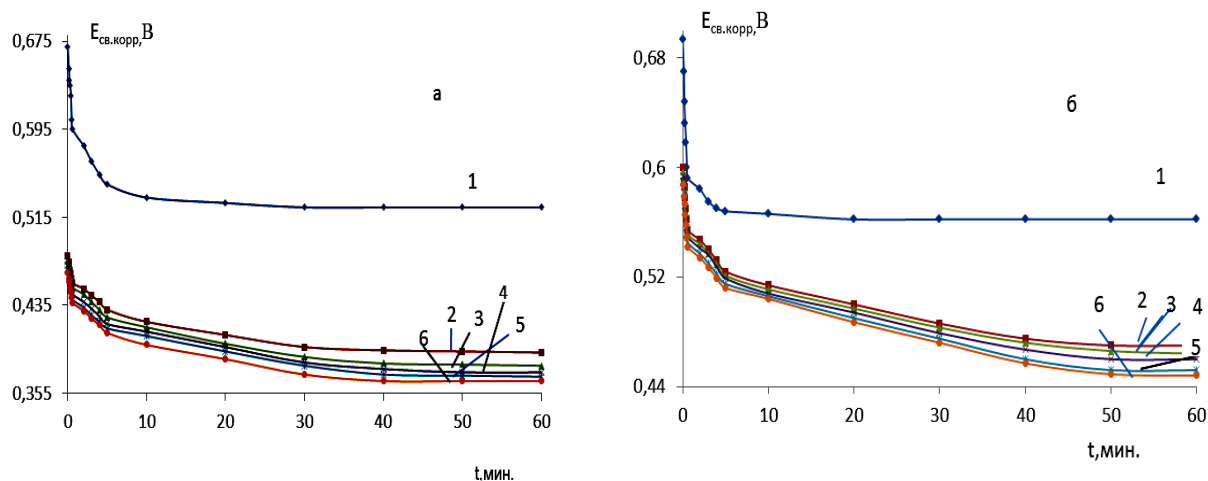


Рисунок 3- Зависимость изменения потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплавов свинца (1), содержащих, мас. % 0,005(2); 0,01(3); 0,05(4); 0,1(5) и 0,5(6) висмута, в среде электролита 3,0 (а) и 0,03%-ного(б) NaCl.

Таблица 1 - Коррозионно – электрохимические характеристики сплавов системы Pb-Bi в среде электролита NaCl различной концентрации

Содер. Bi в Pb, мас. %	Конц. NaCl,	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		$-E_{св.к}$	$-E_{корр.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{рп.}$	$i_{кор} \cdot 10^{-2}$ А/м ²	$K \cdot 10^{-3}$ г/м ² ·час
-	0.03 %	0.524	0.712	0.380	0.450	0.80	15.40
0.005		0.392	0.620	0.300	0.376	0.76	14.66
0.01		0.380	0.615	0.280	0.360	0.72	13.89
0.05		0.374	0.606	0.266	0.352	0.69	13.31
0.1		0.370	0.596	0.250	0.352	0.66	12.73
0.5		0.366	0.590	0.250	0.350	0.63	12.59
-	0.3 %	0.543	0.720	0.420	0.510	0.85	16.40
0.005		0.425	0.650	0.340	0.400	0.82	15.82
0.01		0.420	0.638	0.332	0.382	0.77	14.86
0.05		0.414	0.620	0.324	0.380	0.73	14.08
0.1		0.408	0.606	0.320	0.374	0.70	13.51
0.5		0.404	0.600	0.320	0.370	0.67	12.93
-	3.0 %	0.562	0.780	0.450	0.548	0.98	18.91
0.005		0.470	0.670	0.380	0.460	0.90	17.37
0.01		0.464	0.662	0.375	0.456	0.84	16.21
0.05		0.460	0.654	0.366	0.450	0.81	15.63
0.1		0.452	0.650	0.360	0.442	0.78	15.05
0.5		0.448	0.646	0.355	0.440	0.74	14.28

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о положительном влиянии висмута на коррозионно-электрохимические характеристики свинца.

Результаты исследований электрохимической коррозии сплавов системы Pb-Sn представлены в таблице 2. Видно, что при выдержке образцов сплава в 0.03; 0.3 и 3%-ном жидком электролите NaCl потенциал свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр}}$) смещается в положительную область.

Таблица 2 - Коррозионно – электрохимические характеристики сплавов системы Pb-Sn в среде электролита NaCl. Скорость развёртки потенциала 2мВ/с

Среда	Содержание олова, мас. %	Электрохимические потенциалы				Скорость коррозии	
		$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{реп.}}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		В (х. с. э.)				А/м^2	$\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$
3% NaCl	-	0.562	0.780	0.450	0.548	0.98	18.91
	0.005	0.501	0.718	0.352	0.424	0.82	15.95
	0.01	0.464	0.710	0.341	0.414	0.66	12.44
	0.05	0.421	0.682	0.329	0.405	0.59	11.14
	0.1	0.391	0.670	0.316	0.402	0.48	9.23
	0.5	0.379	0.657	0.308	0.402	0.39	7.23
0.3% NaCl	-	0.539	0.716	0.416	0.493	0.81	15.80
	0.005	0.476	0.706	0.331	0.394	0.72	14.38
	0.01	0.461	0.686	0.327	0.378	0.56	11.01
	0.05	0.426	0.678	0.316	0.367	0.45	9.66
	0.1	0.404	0.659	0.312	0.364	0.35	7.95
	0.5	0.371	0.636	0.311	0.356	0.29	7.11
0.03% NaCl	-	0.527	0.701	0.376	0.435	0.69	14.02
	0.005	0.521	0.682	0.316	0.363	0.53	10.21
	0.01	0.516	0.656	0.310	0.352	0.46	9.36
	0.05	0.504	0.647	0.305	0.344	0.42	7.92
	0.1	0.486	0.635	0.268	0.332	0.36	7.14
	0.5	0.432	0.624	0.257	0.327	0.31	6.32

Из таблицы 2 следует, что добавки олова смещают в положительную область и потенциалы коррозии, а также потенциалы питтингообразования и репассивации свинца. Данная закономерность наблюдается при всех исследованных концентрациях хлорида натрия.

Скорость коррозии свинца плавно снижается с ростом концентрации легирующего компонента, и такая зависимость имеет место при трёх концентрациях агрессивной среды. Снижение скорости коррозии свинца с оловом в электролите NaCl сопровождается смещением анодных кривых в более положительную область потенциала. Анодная ветвь кривых сплавов располагается левее кривой чистого свинца, т.е. в области более положительных потенциалов.

Изменение свойств свинца при его легировании оловом можно объяснить его модифицирующим действием на структуру свинца, т.е. влиянием на величину кристаллов твердого раствора олова в свинце.

Электрохимическое поведение сплавов свинца с иттербием в 3%-ном жидком электролите NaCl характеризуют данные таблицы 3.

Таблица 3 - Коррозионно – электрохимические характеристики сплавов системы Pb-Yb в среде 3%-ного NaCl.

Содержание Yb в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы				Скорость коррозии	
	$-E_{св.к.}$	$-E_{корр.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{рп.}$	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
	В				A/m^2	$г/м^2 \cdot час$
-	0.562	0.780	0.450	0.548	0.98	18.91
0.005	0.461	0.685	0.350	0.430	0.94	18.14
0.01	0.458	0.674	0.344	0.422	0.91	17.56
0.05	0.454	0.672	0.340	0.418	0.87	16.79
0.1	0.450	0.660	0.332	0.410	0.85	16.40
0.5	0.445	0.656	0.325	0.410	0.81	15.63

При анализе результатов электрохимической коррозии металлов и сплавов следует учесть, что на их характер и скорость влияют много факторов как внутренних, так и внешних. По-видимому, в данном случае определяющим является продукт коррозии и его характеристики, от которого зависит в целом скорость коррозии.

Таким образом, потенциостатическим методом при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с установлено, что добавки олова, висмута и иттербия до 0.5мас.% снижают скорость коррозии свинца в среде 0.03%; 0.3 и 3%-ного NaCl. При этом наблюдается смещение потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов в область положительных значений.

2. Исследование газовой коррозии свинцовых сплавов с добавками олова и висмута

Для определения скорости окисления сплавов использовали термогравиметрический метод. К достоинствам данного метода следует отнести относительную простоту аппаратного оформления и возможности его использования для высоких температур ($>1773K$). Этот метод обладает малой инертностью и невысокой чувствительностью к неравномерности температурных полей в зоне реакции и относится к изотермическим в том отношении, что окисление определяют при нескольких постоянных значениях температуры.

Результаты исследования кинетики окисления сплавов представлены в таблицах 4, 5 и на рисунках 4 и 5. Окисление чистого свинца в твердом состоянии при указанных температурах характеризуется незначительными скоростями окисления (рисунок 4, таблица 4). При высоких температурах (выше 400K) окисление протекает ускоренными темпами. При окислении свинца его поверхность покрывается пленкой серого цвета.

Графическое изображение окисления сплавов в виде зависимости изменения удельной массы от времени аналогично чистому металлу (рисунок 4). Процесс

окисления сплавов на начальном этапе протекает почти линейно, особенно при высоких температурах, но приблизительно к 15-20 минуте после образования серой пленки замедляется. Следует отметить, что чистые твердые металлы обладают совершенными кристаллическими решетками, в которых возможно небольшое перемещение. При образовании первичного слоя продуктов окисления происходит пассивация, что замедляет ход процесса. В дальнейшем один из компонентов реакции должен проникать в этот слой, что зависит от механизма диффузии.

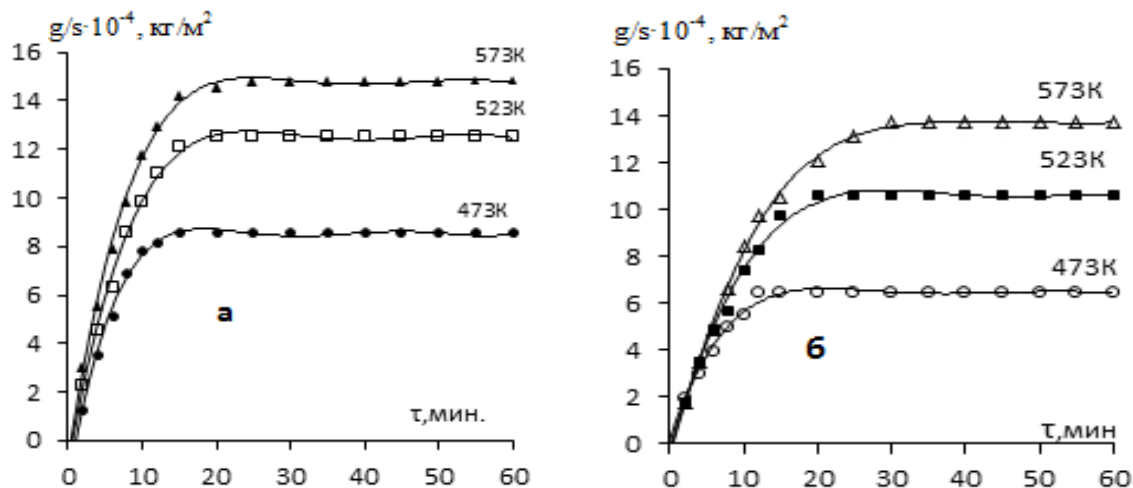


Рисунок 4 - Кривые окисления сплавов системы Pb-Bi, содержащих висмут, мас. %: а-0; б-0,05

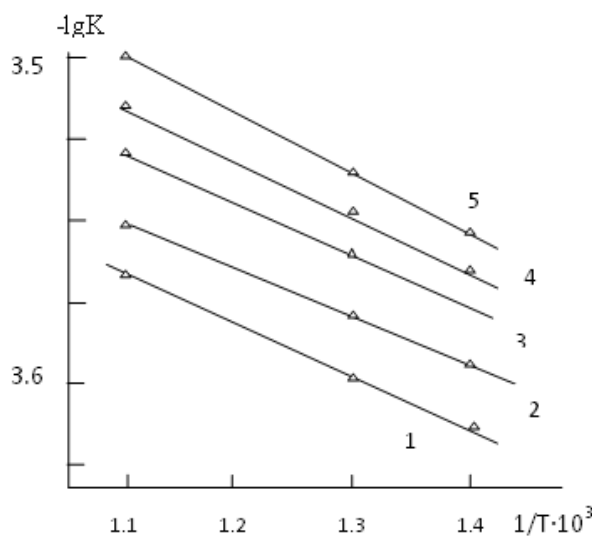


Рисунок 5 - Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплавов системы Pb-Bi, содержащих висмут, мас. %: 0.005(2); 0.01(3); 0.05(4); 0.1(5).

Приведенная на рисунке 5 зависимость $\lg K$ - $1/T$ для сплавов системы Pb-Bi показывает, что сплаву, содержащему 0.005 масс.% висмута, характерно наименьшее значение кажущейся энергии активации равное $15,34 \text{ кДж/моль}$ и соответственно максимальное значение истинной скорости окисления.

Таблица 4 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов системы Pb-Bi в твёрдом состоянии.

Содержание висмута в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Средняя скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль.
0.0	473	2.47	18.4
	523	3.82	
	573	4.24	
0.005	473	2.89	15.34
	523	4.38	
	573	4.82	
0.01	473	2.68	19.21
	523	4.11	
	573	4.32	
0.05	473	2.51	32.12
	523	3.82	
	573	4.08	
0.1	473	2.23	43.25
	523	3.46	
	573	3.76	
0,5	473	2.09	61.22
	523	3.14	
	573	3.51	

Висмут при концентрациях до 0,01мас.% существенного влияния не оказывает. Добавки висмута в пределах 0,5% незначительно увеличивают жаростойкость основного металла. Это может объясниться схожестью химического свойства висмута и свинца и образованием защитной пленки. Влияние температуры характеризуется повышением скорости взаимодействия компонентов сплава с окислительной средой (таблица 4).

Исходя из данных таблицы 4, влияние висмута можно характеризовать положительно, о чем свидетельствует рост значений кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов.

Графическое изображение зависимости изменения удельного веса образца от времени при постоянной температуре для сплавов системы свинец-олово приведено на рисунке 6. Окисление изучено в интервале концентраций от 0,05 до 0,5 % олова.

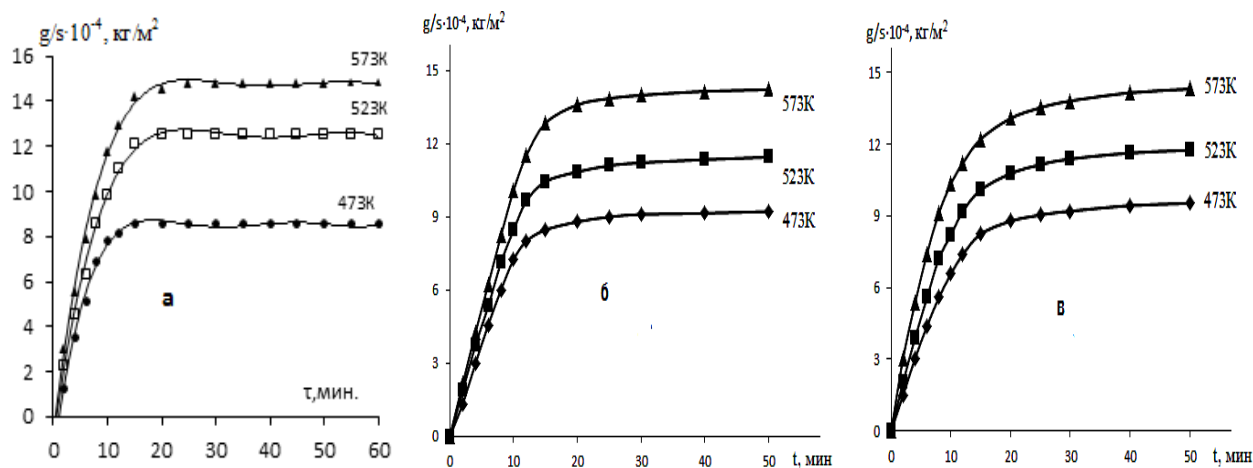


Рисунок 6–Кривые процесса окисления сплава свинца (а) с содержанием 0,01мас.%(б) и 0,1 мас.%(в) олова в твердом состоянии

Таблица 5 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов системы Pb-Sn в твёрдом состоянии.

Содержание висмута в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Средняя скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль.
0.0	473	2.47	18.4
	523	3.82	
	573	4.24	
0.005	473	2.37	25.2
	523	3.80	
	573	4.09	
0.01	473	2.54	19.3
	523	3.91	
	573	4,18	
0.05	473	2.73	17.6
	523	3.89	
	573	4.19	
0.1	473	2.88	16.4
	523	4.05	
	573	4,23	
0,5	473	3.27	13.2
	523	4.18	
	573	4.42	

Кривые указывают на незначительное влияние олова на окисляемость свинца. Окисление данных сплавов протекает по линейно-параболическому закону. Олово по сравнению со свинцом является более активным металлом и теоретически он должен окисляться первым. Однако здесь, по-видимому, приоритетным является

продукт реакции, так как значения скорости окисления и соответственно кажущаяся энергия активации незначительно меняются (таблица 5).

3. Исследование теплофизических свойств сплавов систем Pb-Bi, Pb-Sn и Pb-Yb

Одним из методов, позволяющим корректно установить температурную зависимость теплоемкости металлов и сплавов в области высоких температур, является метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов - исследуемого и эталонного по закону охлаждения Ньютона – Рихмана.

Расчет теплоемкости основывается на следующих уравнениях.

Количество тепла, переданное образцом объёма dV за время $d\tau$, равно

$$\delta Q = C_P^0 \cdot \rho \cdot d\tau \cdot dV, \quad (1)$$

где C_P^0 - удельная теплоёмкость металла;

ρ - плотность металла;

T - температура образца (принимается одинаковая во всех точках образца, так как линейные размеры тела малы, а теплопроводность металла велика).

Величину δQ можно подсчитать, кроме того, по закону Ньютона-Рихмана:

$$\delta Q = \alpha(T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau, \quad (2)$$

где dS – элемент поверхности,

T_0 – температура окружающей среды,

α - коэффициент теплоотдачи.

Приравнявая выражения (1) и (2), получим

$$C_P^0 \cdot \rho \cdot dT \cdot dV = \alpha(T - T_0) dS \cdot d\tau. \quad (3)$$

Количество тепла, которое теряет весь объем образца, равно

$$Q = \int_V C_P^0 \cdot \rho \cdot dT \cdot dV = \int_S \alpha(T - T_0) dS \cdot d\tau. \quad (4)$$

Полагая, что C_P^0 , ρ не зависят от координат точек объема, а α , T и T_0 не зависят от координат точек поверхности образца, можно написать:

$$C_P^0 \cdot \rho \cdot V \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T - T_0) S, \quad (5)$$

или

$$C_P^0 \cdot m \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T - T_0) S, \quad (6)$$

где V – объем всего образца, а $\rho \cdot V = m$ – масса,

S – площадь поверхности всего образца.

Соотношение (6) для двух образцов одинакового размера при допущении, что $S_1 = S_2$, $\alpha_1 = \alpha_2$ имеет вид:

$$C_{P_2}^0 = C_{P_1}^0 \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2} = C_{P_1}^0 \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{\Delta T}{\Delta \tau}\right)_1}{\left(\frac{\Delta T}{\Delta \tau}\right)_2}. \quad (7)$$

Следовательно, зная массы образцов m_1 и m_2 , скорости их охлаждения и удельную теплоемкость эталона $C_{P_1}^0$, можно вычислить скорости охлаждения и удельную теплоемкость неизвестного образца $C_{P_2}^0$ из уравнения:

$$C_{P_2}^0 = C_{P_1}^0 \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (8)$$

где $m_1 = \rho_1 V_1$ – масса первого образца,

$m_2 = \rho_2 V_2$ – масса второго образца,

$\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1, \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ – скорости охлаждения эталона и изучаемого образца при данной температуре.

Результаты экспериментов сплавов систем Pb-Bi (Sn, Yb) представлены на рисунках 7-9 и в таблицах 6-7. Содержание легирующих элементов в свинце составляло от 0.005 до 0.5 мас.%. Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из сплава свинца с оловом представлены на рисунке 7. На начальном этапе металлический свинец при одном и том же времени характеризуется более низкой температурой по сравнению с легированным сплавом.

Полученные зависимости скорости охлаждения сплавов описываются уравнением вида:

$$T = -a \exp(-b\tau) - p \exp(-k\tau), \quad (9)$$

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

Дифференцируя уравнение (9) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплавов

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (10)$$

Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (10) для исследованных сплавов системы свинец – висмут приведены в таблице 6.

Кривые скорости охлаждения сплавов с висмутом представлены на рисунке 8. Анализ кривых показывает, что кривые, относящиеся к сплавам, содержащим от 0.01 до 0.05 мас.% висмута, находятся ближе к линии металлического свинца, чем сплавы, содержащие минимальное (0.05 мас.%) и максимальное (0.5 мас.%) количество висмута.

Таблица 6 - Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (10) для сплавов свинца с висмутом

Содержание Bi в сплаве, мас.%	a, К	$b \cdot 10^3, c^{-1}$	P, К	$K \cdot 10^5, c^{-1}$	ab, $K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^3, K \cdot c^{-1}$
Pb (эталон)	257.45	9.16	293.16	3.11	2.36	9.13
0.005Bi	250.24	7.74	290.09	1.61	1.94	4.67
0.01Bi	257.47	8.66	295.84	4.22	2.23	0.125
0.05 Bi	252.67	8.54	296.30	4.07	2.16	0.120
0.1 Bi	244.61	8.11	294.11	3.82	1.98	0.112
0.5 Bi	261.06	7.96	295.42	3.72	2.08	0.110

Далее по рассчитанным значениям величин скорости охлаждения сплавов по уравнению (8) были определены изменения теплоемкости легированных сплавов в зависимости от температуры. Получены следующие коэффициенты полиномы температурной зависимости удельной теплоемкости сплава свинца, легированного висмутом, оловом и иттербием, которые описываются общим уравнением типа (11):

$$C_{p_0}^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (11)$$

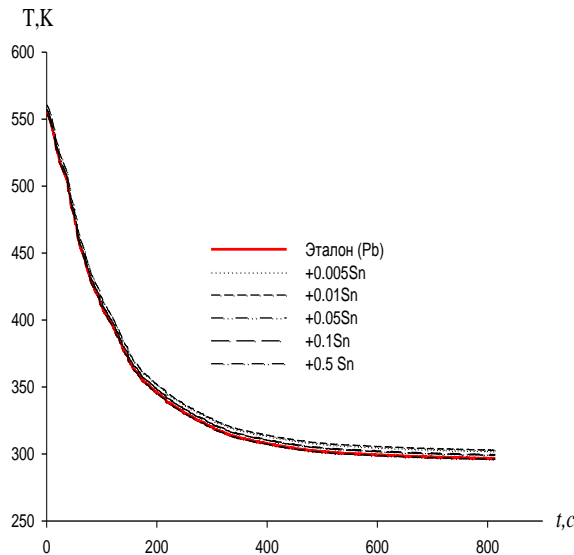


Рисунок 7- Зависимость температуры образцов от времени охлаждения (τ) для сплавов свинца с оловом

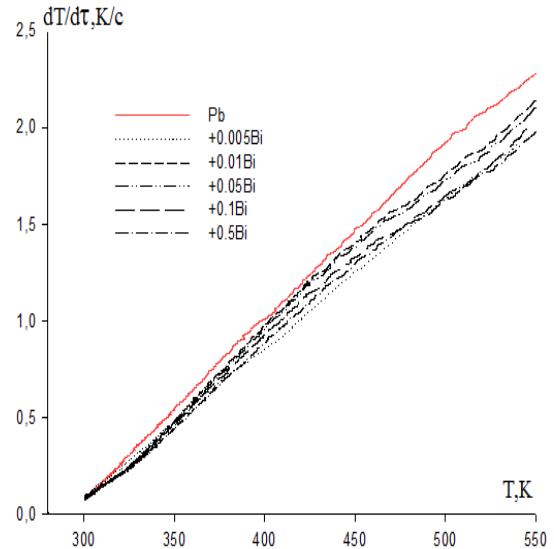


Рисунок 8 - Температурная зависимость скорости охлаждения сплавов свинца с висмутом

Изменение удельной теплоемкости сплава свинца, легированного оловом, висмутом и иттербием, в зависимости от температуры, рассчитанной по уравнениям (8) и (10) через 50 К, представлено на рисунке 9.

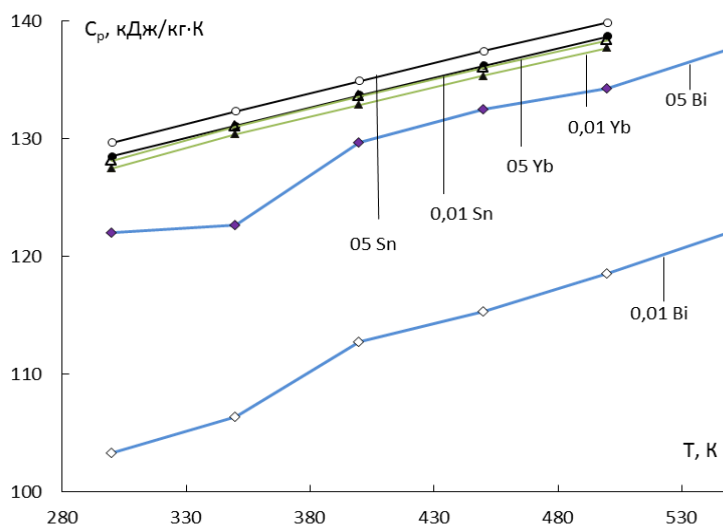


Рисунок 9 - Температурная зависимость изменения удельной теплоемкости сплава свинца, легированного оловом, висмутом и иттербием

Как видно, влияние температуры характеризуется ростом удельной теплоемкости для всех исследованных сплавов.

Легированный висмутом сплав имеет меньшее по сравнению с другими сплавами значение теплоёмкости, одновременно с этим по мере увеличения концентрации висмута в сплаве удельная теплоемкость снижается.

Далее исследовалось изменение термодинамических функций сплава свинца, легированного висмутом, оловом и иттербием, в зависимости от температуры и их концентрации в сплаве. Результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7 - Температурная зависимость изменения термодинамических функций сплава свинца, легированного висмутом, оловом и иттербием.

Содержание Bi, Sn и Yb в сплаве, мас. %	$H^0(T) - H^0(T_0^*),$ кДж/кг для сплавов с Bi					
	T, K					
	300	350	400	450	500	550
Эталон(Pb)	0.2524	7.1267	14.2363	21.6815	29.4379	37.3525
+0,005Bi	0.2362	7.9737	15.5953	21.2104	25.729	32.8646
+0.01Bi	0.2673	6.7246	12.5996	18.7048	25.1778	31.4811
+0.05 Bi	0.2788	7.1585	13.5265	20.0891	27.0201	33.9608
+0.1 Bi	0.2667	6.9846	12.9677	18.5463	24.0778	29.9476
+0.5Bi	0.2912	7.8972	14.7118	20.6693	26.1654	32.0569
	$S^0(T) - S^0(T_0),$ кДж/кг · К для сплавов с Sn					
Эталон (Pb)	0,000788	0,02065	0,038209	0,053993	0,068365	-
+ 0.005Sn	0,000794	0,020783	0,038453	0,05434	0,06881	-
+ 0.01Sn	0,000795	0,020795	0,038466	0,054359	0,068842	-
+ 0.05Sn	0,000796	0,020822	0,038516	0,054429	0,068929	-
+ 0.1Sn	0,00080	0,020959	0,038776	0,054795	0,069384	-
+ 0.1Sn	0,000802	0,020988	0,038826	0,054863	0,069469	-
	$G^0(T) - G^0(T_0),$ кДж/кг для сплавов с Yb					
Эталон (Pb)	-0,00073	-0,54769	-2,02751	-4,33911	-7,40333	-
+0.005Yb	-0,00073	-0,54772	-2,02761	-4,33933	-7,40369	-
+0.01Yb	-0,00073	-0,54794	-2,02897	-4,34272	-7,40975	-
+0.05Yb	-0,00073	-0,54801	-2,02916	-4,34313	-7,41051	-
+0.1Yb	-0,00073	-0,5486	-2,03112	-4,34721	-7,41769	-
+0.5Yb	-0,00073	-0,55067	-2,03916	-4,36459	-7,44705	-

* $T_0 = 298,15 K$

Для расчета температурной зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнениям (12)-(14):

$$H^0(T) - H^0(T_0) = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (12)$$

$$S^0(T) - S^0(T_0) = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (13)$$

$$[G^0(T) - G^0(298.15)] = [H^0(T) - H^0(298.15)] - T[S^0(T) - S^0(298.15)]. \quad (14)$$

где $T_0 = 298,15$ К.

Получены уравнения температурной зависимости теплоемкости и термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) для свинца и сплавов, которые с точностью $R_{\text{корр.}} = 0,999$ описывают их изменение. Показано, что с ростом температуры удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия легированного висмутом, оловом и иттербием сплава свинца увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются. Добавки висмута приводят к снижению теплоемкости сплава. Такая закономерность наблюдается и для сплавов свинца с Sn и Yb.

4.

5. Исследование термохимических характеристик интерметаллидов (ИМ) систем свинец – лантаниды цериевой подгруппы

В данном разделе приведены результаты системного анализа определённых и/или уточнённых значений температуры и энтальпии плавления ИМ систем Pb-Ln составов Pb_3Ln , Pb_2Ln , Pb_4Ln_3 , $PbLn$, $Pb_{10}Ln_{11}$ и Pb_4Ln_5 (где Ln-лантаниды цериевой подгруппы) и установленных закономерностей их изменения в зависимости от природы лантанидов.

Системный анализ проведён полуэмпирическим методом. (Расчет-1). Расчет произведен по следующему корреляционному уравнению:

$$A_{Pb(x)Ln(y)} = A_{Pb(x)La(y)} + \alpha N_f + \beta S + \gamma' S_{(Ce-Eu)} (\gamma'' L_{(Tb-Yb)}) \quad (1)$$

Коэффициенты уравнения (1) учитывают влияние: α – 4f – электронов, β - и γ – спиновых (S) – и орбитальных (L) – моментов движения атомов и ионов лантаноидов на определяемую величину (A) – температуру плавления ($T_{\text{пл.}}$) и энтальпию плавления ИМ ($\Delta H^0_{\text{пл.}}$). Коэффициент γ' - относится к лантанидам цериевой подгруппы, γ'' – к металлам иттриевой подгруппы.

Отсутствующие в литературе значения температуры плавления указанных составов ИМ для лантана (La), гадолия (Gd) и лютеция (Lu), которые являются базовыми для данного метода, определены методами сравнительного расчёта и разностей. Такой подход основан на сходстве электронного строения внешних электронных орбиталей ($6s^2 5d^1$) и доминирующем влиянии имеющихся электронов 4f-орбитали ($4f^0$; $4f^7$; $4f^{14}$) на свойства атомов элементов и их соединений. При расчётах были исправлены величины температуры плавления некоторых ИМ, обозначенных (*) в таблице 8, которые явно выпадают из установленной общей закономерности. Закономерности изменения температуры плавления ИМ La, Gd и Lu в зависимости от их порядкового номера (N) имеют линейный характер (рисунок 10). Математическая обработка данных позволила составить уравнения этих закономерностей (таблица 9).

Таблица 8 - Температура плавления (К) интерметаллидов лантанидов

Состав ИМ	№ и тип тренда	Лантаниды				
		La	Gd	Lu	Вид уравнений	R ²
1 Pb ₃ Ln	1	1363	1242	1120	$y = 12.929x + 905.24$	1.0
2 Pb ₂ Ln	2	1392	1283	1258. 1203*	$y = 11x + 954$	1.0
3 Pb ₄ Ln ₃	3	1421	1433	1457	$y = 9.1429x + 997.86$	1.0
4 PbLn	4	1519	1583	1647	$y = 2.5714x + 1272.4$	0.96
5 Pb ₁₀ Ln ₁₁	5	1581*	1498. 1658*	1735*	$y = -13.5x + 2156.7$	0.99
6 Pb ₄ Ln ₅	6	1642*	1733	1823	$y = -17.357x + 2352.5$	1.0

Примечание: * - определённые и/или уточнённые нами величины, L-линейный.

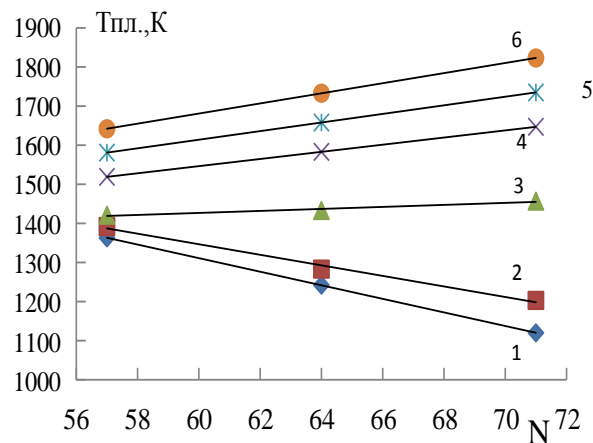


Рисунок 10- Изменения температуры плавления ИМ La, Gd и Lu от их порядкового номера (N).

Полученные сведения о температуре плавления ИМ систем Pb–Ln (где Ln-лантаниды цериевой подгруппы) позволили рассчитать значения коэффициентов уравнения (1). Величины коэффициентов уравнения (1), приведенные в таблице 9, позволяют установить долевое участие каждой компоненты уравнения (1) на величины определяемой характеристики ИМ.

Полученные значения температуры плавления ИМ позволили рассчитать энтальпию плавления (расчет-2) ИМ лантанидов цериевой подгруппы по формуле:

$$\Delta H_{\text{пл.}, \text{Pb}_x\text{Ln}_y}^0 = T_{\text{пл.}}^{\text{ИМ}} (y \Delta H_{\text{пл.}}^{\text{Ln}} / T_{\text{пл.}}^{\text{Ln}} + x \Delta H_{\text{пл.}}^{\text{Pb}} / T_{\text{пл.}}^{\text{Pb}}) / (x+y) \quad (2)$$

Наиболее полные сведения по температуре и энтальпии плавления ИМ изученных составов систем Pb–Ln, где Ln-лантаниды цериевой подгруппы, приведены в таблице 10. Отсутствующие в литературе величины температуры плавления виртуальных ИМ оценены по уравнению (1).

Таблица 9- Значения коэффициентов корреляционного уравнения (1)

ИМ	Параметр	α	β	γ'
Pb ₃ Ln	$\Delta H_{\text{пл}}^0$	-134.36	7.01	87.41
	$T_{\text{пл.}}, \text{K}$	-17.36	0.15	21.78
Pb ₂ Ln	$\Delta H_{\text{пл}}^0$	-65.57	-96.00	-100.78
	$T_{\text{пл.}}, \text{K}$	-9.57	-12.00	2.34
Pb ₄ Ln ₃	$\Delta H_{\text{пл}}^0$	45.00	-8.29	-120.70
	$T_{\text{пл.}}, \text{K}$	2.57	1.15	4.63
PbLn	$\Delta H_{\text{пл}}^0$	109.93	7.00	-340.18
	$T_{\text{пл.}}, \text{K}$	9.14	0	-16.67
Pb ₁₀ Ln ₁₁	$\Delta H_{\text{пл}}^0$	0.47	-0.48	-0.01
	$T_{\text{пл.}}, \text{K}$	11.00	0	0
Pb ₄ Ln ₅	$\Delta H_{\text{пл}}^0$	0.47	-0.47	0.06
	$T_{\text{пл.}}, \text{K}$	12.86	0	9.29

Из данных таблицы 10 можно заметить совпадение имеющихся литературных и расчётных значений температуры плавления для относительно изученных ИМ состава Pb₃Ln в пределах 30-40 градусов. Только для состава Pb₂Sm наблюдается сильное расхождение на 328К. Значения энтальпии плавления ИМ по двум полуэмпирическим методам (P-1) и (P-2) хорошо согласуются между собой. Это свидетельствует о правомочности примененных полуэмпирических методов и достоверности полученных величин.

Проведено математическое моделирование установленных закономерностей изменения термодимических характеристик ИМ систем Pb-Ln в зависимости от природы лантанидов цериевой подгруппы. Математическое моделирование проведено по стандартной программе MICROSOFT EXCEL. При расчётах не учтены значения термодимических характеристик для ИМ европия, так как они выпадают из общих закономерностей, что обусловлено его электронным строением.

Получены математические уравнения зависимости изменения температуры плавления ИМ от природы лантаноидов цериевой подгруппы, которые приведены в таблице 11. Закономерности изменения этих термодимических свойств ИМ имеют идентичный характер. Типичные графики наглядно проиллюстрированы на рисунках 11 и 12.

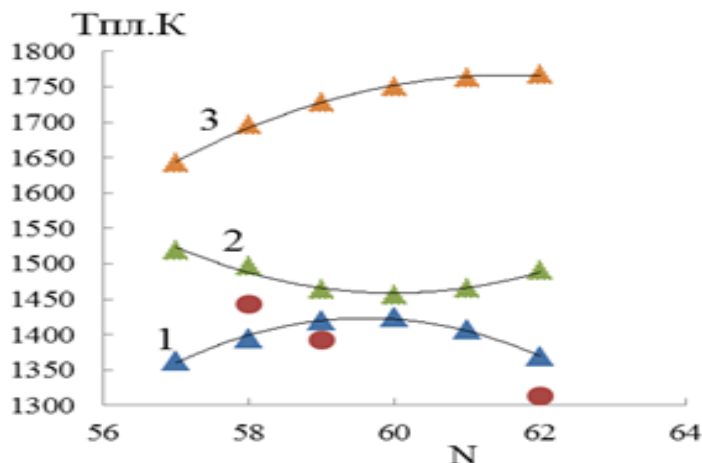


Рисунок 11-
Закономерности
изменения температуры
плавления ИМ от
природы лантанидов

Таблица 10 - Температура ($T_{\text{пл}}$, К) и энтальпия плавления ($\Delta H^0_{\text{пл}}$, кДж/ моль-атомов) интерметаллидов лантанидов цериевой подгруппы

Состав		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	
Pb ₃ Ln	$T_{\text{пл}}$	P-1	1363	1394	1420	1424	1407	1368	1082
		Лит.	1363	1443	1393	-	-	1313	1061
	$\Delta H^0_{\text{пл}}$	P-1	11.36	11.36	11.40	11.36	11.23	11.01	9.02
		P-2	11.36	11.30	11.43	11.25	11.27	11.17	9.03
Pb ₂ Ln	$T_{\text{пл}}$	P-1	1392	1374	1363	1350	1334	1316	1162
		Лит.	-	-	1363	-	-	988	-
	$\Delta H^0_{\text{пл}}$	P-1	11.78	11.30	10.98	10.77	10.65	10.64	9.81
		P-2	11.78	11.20	11.01	10.64	10.71	10.84	9.85
Pb ₄ Ln ₃	$T_{\text{пл}}$	P-1	1421	1441	1453	1461	1464	1462	1318
		Лит.	-	-	1453	-	-	-	-
	$\Delta H^0_{\text{пл}}$	P-1	12.23	11.95	11.75	11.67	11.72	11.88	11.35
		P-2	12.23	11.83	11.79	11.48	11.78	12.16	11.37
PbLn	$T_{\text{пл}}$	P-1	1519	1497	1463	1456	1465	1490	1353
		Лит.	1519	-	-	-	-	-	1353
	$\Delta H^0_{\text{пл}}$	P-1	13.24	12.44	11.86	11.65	11.76	12.22	11.76
		P-2	13.24	12.36	11.90	11.42	11.81	12.48	11.82
Pb ₁₀ Ln ₁₁	$T_{\text{пл}}$	P-1	1581*	1603	1614	1625	1636	1647	1621
		Лит.	1581	-	-	-	-	-	-
	$\Delta H^0_{\text{пл}}$	P-1	16.01	16.69	16.91	17.13	17.37	17.61	17.87
		P-2	16.01	16.15	16.74	16.70	17.21	17.52	18.89
Pb ₄ Ln ₅	$T_{\text{пл}}$	P-1	1643*	1697	1728	1750	1763	1767	1664
		Лит.	1643	-	1728	-	-	1733	-
	$\Delta H^0_{\text{пл}}$	P-1	17.13	18.06	18.44	18.76	19.01	19.21	19.33
		P-2	17.13	17.61	18.41	18.49	19.02	19.26	19.72

Примечание: * - величины оценённые нами.

Таблица 11-Уравнения закономерности изменения температуры плавления ($T_{\text{пл}}$, К) ИМ от природы лантанидов цериевой подгруппы

Состав ИМ	№	Свойство	Лантаниды цериевой подгруппы		
				Вид уравнений	R^2
Pb ₃ Ln	1	$T_{\text{пл}}$	P-1	$y = -9.3214x^2 + 1111,2x - 31693$	0.9857
Pb ₂ Ln	-	$T_{\text{пл}}$	P-1	$y = -0.3571x^2 + 27.843x + 963.6$	0.9956
Pb ₄ Ln ₃	1'	$T_{\text{пл}}$	P-1	$y = -2.6071x^2 + 318.31x - 8251.4$	0.9989
PbLn	2	$T_{\text{пл}}$	P-1	$y = 7.2679x^2 - 871.96x + 27612$	0.9555
Pb ₁₀ Ln ₁₁	3	$T_{\text{пл}}$	P-1	$y = -0.9821x^2 + 129.45x - 2604.5$	0.9923
Pb ₄ Ln ₅	3'	$T_{\text{пл}}$	P-1	$y = -5.8393x^2 + 719.02x - 20367$	0.9965

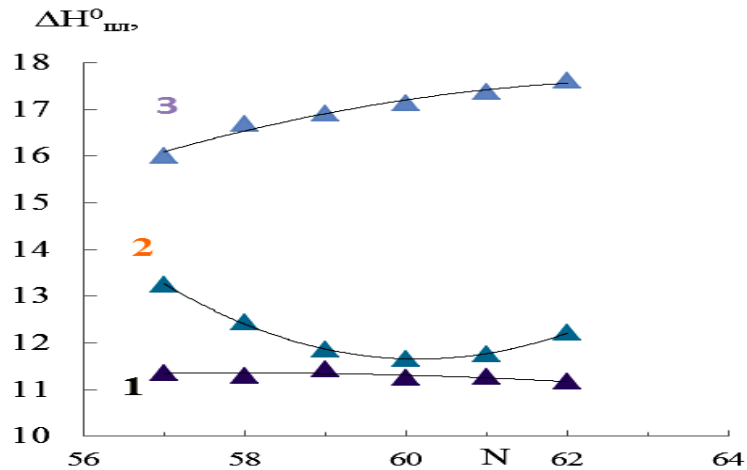


Рисунок 12 - Закономерности изменения энтальпии плавления ИМ от природы лантанидов

Полученные результаты о термодинамических характеристиках – температуре и энтальпии плавления ИМ систем Pb-Ln составов Pb_3Ln , Pb_2Ln , Pb_4Ln_3 , $PbLn$, $Pb_{10}Ln_{11}$ и Pb_4Ln_5 позволили установить закономерности изменения их в зависимости от природы лантанидов в пределах всей группы.

Для ИМ систем Pb-Ln, где Ln- La, Gd и Lu установлен разный характер изменения свойств ИМ в зависимости от их состава:

- для ИМ богатых свинцом (номера 1 и 2) с ростом порядкового номера Ln наблюдается относительное понижение температуры плавления ИМ, которое составляет $\Delta T = -189$; -243 К для составов Pb_2Ln и Pb_3Ln , соответственно;
- для ИМ состава Pb_4Ln_3 (№3) наблюдается незначительное повышение температуры плавления ИМ в ряду $La \rightarrow Gd \rightarrow Lu$, изменение которого составляет $\Delta T = +36$ К;
- для ИМ эквимолярного состава (№4) и богатых лантанидами с ростом порядкового номера и содержания Ln наблюдается относительное повышение температуры плавления ИМ, которое составляет $\Delta T = +128$ $+154$ и $+180$ К для составов Pb_4Ln_5 , $Pb_{10}Ln_{11}$ и $PbLn$, соответственно.

Для ИМ систем Pb-Ln составов Pb_3Ln , Pb_2Ln , Pb_4Ln_3 , $PbLn$, $Pb_{10}Ln_{11}$ и Pb_4Ln_5 , где Ln - лантаниды цериевой подгруппы, наблюдается схожесть изменения температуры и энтальпии плавления ИМ в зависимости от природы лантанидов.

Полученные сведения пополняют банк термодинамических характеристик металлических систем новыми данными, а также могут служить для моделирования физико-химических и технологических свойств сплавов и получения на их основе материалов с заранее заданными эксплуатационными характеристиками.

ВЫВОДЫ

1. Потенциостатическим методом со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с установлено, что добавки олова, висмута и иттербия до 0,5 мас.% повышают анодную устойчивость свинца. При этом наблюдается смещение потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов в область положительных значений. Скорость коррозии сплавов в более концентрированном растворе имеют наибольшее значение [1-А, 3-А, 6-А, 7-А, 8-А].

1. Получена температурная и концентрационная зависимость изменения кинетики окисления сплавов свинца с оловом и висмутом в атмосфере воздуха, показывающая, что с увеличением количества добавок висмута скорость окисления замедляется. В случае с оловом при исследованных концентрациях можно характеризовать как неизменное, так как значения параметров окисления близки к значениям чистого свинца, если не учесть незначительное повышение скорости окисления. Высокая температура значительно ускоряет процесс газовой коррозии сплавов независимо от состава сплавов. Продукты окисления сплавов представляются α -SnO, BiO и сложными оксидами [4-А, 12-А, 6-А].

3. Установлены основные закономерности изменения теплоемкости и термодинамических функций сплавов свинца с оловом, висмутом и иттербием в зависимости от количества добавок и температуры, заключающиеся в том, что:

- с ростом концентрации олова, висмута и иттербия в свинце энтальпия и энтропия увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается;

- с повышением температуры теплоёмкость, энтальпия и энтропия растёт, а энергия Гиббса снижается [5-А, 13-А].

4. Полученные результаты о термодинамических характеристиках – температуре и энтальпии плавления интерметаллидов систем Pb-Ln составов Pb_3Ln , Pb_2Ln , Pb_4Ln_3 , $PbLn$, $Pb_{10}Ln_{11}$ и Pb_4Ln_5 , позволили установить закономерности изменения их в зависимости от природы лантанидов в пределах всей группы.

Для интерметаллидов систем Pb-Ln, где Ln- La, Gd и Lu установлен разный характер изменения свойств интерметаллидов в зависимости от их состава:

- для интерметаллидов богатых свинцом с ростом порядкового номера Ln наблюдается относительное понижение температуры плавления интерметаллидов, которое составляет $\Delta T = -189, -243$ К для составов Pb_2Ln и Pb_3Ln , соответственно;

- для интерметаллидов состава Pb_4Ln_3 наблюдается незначительное повышение температуры плавления интерметаллидов в ряду $La \rightarrow Gd \rightarrow Lu$, изменение которого составляет $\Delta T = +36$ К [2-А, 9-А, 10-А, 11-А, 14-А, 15-А].

5. Выполненные исследования позволили разработать «Способ повышения коррозионной стойкости свинца», который защищен патентом Республики Таджикистан №ТJ 1212 [6-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов:

- усовершенствованная теория металлических систем рекомендуется для использования в учебном процессе в высших учебных заведениях соответствующего профиля;

- разработанный новый состав коррозионностойкого сплава на основе свинца можно использовать на предприятиях Министерства промышленности и новых технологий;

- данные о термодинамических и термодинамических свойствах исследованных сплавов могут быть включены в соответствующие справочники.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Статьи в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК при Президенте Республики Таджикистан:

[1-А]. Хайдаров, А.М. Анодное поведение сплавов свинца с висмутом системы Pb-Bi в среде электролита NaCl / А.М. Хайдаров, Б.Б.Эшов, И.Н.Ганиев // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования, ТТУ им.акад. М.С.Осими, Душанбе, – 2018 - №2 (42). - С.62-65.

[2-А]. Хайдаров, А.М. Закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов систем свинец – лантаниды цериевой подгруппы и их моделирование / А.М. Хайдаров, Б.Б.Эшов, Б.Ш.Рахмонов, Ш.Х. Пирова, А.Бадалов // Известия Академии наук Республики Таджикистан, 2018. -№3. - С.66-77.

[3-А]. Хайдаров, А.М. Анодное поведение сплавов свинца с висмутом системы Pb-Bi в среде электролита NaCl /А.М. Хайдаров, Б.Б.Эшов, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования, ТТУ им.акад. М.С.Осими, - Душанбе, –2018. - №4 (44). -С.46-51.

[4-А]. Хайдаров, А.М. Кинетика окисления сплавов системы Pb-Bi в твёрдом состоянии / А.М. Хайдаров, Б.Б.Эшов, И.Н.Ганиев // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. -Душанбе, - 2020 Т.63, №9-10. -С.631-638.

[5-А]. Хайдаров, А.М. Теплофизические и термодинамические свойства сплавов свинца с оловом /А.М. Хайдаров // “Вестник Технологического университета Таджикистана ТУТ, - Душанбе, 2021.- №4 (47). -С.120-125.

Изобретения по теме диссертации

[6-А]. Хайдаров, А.М. Малый патент Республики Таджикистан №ТJ 1212. Способ повышения коррозионной стойкости свинца./ А.М. Хайдаров; заявитель и патентообладатель: Б.Б.,Эшов, И.Н.Ганиев У.Ш.Якубов

Публикации в материалах научных конференций:

[7-А]. Хайдаров, А.М. Свободный потенциал коррозии сплава свинца с висмутом, оловом и иттербием / А.М. Хайдаров, Б.Б.Эшов, И.Н.Ганиев // Материалы VIII научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов. «Наука - основа инновационного развития».- Душанбе: ТТУ имени академик М.С.Осими, 26-27.04.2016.- Часть 2.-С.44-47.

[8-А]. Хайдаров, А.М. Свободная коррозия свинцовых сплавов/ А.М. Хайдаров, Б.Б.Эшов, Ф. Гулов //Сборник материалов XIV Нумановских чтений Вклад молодых учёных в развитие химической науки, посвящённых Году молодёжи - Душанбе,16.11.2017.-С.130-134.

[9-А]. Хайдаров, А.М. Закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов системы свинец – лантаниды царевой подгруппы / А.М. Хайдаров, Б.Б.Эшов, Ф.К. Ходжаев, Б.Ш. Рахмонов, // Материалы III-ей научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов «Наука-основа инновационного развития».-Душанбе: ТТУ им. акад. М.С.Осими, 26-27.04.2018.- Часть 2. -С.248-251

[10-А]. Хайдаров, А.М. Моделирование закономерности изменения температуры плавления некоторых интерметаллидов систем свинец-лантаниды

/ Б.Ш. Рахмонов, Б.Б. Эшов, А.М. Хайдаров, А.Бадалов // Материалы VI международной научной конференции “Вопросы физической и координационной химий”, посвященной памяти профессоров Якубова Х. М. и Юсуфова З.Н. Душанбе, 3-4.05.2019. - С.172-176

[11-А]. Хайдаров, А.М. Моделирование закономерности изменения температуры плавления интерметаллидов систем свинец-лантаноиды, бедных свинцом/Б.Ш. Рахмонов, А.М. Хайдаров, Б.Б.Эшов, Р.И. Хамроев, А.Бадалов //Международная научно-практическая конференция “Перспектива развития науки и образования”. – Душанбе: ТТУ им. акад. М.С.Осими 27-28.11.2019. -С. 135-138.

[12-А]. Хайдаров, А.М. Окисления сплавов системы Pb-Vi в твёрдом состоянии / А.М. Хайдаров, Б.Б.Эшов, А. Бадалов // Материалы республиканской научно-практической конференции “Инновационное развитие науки” с участием международных организаций Душанбе, 10.12. 2020.-С.192-194.

[13-А]. Хайдаров, А.М. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава свинца с оловом /А.М.Хайдаров, Б.Б.Эшов, А.Бадалов // Материалы республиканской научно-практической конференции - Международная декада действий «Вода для устойчивого развития, 2018-2028» и 30-летие создания кафедры «БЖД и Э», Душанбе: ТТУ им.акад. М.С. Осими, 13-14.05.2021. -С.482-491

[14-А]. Хайдаров, А.М. Моделирование закономерности изменения температуры плавления интерметаллидов систем свинец–лантаноиды, богатых лантаноидом. /Б.Ш. Рахмонов, С.А. Гадоев, Б.Б.Эшов, М.А.Бадалова //Сборник материалов XVII Нумановских чтений «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке». Душанбе 26.10.2022. -С.109-112.

[15-А]. Хайдаров, А.М. Моделирование закономерности изменения температуры плавления интерметаллидов систем свинец – лантаноиды, бедных свинцом / Б.Б.Эшов Б.Ш., Гадоев, Рахмонов, С.А., А.М. Хайдаров, А.Бадалова //Материалы республиканской научно-практической конференции по теме “Современное состояние и перспективы физико-химического анализа”, посвященной провозглашению четвертой Стратегической цели – индустриализации страны, 2022-2026 годы «Годами развития промышленности», 65-летию основания кафедры «Общая и неорганическая химия» и памяти проф. Л. Солиева. Душанбе, 15-16.03.2023.-С. 31-35.

**ВАЗОРАТИ МАОРИФ ВА ИЛМИ ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН
ДОНИШГОҲИ ТЕХНИКИИ ТОҶИКИСТОН
ба номи акад. М.С. ОСИМӢ**

АКАДЕМИЯИ МИЛЛИИ ИЛМҲОИ ТОҶИКИСТОН

ИНСТИТУТИ ХИМИЯИ ба номи В.И. НИКИТИН

Бо ҳуқуқи дастнавис

УДК 620.1 34.43 156

ХАЙДАРОВ АШРАФХОН МАЪРУФХОНОВИЧ

**ТАЪСИРИ ВИСМУТ, ҚАЛЪАГӢ (ОЛОВО) ВА ИТТЕРБИЙ
БА ХОСИЯТҲОИ ФИЗИКӢ -ХИМИЯВИИ СУРБ**

АВТОРЕФЕРАТИ

**диссертатсия барои дарёфти дараҷаи илмии
номзади илмҳои техникӣ аз рӯи ихтисоси**

05.02.01 – Маводшиносӣ (05.02.01.02 - саноати мошинсозӣ)

Диссертатсия дар кафедраи “Химияи умумӣ ва ғайриорганикӣ”-и Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи акад. М.С. Осимӣ ва озмоишгоҳи “Маводҳои ба коррозия устувор”-и МДИ “Институти химияи ба номи В.И.Никитин”-и АМИТ иҷро шудааст.

Роҳбари илмӣ: **Эшов Бахтиёр Бадалович,**
доктори илмҳои техникӣ, дотсент, директори
Маркази таҳқиқоти технологияҳои
инноватсионии Академияи миллии илмҳои
Тоҷикистон

Муқарризони расмӣ: **Амонзода Илҳом Темур,**
(Амонов Илҳомдҷон Темурбоевич)
доктори илмҳои техникӣ, дотсент, ректори
Донишгоҳи технологияи Тоҷикистон

Ширинов Мирқурбон Чиллаевич,
номзади илмҳои техникӣ, и.в. дотсент, декани
факултети технологияи Донишгоҳи давлатии
омӯзгории Тоҷикистон ба номи С.Айнӣ

Муассисаи пешбар: Донишкадаи кӯҳӣ-металлургии
Тоҷикистон дар ш.Бӯстон

Ҳимояи диссертатсия “8” июли соли 2023, соати 8⁰⁰ дар ҷаласаи Шӯрои диссертатсионии 6Д.КOA-028 назди Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи акад. М.С. Осимӣ, дар суроғайи 734042, ш.Душанбе, хиёбони академикҳо Рачабовҳо, 10 баргузор мегардад. E-mail: adliya69@mail.ru

Бо матни диссертатсия ва автореферат дар китобхона ва сомонаи Донишгоҳи техникии Тоҷикистон: www.ttu.tj ба номи акад. М.С. Осимӣ шинос шудан мумкин аст.

Автореферат санаи " ____ " _____ 2023 фиристода шуд.

Котиби илмии
Шӯрои диссертатсионӣ,
номзади илмҳои техникӣ

Бобоева А.Х.

ТАВСИФИ УМУМИИ КОР

Мухимияти мавзӯ. Хӯлаҳо дар асоси сурб яке аз қадимтарин маводҳое мебошанд, ки онҳоро инсоният зиёда аз 7000 сол боз истифода мебарад. Истифодаи васеи сурб ба пайдошавӣ ва рушди соҳаҳои технологӣ, аз ҷумла аккумуляторӣ (сарчашмаҳои ҷараёни химиявӣ), истехсоли ноқилҳо ва энергияи атомӣ алоқаманд аст.

Сурб ҳамчунин, дар истехсоли аккумуляторҳо, саноати химиявӣ ва ноқилӣ, хӯлаҳои зудобшаванда (матбаа, баббитҳо, пайваस्तкунандаҳо, шарикҳо), муҳофизат аз нурҳои рентгенӣ ва гамма, барои пешгирии детонатсияи бензин ва барангезандаи тарқиш дар моддаҳои тарканда васеъ истифода мешавад.

Саноати ҳозирзамон гурӯҳи калони сурб ва хӯлаҳои онро истифода мебарад. Дар намуди тоза барои сохтани варақаҳои муҳофизатӣ аз радиатсия дар неругоҳҳои атомӣ ва хучраҳои рентгенӣ истифода мешавад. Хӯлаҳо бо кӯрғошим ва дигар металлҳо (баббитҳо) барои тайёр кардани шарикҳои таъиноти гуногун истифода мешавад. Инчунин, хӯлаҳои сурб барои тайёр намудани маводи пайваस्तкунанда, лавозимоти ҳарбӣ ва ҷойгоҳ (резервуар) барои кислотаҳо истифода мешаванд. Гурӯҳи хӯлаҳои сурб дар саноати аккумуляторҳо ва муҳофизати ноқилҳо васеъ истифода мегардад Энергетикаи атомӣ . самти ояндадори истифодаи хӯлаи сурб бо висмут мебошад. Дар асоси он интиқолдиҳандаи гармӣ барои реакторҳои атомӣ сохта мешавад.

Бояд қайд кард, ки вусъати соҳаҳои истифодаи сурб ва хӯлаҳои он гузаронидани таҳқиқотҳои системавиро бо мақсади баланд намудани хосиятҳои хӯлаҳои мавҷудбуда, коркарди хӯлаҳои таркиби навро бо хосиятҳои беҳтар гардидани истифодабарӣ ва технологӣ талаб мекунад.

Барои сохтани техникаи ҳозиразамон маводҳое лозиманд, ки дорои хосиятҳои махсус бошанд. Ин ба рушди соҳаҳои гуногуни истехсолот, васеъшавии соҳаҳои истифодаи системаҳои металлӣ ва пешгирии ифлосшавии муҳити атроф мусоидат мекунад. Аз хӯлаҳои нави коркардшуда дар вобастагӣ ба соҳаи истифода, хосиятҳои баланди механикӣ, электрикӣ, физикаи гармо ва физикӣ-химиявӣ талаб карда мешавад. Хӯлаҳо аз сатҳи коркард то табдил ёфтани ба маҳсулоти тайёр равандҳои гуногуни техноглогиро дар ҳарорати баланд мегузаранд. Бинобар ин, ба равандҳои оксидшавӣ тавачҷуҳи таҳқиқотчиён ва технологҳо зиёд аст.

Дарачаи омӯзиши таҳқиқот. Ба масъалаи васеъ гардидани доираи истифодабарӣ ба омӯзиши хосиятҳои гуногуни хӯлаҳои сурб бо дигар металлҳо корҳои зиёди бунёдӣ бахшида шудаанд. Дар ин корҳо масъалаҳои коррозия ва рафтори хӯлаҳои сурб дар ҳарорати баланд бо металлҳои ишқорзаминӣ, сурма ва алюминий омӯхта мешаванд. Бо омӯхтани хосиятҳои гуногуни хӯлаҳо таркибҳои (композитсияҳои) нави хӯлаҳо ба вучуд оварда шуда, миқдори элементҳои хӯлакунанда муайян карда шудааст. Таҳқиқотҳо оид ба хосиятҳои физикӣ-

химиявӣ, механикӣ, физикаи гармо ва термодинамикии хӯлаҳои сурб бо висмут ва қалъагӣ нокифоя буда, хӯлаҳо бо иттербий мавҷуд нестанд.

Аз ин ҷост, ки омӯзиши хосиятҳои физикӣ-химиявӣ, механикӣ, физикаи гармо ва термодинамикии хӯлаҳои сурб бо висмут, қалъагӣ ва иттербий муҳим аст, зеро ин амал имконият медиҳад, ки интихоби таркиби хӯлаҳои бинарӣ ва бисёркомпонентӣ барои соҳаҳои гуногуни техника, аз ҷумла мошинсозӣ, энергетикаи атомӣ, электротехника, ноқилӣ ва манбаъҳои химиявии чараён, шишабарорӣ ва ғайра аз ҷиҳати илмӣ асоснок карда шавад.

Алоқамандии кор бо барномаҳои давлатӣ. Таҳқиқот дар доираи татбиқи “Барномаи рушди инноватсионии Ҷумҳурии Тоҷикистон барои солҳои 2011-2020”; “Барномаи саноатикунони босуръати Ҷумҳурии Тоҷикистон барои солҳои 2020-2025”; “Барномаи миёнамуҳлати рушди Ҷумҳурии Тоҷикистон барои солҳои 2021-2025” ва ғайра гузаронида шудааст. Коркарди ин барномаҳо иҷрои ҳуҷҷати асосии кишвар – Стратегияи миллии рушди Ҷумҳурии Тоҷикистон барои давраи то соли 2030-ро таъмин менамояд, ки мувофиқи он Тоҷикистон аз модели агросаноатии рушд ба модели саноатӣ-аграрии рушд мегузарад.

Мақсади кор муқаррар намудани қонуниятҳои кинетикии коррозияи газӣ ва электрохимиявӣ, муайян кардани тағйирёбии хосиятҳои термодинамикӣ ва физикаи гармои хӯлаҳои сурб бо қалъагӣ, висмут, иттербий ва якчанд лантанидҳо дар вобастагӣ аз таркиби хӯла, ҳарорат ва консентратсия мебошад.

Вазифаҳои ки барои ноил шудан ба ҳадаф иҷро шудаанд:

- омӯхтани раванди коррозияи газии хӯлаҳои сурб бо иловаҳои қалъагӣ, висмут ва иттербий вобаста ба ҳарорат ва таркиби хӯлаҳо;
- омӯзиши коррозияи электрохимиявии хӯлаҳои сурб бо иловаҳои қалъагӣ, висмут ва иттербий вобаста ба таркиби хӯлаҳо ва консентратсияи электролитҳо;
- муайян намудани вобастагии хосиятҳои физикаи гармо ва функцияҳои термодинамикии сурб ва хӯлаҳои он бо қалъагӣ, висмут ва иттербий;
- муайян ва дақиқ намудани тавсифоти термохимиявии хӯлаҳои сурб, ки аз лантанидҳои зергурӯҳи серий бой мебошанд ва муқаррар намудани қонуниятҳои тағйирёбии онҳо вобаста ба табиати лантанидҳо.

Объекти таҳқиқот - сурб ва хӯлаҳои он бо қалъагӣ, висмут, иттербий мебошад, ки дар таҳти речаи муайяни технологӣ ба даст оварда шудаанд.

Мавзӯи таҳқиқот омӯзиши хосиятҳои физикӣ-химиявӣ ва истифодабарандагии хӯлаҳои сурб бо иловаҳои хурди қалъагӣ, висмут, иттербий ва якчанд лантанидҳои зергурӯҳи серий, муайян кардани таъсири омилҳои гуногун ба қонуниятҳои тағйирёбии онҳо мебошад.

Усулҳои ки дар таҳқиқотҳо истифода шудаанд:

Таҳқиқотҳо тавассути усулҳои термогравиметрӣ (дастгоҳ барои омӯзиши раванди оксидшавии металлҳо ва хӯлаҳо), сахтиченкунӣ (ТШ-2М), нимэмпирикӣ ва потенциостатикӣ (потенциостати ПИ-50.1), ИК-спектроскопӣ (UR-20) ва муайян кардани гармиғунҷоиш бо усули «хунукшавӣ» гузаронида шуданд. Коркарди натиҷаҳои таҷрибавӣ бо истифода аз барномаи Microsoft Excel амалӣ гардид. Усулҳои нимэмпирикӣ ва ҳисоббарорӣ барои баҳо додан ба тавсифи термохимиявии хӯлаҳои сурб бо лантанидҳо истифода шуданд.

Навгониҳои илмӣ таҳқиқот. Таъсири мусбати иловаи қалъагӣ, висмут ва иттербий ба сурб то 0,5 %-вазӣ муайян карда шуд, ки он аз баланд бардоштани устувории анодӣ иборат аст. Ба ин гузариши потенциали коррозия, репассиватсия ва пitting-хосилкунӣ ба самти ададҳои мусбӣ мусоидат мекунад. Суръати коррозияи хӯлаҳо дар маҳлули бештар концентронидашуда баландтар мебошанд.

Вобастагии ҳароратӣ ва концентратсионии тағйирёбии кинетикаи оксидшавии хӯлаҳои сурб бо қалъагӣ ва висмут дар ҳаво ба даст оварда шуд ва он нишон медиҳад, ки ҳангоми зиёд шудани миқдори иловаҳои висмут ва қалъагӣ суръати оксидшавӣ каме паст мешавад. Ҳарорати баланд раванди коррозияи газии хӯлаҳо хеле метезонад.

Қонуниятҳои тағйирёбии гармиғунҷоиш ва функцияҳои термодинамикии хӯлаҳои сурб бо қалъагӣ, висмут ва иттербий дар вобастагӣ аз миқдори иловаҳо ва ҳарорат коркард карда шудаанд, ки аз инҳо иборатанд:

- афзоиши концентратсияи висмут, қалъагӣ ва иттербий дар хӯла боиси афзоиши энталпия ва энтропия ва кам шудани қимати энергияи Гиббс мегардад;

- бо зиёд шудани ҳарорат энталпия, энтропия ва гармиғунҷоиш зиёд мешавад ва энергияи Гиббс кам мегардад.

Маълумот дар бораи нишондиҳандаҳои термохимиявӣ - ҳарорат ва энталпияи гудохташавии пайваستاгҳои интерметаллидии системаҳои Pb – Ln, таркибҳои Pb_3Ln , Pb_2Ln , Pb_4Ln_3 , $PbLn$, $Pb_{10}Ln_{11}$ ва Pb_4Ln_5 , дар ин ҷо Ln лантанидҳои зергурӯҳи серий мебошанд, ба даст оварда шуд. Моделҳои математикӣ ва қонуниятҳои тағйирёбии онҳо дар вобастагӣ аз табиати лантанидҳо муқаррар ва тартиб дода шудаанд.

Арзиши назариявии таҳқиқот. Дар диссертатсия ҷанбаҳои назариявии омӯзиши таъсири сохтор, вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиш ва тағйирёбии функцияҳои термодинамикӣ, қонуниятҳои тағйирёбии тавсифи кинетикӣ ва энергетикӣ, рафтори коррозионӣ-электрохимиявии хӯлаҳои сурб бо қалъагӣ, висмут ва иттербий, таъсири муҳити барангезиши хлордор ва концентратсияи иловаҳои хӯлаташқилдиҳанда (ҷавҳаршаванда) ба устувории коррозионӣ ва гармитобоварии сурб ва хӯлаҳои он баррасӣ шудааст.

Ҳарорат ва энталпияи гудозиши интерметаллидҳои системаҳои Pb – Ln, ки аз сурб ғайӣ мебошанд (дар ин ҷо Ln лантанидҳои зергурӯҳи серий) муайян карда шудаанд. Моделҳои математикии қонуниятҳои тағйирёбии онҳо дар вобастагӣ аз табиати лантанидҳо муқаррар ва тартиб дода шудаанд.

Аҳамияти амалии таҳқиқот. Дар асоси тадқиқоти гузаронидашуда концентратсияи оптималии қалъагӣ, висмут ва иттербий дар хӯлаҳои сурб, ки ба коррозияи электрохимиявӣ ва газӣ муқовимати баландтарин доранд, муайян карда шуд. Маълумоти бадастомадаро оиди хосиятҳои физикаи гармои хӯлаҳои сурб бо қалъагӣ, висмут ва якҷанд металлҳои нодирзаминӣ дар ҳисоб кардани параметрҳои гармии маводҳо дар асоси сурб ва дар рушди назарияи макроскопии хосиятҳои гармии металлҳо ва хӯлаҳо истифода бурдан мумкин аст.

Натиҷаҳои бадастомада дар раванди таълим дар Коллеҷи техникаи Донишгоҳи техникаи Тоҷикистон ба номи академик М.С. Осимӣ амалӣ

гардидааст (санади татбиқ мавҷуд аст). Ба таркиби нави хӯла дар асоси сурб патенти Ҷумҳурии Тоҷикистон (патент № ТҶ 1212) гирифта шудааст.

Натиҷаҳои асосии ба ҳимоя пешниҳодшаванда:

— параметрҳои муайянкардашудаи кинетикаи раванди оксидшавии хӯлаҳои сурб бо қалъагӣ, висмут ва қонуниятҳои тағйирёбии онҳо вобаста ба ҳарорат ва таркиби хӯлаҳо;

— қонуниятҳои тағйирёбии коррозияи электрохимиявии хӯлаҳои сурб бо қалъагӣ, висмут ва иттербий дар муҳити хлориди натрийи таркибашон гуногун;

— натиҷаҳои таҳқиқоти вобастагии ҳароратии гармигунҷоиш, коэффисиенти гармигузаронӣ ва функсияҳои термодинамикии хӯлаҳои системаҳои сурб-қалъагӣ (висмут, иттербий);

- нишондиҳандаҳои дақиқкардашуда ва ё муайяншудаи ҳарорат ва энталпияи гудозиши хӯлаҳои сурб, ки аз лантанидҳои зергурӯҳи серий ғани мебошанд. Қонуниятҳои тағйирёбии онҳо вобаста ба табиат ва миқдори лантанидҳо дар хӯлаҳо.

Эътимоднокии натиҷаҳои илмӣ. Эътимоднокии натиҷаҳои таҳқиқот бо истифода аз усулҳои муосири таҳқиқот дар дастгоҳҳои модернизатсияшуда ва такмилёфта, такроршавандагии онҳо ва муқоисаи натиҷаҳо бо маълумоти муаллифони дигар таъмин карда мешавад.

Соҳаи таҳқиқот. Таҳқиқот ба маводшиносии хӯлаҳои сурб марбут буда, ба ҳосиятҳои технологӣ, техникӣ ва истифодабарандагии онҳо бахшида шудааст. Ба шиносномаи ихтисоси 05.02.01 – Масолахшиносӣ (05.02.01.02 - саноати мошинсозӣ) мувофиқат мекунад.

Марҳилаҳои таҳқиқот таҳлили ҳолати масъала ва муайян кардани мақсад ва вазифаҳои таҳқиқот (солҳои 2017-2018), истеҳсоли хӯлаҳои сурб бо қалъагӣ, висмут, иттербий ва баъзе лантанидҳо, омӯзиши коррозияи электрохимиявӣ ва газӣ (солҳои 2018-2020), тавсифи физикаи гармо ва термодинамикӣ, таҳлили системавии ҳосиятҳои термохимиявиро дар бар мегирад.

Саҳми шахсии муаллиф дар корҳое, ки дар алоҳидагӣ ва дар ҳаммуаллифӣ иҷро шудаанд ва ба диссертатсия дохил карда шудаанд, аз таҳияи роҳи усулҳои ҳалли вазифаҳо, натиҷагирӣ, коркард ва таҳлили маълумоти таҷрибавӣ, мурағабсозии ҳулосаҳо ва муқаррароти асосии диссертатсия иборат мебошад.

Баррасии натиҷаҳои илмӣ. Натиҷаҳои асосии диссертатсия дар конференсияҳои зерин баррасӣ шудаанд: VIII-умин конф. байнал. «Дурнамои рушди илм ва маориф», (Душанбе, 26-27.04. 2016); VIII-умин хонишҳои Нӯъмоновӣ «Комёбиҳои илми кимиё дар 25 соли Истиклолияти давлатии Ҷумҳурии Тоҷикистон» (Душанбе, 2016); Хониши XIV-и Нӯъмоновӣ «Саҳми олимони ҷавон дар рушди илми кимиё», (Душанбе, 2017); III, IV-умин конференсияҳои илмии аспирантон, магистрантҳо ва донишҷӯён дар мавзӯи «Илм – асоси рушди инноватсионӣ», ДТТ ба номи академик М.С. Осимӣ, (Душанбе, 2018, 2019); IV-умин конф. байнал. «Масъалаҳои физикӣ ва координатсионӣ» бахшида ба ёддошти докторони илмҳои химия, профессорҳо Яъқубов Х.Х ва Юсуфов З.Н., (Душанбе, 2018); конфр. ҷумҳуриявии илмӣ-амалии «Рушди инноватсионии илм»

бо иштироки созмонҳои байналмилалӣ (Душанбе, 10.12. 2020с); конфр. ҷумҳуриявӣ илмӣ-амалии Даҳсолаи байналмилалии амал «Об барои рушди устувор, 2018-2028», (Душанбе, 13-14.05.2021с); Хониши XVII-и Нуъмоновӣ «Натиҷаҳои таҳқиқотҳои инноватсионӣ дар соҳаи илмҳои химия ва биология дар асри XXI» (Душанбе, 26.10. 2022); конфр. ҷумҳуриявӣ илмӣ-амалии «Ҳолати имрӯза ва дурнамои таҳлили физикию химиявӣ» (Душанбе, 15-16.03.2023с)

Интишороти натиҷаҳои таҳқиқот. Дар асоси маводи диссертатсия 14 кори илмӣ, аз ҷумла 5 мақола дар маҷаллаҳо, ки ба рӯйхати маҷаллаҳои пешбари тақризшаванда, ки аз ҷониби Комиссияи олии аттестатсионии назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон тавсия шудаанд, «Ахбороти Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон», шуъбаи илмҳои физикаю математика, химия, геология ва техника, «Гузоришҳои АИ Ҷумҳурии Тоҷикистон», «Паёми ДТТ ба номи М.С. Осимӣ», «Паёми политехникӣ, бахши таҳқиқотҳои муҳандисӣ», «Паёми Донишгоҳи технологияи Тоҷикистон» ва 9 фишурдаи мақолаҳо дар конференсияҳои сатҳи гуногун ба таърифи расидааст. Инчунин, як патенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ба даст оварда шуд.

Сохтор ва ҳаҷми диссертатсия. Диссертатсия аз муқаддима, чор боб, хулоса, рӯйхати адабиёт ва замима иборат буда, дар 144 саҳифаи ҷопи компютерӣ, аз ҷумла 36 расм, 35 ҷадвал, 122 сарчашмаи истифодашуда таҳия шудааст.

ТАРКИБИ АСОСИИ ДИССЕРТАТСИЯ

Дар муқаддима масъалаҳо ва мушкилоти асосии таҳқиқот, аҳамияти кор муайян ва асоснок карда шуда, сохтори диссертатсия инъикос ёфтааст.

Дар боби якум доир ба диаграммаи ҳолат, хосиятҳои механикӣ ва физикӣ-химиявӣ сурб ва хӯлаҳои он бо элементҳои ҷадвали даврӣ; хусусиятҳои оксидшавии сурб ва хӯлаҳои он дар ҳарорати баланд; таъсири ғаждиҳо ва ноҳолисо (допантҳо) ба рафтори сурб таҳлил гузаронида шуда, дар асоси он вазифаҳои таҳқиқот муайян карда шуданд.

Дар боби дуюм усулҳои ба даст овардани хӯлаҳо, методологияи гузаронидани таҷриба ва натиҷаҳои омӯзиши хосиятҳои механикӣ, раванди коррозияи электрохимиявӣ хӯлаҳои сурб бо иловаҳои висмут, қалъагӣ ва иттербий оварда шудаанд.

Боби сеюм ба таҳқиқоти таҷрибавӣ кинетикии оксидшавии хӯлаи сурб бо қалъагӣ ва висмут дар ҳолати сахтӣ бахшида шудааст.

Дар боби чорум натиҷаҳои таҳқиқи хосиятҳои физикаи гармои хӯлаҳои системаҳои Pb - Bi, Pb - Sn ва Pb - Yb ва тавсифи термохимиявӣ пайвастагиҳои интерметаллидҳои системаҳои сурб - лантанидҳои зергурӯҳи серий оварда шудаанд.

Диссертатсия бо хулосаҳои умумӣ, рӯйхати адабиёти истифодашуда ва замима анҷом меёбад.

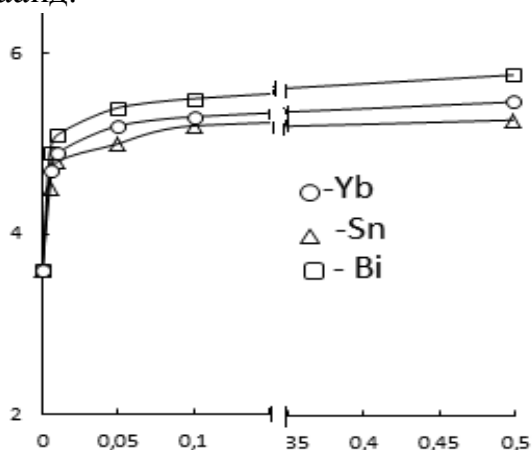
НАТИЧАҲОИ АСОСИИ КОРИ ДИССЕРТАТСИОНӢ

1. Ҳосил намудани хӯлаҳо ва таҳқиқоти сахтӣ ва коррозияи электрохимиявӣ хӯлаҳои системаҳои Pb-Bi (Sn, Yb)

Барои ҳосил намудани хӯлаҳо сурби навъи С2 (СТДА(ГОСТ) 3778-89), висмути металлӣ тамғаи Ви1 (СТДА 10928-90), қалъагӣ тамғаи О2 (СТДА 860-75) ва иттербий бо тозагии металли 99.9% (ТУ 48-4-204-72) истифода шуданд.

Хӯлаҳо дар асоси сурб бо иловаи қалъагӣ, висмут ва иттербий дар печи беҳавои СНВ -0,5 бо истифодаи гази инертӣ ҳосил карда шуданд. Баркашӣ дар тарозуи таҳлили ARV-200 бо дақиқии $0,1 \cdot 10^{-4}$ гузаронида шуд. Дар сурати тағирёбии вазн зиёда аз 0,5% гудозиш такрор карда шуд. Намунаҳо дар намуди цилиндр бо дарозии 140 мм ва қутри 8 мм дар қолаби графитӣ рехта шуданд. Охири цилиндр ҳамчун электроди корӣ истифода шуд.

Ҳосиятҳои механикӣ хӯлаҳо яке аз ҳосиятҳои муайянкунанда хангоми истифодаи онҳо ҳамчун маводи конструксионӣ мебошад. Дар кори мазкур сахтӣ хӯлаҳо бо усули Бринел мувофиқи СТДА 9012-59 дар дастгоҳи статсионари ТШ-2М омӯхта шуданд. Натиҷаҳои санҷиш дар намуди графика дар расми 1 оварда шудаанд.



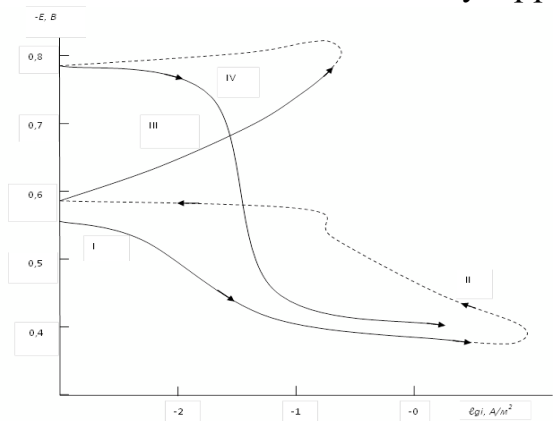
Расми 1- Қабати сахтӣ хӯлаҳои сурб бо қалъагӣ, висмут ва иттербий дар вобастагӣ аз таркиб

Чи хеле ки аз расми 1 дида мешавад, иловаҳои қалъагӣ, висмут ва иттербий ба сурб сахтӣ илова менамоянд. Хангоми қиёс намудани натиҷаҳо висмут таъсири нисбатан самаранок дорад. Дида мешавад, ки баланд кардани консентратсияи минбаъдаи иловаҳо сахтӣ сурбро баланд мекунад. Устувории қабати сахтӣ ҳосибкардашудаи хӯлаҳо низ чунин қонуниро зоҳир менамоянд.

Таҳқиқоти электрохимиявӣ хӯлаҳои сурб дар потенциостати ПИ-50-1.1 дар речаи потенциостатикӣ бо суръати тобиши потенциал -2 мВ/сон. бо истифода аз барномасози ПР-8 ва худсабти ЛКД-4 гузаронида шуд. Ҳарорати маҳлул бо истифода аз термостати МЛШ-8 дар 20°C доимӣ нигоҳ дошта шуд.

Барои таҳқиқоти электрохимиявӣ намунаҳо ба самти мусбат поляризация карда шуданд: аз потенциале, ки хангоми ба маҳлули озмоишӣ дохил кардан муайян шуда буд ($E_{кор}$ - потенциали озоди коррозия) то адади потенциал, ки зичии ҷараён якбора то -2 А/м^2 баланд мешавад (расми 2, қабатаи 1). Сипас, намунаҳо ба самти муқобил то қимати потенциалии -0,590В поляризация карда

шуданд, ки қабати наздиэлектродии сатҳи намуна ишқорӣ шуд (расми 2, қачҳати III). Дар охир, намунаҳо боз ба самти мусбӣ поляризатсия карда шуданд (расми 2, қачҳати IV), ва дар ин вақт ҳангоми гузариш аз равиши катодӣ ба анодӣ потенциали оғози пассиватсия муқаррар карда шуд ($E_{н.п.}$).



Расми 2 - Қачҳати пурраи поляризатсияи сурби тоза дар муҳити 3% NaCl ҳангоми суръати тобиши потенциалии 2 мВ/сон.

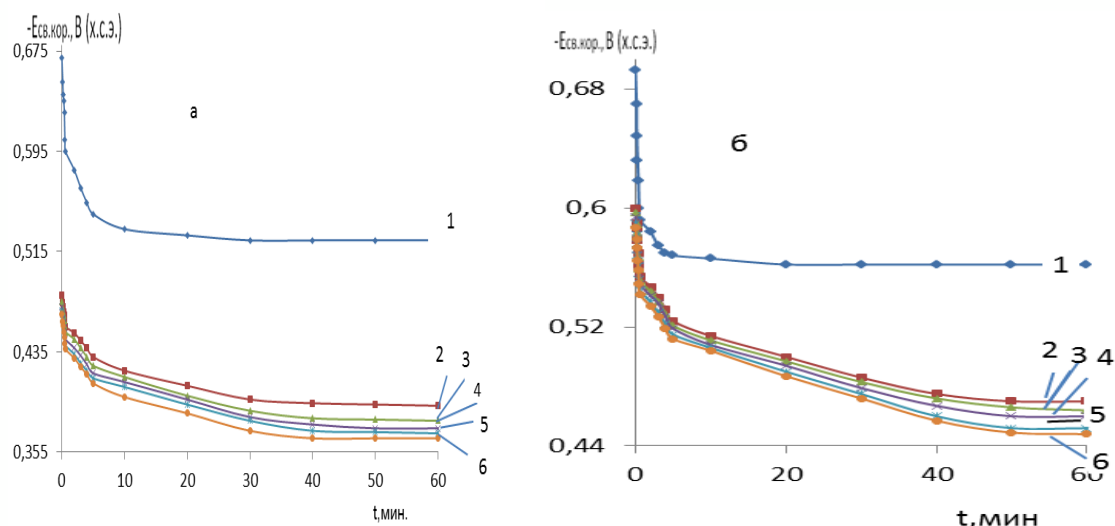
Расми 2 - Қачҳати пурраи поляризатсияи сурби тоза дар муҳити 3% NaCl ҳангоми суръати тобиши потенциалии 2 мВ/сон.

Дар доираи ин кор рафтори электрохимиявии ҳӯлаҳои система Pb - Bi дар муҳити консентратсияҳои гуногуни электролити NaCl омӯхта шуд. Миқдори висмут дар сурб 0,005, 0,01, 0,05, 0,1 ва 0,5 %-и вазниро ташкил дод. %. Натиҷаҳои таҳқиқот дар расми 3 ва ҷадвали 1 оварда шудаанд.

Вобастагии тағйирёбии потенциали озоди коррозия аз вақт барои ҳӯлаҳои системаи Pb- Bi дар муҳити электролити 0,03%, 0,3% ва 3%-и NaCl нишон медиҳад, ки ҳам барои сурби тоза ва ҳам барои ҳӯлаҳо бо висмут, новобаста аз миқдори висмут ва вақт дар марҳилаи аввал потенциали озоди коррозия ба самти ададҳои мусбӣ майл мекунад (расми 3). Муътадилшавии потенциали озоди коррозия барои ҳӯлаҳои омӯхташаванда дар муҳлати 30-40 дақиқа дида мешавад, ки ин аз пассиватсияшавии баланди онҳо шаҳодат медиҳад. Тавре ки аз расми 3 бармеояд, бо зиёд шудани миқдори висмут, потенциали озоди коррозияи намунаҳои ҳӯла ба минтақаи мусбат мегузарад. Қимати нисбатан мусбии потенциалро (-0,4 -0,5В) дар муҳити электролити 3% NaCl ҳӯлае, ки бо 0,005-0,5 %-и вазнӣ висмут допинг карда шудааст, доро мебошад. Дар маҳлули консентратсияи пасти электролити NaCl, ҳӯлаҳои омӯхташуда нисбатан потенциали пасти озоди коррозияро доранд.

Натиҷаҳои таҳқиқот нишон медиҳанд, ки потенциали коррозияи ҳӯлаҳо ҳангоми таъсири ҷараёни беруна, сарфи назар аз таркибашон ба самти мусбӣ мегузаранд.

Қимати потенциали питтингҳосилкунӣ ва репассиватсияи ҳӯлаҳо дар ҳама консентратсияи электролити NaCl ба самти ададҳои мусбӣ мегузаранд. Зичии ҷараёни коррозия ва мутаносибан суръати коррозияи ҳӯлаҳои системаи Pb- Bi бо зиёд шудани консентратсияи ионҳои хлорид дар электролит зиёд мешавад. Ин вобастагӣ барои ҳама ҳӯлаҳо, сарфи назар аз таркиб ва хусусиятҳои хосиятҳои физикавӣю химиявии компоненти ҷавҳаршаванда хос аст.



Расми 3. Вобастагии тағйирёбии потенциали озоди коррозияи ҳулаҳои сурб (1), ки дар таркибашон 0,005 (2); 0,01 (3); 0,05(4); 0,1 (5) ва 0,5 (6) %-и вазнӣ висмут доранд дар муҳити электролити 3,0 (а) ва 0,03%-и (б) NaCl

Чадвали 1. Тавсифи коррозийн-электрохимиявӣ ҳулаҳои системаи Pb-Vi дар муҳити консентратсияҳои гуногуни электролити моеи NaCl

Микд. Vi дар Pb, %-и вазнӣ	Конс. NaCl,	Потенциалҳои электрохимиявӣ (э.х.н.), В				Суръати коррозия	
		-E оз.кор.	-E корр.	-E п.х	-E рп.	I _{корр} 10 ⁻² А/м ²	K 10 ⁻³ г/м ² соат
-	0,03%	0.524	0.712	0.380	0.450	0.80	15.40
0.005		0.392	0.620	0.300	0.376	0.76	14.66
0.01		0.380	0.615	0.280	0.360	0.72	13.89
0.05		0.374	0.606	0.266	0.352	0.69	13.31
0.1		0.370	0.596	0.250	0.352	0.66	12.73
0.5		0.366	0.590	0.250	0.350	0.63	12.59
-	0,3%	0.543	0.720	0.420	0.510	0.85	16.40
0.005		0.425	0.650	0.340	0.400	0.82	15.82
0.01		0.420	0.638	0.332	0.382	0.77	14.86
0.05		0.414	0.620	0.324	0.380	0.73	14.08
0.1		0.408	0.606	0.320	0.374	0.70	13.51
0.5		0.404	0.600	0.320	0.370	0.67	12.93
-	3,0%	0.562	0.780	0.450	0.548	0.98	18.91
0.005		0.470	0.670	0.380	0.460	0.90	17.37
0.01		0.464	0.662	0.375	0.456	0.84	16.21
0.05		0.460	0.654	0.366	0.450	0.81	15.63
0.1		0.452	0.650	0.360	0.442	0.78	15.05
0.5		0.448	0.646	0.355	0.440	0.74	14.28

Бо тағйир ёфтани таркиби хӯла, яъне, дар баробари зиёд шудани концентратсияи висмут дар хӯла камшавии зичии ҷараёни коррозия мушоҳида мешавад, ки бо коҳишёбии суръати коррозия ҳамоҳанг мебошад. Таъсири концентратсияи электролит бо он тавсиф мешавад, ки агар суръати зангзании сурб дар маҳлули 0,03% NaCl 15,40 г/м² ·соат бошад, ин нишондод дар маҳлули 3,0% то ба 18,91 г/м² соат зиёд мешавад (ҷадвали1). Иловаи висмут дар ҳудуди концентратсияҳои омӯхташуда боиси паст шудани суръати коррозияи электрохимиявӣ дар муҳити электролити NaCl мегардад.

Ҳамин тариқ, таҳқиқотҳои гузаронидашуда таъсири мусбии висмутро ба ҳосиятҳои коррозсионӣ-электрохимиявии сурб нишон медиҳанд.

Натиҷаҳои таҳқиқоти коррозияи электрохимиявии хӯлаҳои системаи Pb- Sn дар ҷадвали 2 оварда шудаанд. Дида мешавад, ки ҳангоми нигоҳ доштани намунаҳои хӯла дар маҳлули моеи 0,03, 0,3 ва 3%-и электролити NaCl потенциали озоди коррозия (-E_{оз.кор}) ба тарафи ададҳои мусбӣ мегузарад.

Ҷадвали 2. Тавсифи коррозсионӣ-электрохимиявии хӯлаҳои системаи Pb - Sn дар муҳити концентратсияҳои гуногуни электролити NaCl

Муҳит	Миқдори Sn дар Pb %-и вазнӣ	Потенциалҳои электрохимиявӣ				Суръати коррозия	
		-E _{оз.кор.}	-E _{корр.}	-E _{п.х.}	-E _{рп.}	I _{корр.} ·10 ⁻²	K ·10 ⁻³
		В (э.х.н)				A/м ²	г/м ² ·соат
3% NaCl	-	0.562	0.780	0.450	0.548	0.98	18.91
	0,005	0.501	0.718	0.352	0.424	0.82	15.95
	0,01	0.464	0.710	0.341	0.414	0.66	12.44
	0,05	0.421	0.682	0.329	0.405	0.59	11.14
	0.1	0.391	0.670	0.316	0.402	0.48	9.23
	0,5	0.379	0.657	0.308	0.402	0.39	7.23
0,3% NaCl	-	0.539	0.716	0.416	0.493	0.81	15.80
	0,005	0.476	0.706	0.331	0.394	0.72	14.38
	0,01	0.461	0.686	0.327	0.378	0.56	11.01
	0,05	0.426	0.678	0.316	0.367	0.45	9.66
	0.1	0.404	0.659	0.312	0.364	0.35	7.95
	0,5	0.371	0.636	0.311	0.356	0.29	7.11
0.03% NaCl	-	0.527	0.701	0.376	0.435	0.69	14.02
	0,005	0.521	0.682	0.316	0.363	0.53	10.21
	0,01	0.516	0.656	0.310	0.352	0.46	9.36
	0,05	0.504	0.647	0.305	0.344	0.42	7.92
	0.1	0.486	0.635	0.268	0.332	0.36	7.14
	0,5	0.432	0.624	0.257	0.327	0.31	6.32

Аз ҷадвали 2 бармеояд, ки иловаҳои қалъагӣ потенциали зангзани, инчунин, потенциалҳои питингҳосилкунӣ ва репассиватсияи сурб ба самти мусбӣ

мегузаранд. Ин қонуният дар ҳамаи концентратсияҳои хлориди натрий мушоҳида карда мешавад.

Суръати коррозияи сурб бо зиёд шудани концентратсияи компоненти чавҳаршаванда тадричан паст мешавад ва чунин вобастагӣ дар се ҳолати концентратсионии муҳити таҳдидунанда дида мешавад. Пастшавии суръати коррозияи сурб бо қалбагӣ дар электролити NaCl ба гузаштани қачхатҳои анодӣ ба минтақаи потенциалҳои мусбӣ ҳамоҳанг мебошад. Шохҳои анодии қачхатҳои хӯлаҳо дар тарафи чапи қачхати сурби ҳолис ҷойгир аст, яъне, дар минтақаи потенциалҳои мусбат ҷойгир мебошад.

Тағирёбии хосиятҳои сурб ҳангоми чавҳаронидан бо қалбагиро бо амали модификатсионии он ба сохтори сурб, яъне таъсир ба ҳаҷми кристалҳои маҳлули саҳти қалбагӣ дар сурб фаҳмонидан мумкин аст.

Рафтори электрохимиявии хӯлаҳои сурб бо иттербийро дар муҳити 3%-и электролити моеи NaCl нишондиҳандаҳои дар ҷадвали 3 овардашуда тавсиф менамоянд.

Ҷадвали 3. Тавсифи коррозияи-электрохимиявии хӯлаҳои системаи Pb - Yb дар муҳити 3%-и NaCl

Миқдори иттербий дар хӯла, %-вазӣ	Потенциалҳои электрохимиявӣ				Суръати коррозия	
	-E _{св.к.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{корр.} ·10 ⁻²	K·10 ⁻³
	В				A/м ²	г/м ² ·соат
-	0.562	0.780	0.450	0.548	0.98	18.91
0.005	0.461	0.685	0.350	0.430	0.94	18.14
0.01	0.458	0.674	0.344	0.422	0.91	17.56
0.05	0.454	0.672	0.340	0.418	0.87	16.79
0.1	0.450	0.660	0.332	0.410	0.85	16.40
0.5	0.445	0.656	0.325	0.410	0.81	15.63

Ҳангоми таҳлили натиҷаҳои коррозияи электрохимиявии металлҳо ва хӯлаҳо бояд ба инобат гирифт, ки ба тавсиф ва суръати онҳо омилҳои дохилӣ ва берунӣ таъсир мерасонанд. Дар ин ҳолат маҳсули коррозия ва тавсифномаи он муайянкунанда мебошад, зеро суръати коррозия ба он вобаста аст.

Ҳамин тавр, бо истифода аз усули потенциостатикӣ бо суръати тобиши потенциали 2мВ/сон маълум карда шуд, ки илова кардани қалбагӣ, висмут ва иттербий то 0,5%-вазӣ суръати коррозияи сурбро дар муҳити 0,03% 0,3 ва 3,0%-и NaCl кам мекунад. Дар ин ҳолат гузариши потенциалҳои коррозия, пинтингҳосилкунӣ ва репассиватсия ба самти ададҳои мусбӣ дида мешавад.

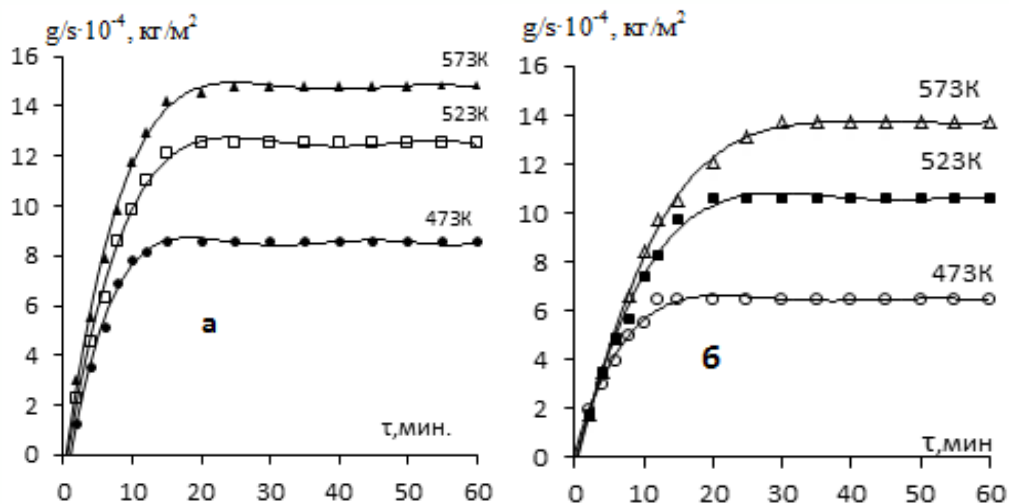
2. Таҳқиқоти коррозияи газии хӯлаҳои сурб бо иловаҳои қалбагӣ ва висмут.

Барои муайян кардани суръати оксидшавӣ хӯлаҳо усули термогравиметрӣ истифода карда шуд. Ба афзалиятҳои ин усул оддӣ будани тарҳрезии дастгоҳӣ ва

имкони истифодаи он дар ҳарорати баланд ($>1773\text{K}$) мансуб мешавад. Ин усул дорои инертсияи паст ва ҳассосияти паст ба нобаробарии майдонҳои ҳароратӣ дар минтақаи реаксия мебошад ва ҳамчун изотермикӣ ба он маъност, ки оксидшавӣ дар якҷанд ҳарорати доимӣ муайян карда мешавад.

Натиҷаҳои омӯзиши кинетикаи оксидшавии хӯлаҳо бо иловаҳои висмут дар ҷадвалҳои 4, 5 ва расмҳои 4 ва 5 оварда шудаанд. Оксидшавии сурби холис дар ҳолати саҳт дар ҳарорати нишондодашуда бо суръати пастии оксидшавӣ тавсиф мешавад (расми 4-и ҷадвали 4). Дар ҳарорати баланд (зиёда аз 400K) оксидшавӣ бо суръати тез мегузарад. Ҳангоми оксидшавии сурб сатҳи он бо пардаи хокистаранг пӯшида мешавад.

Тасвири графיקии оксидшавии хӯлаҳо дар шакли тағирёбии вазни хос нисбат ба вақт ба металли холис монанд аст (расми 4 б). Раванди оксидшавии хӯлаҳо дар марҳилаи аввал тақрибан ба таври хаттӣ, махсусан дар ҳарорати баланд идома дорад, аммо тақрибан 15-20 дақиқа пас аз ҳосилшавии пардаи хокистарӣ суст мешавад. Бояд қайд кард, ки металлҳои саҳти холис нисбатан панҷараи кристаллии комил доранд, ки дар онҳо ҳаракат кам имконпазир аст. Ҳангоми ба вуҷуд омадани қабати ибтидоии маҳсули оксидшавӣ пассиватсия ба амал меояд, ки ин равандро суст мекунад. Дар оянда яке аз чузъҳои реаксия бояд ба ин қабат ворид шавад, ки ба механизми диффузия вобаста аст.

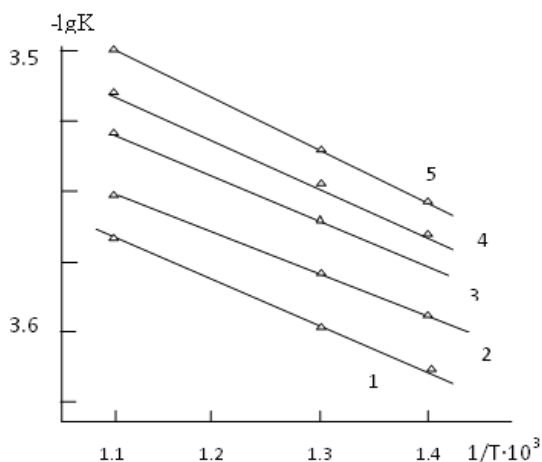


Расми 4. Качхатҳои оксидшавии хӯлаҳои системаи Pb-Bi, ки а -0; б-0,05 %-вазний висмут доранд.

Вобастагии $\lg K - 1/T$, ки барои хӯлаҳои системаи Pb - Bi дар расми 5 оварда шудааст нишон медиҳад, ки хӯлаи дорои 0,005%-и вазний висмут адади пасттарини энергияи фаъолнокӣ баробар ба $15,34\text{ кҶ/мол}$ ва мутаносибан адади баландтарини суръати оксидшавиро дорад. Висмут дар концентратсияи то 0,01 %-и вазний таъсири назаррас надорад. Иловаҳои висмут дар ҳудуди 0,5%-и вазний устуворӣ ба гармии металли асосиро каме зиёд мекунад.

Чадвали 4. Параметрҳои кинетикӣ ва энергетикӣ раванди оксидшавӣ хӯлаҳои системаи Pb -Bi дар ҳолати сахтӣ

Миқдори висмут дар хӯла, %-и вазнӣ	Ҳарорати оксидшавӣ, К	Суръати миёнаи оксидшавӣ $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Энергияи нисбии фаъолнокии оксидшавӣ, кҶ/мол.
0,0	473	2.47	18.4
	523	3.82	
	573	4.24	
0,005	473	2.89	15.34
	523	4.38	
	573	4.82	
0,01	473	2.68	19.21
	523	4.11	
	573	4.32	
0,05	473	2.51	32.12
	523	3.82	
	573	4.08	
0.1	473	2.23	43.25
	523	3.46	
	573	3,76	
0,5	473	2.09	61.22
	523	3.14	
	573	3.51	

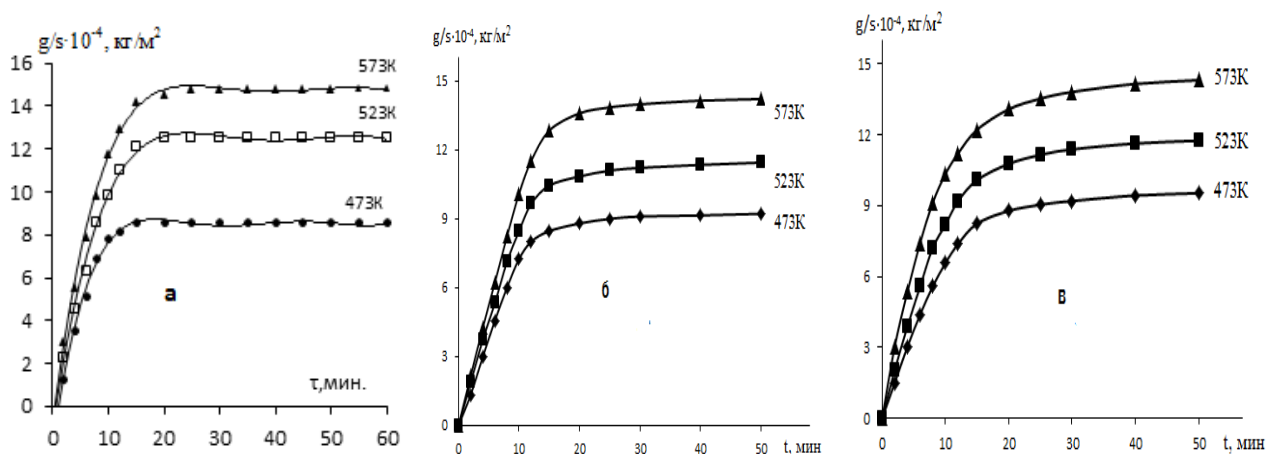


Расми 5- Вобастагии $\lg K$ аз $1/T$ барои хӯлаҳои система Pb - Bi, ки 0,005 (2); 0,01(3); 0,05(4); 0,1(5) %-и вазнӣ висмут доранд.

Ин таҷриба ба монанд будани хосиятҳои химиявии висмут ва сурб, инчунин ҳосилшавии пардаи муҳофизатӣ шарҳ додан мумкин аст. Таъсири ҳарорат ба зиёдшавии суръати таъсири мутақобилаи компонентҳои хӯла бо муҳити оксидкунанда тавсиф мешавад (чадвали 4).

Дар асоси нишондиҳандаҳои чадвали 4, таъсири висмутиро метавон мусбат арзёби кард, ки ба ин афзоиши адади энергияи фаъолнокии оксидшавии хӯлаҳо шаҳодат медиҳад.

Тасвири графикии вобастагии тағйирёбии вазни хоси намуна аз вақт дар ҳарорати доимӣ барои ҳулаҳои системаи сурб-қалъагӣ дар расми 6 нишон дода шудааст. Оксидшавӣ дар фосилаи консентратсияи аз 0,05 то 0,5% қалъагӣ омӯхта шуданд.



Расми 6. Качхатҳои раванди оксидшавии ҳулаи сурб (а), ки миқдори 0,01(б) ва 0,1(в) %-и вазнӣ дар ҳолати сахтӣ қалъагӣ доранд.

Чадвали 5. Параметрҳои кинетикӣ ва энергетикӣ раванди оксидшавии ҳулаҳои системаи Pb -Sn, дар ҳолати сахт.

Миқдори висмут дар ҳула, %-и вазнӣ	Ҳарорати оксидшавӣ, К	Суръати миёнаи оксидшавӣ $K \cdot 10^{-4}$, $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$	Энергияи нисбии фаъолнокии оксидшавӣ, кҶ/мол.
0,0	473	2.47	18.4
	523	3.82	
	573	4.24	
0,005	473	2.37	25.2
	523	3,80	
	573	4.09	
0,01	473	2.54	19.3
	523	3,91	
	573	4.18	
0,05	473	2,73	17.6
	523	3,89	
	573	4.19	
0.1	473	2.88	16.4
	523	4.05	
	573	4.23	
0,5	473	3.27	13.2
	523	4.18	
	573	4.42	

Качхатҳо таъсири ноҷизи қалъагиرو ба оксидшавии сурб нишон медиҳанд. Оксидшавии ин ҳулаҳо мувофиқи қонуни хаттӣ-параболӣ сурат мегирад. Қалъагӣ

нисбат ба сурб метали фаъл мебошад ва назариявӣ аввал бояд оксид шавад. Аммо, дар ин ҷо, афзалият ба маҳсули оксидшавӣ дода мешавад, зеро нишондиҳандаҳои суръати оксидшавӣ ва мутаносибан энергияи фаълнокӣ каме тағйир меёбанд (ҷадвали 5).

3. Таҳқиқоти хосиятҳои физикаи гармои хӯлаҳои Pb - Bi, Pb - Sn ва Pb - Yb

Яке аз усулҳои, ки дуруст муайян кардани гармигунҷоиши металлҳо ва хӯлаҳо дар ҳарорати баланд имкон медиҳад, усули муқоисаи суръати хунуккунии ду намуна тибқи қонуни хунуккунии Нютон-Рихман-эталон ва таҳқиқшаванда мебошад.

Ҳисоб кардани гармигунҷоиш ба муодилаҳои зерин асос ёфтааст:

Микдори гармии интиқоли намунаи ҳаҷм dV дар вақти $d\tau$ баробар ба

$$\delta Q = C_p^0 \cdot \rho \cdot d\tau \cdot dV, \quad (1)$$

C_p^0 гармигунҷоиши хоси металл

ρ - зичии металл;

T - ҳарорати намуна (фарз карда мешавад, ки он дар ҳама нуқтаҳои намуна якхела мебошад, зеро андозаҳои хаттии модда хурд ва гармигузаронии металл баланд аст).

Нишондиҳандаи δQ -ро тибқи қонуни Нютон-Рихман ҳисоб кардан мумкин аст:

$$\delta Q = \alpha(T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau, \quad (2)$$

дар ин ҷо dS - унсури сатҳӣ аст,

T_0 - ҳарорати муҳити атроф,

α - коэффитсиенти гармидиҳӣ.

Ифодаҳои (1) ва (2)-ро баробар карда, ба даст меорем:

$$C_p^0 \cdot \rho \cdot dT \cdot dV = \alpha(T - T_0) dS \cdot d\tau. \quad (3)$$

Микдори гармие, ки ҳаҷми умумии намунаро гум мекунад баробар ба

$$Q = \int_V C_p^0 \cdot \rho \cdot dT \cdot dV = \int_S \alpha(T - T_0) dS \cdot d\tau. \quad (4)$$

Фарз мекунем C_p^0 , ρ аз координатаҳои нуқтаҳои ҳаҷм вобаста нест, ва α , T ва T_0 аз координатаҳои нуқтаҳои сатҳи намуна вобаста нестанд, мо метавонем нависем:

$$C_p^0 \cdot \rho \cdot V \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T - T_0) S, \quad (5)$$

ё

$$C_p^0 \cdot m \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T - T_0) S, \quad (6)$$

дар ин ҷо V - ҳаҷми тамоми намуна ва $\rho \cdot V = m$ - вазн,

S - масоҳати сатҳи тамоми намуна

Мутаносиби (6) барои ду намуна, ки якхела андоза доранд, бо назардошти он, ки $S_1 = S_2$, $\alpha_1 = \alpha_2$ чунин шакл мегирад:

$$C_{P_2}^0 = C_{P_1}^0 \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2} = C_{P_1}^0 \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{\Delta T}{\Delta \tau}\right)_1}{\left(\frac{\Delta T}{\Delta \tau}\right)_2}. \quad (7)$$

Аз ин рӯ, вазнҳои намунаҳои m_1 ва m_2 , суръати хунуккунии онҳо ва гармиғунҷоиши эталонро $C_{P_1}^0$, доништа суръати хунуккунии ва гармиғунҷоиши намунаи номаълумро $C_{P_2}^0$ аз руи муодилаи зер ҳисоб кардан аст:

$$C_{P_2}^0 = C_{P_1}^0 \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (8)$$

дар ин ҷо $m_1 = \rho_1 V_1$ - вазни намунаи якум,

$m_2 = \rho_2 V_2$ - вазни намунаи дуюм ,

$\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1, \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ - суръати хунукшавии эталон ва намунаи таҳқиқшаванда

дар ҳарорати додашуда.

Натиҷаҳои таҷрибаҳои хӯлаҳои системаи Pb-Bi(Sn, Yb) дар расмҳои 7,9 ва ҷадвалҳои 6-7 оварда шудаанд. Миқдори элементҳои ҷавҳаршаванда дар сурб аз 0,005 то 0,5 %-и вазниро ташкил медоданд. Качхатҳои ба таври таҷрибавии ба дастмадаи хунуккунии намунаҳо аз хӯлаи сурб бо қалъагӣ дар расми 7 нишон дода шудаанд. Дар марҳилаи ибтидоӣ сурби металлӣ дар як вақт бо ҳарорати пасттар нисбат ба хӯлаи ҷавҳаронидашуда тавсиф мешавад.

Вобастагии ҳосилкардашудаи суръати хунукшавии хӯлаҳо бо муодилаи зер ифода меёбад:

$$T = -a \exp(-b\tau) - p \exp(-k\tau), \quad (9)$$

дар ин ҷо a, b, p, k - доимӣ барои намунаи додашуда, τ - вақти хунуккунии.

Муодилаи (9)-ро нибат ба τ дифференциал карда, муодилаи муайян кардани суръати хунукшавии хӯлаҳоро ба даст меорем.

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (10)$$

Қиматҳои коэффитсиентҳои a, b, p, k, ab, pk дар муодилаи (10) барои хӯлаҳои таҳқиқшуда системаи сурб-висмут дар ҷадвали 6 оварда шудаанд.

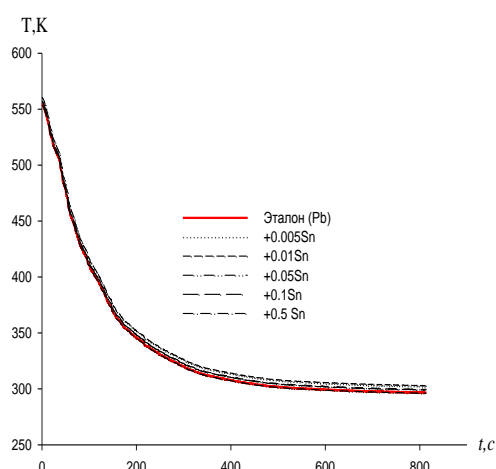
Качхатҳои суръати хунуккунии хӯлаҳои сурб бо висмут дар расми 8 нишон дода шудаанд. Таҳлили качхатҳо нишон медиҳад, ки качҳои марбут ба хӯлаҳое, ки аз 0,01 то 0,05 %-и вазнӣ висмут доранд, нисбат ба хӯлаҳое, ки миқдори камтарин (0,05 %-и вазнӣ) ва зиёдтарин (0,5 %-и вазнӣ) висмут доранд, ба хати сурби ҳолис наздиктаранд.

Минбаъд, аз рӯи қимматҳои ҳисобшудаи суръати хунукшавии хӯлаҳо мувофиқи муодилаи (8), тағйирёбии гармиғунҷоиши хӯлаҳои ҷавҳаронидашуда дар вобастагӣ аз ҳарорат ҳисоб карда шуд. Коэффитсиентҳои зерини полиномҳои вобастагии ҳарорат аз гармиғунҷоиши ҳоси хӯлаҳои сурб бо висмут, қалъагӣ ва иттербий гирифта шуданд, ки бо муодилаи умуми (11) тавсиф карда мешаванд:

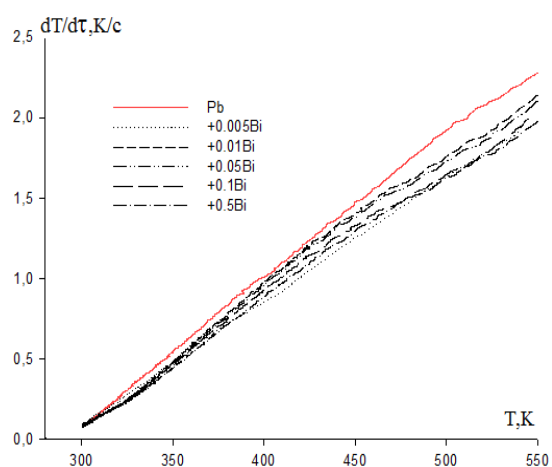
$$C_{P_0}^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (11)$$

Ҷадвали 6. Қиматҳои коэффициентҳои a , b , p , k , ab , pk дар муодилаи (10) барои ҳулаҳои сурб-висмут

Миқдори V_i дар ҳула, %-и вазнӣ	a , К	$b \cdot 10^3$, B^{-1}	p , К	$k \cdot 10^5$, c^{-1}	ab , $K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^3$, $K c^{-1}$
Pb (эталон)	257.45	9.16	293.16	3.11	2.36	9.13
+0,005 Bi	250.24	7,74	290.09	1.61	1,94	4.67
0.01 Bi	257.47	8.66	295.84	4.22	2.23	0.125
0,05 Bi	252.67	8.54	296.30	4.07	2.16	0.120
0,1 Bi	244.61	8.11	294.11	3.82	1,98	0.112
0,5 Bi	261.06	7,96	295.42	3,72	2.08	0.110

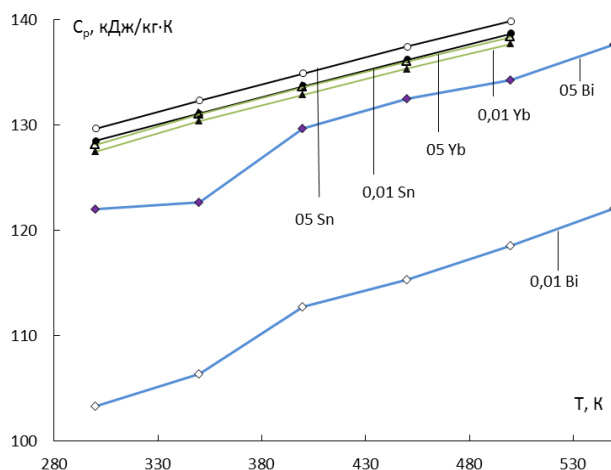


Расми 7. Вобастагии ҳароратии намунаҳо аз вақти хунуккунӣ барои ҳулаҳои сурб бо қалъагӣ



Расми 8. Вобастагии ҳароратии суръати хунуккунии ҳулаҳои сурб бо висмут

Тағйирёбии гармиғунҷоиши ҳулаҳои сурб бо висмут, қалъагӣ ва иттербий дар вобастагӣ аз ҳарорат, ки аз рӯи муодилаҳои (8) ва (10) дар фосилаи 50 К ҳисоб карда шудаанд, дар расми 9 оварда шудааст.



Расми 9. Вобастагии ҳароратии тағйирёбии гармиғунҷоиши ҳулаҳои сурб бо висмут, қалъагӣ ва иттербий

Ҷи тавре ки дида мешавад, таъсири ҳарорат ба зиёд шудани гармиғунҷоиши ҳамаи ҳулаҳои омӯхташуда тавсиф меёбад.

Хӯлаҳои сурб бо висмут нисбат ба хӯлаҳои дигар қимматҳои пасти гармиғунҷоиш доранд, дар як вақт бо зиёд шудани консентратсияи висмут дар хӯла гармиғунҷоиш кам мешавад.

Минбаъд тағйирёбии функсияҳои термодинамикии хӯлаи сурб, ки бо висмут, қалъагӣ ва иттербий чавҳаронида шудааст, вобаста ба ҳарорат ва консентратсияи онҳо дар хӯла таҳқиқ карда шуд. Натиҷаҳо дар ҷадвали 7 оварда шудаанд. Барои ҳисоб кардани вобастагии ҳароратии тағйирёбии энталпия, энтропия ва энергияи Гиббс интегралҳо аз гармиғунҷоиш аз рӯи муодилаҳои (12 - 14) истифода шуданд:

$$H^0(T) - H^0(T_0) = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (12)$$

$$S^0(T) - S^0(T_0) = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (13)$$

$$[G^0(T) - G^0(298.15)] = [H^0(T) - H^0(298.15)] - T[S^0(T) - S^0(298.15)]. \quad (14)$$

дар ин ҷо $T_0 = 298,15 \text{ K}$.

Ҷадвали 7. Вобастагии ҳароратии тағйирёбии функсияҳои термодинамикии хӯлаи сурб, ки бо висмут, қалъагӣ ва иттербий чавҳаронида шудааст.

Микдори Bi, Sn ва Yb дар хӯла, % -и вазнь	$H^0(T) - H^0(T_0^*), \frac{\text{кҶ}}{\text{кг}}$ барои хӯлаҳо					
	T, K					
	300	350	400	450	500	550
эталон (Pb)	0.2524	7.1267	14.2363	21.6815	29.4379	37.3525
+0,005 Bi	0.2362	7.9737	15.5953	21.2104	25.729	32.8646
+0,01 Bi	0,2673	6.7246	12.5996	18.7048	25.1778	31.4811
+0,05 Bi	0,2788	7.1585	13.5265	20.0891	27.0201	33.9608
+0,1 Bi	0.2667	6.9846	12.9677	18.5463	24.0778	29.9476
+0.5Bi	0,2912	7.8972	14.7118	20.6693	26.1654	32.05691
	$S^0(T) - S^0(T_0), \text{кҶ/кг} \cdot \text{K}$ барои хӯлаҳо					
Эталон (Pb)	0,000788	0,02065	0,038209	0,053993	0,068365	-
+ 0.005Sn	0,000794	0,020783	0,038453	0,05434	0,06881	-
+ 0.01Sn	0,000795	0,020795	0,038466	0,054359	0,068842	-
+ 0.05Sn	0,000796	0,020822	0,038516	0,054429	0,068929	-
+ 0.1Sn	0,00080	0,020959	0,038776	0,054795	0,069384	-
+ 0.1Sn	0,000802	0,020988	0,038826	0,054863	0,069469	-
	$G^0(T) - G^0(T_0), \text{кҶ/кг}$ барои хӯлаҳо					
Эталон (Pb)	-0,00073	-0,54769	-2,02751	-4,33911	-7,4033	-
+0.005Yb	-0,00073	-0,54772	-2,02761	-4,33933	-7,4036	-
+0.01Yb	-0,00073	-0,54794	-2,02897	-4,34272	-7,4097	-
+0.05Yb	-0,00073	-0,54801	-2,02916	-4,34313	-7,4105	-
+0.1Yb	-0,00073	-0,5486	-2,03112	-4,34721	-7,4176	-
+0.5Yb	-0,00073	-0,55067	-2,03916	-4,36459	-7,4470	-

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

Муодилаҳои вобастагии ҳарорат, гармиғунҷоиш ва функсияҳои термодинамикӣ (энталпия, энтропия ва энергияи Гиббс) барои сурб ва хӯлаҳо ба даст оварда шудаанд, ки бо дақиқии $R_{\text{согг.}} = 0,999$ тағйирёбии онҳоро тавсиф мекунад. Нишон дода шудааст, ки баробари баланд шудани ҳарорат гармиғунҷоиш хос, энталпия ва энтропияи хӯлаи сурб, ки бо висмут ҷавҳаронида шудааст, зиёд шуда, қиммати энергияи Гиббс кам мешавад. Илова кардани висмут боиси кам шудани гармиғунҷоиши хӯла мегардад. Чунин қонуният барои хӯлаҳои сурб бо Sn ва Yb татбиқ мегардад.

4. Омӯзиши хосиятҳои термохимиявии интерметаллидҳои (ИМ) системаи сурб-лантанидҳои зергурӯҳи серий

Дар ин бахш натиҷаҳои таҳлили системавии қимматҳои муайяншуда ва /ё дақиқшудаи ҳарорат ва энталпияи гудозиши интерметаллидҳои системаҳои Pb-Ln таркибҳои Pb_3Ln , Pb_2Ln , Pb_4Ln_3 , $PbLn$, $Pb_{10}Ln_{11}$ ва Pb_4Ln_5 (дар он ҷо Ln - лантанидҳои зергурӯҳи серий) ва қонуниятҳои муайянкардашудаи тағйирёбии онҳо вобаста ба табиати лантанидҳо оварда шудааст.

Таҳлили системавӣ бо усули нимэмпирий гузаронида шуд (Ҳисоб-1). Ҳисобкунӣ мувофиқи муодилаи коррелятсионии зерин анҷом дода шуд:

$$A_{Pb(x)Ln(y)} = A_{Pb(x)Ln(y)} + \alpha N_f + \beta S + \gamma' S_{(Ce-Eu)} (\gamma'' L_{(Tb-Yb)}) \quad (1)$$

Коэффисиентҳои муодила (1) таъсирҳои зеринро ба назар мегиранд: - α -4f-электронҳо, лаҳзаҳои ҳаракати β -ва γ -пушти (S) - ва орбиталии (L) - атомҳо ва ионҳои лантанидҳо ба нишондиҳандаи муайяншаванда (A) – ҳарорати гудозиш ($T_{гуд.}$) ва энталпияи гудозиши интерметаллидҳо ($\Delta H^0_{гуд.}$). Коэффисиенти γ' - ба лантанидҳои зергурӯҳи серий, γ'' - ба металлҳои зергурӯҳи иттрий дахл дорад.

Қиматҳои ҳарорати гудозиши таркибҳои нишондодашудаи ИМ, ки дар адабиёт мавҷуд нестанд, барои лантан, гадолиний ва лютетсий, ки барои ин усул асосӣ мебошанд, бо усулҳои ҳисоби муқоисавӣ ва фарқият муайян карда шуданд. Ин равиш ба шабоҳати сохтори электронии орбиталҳои электронии берунӣ ($6s^25d^1$) ва таъсири бартаридоштаи электронҳои мавҷудаи 4f орбитал ($4f^0$; $4f^7$; $4f^{14}$) ба хосияти атомҳои элементҳо ва пайваستاгҳои онҳо асос ёфтааст. Ҳангоми ҳисобкунӣ ҳарорати гудозиши баъзе ИМ, ки бо (*) дар ҷадвали 8 нишон дода шудаанд, ислоҳ карда шудаанд, ки аз қонуниятҳои умумии муқарраршуда бармеоянд. Қонуниятҳои тағйирёбии ҳарорати гудозиши ИМ-и La, Gd ва Lu вобаста ба рақами тартибии онҳо хати ростро ташкил медиҳад (расми 10). Коркарди математикии маълумот имкон дод, ки муодилаҳои ин қонуниятҳо тартиб дода шаванд (ҷадвали 9).

Маълумоти бадастомада дар бораи ҳарорати гудозиши ИМ системаҳои Pb-Ln (дар ин ҷо Ln лантанидҳои зергурӯҳи серий) имкон доданд, ки қимматҳои коэффисиентҳои муодилаи 1 ҳисоб карда шаванд. Қиматҳои коэффисиентҳои муодилаи 1, ки дар ҷадвали 9 оварда шудаанд, имкон медиҳад, ки ҳиссаи ҳар як ҷузъи муодилаи 1 ба арзиши тавсифи муайяншавандаи ИМ муайян карда шавад.

Ҷадвали 9. Қиматҳои коэффитсиентҳои муодилаи коррелятсия (1)

ИМ	Параметр	α	B	γ'
Pb ₃ Ln	ΔH^0_{pl}	-134.36	7.01	87.41
	T _{пл.} , К	-17.36	0,15	21.78
Pb ₂ Ln	ΔH^0_{pl}	-65.57	-96.00	-100.78
	T _{пл.} , К	-9,57	-12.00	2.34
Pb ₄ Ln ₃	ΔH^0_{pl}	45.00	-8.29	-120.70
	T _{пл.} , К	2.57	1.15	4.63
PbLn	ΔH^0_{pl}	109,93	7.00	-3 40.18
	T _{пл.} , К	9 . 14	0	-16 . 67
Pb ₁₀ Ln ₁₁	ΔH^0_{pl}	0,47	-0,48	-0,01
	T _{пл.} , К	11.00	0	0
Pb ₄ Ln ₅	ΔH^0_{pl}	0,47	-0,47	0,06
	T _{пл.} , К	12.86	0	9.29

Ҷадвали 10. Ҳарорат ва энталпияи гудозиши интерметаллидҳои лантанидҳои зергурӯҳи серий.

Таркиб		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	
Pb ₃ Ln	T _{пл.}	P-1	1363	1394	1420	1424	1407	1368	1082
		Лит	1363	1443	1393	-	-	1313	1061
	$\Delta H^0_{пл}$	P-1	11.36	11.36	11.40	11.36	11.23	11.01	9.02
		P-2	11.36	11.30	11.43	11.25	11.27	11.17	9.03
Pb ₂ Ln	T _{пл.}	P-1	1392	1374	1363	1350	1334	1316	1162
		Лит	-	-	1363	-	-	988	-
	$\Delta H^0_{пл}$	P-1	11.78	11.30	10.98	10.77	10.65	10.64	9.81
		P-2	11.78	11.20	11.01	10.64	10.71	10.84	9.85
Pb ₄ Ln ₃	T _{пл.}	P-1	1421	1441	1453	1461	1464	1462	1318
		Лит	-	-	1453	-	-	-	-
	$\Delta H^0_{пл}$	P-1	12.2 3	11.95	11.75	11.67	11.72	11.88	11.35
		P-2	12.23	11.83	11.79	11.48	11.78	12.16	11.37
PbLn	T _{пл.}	P-1	1519	1497	1463	1456	1465	1490	1353
		Лит	1519	-	-	-	-	-	1353
	$\Delta H^0_{пл}$	P-1	13.24	12.44	11.86	11.65	11.76	12.22	11.76
		P-2	13.24	12.36	11.90	11.42	11.81	12.48	11.82
Pb ₁₀ Ln ₁₁	T _{пл.}	P-1	1581*	1603	1614	1625	1636	1647	1621
		Лит	1581	-	-	-	-	-	-
	$\Delta H^0_{пл}$	P-1	16.01	16.69	16.91	17.13	17.37	17.61	17.87
		P-2	16.01	16.15	16.74	16.70	17.21	17.52	18.89
Pb ₄ Ln ₅	T _{пл.}	P-1	1643*	1697	1728	1750	1763	1767	1664
		Лит	1643	-	1728	-	-	1733	-
	$\Delta H^0_{пл}$	P-1	17.13	18.06	18.44	18.76	19.01	19.21	19.33
		P-2	17.13	17.61	18.41	18.49	19.02	19.26	19.72

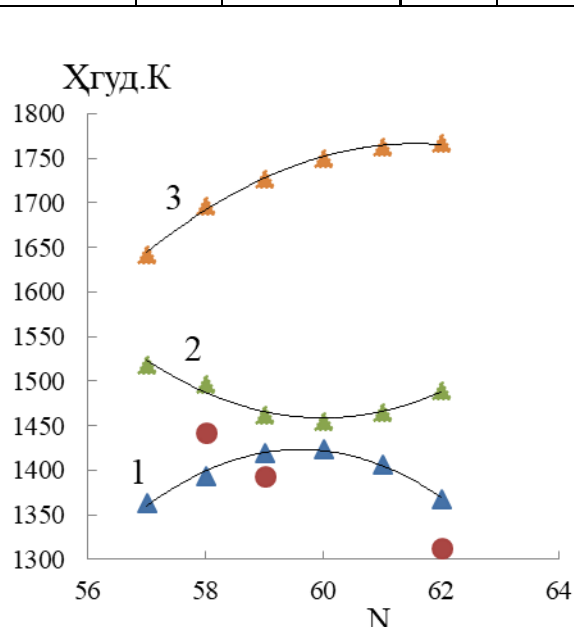
Эзоҳ: * - қиматҳои, ки аз ҷониби мо ҳисоб карда шудаанд.

Моделсозии математикии қонунҳои муқарраршудаи тағйир ёфтани хосиятҳои термохимиявии ИМ системаҳои Pb-Ln вобаста ба хосияти лантанидҳои зергурӯҳи серий гузаронида шуд. Моделсозии математикӣ бо истифода аз барномаи стандартии MICROSOFT EXCEL гузаронида шуд. Ҳангоми ҳисобкуниҳо қиматҳои хосиятҳои термохимиявии барои ИМ европий ба инобат гирифта нашудаанд, зеро онҳо аз шакли умумӣ берун мемонанд, ки ин ба сохтори электрони он вобаста аст.

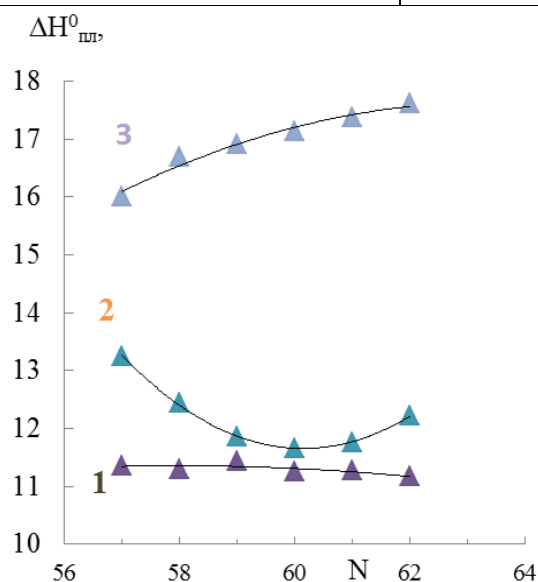
Муодилаҳои математикии вобастагии тағйирёбии ҳарорати гудозиши ИМ аз табиати лантанидҳои зергурӯҳи серий гирифта шудаанд, ки дар ҷадвали 11 оварда шудаанд. Қонуниятҳои тағйирёбии ин хосиятҳои термохимиявии ИМ якхелаанд. Тасвирҳои маъмулӣ дар расмҳои 11 ва 12 оварда шудаанд.

Ҷадвали 11. Муодилаҳо қонуниятҳои тағйирёбии ҳарорати гудозиши ($X_{гуд.К}$) ИМ аз табиати лантанидҳои зергурӯҳи серий

Таркиби ИМ	№.	хосият	Лантанидҳои зергурӯҳи серий		
				Навъи муодилаҳо	R ²
Pb ₃ Ln	1	T _{пл}	P-1	$y = -9.3214x^2 + 1111.2x - 31693$	0.9857
Pb ₂ Ln	-	T _{пл}	P-1	$y = -0.3571x^2 + 27.843x + 963.6$	0.9956
Pb ₄ Ln ₃	1'	T _{пл}	P-1	$y = -2.6071x^2 + 318.31x - 8251.4$	0.9989
PbLn	2	T _{пл}	P-1	$y = 7,2679 x^2 - 871,96 x + 27612$	0.9555
Pb ₁₀ Ln ₁₁	3	T _{пл}	P-1	$y = -0,9821 x^2 + 129,45 x - 2604,5$	0.9923
Pb ₄ Ln ₅	3'	T _{пл}	P-1	$y = -5.8393x^2 + 719.02x - 20367$	0.9965



Расми 11. Қонуниятҳои тағйирёбии ҳарорати гудозиши ИМ аз табиати лантанидҳо



Расми 12. Қонуниятҳои тағйирёбии энталпияи гудозиши ИМ аз табиати лантанидҳо

Натиҷаҳои ба даст овардашуда оид ба характеристикаҳои термохимияви — ҳарорат ва энталпияи обшавии системаҳои ИМ Pb - Ln таркибҳои Pb_3Ln , Pb_2Ln , Pb_4Ln_3 , $PbLn$, $Pb_{10}Ln_{11}$ ва $PbLn_5$ имкон доданд, ки қонуниятҳои тағйирёбии онҳо вобаста ба табиати лантанидҳо дар дохили тамоми гурӯҳи муайян карда шавад.

Барои ИМ системаҳои Pb-Ln, ки дар он Ln -La, Gd ва Lu хусусияти гуногуни тағйирёбии хосиятҳои ИМ вобаста ба таркиби онҳо муқаррар карда шуд:

- барои ИМ-ҳои аз сурб бой (рақамҳои 1 ва 2), бо афзоиши рақами силсилавии Ln пастшавии нисбии ҳарорати гудозиши ИМ мушоҳида мешавад, ки $\Delta T = -189$

-243 K -ро ташкил медиҳад, ки мутаносибан барои таркибҳои Pb_2Ln ва Pb_3Ln ;

- барои ИМ таркиби Pb_4Ln_3 (№3) дар қатори $La \rightarrow Gd \rightarrow Lu$, каме баланд шудани ҳарорати гудозиши ИМ мушоҳида мешавад, ки тағйирёбии он $\Delta T = +36$ K-ро ташкил медиҳад;

- барои ИМ таркиби экваторӣ (№4) ва аз лантанидҳо бой бо афзоиши рақами силсилави ва таркиби Ln, афзоиши нисбии ҳарорати гудозиши ИМ мушоҳида мешавад, ки мутаносибан барои таркибҳои Pb_4Ln_5 , $Pb_{10}Ln_{11}$ ва $PbLn$ $\Delta T = +128$ +154 ва +180 K –ро ташкил медиҳад;

Барои ИМ системаҳои Pb-Ln таркибҳои Pb_3Ln , Pb_2Ln , Pb_4Ln_3 , $PbLn$, $Pb_{10}Ln_{11}$ ва Pb_4Ln_5 , ки дар он Ln лантанидҳои зергурӯҳи серий мебошанд, дар тағйирёбии ҳарорат ва энталпияи гудозиш дар вобастагӣ аз табиати лантанидҳо шабоҳат вучуд дорад.

Маълумотҳои ба даст овардашуда хосиятҳои термодинамикии системаҳои металлро бо маълумотҳои нав пурра менамоянд, инчунин барои моделсозии хосиятҳои физикӣ-химиявӣ ва технологияи ҳулаҳо ва дар асоси онҳо ба даст овардани маводҳои бо хусусиятҳои пештар маълумбуда хизмат мекунад.

ХУЛОСАҲО

2. Бо усули потенциостатикӣ бо суръати тобиши потенциали 2 мВ/с муайян карда шуд, ки иловаи қалъагӣ, висмут ва иттербий то миқдори 0,5 %-и вазнӣ устувории анодии сурбро зиёд мекунад. Дар ин ҳолат тағйирёбии потенциали коррозия, питтингҳосилкунӣ ва репассиватсияи ҳулаҳо ба самти ададҳои мусбӣ мушоҳида мешавад. Суръати коррозияи ҳулаҳо дар маҳлули концентратсияш баланд зиёдтар мебошад [1-А, 3-А, 6-А, 7-А, 8-А].

3. Вобастагии ҳароратӣ ва концентратсионии тағйирёбии кинетикии оксидшавии ҳулаҳои сурб бо қалъагӣ ва висмут дар ҳаво муайянкардашуда нишон дода шуд, ки бо зиёд шудани миқдори иловаҳои висмут суръати оксидшавӣ паст мешавад. Дар мавриди қалъагӣ бошад, дар доираи концентратсияҳои омӯхташуда онро бетағйир тавсиф кардан мумкин аст, зеро қиматҳои параметрҳои оксидшавӣ ба сурби ҳолис наздиканд, агар афзоиши ками суръати оксидшавӣ ба назар гирифта нашавад. Ҳарорати баланд раванди коррозияи газии ҳулаҳоро новабаста аз таркибашон хеле метезонад [4-А, 12-А, 6-А].

3. Қонуниятҳои асосии тағйирёбии гармиғунҷоиш ва функсияҳои термодинамикии ҳулаҳои сурб бо қалъагӣ, висмут ва иттербий вобаста ба миқдори иловаҳо ва ҳарорат муқаррар карда шудаанд, ки аз инҳо иборатанд:

- бо зиёд шудани концентратсияи калъагӣ, висмут ва иттербий дар сурб энталпия ва энтропия зиёд шуда, энергияи Гиббс кам мешавад;

- баробари баланд шудани ҳарорат қобиляти гармӣ, энталпия ва энтропия зиёд шуда, энергияи Гиббс кам мешавад [5-А, 13-А].

4. Натиҷаҳои ба даст омада оиди характеристикаҳои термохимиявӣ - ҳарорат ва энталпияи гудозиши интерметаллидҳои системаҳои Pb-Ln таркибҳои Pb_3Ln , Pb_2Ln , Pb_4Ln_3 , $PbLn$, $Pb_{10}Ln_{11}$ ва Pb_4Ln_5 имкон дод, ки қонуниятҳои тағйирёбии онҳо вобаста ба табиати лантаноидҳо дар дохили тамоми гуруҳ муайян карда шавад.

- барои интерметаллидҳои системаҳои Pb-Ln, ки дар он Ln -La, Gd ва Lu хусусияти гуногуни тағйирёбии ҳосиятҳои интерметаллидҳо вобаста ба таркиби онҳо муайян карда шуд:

- барои интерметаллидҳои аз сурб бой бо афзоиши рақами тартибии Ln пастшавии нисбии ҳарорати гудозиши интерметаллидҳо мушоҳида мешавад, ки $\Delta T = -189, -243K$ -ро мутаносибан барои таркибҳои Pb_2Ln ва Pb_3Ln ташкил медиҳад, - барои интерметаллидҳои таркиби Pb_4Ln_3 дар қатори $La \rightarrow Gd \rightarrow Lu$ каме баланд шудани ҳарорати гудозиши интерметаллидҳо мушоҳида мешавад, ки тағйирёбии он $\Delta T = +36 K$ -ро ташкил медиҳад [2-А, 9-А, 10-А, 11-А, 14-А, 15-А].

5. Таҳқиқотҳои гузаронидашуда имкон доданд, ки «Усули баланд бардоштани устувории коррозионии сурб» коркард шуда, бо патенти Ҷумҳурии Тоҷикистон, №ТJ 1212 дифоъ карда шавад [6-А].

Пешниҳодҳо оиди истифодаи амалии натиҷаҳо:

- назарияи такмилдодашудаи системаҳои металлӣ барои истифода дар раванди таълим дар мактабҳои таҳсилоти олии самти мувофиқ пешкаш мегардад.

- таркиби нави ҳӯлаи ба коррозия устувори коркардшударо корхонаҳои Вазорати саноат ва технологияҳои нав истифода бурда метавонанд.

- натиҷаҳо оид ба ҳосиятҳои термодинамикӣ ва термохимиявии ҳӯлаҳои омӯхташуда барои дохил намудан ба маълумотномаи дахлдор пешниҳод мешаванд.

НАТИҶАҲОИ АСОСИИ ДИССЕРТАТСИЯ ДАР МАҚОЛАҲОИ ЗЕРИН ДАРҶ ЁФТААНД:

Мақолоҳо дар маҷаллаҳои илмӣ тақризшавандаи тавсиянамудаи КОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон:

[1-А]. Хайдаров, А.М. Анодное поведение сплавов свинца с висмутом, системы Pb-Vi в среде электролита NaCl / **А.М. Хайдаров**, Б.Б.Эшов, И.Н.Ганиев // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования, ТТУ им. акад. М.С.Осими, Душанбе, – 2018 - №2 (42). - С.62-65.

[2-А]. Хайдаров, А.М. Закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов систем свинец – лантаниды цериевой подгруппы и их моделирование / **А.М. Хайдаров**, Б.Б.Эшов, Б.Ш.Раҳмонов, Ш.Х. Пирова, А.Бадалов // Известия Академия наук Республики Таджикистан, 2018. -№3. - С.66-77.

[3-А]. Хайдаров, А.М. Анодное поведение сплавов свинца с висмутом, системы Pb-Bi в среде электролита NaCl /А.М. Хайдаров, Б.Б.Эшов, И.Н.Ганиев А.Г. Сафаров//Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования, ТТУ им. акад. М.С.Осими, - Душанбе, –2018. - №4 (44). -С.46-51.

[4-А]. Хайдаров, А.М. Кинетика окисление сплавов системы Pb-Bi в твёрдом состоянии / А.М. Хайдаров, Б.Б.Эшов, И.Н.Ганиев // Доклады академии наук республика Таджикистан. -Душанбе, - 2020 том 63, №9-10. -С.631-638.

[5-А]. Хайдаров, А.М. Теплофизические и термодинамические свойства сплавов свинца с оловом /А.М. Хайдаров // “Вестник Технологического университета Таджикистана ТУТ, - Душанбе, 2021.- №4 (47). С.120-125.

Изобретения по теме диссертации

[6-А]. Хайдаров, А.М. Малый патент Республики Таджикистан №ТJ 1212.

Способ повышения коррозионной стойкости свинца. / А.М. Хайдаров; заявитель и патентообладатель: Б.Б.Эшов, И.Н.Ганиев, У.Ш.Якубов

Публикации в материалах научных конференций:

[7-А]. Хайдаров, А.М. Свободный потенциал коррозии сплава свинца с висмутом, оловом и иттербием / А.М. Хайдаров, Б.Б.Эшов, И.Н.Ганиев // Материалы VIII научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов. «Наука - основа инновационного развития». - Душанбе: ТТУ имени академика М.С.Осими, 26-27.04.2016.- Часть 2.-С.44-47.

[8-А]. Хайдаров, А.М. Свободная коррозии свинцовых сплавов/ А.М. Хайдаров, Б.Б.Эшов, Ф. Гулов//Сборник материалов XIV Нумановские чтения вклад молодых учёных в развитие химической науки посвящённые «Году молодёжи» - Душанбе,16.11.2017.-С.130-134.

[9-А]. Хайдаров, А.М. Закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов систем свинец – лантаниды царевой подгруппы / А.М. Хайдаров, Б.Б.Эшов, Ф.К. Ходжаев, Б.Ш. Рахмонов, // Материалы III-ей научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов. На тему «Наука - основа инновационного развития».–Душанбе: ТТУ им. акад. М.С.Осими, 26-27.04.2018.- Часть 2. - С.248-251

[10-А]. Хайдаров, А.М. Моделирование закономерности изменения температуры плавления некоторых интерметаллидов систем свинец-лантаниды / Б.Ш. Рахмонов, Б.Б.Эшов, А.Бадалов // Материалы VI международной научной конференции: “Вопросы физической и координационной химий” посвященной памяти профессоров Якубова Х. М. и Юсуфова З.Н. Душанбе,3-4.05.2019. - С.172-176

[11-А]. Хайдаров, А.М. Моделирование закономерности изменения температуры плавления интерметаллидов систем свинец-лантаноиды, бедных свинцом/Б.Ш. Рахмонов, А.М. Хайдаров, Б.Б.Эшов, Р.И. Хамроев, А. Бадалов //Международной научно-практической конференции ической конференции перспектива развития науки и образования. – Душанбе: ТТУ им. акад. М.С.Осими 27-28.11.2019. -С. 135-138.

[12-А]. Хайдаров, А.М. Окисления сплавов системы Pb-Bi в твёрдом состоянии / Хайдаров, А.М. Б.Б.Эшов, А. Бадалов // Материалы республиканской

научно-практической конференции “Инновационное развитие науки” с участием международных организации Душанбе, 10.12. 2020. - С.192-194.

[13-А]. Хайдаров, А.М. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава свинца с оловом /А.М.Хайдаров, Б.Б.Эшов, А.Бадалов // Материалы республиканской научно-практической конференции - Международная декада действий «Вода для устойчивого развития, 2018-2028» и 30-летие создания кафедры «БЖД и Э», Душанбе: ТТУ им. акад. М.С. Осими, 13-14.05.2021. - С.482-491

[14-А]. Хайдаров, А.М. Моделирование закономерности изменения температуры плавления интерметаллидов систем свинец– лантаноиды, богатых лантаноидом. /Б.Ш. Рахмонов, С.А. Гадоев, Б.Б.Эшов, М.А.Бадалова //Сборник материаловXVII нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке». Душанбе 26.10.2022.-С.109-112.

[15-А]. Хайдаров, А.М. Моделирование закономерности изменения температуры плавления интерметаллидов систем свинец – лантаноиды, бедных свинцом /Б.Ш. Рахмонов, С.А. Гадоев, Б.Б.Эшов, **А.М. Хайдаров**, А.Бадалова //Материалы республиканской научно-практической конференции по теме “Современное состояние и перспективы физико-химического анализа”, посвященной провозглашению четвертой Стратегической цели – индустриализации страны, 2022-2026 годы «Годами развития промышленности», 65-летию основания кафедры «Общая и неорганическая химия» и посвященной памяти проф. Л. Солиева. Душанбе, 15-16.05.2023.-С. 31-35.

АННОТАТСИЯИ

диссертатсияи Ҳайдаров Ашрафхон Маъруфхонович, дар мавзӯи: «Таъсири қалъагӣ, висмут ва иттербий ба ҳосиятҳои физикӣ- химиявӣи сурб», барои дарёфти дараҷаи илмӣи номзоди илмҳои техникӣ аз рӯи ихтисоси 05.02.01. -Маводшиносӣ (05.02.01.02 - Саноати мошинсозӣ)

Кори диссертатсионӣ ба омӯзиши коррозияи газӣ ва электрохимиявӣ, ҳосиятҳои термофизикӣ ва механикӣи хӯлаҳои сурб, ки бо қалъагӣ, висмут ва иттербий, инчунин характеристикаҳои термохимиявӣи пайвастагиҳои интерметаллидии сурб бо элементҳои зергурӯҳи серий бо мақсади муайян кардани механизм ва қонуниятҳои тағйирёбии онҳо аз ҳарорат, таркиби хӯлаҳо, тағйирёбии муҳит, табиати металлҳои хӯлашаванда (чавҳаршаванда). инчунин коркарди таркиби нави хӯлаҳои дорои ҳосиятҳои баланди истифодабарандагидошта ва рушди назарияи маводшиносии системаҳои металлӣ бахшида шудааст.

Силсилаи хӯлаҳои системаҳои Pb-Sn, Pb-Bi, Pb-Yb ва сурб бо элементҳои зергурӯҳи серий ҳосил карда шудаанд. Микдори қалъагӣ, висмут ва иттербий дар фосилаи 0,005-0,5 % -вазний буд.

Бо усули стандартӣ саҳтии якҷанд хӯлаҳо муайян карда шуд.

Бо усули хунуккунӣ қонуниятҳои тағйирёбии характеристикаҳои физикаи гармои хӯлаҳо дар вобастагӣ аз ҳарорат ва таркиб муайян карда шуд.

Бо истифода аз усули термогравиметрӣ раванди оксидшавӣи хӯлаҳо дар ҳолати саҳтӣ дар ҳаво, омӯхта шуда дар минбаъда механизм, параметрҳои кинетикӣ ва энергетикӣи оксидшавӣ, нақши элементҳои чавҳаршаванда дар ҳосил шудани маҳсули оксидшавӣ муайян карда шуд.

Бо усули потенциостатикӣ ҳосияти ба коррозия устуворӣи хӯлаҳои системаҳои Pb-Sn, Pb-Bi ва Pb-Yb дар муҳити электролитҳои моеъ NaCl--и концентратсияш гуногун омӯхта шуда, таркиби хӯлаҳои ба зангзанӣ тобовар муайян карда шуданд.

Таҳлили систематикӣи энталпия ва ҳарорати гудозиши пайвастагиҳои интерметаллиди сурб бо элементҳои зергурӯҳи серий бо усулҳои нимэмпирикӣ ва ҳисоббарорӣ гузаронда шуд.

Моделсозии қонуниятҳои тағйирёбии ҳарорат ва энталпияи гудозиши пайвастагиҳои интерметаллидии системаҳои сурб - лантанидҳои зергурӯҳи серий иҷро карда шуд.

Калимаҳои калидӣ: сурб, қалъагӣ, висмут, иттербий, хӯла, оксидшавӣ, ҳосиятҳои физикаи гармо, ҳосиятҳои электрохимиявӣ, ҳосиятҳои механикӣ, моделсозӣ, термогравиметрия, интерметаллид, чавҳаронидан

АННОТАЦИЯ

диссертации Хайдарова Ашрафхона Маъруфхоновича на тему: «Влияние олова, висмута и иттербия на физико-химические свойства свинца», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 - Материаловедение (05.02.01.02 - Отрасль машиностроения)

Диссертационная работа посвящена исследованию электрохимической и газовой коррозии, теплофизическим и механическим свойствам сплавов свинца с оловом висмутом и иттербием, а также термодинамическим характеристикам интерметаллидов свинца с целью установления механизма и закономерностей их изменения в зависимости от температуры, состава сплавов, изменения среды, природы легирующих элементов, а также разработки новых составов сплавов с высокими эксплуатационными характеристиками и развития теории материаловедения металлических систем

Получены серии сплавов систем Pb-Sn, Pb-Bi и Pb –Yb и Pb с элементами цериевой подгруппы. Содержание олова, висмута и иттербия варьировалась в интервале 0,005-0,5 мас.%.

По стандартной методике определено твердость некоторых сплавов.

Методом охлаждения установлена закономерность изменения теплофизических характеристик сплавов от температуры и состава.

С применением метода термогравиметрии изучен процесс окисления сплавов в твердом состоянии в воздухе, с последующим установлением механизма, кинетических и энергетических параметров окисления, роли легирующих элементов на формирование продуктов окисления.

Потенциостатическим методом исследована коррозионная устойчивость сплавов систем Pb-Sn, Pb-Bi и Pb –Yb в среде различной концентрации жидкого электролита NaCl и определены составы сплавов с высокой сопротивляемостью к коррозии.

Полуэмпирическими и расчетными методами проведен системный анализ энтальпии и температуры плавления интерметаллических соединений свинца с элементами цериевой подгруппы.

Проведено моделирование закономерности изменения температуры и энтальпии плавления сплавов интерметаллидов систем свинец – лантаниды цериевой подгруппы.

***Ключевые слова:** свинец, олово, висмут, иттербий, сплав, окисление, теплофизические свойства, электрохимические характеристики, механические свойства, моделирование, термогравиметрия, интерметаллид. легирования.*

ANNOTATION

dissertation of Haydarov Ashrafkhon Marufkhonovich on the topic: "The influence of tin, bismuth and ytterbium on the physical and chemical properties of lead", submitted for the degree of candidate of technical sciences in the specialty 05.02.01 - Materials Science (05.02.01.02 – Mechanical engineering industry)

The dissertation work is devoted to the study of electrochemical and gas corrosion, thermophysical and mechanical properties of lead alloys with tin, bismuth and ytterbium, as well as thermochemical characteristics of lead intermetallic compounds, in order to establish the mechanism and patterns of their change depending on temperature, alloy composition, changes in the environment, nature of alloying elements, development of new compositions of alloys with high performance characteristics and development of the theory of materials science of metal systems.

A series of alloys of the Pb-Sn, Pb-Bi and Pb-Yb and Pb systems with elements of the cerium subgroup have been obtained. The content of tin, bismuth and ytterbium varied in the range of 0.005-0.5 wt.%.

According to the standard method, the hardness of some alloy compositions was determined.

The cooling method established the regularity of changes in the thermophysical characteristics of alloys depending on temperature and composition.

The method of thermogravimetry was used to study the process of oxidation of alloys in the solid state in air, followed by the establishment of the mechanism, kinetic and energy parameters of oxidation, the role of alloying elements in the formation of oxidation products.

The corrosion resistance of alloys of the Pb-Sn, Pb-Bi and Pb-Yb systems in a medium of various concentrations of liquid electrolyte NaCl was studied by the potentiostatic method, and compositions with high resistance to corrosion were determined.

A systematic analysis of the enthalpy and melting temperature of lead intermetallic compounds with elements of the cerium subgroup was carried out using semi-empirical and computational methods.

The regularity of change in temperature and enthalpy of melting of alloys of intermetallic compounds of systems lead - lanthanides of the cerium subgroup was modeled.

Key words: lead, tin, bismuth, ytterbium, alloy, oxidation, thermophysical properties, electrochemical characteristics, mechanical properties, modeling, thermogravimetry, intermetallic compound, doping.

Ба матбаа супорида 8.05.2023 с. шуд
Ба чоп 15.05.2023 с. имзо шуд.
Андозаи 60×84 1/16. Қоғаси офсетии
Адади нашр 100 нусха

Нашриёти ДТТ ба номи академик М.С. Осимӣ
ш. Душанбе, 734042, хиёбони академикҳо Раҷабовҳо, 10а