

**МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
ТАДЖИКИСТАН
ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени академика
М. С. ОСИМИ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ИНСТИТУТА ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА**

На правах рукописи

ХАЙДАРОВ Ашрафхон Маъруфхонович

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

**005.02.01 - Материаловедение
(05.02.01.02-Отрасль машиностроения) (05.16.09-Материаловедение)**

ДИССЕРТАЦИЯ

**на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент

Эшов Бахтиёр Бадалович

Душанбе – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
Общая характеристика работы	7
Глава I ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦА И ЕГО СПЛАВОВ (обзор литературы)	13
1.1. Физико-химические свойства свинца и некоторых <i>p</i> -элементов и их применение	13
1.2. Взаимодействие некоторых элементов со свинцом.....	19
1.3. Поведение свинца и его сплавов в различных агрессивных средах.....	25
1.4. О влиянии различных элементов на механические свойства свинца.....	28
1.5. Окисление свинца и его сплавов.....	30
1.6. Теплофизические свойства свинцовых сплавов.....	32
1.7. Сплавы свинца с редкоземельными металлами.....	35
Постановки задачи	39
Глава II ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ СВИНЦОВЫХ СПЛАВОВ С ДОБАВКАМИ ВИСМУТА, ОЛОВО И ИТТЕРБИЯ	41
2.1. Получение сплавов, методика исследования электрохимической коррозии сплавов.....	41
2.2. Электрохимическая коррозия сплавов системы Pb-Bi.....	43
2.3. Электрохимическая коррозия сплавов системы Pb- Sn	47
2.4. Электрохимическая коррозия сплавов системы Pb-Yb.....	52
Глава III. ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ СВИНЦОВЫХ СПЛАВОВ С ДОБАВКАМИ ОЛОВО, ВИСМУТА	61

3.1	Методика исследования газовой коррозии металлов и сплавов.....	61
3.2.	Газовая коррозия сплавов системы Pb-Bi.....	63
3.3.	Газовая коррозия сплавов системы Pb-Sn.....	68
Глава IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ СИСТЕМ Pb-Bi, Pb-Sn, Pb-Yb И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВОВ СВИНЦА, БОГАТЫХ ЛАНТАНОИДАМИ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ ..		
		75
4.1.	Установка и методика измерения теплоёмкости твердых тел	83
4.2.	Теплофизические свойства свинца и сплавов системы Pb-Bi	86
4.3.	Теплофизические свойства сплавов системы Pb-Sn	92
4.4.	Исследование термохимических характеристик интерметаллидов систем свинец – лантаниды цериевой подгруппы	96
4.4.1.	Определение и системный анализ температуры плавления интерметаллидов систем свинец – лантаниды цериевой подгруппы.....	102
4.4.2	Определение и системный анализ энтальпии плавления интерметаллидов систем свинец – лантаниды цериевой подгруппы.....	109
4.4.3.	Моделирование закономерности изменения температуры и энтальпии плавления сплавов интерметаллидов систем свинец – лантаниды цериевой подгруппы.....	112
	ВЫВОДЫ.....	117
	ЛИТЕРАТУРА.....	119
	ПРИЛОЖЕНИЕ.....	133

СОКРАЩЕННЫЕ ФОРМУЛЫ И ОБОЗНАЧЕНИЯ:

Ln – лантаниды – металлы, составляющие группу лантанидов;

РЗМ – редкоземельные металлы;

РЗЭ – редкоземельные элементы;

ТХЭ – таблица химических элементов;

ИМ – интерметаллид;

Эвт. – эвтектика;

ЭДС – электродвижущая сила;

$\Delta_f H_{298}^0$ – стандартной энтальпии образования веществ;

S_{298}^0 – стандартная энтропия;

C_p^0 – удельная теплоемкость вещество при постоянном объёме;

ИКС – инфракрасная спектроскопия;

Ч.д.а. – степень чистоты вещество – чистый для анализа;

РФА – рентгенофазовый анализ;

$T_{пл.}$ – температура плавления ;

ХИТ – химические источники тока;

ВВЕДЕНИЕ

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

Свинец имеет широкую область применения, в частности: производства аккумуляторов, химическая и кабельная промышленности, легкоплавких сплавов (типография, баббиты, пропой, подшипники), защита от рентгеновских и гамма лучей, антидетонатора бензина и инициатора в 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 других металлов (баббиты) применяются для изготовления подшипников различного назначения. Также свинцовые сплавы используются для изготовления пропоев, боеприпасов и резервуаров. Группа сплавов свинца с сурьмой широко применяются в аккумуляторной промышленности и защиты кабелей. Перспективным направлением использования сплав свинца с висмутом является атомная энергетика. На его основе создается теплоноситель для атомных реакторов.

Следует необходимо отметить, что расширение области применение 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 необходимо материалы, обладающие специфические свойства. 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 превращение в готовое изделия подвергаются различным технологическим операциям и при высоких температурах. 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 [1-5]. В данных работах изучены вопросы коррозии и поведение свинцовых сплавов при высоких температурах с щелочноземельными металлами, сурьмой, алюминием. Изучением различных свойств сплавов разработаны новые составы сплавов, определены допустимое количество легирующих элементов. Изученности физико-химических, механических, термодинамических и теплофизических свойств сплавов свинца висмутом, оловом недостаточны, а с иттербием отсутствуют. Висмут и олово являются ближайшими соседями свинца и по многим параметрам являются похожим, а элементы цериевой подгруппы относятся к f элементам.

Исходя из вышеизложенного изучение влияния висмута, олово и иттербия на механических, теплофизических, и термодинамических свойств, 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 Программа инновационного развития Республики Таджикистан на 2011-2020годы; Программа ускоренной индустриализации Республики Таджикистан на период 2020-2025 гг.; Программа среднесрочного развития Республики Таджикистан на 2021-2025. и др. Реализации этих программ обеспечивают выполнению главного документа страны - Стратегия развития Республики Таджикистан на период до

2030 года, согласно которому Таджикистан переходит из аграрно-индустриальной к индустриально-аграрной модели развития.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью работы явилось установления 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:

-исследовано процесс газовой коррозии сплавов свинца с добавками олово, висмута и иттербия в зависимости от температуры и состава сплавов;

-исследована электрохимическая коррозия сплавов свинца с добавками олово, 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, иттербием, полученные при определенном технологическом режиме.

Предмет исследования: исследование физико-химических и эксплуатационных свойств сплавов свинца с малыми добавками олово, висмута, иттербия и некоторых лантанидов цериевой подгруппы, определение влияние 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 ИК-спектроскопическим (UR-20), термогравиметрическим (установка для изучения процесса окисления металлов и сплавов), твердомером, полуэмпирическим и потенциостатическим (потенциостат ПИ-50.1), методами и определением теплоемкости в режиме «охлаждения». Обработка экспериментальных данных провели с применением программы Microsoft Excel. Применены полуэмпирические и расчётные методы оценки термодинамических характеристик сплавов свинца с лантаноидами.

Научная новизна исследований: Установлено положительное воздействие добавления олово, висмута и иттербия в пределах до 0,5мас% к свинцу заключающейся в увеличение анодной устойчивости последнего. Этому способствует сдвиг коррозионного потенциала, потенциалов репассивации и питингообразования в сторону положительных значений. Скорость коррозии сплавов в более концентрированном растворе имеют наибольшее значение.

Получена температурная и концентрационная зависимость изменение кинетики окисления сплавов свинца с оловом и висмутом в атмосфере воздуха, показывающая, что с увеличением количество добавок висмута и олово 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, заключающийся в том, что:

- увеличение концентрации висмута, олово и иттербия в сплаве приводит к росту энтальпии и энтропии и падению значений энергия Гиббса;

- с ростом температуры энтальпия, энтропия и теплоёмкость растёт, а энергия Гиббса наоборот.

Получены сведения о термодинамических 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 изменения теплоемкости и термодинамических функций от температуры и состава, закономерности поведения при высоких температурах и в агрессивных средах сплавов свинца с оловом, висмутом и иттербием, влияния 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 олово, 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 развитие 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 следующее положение:

- установленные энергетические и кинетические параметры процесса окисления сплавов свинца с оловом, висмутом и иттербием 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 материаловедению свинцовых сплавов и посвящены их технологическим, техническим и эксплуатационным свойствам. Соответствует паспорту специальности 05.02.01 –Материаловедение (05.02.01.02- отрасль машиностроения).

В этапы исследования входят анализ состояния проблемы и определение цель 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 системный анализ термохимических свойств.

Личный вклад соискателя заключается в выполненные в отдельности и в соавторстве поиске и разработке методов и решения сформулированных задач, а также в проведение экспериментов, получение и обработке полученных результатов, их интерпретация и публикация, формулировка 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 Нумановские чтения «Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан» (Душанбе, 2016); XIV Нумановские чтения «Вклад молодых ученых в развитии 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 нумановские чтения «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. Основные материалы диссертации опубликованы в 15 научных трудах в том, числе 5 статьей в рецензируемых журналах из перечня ВАК при Президенте Республики Таджикистан - «Доклады Академии наук Республики Таджикистан»,

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.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка использованной литературы. Диссертация изложена на 134 страницах компьютерного набора, включая 36 рисунка, 35 таблицы, 121 наименование источников литературы и приложение.

ГЛАВА I. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦА И ЕГО СПЛАВОВ

(обзор литературы)

1.1. Физико-химические свойства свинца и некоторых р-элементов и их применение

Свинец имеет широкую область применения, в частности: производства аккумуляторов, химическая и кабельная промышленности, легкоплавких сплавов (типография, баббиты, пропой, подшипники), защита от рентгеновских и гамма лучей, антидетонатора бензина и инициатора в взрывчатых веществах [6].

В чистом виде используется для создания защитных листов от радиации в атомных электростанциях и рентгеновских кабинетах. Сплавы с оловом и других металлов (баббиты) применяются для изготовления подшипников различного назначения. Также свинцовые сплавы используются для изготовления пропоев, боеприпасов и резервуаров. Группа сплавов свинца с сурьмой широко применяются в аккумуляторной промышленности и защиты кабелей. Перспективным направлением использования сплав свинца с висмутом является атомная энергетика. На его основе создается теплоноситель для атомных реакторов [7].

Основная его масса используется для изготовления свинцово-кислотных аккумуляторных батарей. Правда, сейчас их постепенно вытесняют другие, более современные аккумуляторы. Под воздействием кислорода свинец, как и алюминий, очень быстро окисляется, поэтому он обычно выглядит снаружи грязно-сером, а на изломе или срезе блестит, как серебро. В этом металле не растворяются никакие газы, даже если его расплавить до жидкого состояния. Свинец — это нейротоксин. В больших

количества он может привести к необратимому поражению мозга и центральной нервной системы [8,9].

Свинец имеет очень низкую температуру плавления, по сравнению с большинством других металлов, 327 °С и 1740°С температуры кипения, т.е. достаточно широкий интервал нахождения в жидком состоянии. Это полезно для облегчения литья и соединения свинца, а также влияет на некоторые его механические свойства. У него атомы расположены в плотно упакованной структуре (гранцентрированная кубическая структура) соответственно достаточно высокая плотность -11,3г/см³. Высокая плотность свинца имеет важное значение для других свойств, в частности для ослабления рентгеновских лучей, гамма-лучей и звуковых волн. При температуре плавления равное 327°С и стандартном давлении структура свинца представляет гексагонально-плотноупакованную структуру. Коэффициент линейного расширения свинца при температурах выше 627°С мало зависит от температуры (рисунок1.1) [10,11].

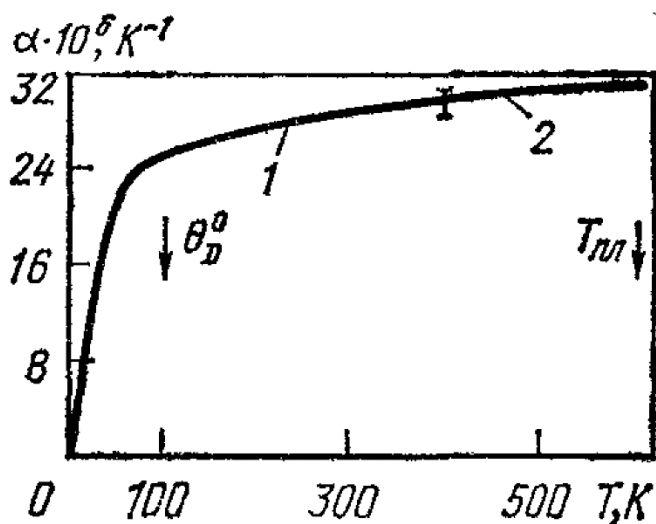


Рисунок 1.1- Коэффициент линейного расширения свинца от температуры [10,11].

В зависимости от температуры теплоемкость металлического свинца изменяется согласно рисунку 1.2 [12]. Влияние температуры

характеризуется незначительным ростом в пределах до температуры плавления включая, затем наблюдается снижение.

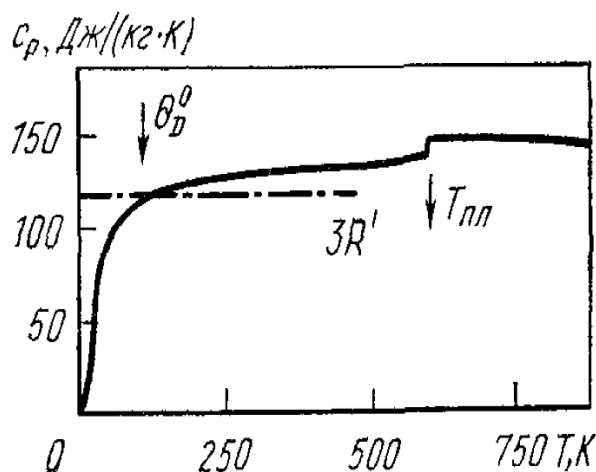


Рисунок 1.2- Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) свинца [12].

Температура отрицательно влияет на механические свойства свинца, чего следует из рисунка 1.3, где представлено изменения механических свойств свинца при высоких температурах

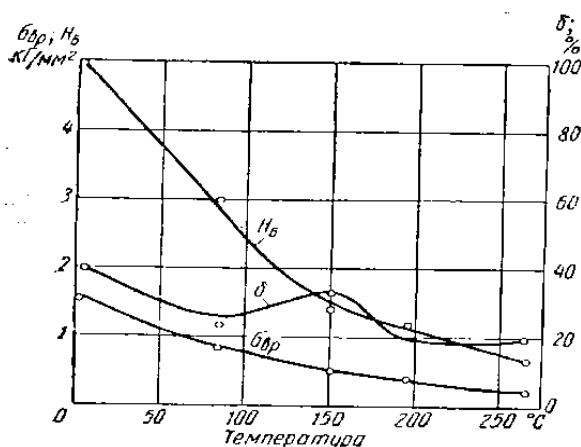


Рисунок 1.3- Механические свойства свинца при высоких температурах [12].

Коррозионная стойкость чистого свинца зависит от среды использования, количества примесей в свинце, температуры и характеристики продуктов реакции. При использования в химической аппаратуре чистота должна быть выше 99,2%. Свинец разрушается при $pH \leq 2$. Свинец устойчив в нейтральных и слабокислых растворах. Скорость коррозии свинца в растворах солей медленнее, чем в кислотах [13].

. Из всех металлов, применяемых в конструкциях, свинец считается наиболее мягким. По этой причине он не используется в конструкциях и установках, которые подвергаются износу. Свинец чистотой более 99% используется как материал устойчивый против коррозии, однако при температурах более 200°C, у свинца снижается как коррозионная стойкость так и прочность. Такие примеси как медь, олово, мышьяк железо и висмут уменьшая пластичность свинца, одновременно повышают прочность. Серебро, никель и медь при правильном распределении в сплаве улучшают коррозионную стойкость [14]. При нормальном электродном потенциале равное -0,126в свинец обладает достаточно высокой стойкостью в многих средах (таблица 1.1), что связано с малой растворимостью продуктов коррозии. При этом продукты коррозии прочно связываются с свинцом, хотя концентрация кислоты и температура очень сильно влияют.

Таблица 1.1- Растворимость соединений свинца [14].

Соль свинца	Растворимость в 100гр воды, в гр.	Соль свинца	Растворимость в 100гр воды, в гр.
Уксуснокислая	27	Азотнокислая	54,3
Углекислая	$0,17 \cdot 10^3$	Сернокислая	$0,42 \cdot 10^2$
Хлористая	0,011	Сернистая	$0,8 \cdot 10^{-1}$
Фтористая	0,068	Фосфорнокислая	$0,13 \cdot 10^{-1}$
Йодистая	0,065	Гидроокись	0,014
хромовокислая	$0,42 \cdot 10^5$		

При добавке таких металлов как теллур и олова устойчивость к коррозии значительно растет. Согласно данным работы [15] (таблица 1.2) свинец обладает пластичностью при высоких и низких температурах.

Прочность свинца и свинцовых сплавов при понижении температуры растет. Относительное удлинение также увеличивается.

Таблица 1.2 -Изменения механических свойств свинца в зависимости от температуры

Механические свойства	Температура, °С		
	-253	-196	20
σ_B , МПа	70	44	14
δ , %	36	34	26

Олово входит в числе семи металлов, которых известно человечеству несколько тысячелетия с низкой температурой плавления 231,9°С и высокой температурой кипения – 2620°С. Одним из важнейших свойств олова его коррозионная стойкость и он не токсичен, поэтому консервные банки покрывают оловом. Олово имеет четырех аллотропических модификации. α -олово устойчиво при температурах ниже 13,2°С, а β -олово устойчиво выше указанной температуре.

Преимущества олова в его ковкость, инертность и низкая температура плавления. Сплавы его известны как припой со свинцом и антифрикционные. Недостатком олова является очень низкая прочность, что не позволяет использовать для производства деталей или частей. При окислении Степень окисления при окислении +2 и +4. С большинством металлов образует сплавы. Наиболее известные - оловянные баббиты и бронзы.

Висмутом тоже человечеством используется более 500 лет. У него более выраженные металлические свойства, довольно мягкий и хрупкий металл с низкой температурой плавления 271°С. В твердом состоянии легче, чем в жидком. Висмут входит в состав многих легкоплавких и ферромагнитных сплавов.

Висмут с свинцом образует эвтектический сплав, который находит применение в качестве жидкометаллического теплоносителя в ядерных реакторах.

Иттербий относится к редкоземельным металлам и имеет кубически гранцентрированную решетку. Проявляет степень окисления +2 и +3. Может находиться в двух модификациях с температурой перехода 792°C из α в β . Взаимодействует с водой и кислотами. При температуре выше 400°C сгорает на воздухе. Области применения являются лазерная и ядерная технологии, а также при производстве термоэлектрических и магнитных материалов.

Свинец, олово и висмут, как и щелочные металлы также являются жидкометаллическими теплоносителями. Температура плавления и кипения жидкометаллических теплоносителей приведены в таблице 1.3 [16].

Таблица 1.3 -Температура плавления и кипения жидкометаллических теплоносителей [16].

Металл	Температура, °С	
	плавления	кипения
Литий	180,5	1336
натрий	97,8	883
калий	63,7	760
кадмий	320,9	765
Ртуть	-38,9	357,3
Свинец	327,4	1737
Олово	231,9	2270
Висмут	271	1477
Сплав 44,5Pb+ 55,5Bi	125	1670

Обладают существенными преимуществами относительно

органических и солевых теплоносителей по части теплофизических свойств -температуры

1.2. Взаимодействия некоторых элементов со свинцом

Вид взаимодействия компонентов сплава даёт информацию о структуре и строение сплава. Большинство металлов хорошо растворяются в расплавленном состоянии. В твердом виде растворимость металлов друг в друге обычно уменьшается, и возможно образования механических смесей, твердых растворов и химических соединений. Последнее представляет собой сплав, с определенным соотношением атомов элементов и отличающийся кристаллической решеткой и свойством по отношению чистых компонентов сплава.

О взаимодействия элементов друг с другом можно узнать из диаграммы состояния (двойных, тройных и т.д.) соответствующих систем, которые показывают изменения концентрации компонентов приводящий к фазовым переходам и структурным изменениям. Необходимо отметить, что диаграммы состояния строят для равновесного состояния.

Свинец с большинство металлов образует эвтектику. Многие металлы образуют со свинцом эвтектику, некоторые металлы (гл. обр. щелочные и щелочноземельные) — устойчивые интерметаллические соединения — плюмбиды (напр., Na_2Pb , Mg_2Pb , La_2Pb), тяжелые металлы — легкоплавкие эвтектики (напр., свинец—висмут, свинец — кадмий, свинец — олово). Для свинца характерна ограниченная склонность к образованию твердых растворов. Сплавы свинца отличаются высокой удельной плотностью, низкой механической прочностью, твердостью, температурой плавления, хорошими антифрикционными свойствами, относительно большой кислотостойкостью к разбавленной серной, сернистой, хромовой, фосфорной, плавиковой и к некоторым органическим кислотам. Сероводород, сернистый газ, серный ангидрид, а также хлор (при температуре не выше 100°C) практически не действуют на сплавы свинца.

Диаграмма состояния системы свинец—олово (рисунок 1.4) [17] является простой эвтектической с температурой 183°С и содержанием 61,9% Sn и 38,1 % Pb. При эвтектической температуре растворимость олово в твердом растворе свинца составляет 15%, но она уменьшается с ростом температуры. Растворимость свинца при температуре 183°С составит 2,9 % с тенденции снижение с понижением температуры.

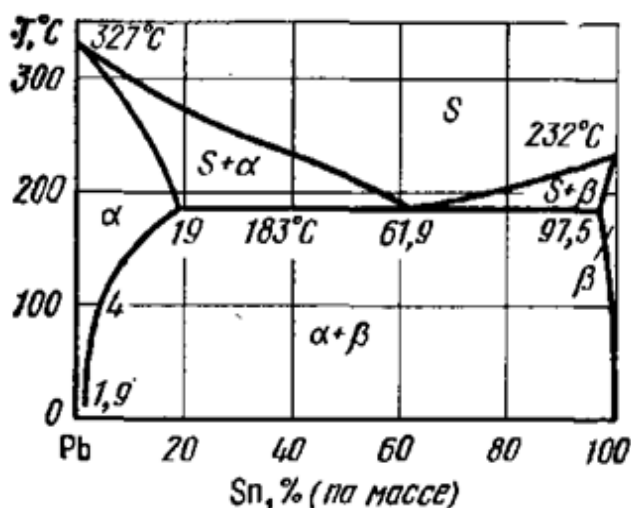


Рисунок 1.4- Диаграмма состояния свинец-олово [17]

Приведенная на рисунке 1.5 [18,19], диаграмма состояния системы свинец-висмут построена по данным дифференциально термического, рентгеновского и структурного анализов, показывает , что в зависимости от температуры растворимость меняется. Если при температуре 184°С растворимость висмута в свинце составляет 24% то при 50 °С она равно 15%. Эвтектика с содержанием 56% висмута кристаллизуется при 125°С.

Фазовые равновесия сплава Pb-Bi при вакуумной дистилляции изучена в работе [20], где с использованием SMIVM и MIVM моделей была рассчитана активность компонентов сплава Pb-Bi в жидком состоянии.

О перспективности использования сплавов свинца с висмутом в качестве термоэлектрического преобразователя путем исследования

твердого раствора системы $\text{Bi}-\text{Pb}$ и установлением экстремумов и максимальным коэффициентом добротности сообщается в работе [21].

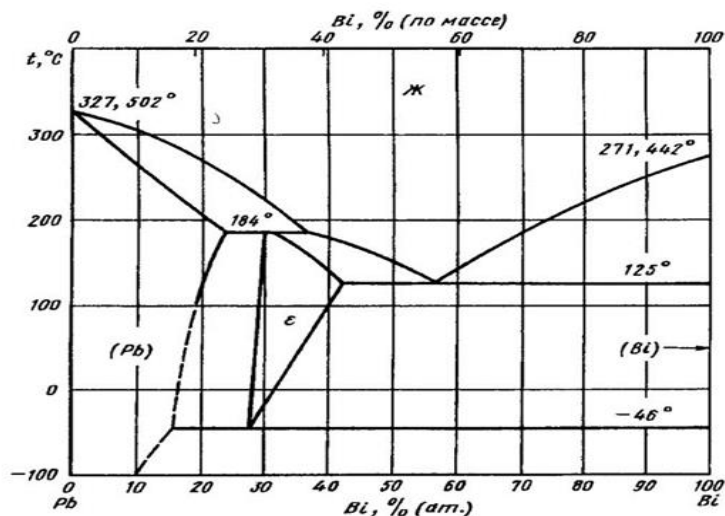


Рисунок 1.5- Диаграмма состояния свинец-висмут [18,19]

Сурьма способствует увеличению твердости, прочности и кислотоустойчивости (по отношению к серной кислоте); медь замедляет рекристаллизацию (уменьшает ликвацию) и повышает коррозионную стойкость к серной кислоте; натрий, калий, литий, магний, кальций и барий значительно увеличивают твердость, но снижают химическую стойкость; кадмий, олово и теллур увеличивают твердость и сопротивление усталости; натрий и мышьяк повышают способность к каплеобразованию (что важно при литье дроби); таллий увеличивает коррозионную стойкость к органическим кислотам; висмут, олово, кадмий, сурьма и ртуть (в различных сочетаниях) значительно понижают температуру плавления.

О диаграмме состояния свинец-иттербий имеются весьма ограниченное сведение. В работах [22-24] предполагается о возможности как иттербия так и европия иметь ограниченную растворимость в свинце, олове и висмуте. Они же могут образовать эвтектику и химические соединения.

Система свинец-кальций характеризуется наличием четырех интерметаллических соединений, двое ($PbCa_3, Pb_2Ca$) плавятся конгруэнтно при температурах $666^\circ C$ и $1205^\circ C$. По перитектическим реакциям образуются два остальных - $PbCa$ и Pb_3Ca соответственно при температурах 960 и $1127^\circ C$ [25-27]. О растворимости Pb в Ca сообщение не имеется.

Три исследуемые элементы имеют неограниченную растворимость в жидком состоянии. Анализ проекции тройной системы $Bi-Pb-Sn$ с нанесенными изотермами (рисунок 1.6) и микроструктура их сплавов (рисунок 1.7) показывает что, например, в области $Bi-e_1-F$ из сплава состава O при температуре $190^\circ C$ выпадает избыточные кристаллы висмута из жидкого раствора, а при дальнейшем охлаждении размеры кристаллов увеличиваются и их количество растет. При этом состав твердой фазы не изменяется, а изменение жидкой фазы описывается отрезком OK . При температуре $130^\circ C$ выделение кристаллов заканчивается и образуется двойная эвтектика висмута и олова при температуре $96^\circ C$ [28].

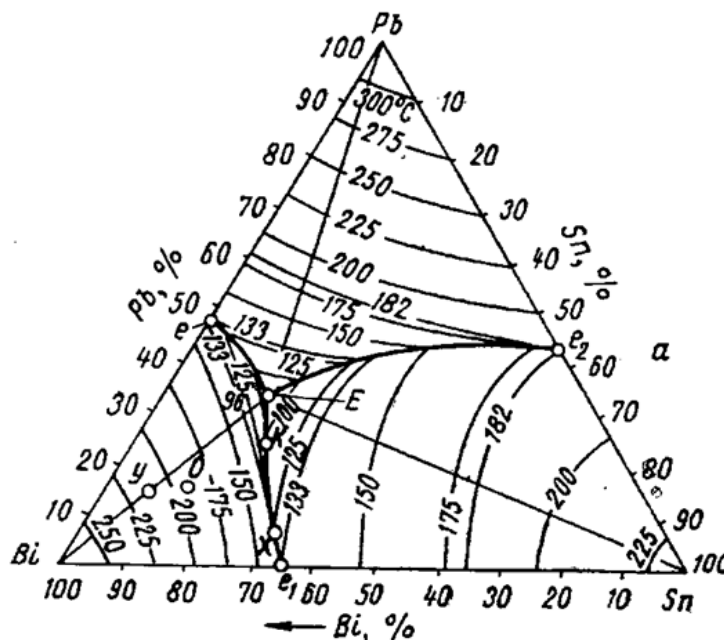


Рисунок 1.6- Проекция тройной системы $Bi-Pb-Sn$ с нанесенными изотермами

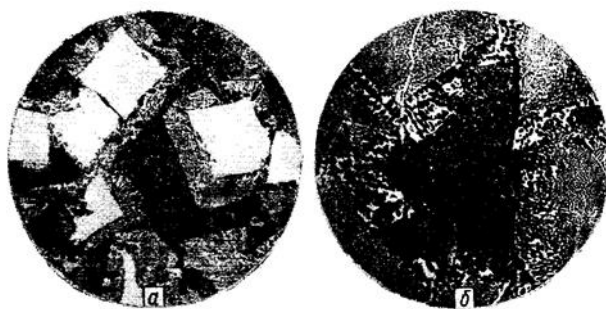


Рисунок 1.7- Микроструктура сплава состав которого определяется точками: а) состав o , избыточные кристаллы висмута, двойная эвтектика висмут-олово; б) состава x , двойная эвтектика висмут-олово и тройная эвтектика

На основе свинца разработаны легкоплавкие сплавы с добавками олово и висмута для пайки стекла с металлической арматурой (табл.1.4) [29].

Таблица 1.4- Легкоплавкие припои на основе системы свинец-олово-висмут

Состав в %			Температура начала затвердевания, °C	Температура конца затвердевания, °C	Место применения
Pb	Bi	Sn			
66	11	23	228	-	Россия и Европейские страны
60	25	25	210	96	
40	20	33	175	96	
51	27	22	150	96	

В работе [30] представлено подробный анализ механизма адсорбции свинца при различных условиях окружающей среды в горных породах и почвах с определением коэффициента корреляции.

Авторами работы [31] изучена механохимическая взаимодействия свинца и меди с установлением образования продуктов реакции отличающийся по структуре от структуры свинца и меди.

Естественно, что образования той или иной фазы зависит от размерного фактора, типа кристаллической структуры и других факторов.

В качестве примера из данных авторов [3,32-34] в таблице 1.5 приведены вид взаимодействия свинца с некоторыми элементами с учетом размерного фактора, теплоты сублимации и типа кристаллической структуры, которые не полностью совпадает с реальными диаграммами состояния указанных элементов.

Таблица 1.5– Прогнозирование типа взаимодействия свинца с некоторыми элементами [3,32-34]

№	Элементы	Размерный фактор в % по отношению к Pb	Отношение теплоты сублимации элемента к теплоте сублимации Pb	Структурный тип элемента	Предполагаемый тип взаимодействия
1	Олово	13.71	1.53	кубичес.	огран. раствор-ть
2	Сурьма	17.14	1.33	ромбоэдр	весьма огр.раство-ть вор
3	Висмут	11.14	0.94	ромбоэдр	весьма огр.раство-ть
4	Иттербий	9.78	0.85	кубичес.	огран. раствор-ть
5	Скандий	7,14	1.72	гексагон.	огран. раствор-ть
6	Церий	4.11	1.59	кубичес.	неогр. раство-ть
7	Неодим	3.58	1.63	гексагон.	неогр. раство-ть

О растворимости свинца и висмута в железе сообщается в работах [35-37], где при различных температурах изучена кинетика процесса растворения свинца и висмута.

1.3. Поведение свинца и его сплавов в различных агрессивных средах

Главным достоинством свинца с химической точки зрения является переход в пассивное состояние в различных коррозионных средах. Этому обуславливают устойчивые продукты коррозии свинца, которые предотвращают взаимодействия окислителя и восстановителя на поверхности реагирования. свинец не подвергается коррозии в морской воде, атмосфере, многих кислот серосодержащих соединениях.

О коррозии как науке и его основные причины возникновения, методы защиты от неё, основные термины и определение имеются много фундаментальных работ [38-48].

В работе [49,50] с использованием метода импедансной спектроскопии исследована природа коррозионного слоя и влияния некоторых металлов на её проводимость, которая образуется на границе свинцовых сплавов с продуктами их анодного окисления. При этом установлено, что добавки олова, кадмия и серебра приводит к росту контактного коррозионного слоя и эти данные воспроизводятся и методом вращающегося дискового электрода.

Жиликов В.П., Рыльников В.С. [51] исследовали влияние легирования на коррозионную стойкость олова в 3%-ном растворе NaCl. Согласно их данным (рисунок 1.8) добавки никеля, меди, висмута в малых количествах (0,2%) приводит к падению тока коррозии в 1,5-2 раза. Другие легирующие металлы –индий, кадмий, серебро и титан приводит к росту тока коррозии, что связано с образованием неустойчивых фаз. При добавки свинца в количестве до 20% к олова не наблюдается заметное влияние на коррозионную стойкость последнего, чего нельзя сказать при повышении концентрации свинца где скорость коррозии резко возрастает [51].

Свойств пассивирующих слоев сплавов свинца с оловом, кальцием, алюминием, серебром и барием изучали авторы [52,53] (рисунок 1.9). Сплав свинца с содержанием до 2,0% олова характеризуются более высокой устойчивостью к коррозии. Далее наблюдается значительное

снижение стойкости. Увеличение количество кальция в этих сплавах отрицательно влияют на коррозионную устойчивость основного сплава. Добавки серебра и бария повышают устойчивость изученных сплавов в серной кислоте. Установленные закономерности объясняются структурой сплавов и характеристиками пленки.



Рисунок 1.8 - Влияние легирующих элементов на ток коррозии олова в 3%-ном растворе NaCl [52,53]

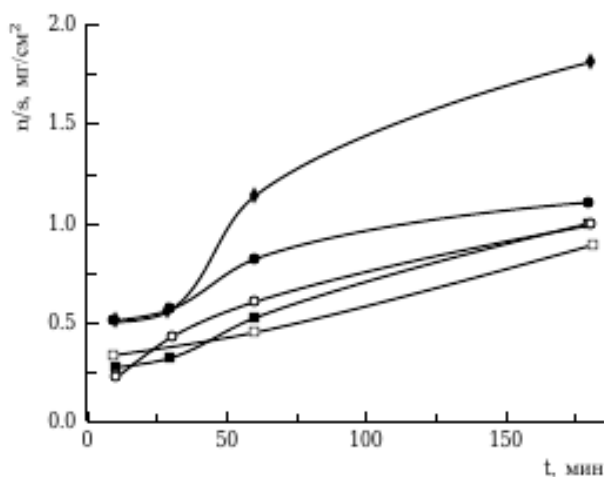


Рисунок 1.9- Коррозионное поведение свинца и бинарных свинцово-оловянных сплавов: Pb(○), Pb-1.0мас.%(●), Pb-1.5мас.% Sn(■), Pb-2.0мас.% Sn (□), Pb-3.0мас.%Sn (◆), при потенциале $E=2.15В$, $T=40^{\circ}C$. в растворе 4.8M H₂SO₄ [52,53] .

От свинцово-кислотные энергоаккумуляторные аппараты требуется низкая стоимость, высокая надёжность, долгий срок службы, малый вес и качественные эксплуатационные характеристики. Чтобы уменьшить вес аккумулятора, материалы для изготовления сеток должны иметь высокие механические свойства. Авторами работы [54] путем проведения тестов сеток с положительным и отрицательным зарядом установлена их производительность. Определены, что полученные из сплавов системы свинец-кальций – олово, допированные барием литые и расширенные сетки отвечают требованиям эксплуатации. Повышение механических свойств позволяют получать более легкие и тонкие но устойчивые сетки. Что касается положительных сеток то используемые сплавы характеризуются. Для положительных сеток сплавы обладают улучшенными большей коррозионной стойкостью и отвечающих требованиям механических свойств.

В работе [55] приведены результаты исследования влияния содержания висмута на коррозионную стойкость сплавов используемых в производстве свинцово-кислотных аккумуляторов путем определения потери массы. Отмечается, что состав сплава определяет как механизм так и кинетику процесса.

Влияния добавки висмута в интервале 0,002–0,073 мас.% на электрохимическое поведение сплава свинец-кальций-олово-алюминий в среде серной кислоты методами переменного импеданса и потенциодинамическим изучена в работе [56]. Наблюдается повышение плотности пассивирующего тока при введении висмута. Характер зависимости между содержанием висмута и его анодного воздействия не являются линейной.

Процесс порошковой прокатки листов для свинцово-кислотных аккумуляторов разработан авторами работы [57]. Исследованы коррозионные свойства сплавов с различным содержанием олова и

различным способом проката. Результаты показали, что литой прокат менее устойчив к коррозии, чем порошковый прокат.

Из представленной на рисунке 1.10 графическая зависимость влияния олова на коррозионную стойкость свинцово-сурьмяных сплавов [58], видно, что добавки олова в пределах до 2,5 % уменьшают коррозионную стойкость сплавов, далее до 3% наблюдается повышение коррозионной устойчивости. Таковую закономерность объясняют изменением фазового состава сплавов, в частности образованием интерметаллида PbSn и его количеством.

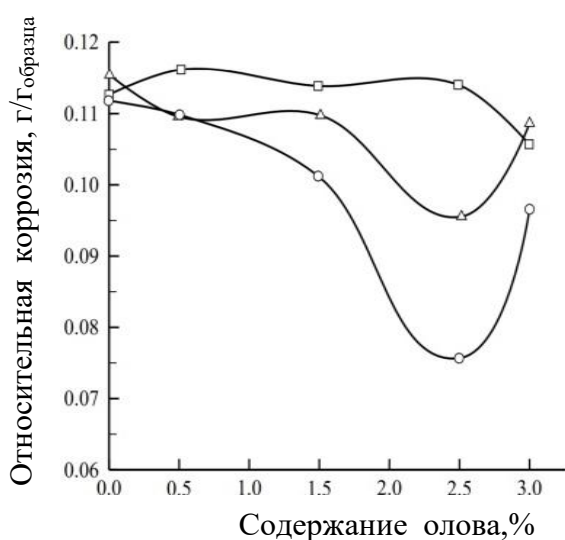


Рисунок 1.10 –Зависимость относительной коррозии сплавов Pb-1,5%Sb (о), Pb- 2,0%Sb (Δ) и Pb- 2,5%Sb (□) от содержания олова [58]

1.4 О влиянии различных элементов на механические свойства свинца

В работе [59], где изучено влияние олова на механические и электрохимические свойства сплавов системы Pb-Sb отмечается, что введение олова усиливает прочность сплавов с малым содержанием сурьмы, что объясняется дисперсионным упрочнением сплава при выделении фазы интерметаллида SnSb. Что касается влияния сурьмы, то установлен факт уменьшения прочности сплавов системы Pb-Sb, при уменьшении количества сурьмы в сплавах (рисунок 1.11). Причиной этому

является уменьшение жестких пластинок сурьмы в эвтектике [60]. Также установлено положительное влияние олова на твердость свинцово-сурьмяных сплавов, т.е. добавка олова в количестве 0,5-3,0% повышают на 15-20% твердость сплава при 1-5 суточной выдержке, что связано с выделением сурьмы и интерметаллида $SbSn$ (рисунок 1.12).

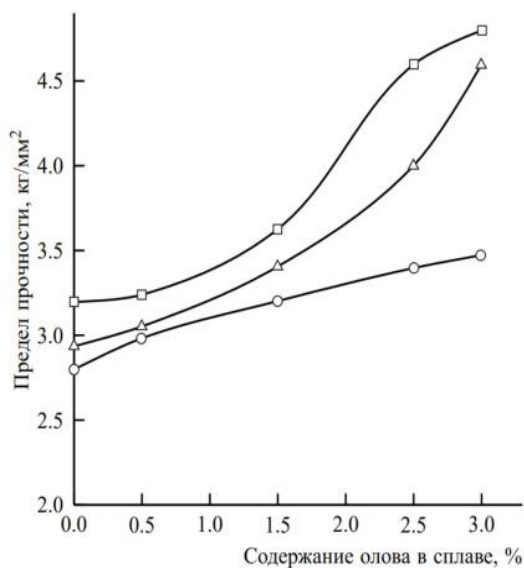


Рисунок 1.11 –Зависимость предела прочности сплавов Pb- 1,5%Sb (о), Pb- 2,0%Sb (Δ) и Pb- 2,5%Sb (□) от содержания олова

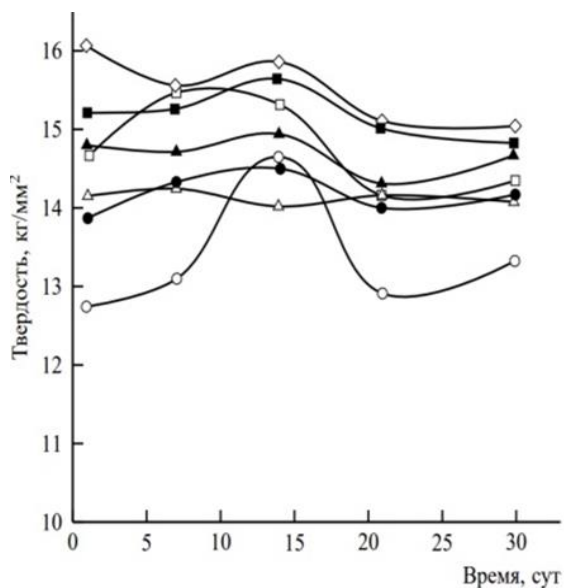


Рисунок 1.12- Изменение твердости сплава Pb- 1,5%Sb в зависимости от времени выдержки и содержания олова, %: о-0, ●-0.5, Δ -1.0, ▲- 1.5, □- 2.0, ■ -2.5 и ◇ -3.0.

Как известно свинец является главным компонентом при производстве аккумуляторов, т.е. 75% производимого свинца и его сплавов идет на изготовление аккумуляторных батарей. В работах [61,62] имеются сведения о влиянии кадмия и серебра на физико-механические свойства сплавов свинца с сурьмой, кальцием и оловом, а именно кадмий в пределах до 0.15% улучшает механические, коррозионные и электрохимические характеристики сплавов свинца, образуя интерметаллид $CdSb$. Серебро с

барием измельчают зерна кристаллов, что обеспечивают увеличению механических показателей.

Согласно данным работы [62] примеси влияют на твердость свинца по-разному (рисунок 1.13). Резкий рост твердости наблюдается в присутствии натрия, магния, кальция и лития. Добавки сурьмы и олово незначительно повышают твердость свинца. Также отмечается снижение кислотоупорности в присутствии цинка и висмута.

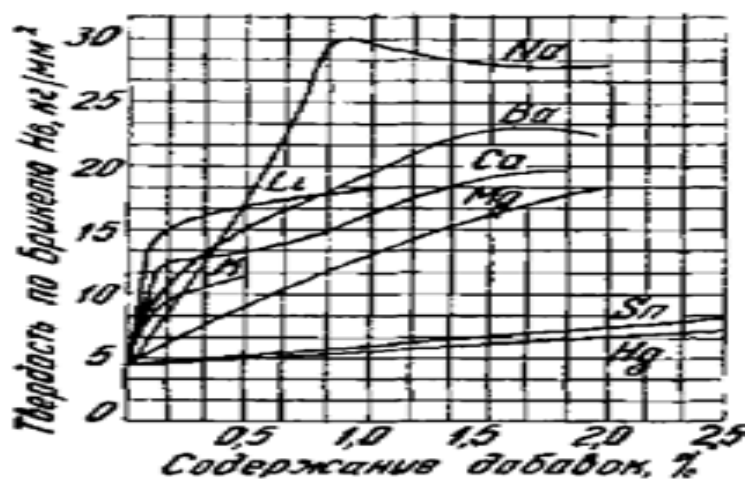


Рисунок 1.13- Влияние различных добавок на твердость свинца [62].

1.5. Окисление свинца и его сплавов.

Сведения об окисления свинца и свинцовых сплавов достаточно много [63-71], но в зависимости от чистоты использованного образца и доверительного уровня использованного метода они немножко расходятся. Согласно авторам работы [63] параболическому закону подчиняется окисления свинца в интервале температур 250-320°C. Обладая разной устойчивостью оксиды свинца при температуре 486°C переходит из красной модификации в желтую с ромбической решеткой. При температуре 540°C Pb_3O_4 диссоциирует впоследствии, чего образуется PbO . Согласно данным авторов работ [2, 63] окисления свинца в пределах до 550°C подчиняется параболическому закону, что свидетельствует о преобладание диффузии в процессе окисления.

Однако новые исследования показали повторяющиеся параболы на кривых изменения массы образца от времени [1-4,63, 68] и авторы указанных работ связывают это со структурными изменениями в продуктах окисления.

Окисление жидкого свинца (рисунок 1.14) при температурах более 500 °С протекает с значительной скоростью не зависимо от времени. Выше температуры 500 °С незначительное колебание вверх сильно влияет на скорость окисления.

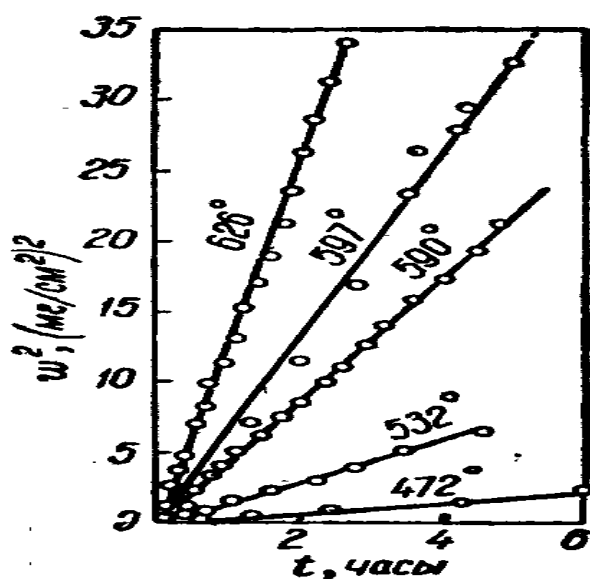


Рисунок 1.14- Изменения скорости окисления жидкого свинца от температуры [71]

В работе [72] исследовалась окисления сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием термогравиметрическим методом. Установлено, что введения магния и бериллия к свинцу приводит к росту скорости окисления последнего, а добавка алюминия наоборот.

Металлы, имеющие более электроположительностью чем основной металл оказывают значительное влияние. Это приводит к обогащению продуктов окисления элементами легирования. Данное явление наблюдалась при введении в свинце меди, висмута и алюминия

1.6. Теплофизические свойства свинцовых сплавов

Теплоемкость характеризует изменения состояния вещества в зависимости от температуры и является важным физическим свойством металлов. Она представляется как отношение теплоты поглощённой системой к изменению температуры вызванной этой системой [73-76].

В таблице 1.6 приведены значения удельной теплоемкости Pb, Bi, Sn и Yb при различных температурах, из которых видно, что наибольшей значений удельной теплоемкости при комнатной температуре обладает олово наименьшей висмут. В зависимости от температуры вплоть до температуры плавления она растет с последующим незначительным снижением [73-76].

Таблица 1. 6 - Удельная теплоёмкость Pb, Bi, Sn и Yb [73-76]

Мета лл	Температура °С	Удельная теплоёмкость Дж/(кг·град)
Pb	-223-173-73..27..127..227..328..527.	103..117..123..128..133..138..146..143.
Bi	27..127..272..327..527..727	122..127..146..141..135..131
Sn	-173..27..127..232..327..527..727	187..229.244..248..242..236..235..
Yb	27..127..427..527..727..820..927	155..159..175..178..208..219..219

Наиболее подробное сведение о теории теплоёмкости, теплофизических свойствах различных материалов, методы их исследования представлены в работах [73-84].

Физические параметры сплава свинца с висмутом содержащего 55,5% висмута приведенные в таблице 1.7 [85,86] показывают, что при повышении температуры плотность и значение Прандтля уменьшаются, коэффициент теплоотдачи конвекцией и теплопроводности растут, а теплоёмкость остается неизменной.

Таблица 1.7- Физические параметры сплава свинец-висмут (44.5% Pb в 55,5% Bi) по данным ЭНИН (при атмосферном давлении $t_{пл} = 123,5^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 1670^{\circ}\text{C}$) [85,86]

$t, ^{\circ}\text{C}$	$\rho,$ кг/м ³	$\lambda,$ Вт/ (м $\cdot^{\circ}\text{C}$)	C_p кДж/ (кг $\cdot^{\circ}\text{C}$)	$\alpha \cdot 10^8,$ м ² /с	$\nu \cdot 10^8,$ м ² /с	$Pr \cdot 10^8,$ м ² /с
130	10 570	10,9	0,146	7,06	31,4	4,45
150	10 547	11,2	0,146	7,22	28,9	4,00
200	10 486	11,7	0,146	7,64	24,3	3,18
250	10 425	12,2	0,146	8,00	21,0	2,62
300	10 364	12,7	0,146	8,33	18,7	2,24
350	10 300	13,1	0,146	8,69	17,7	1,97
400	10 242	13,7	0,146	9,14	15,7	1,72
450	10 180	14,2	0,146	9,50	14,6	1,54
500	10 120	14,7	0,146	9,89	13,6	1,37
550	10 060	15,2	0,146	10,3	12,9	1,25
600	10 000	15,8	0,146	10,8	12,4	1,15
650	9 940	16,3	0,146	11,2	11,8	1,06
700	9 876	16,7	0,146	11,6	11,4	0,99

На рисунке 1.15 представлена зависимость теплопроводности чистого свинца от температуры показывающее уменьшение теплопроводности при нормальном состоянии, в то же время значительный рост при сверхпроводящем состоянии.

Что касается зависимости теплопроводности сплавов свинца с висмутом (рисунок 1.15) то согласно данным авторов работы [87] то их теплопроводность при низких температурах ограничен фонон-электронным взаимодействием. В этом случае теплопроводность растет. Однако повышение решеточной теплопроводности мало относительно уменьшение электронной теплопроводности. Может, возникнут ситуация

когда фононы вносят больше вклада в теплопроводность при нормальном состоянии. В этих условиях теплопроводность в нормальном состоянии становится ниже, чем при сверхпроводящем состоянии.

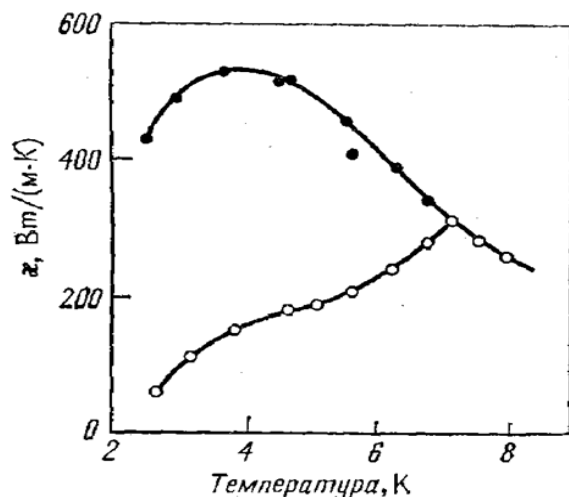


Рисунок 1.15- Зависимость теплопроводности чистого свинца от температуры [87]

Черные кружки – нормальное состояние ниже температуры перехода; светлые кружки - сверхпроводящее состояние ниже температуры перехода

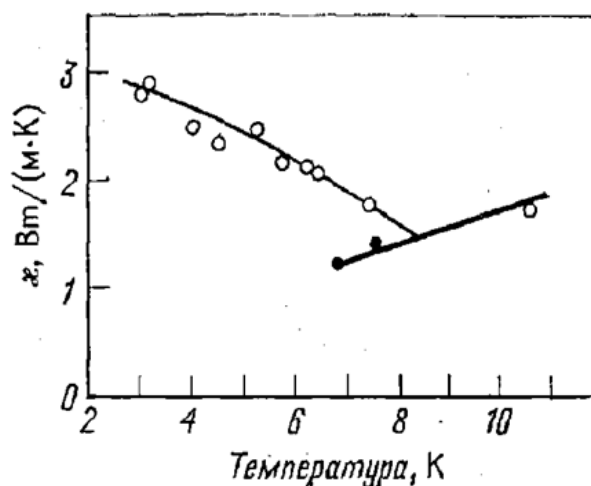


Рисунок 1.16- Зависимость теплопроводности сплава свинца содержащего 30% висмута от температуры [87]

Черные кружки – нормальное состояние ниже температуры перехода; светлые кружки - сверхпроводящее состояние ниже температуры перехода

В работе [88] отмечается, что предложенная некоторыми учеными интерпретация теплопроводности сплавов свинца с висмутом представляется трудными. Примером могут служить графическая зависимость теплопроводности некоторых сплавов свинец-висмут при двух состояниях (рисунок 1.17). Такое поведение сплавов объясняется присутствием дефектов в сплавах с малым содержанием висмута, что нехарактерно для сплавов содержащих значительное количество висмута и предлагает повторное исследование.

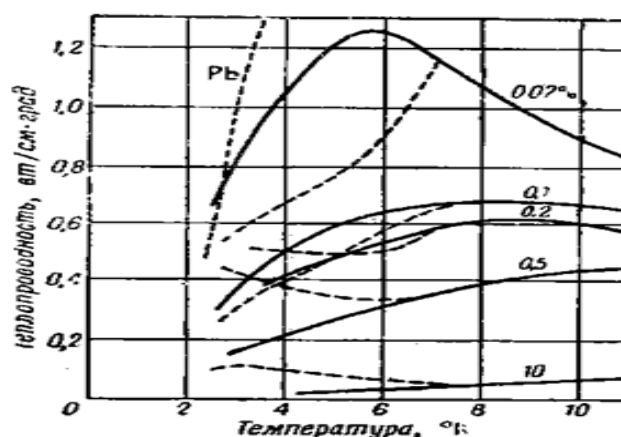


Рисунок 1.17- Теплопроводность некоторых сплавов свинец-висмут в нормальном (сплошные кривые) и сверхпроводящем (пунктирные кривые) состояниях [88]

1.7. Сплавы свинца с редкоземельными металлами

Сплавы свинца с редкоземельными элементами проявляют необходимые эксплуатационные характеристики для современных, высокотехнологичных отраслей промышленности [89 - 93]. Проводятся интенсивное исследование по разработке ХИТ на основе многокомпонентных сплавов систем алюминий- РЗЭ- свинец [24,72 89-93], направленное на изучение поверхностных явлений при катодном внедрение – анодном растворение в процессе циклирования.

Исходя из цели диссертационной работы, нами проведён системный анализ литературных сведений по важной прикладной характеристике интерметаллических сплавов на основе свинца с редкоземельными металлами, в частности лантанидами.

Результаты многочисленных исследований, посвящённых диаграммам состояния сплавов систем свинец – редкоземельные металлы, в частности лантаниды, обобщены в фундаментальных справочниках [94 -97]. Анализ литературных сведений показывает, что в системах Pb-Ln образуются множество интерметаллидов (ИМ) составов Pb_3Ln , Pb_2Ln , Pb_4Ln_3 , $PbLn$, $Pb_{10}Ln_{11}$, Pb_4Ln_5 , Pb_3Ln_5 , $PbLn_2$ и $PbLn_3$. Анализ, имеющихся в справочнике, значения важной прикладной характеристики – температуры плавления этих

ИМ, которые приведены в таблице 1.8, заметно отличаются между собой. Возможно, это связано с разной степенью чистоты исходных компонентов и условия экспериментов. Достоверные сведения о температуре плавления сплавов металлических систем, в частности сплавов систем Pb-Ln, способствуют определению закономерности их изменения в пределах одинаковых по составу сплавов, и установлению оптимальных условия синтеза материалов с предварительно заданными свойствами.

На основе справочных [94-97] значений температуры плавления ИМ систем Pb-Ln авторами работ [94, 98-100] с помощью полуэмпирического метода, приведенного в работах [101,102], определены и/или уточнены значений температуры плавления ИМ систем Pb-Ln в области богатой свинцом следующих составов Pb_4Ln_3 , Pb_2Ln , Pb_3Ln и эквимолярного состава $PbLn$. Авторами удалось «установить закономерности изменения данной характеристики ИМ свинца в зависимости от природы лантаноидов» [3, 98-100]. Установлено, что выявленная закономерность имеет сложный характер с проявлением «тетрад-эффект»-а (рисунок 1.18).

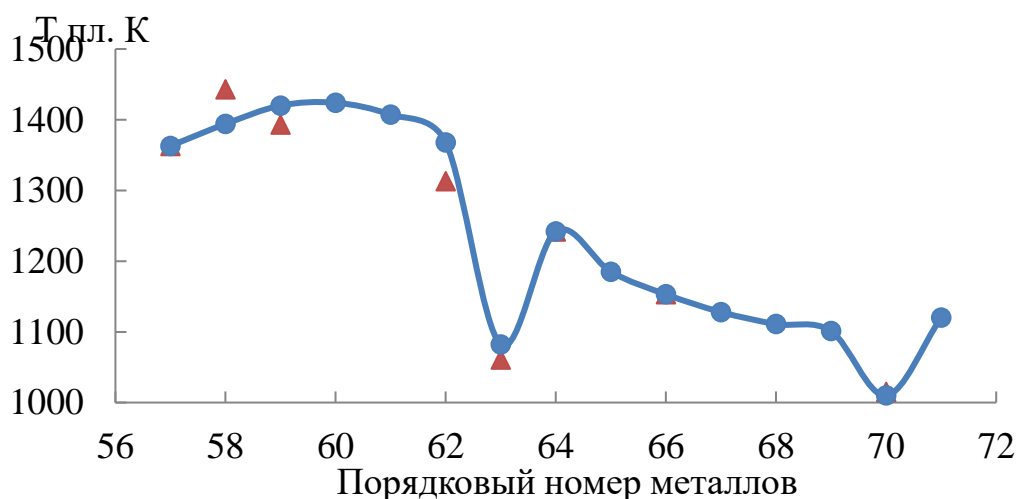


Рисунок 1.18- Изменения температуры плавления ИМ свинца состава Pb_3Ln от порядкового номера Ln:▲ – литературные данные; ● – расчётные данные.

Наблюдается, что «графики зависимости изменения температуры плавления интерметаллидов систем Pb-Ln в области богатой свинцом

делятся по подгруппам лантанидов – цериевой и иттриевой. В каждой подгруппе эти закономерности проявляются по-разному. Отклонение характеристики ИМ свинца европия и иттербия со свинцом от общих закономерностей обусловлено частичным и полным заполнением электронами 4f- орбиталей атомов этих элементов» [3, 98-100].

Таблица 1.8-Температура плавления интерметаллидов систем Pb – Ln[103].

ИМ	Источ- ник	Лантаниды цериевой подгруппы							
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	
Pb ₃ Ln	[3]	1363	1394	1420	1424	1407	1368	1082	
	[94-97]	1363	1443	1393	-	-	1313	1061	
Pb ₂ Ln	[3]	1392	1374	1363	1350	1334	1316	1162	
	[94-97]	-	-	1363	-	-	988	-	
Pb ₄ Ln ₃	[3]	1421	1441	1453	1461	1464	1462	1318	
	[94-97]	-	-	1453	-	-	-	-	
PbLn	[3]	1519	1497	1463	1456	1465	1490	1353	
	[94-97]	1519	-	-	-	-	-	1353	
ИМ	Источ- ник	Лантаниды иттриевой подгруппы							
		Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Pb ₃ Ln	[3]	1242	1185	1153	1128	1111	1101	1010	1120
	[94-97]	1242	-	1153	-	-	-	1015	-
Pb ₂ Ln	[3]	1283	1247	1228	1217	1213	1217	1098	1258
	[94-97]	1283	-	1228	-	-	-	-	843
Pb ₄ Ln ₃	[3]	1433	1448	1450	1452	1454	1456	1306	1457
	[94-97]	1433	-	-	-	-	-	-	-
PbLn	[3]	1583	1666	1718	1748	1758	1745	1389	1647
	[94-97]	-	-	1718	-	-	-	1389	-

По уточнённым величинам температуры плавления ИМ указанных составов авторам рассчитаны их энтальпия плавления по методу, предложенному авторами работ [104, 105] по следующему уравнению

$$\Delta H_{\text{пл.}, \text{Pb}_m \text{Ln}_n}^0 = T_{\text{пл. ИМ}} (n \Delta H_{\text{пл. Ln}} / T_{\text{пл. Ln}} + m \Delta H_{\text{пл. Pb}} / T_{\text{пл. Pb}}) / (n+m) \quad [103]$$

Полученные авторами работ [3, 98-100] результаты приведены в таблице 1.9 и обозначены (расчёт 2). На их основе и для проверки результатов авторами применён также полуэмпирический метод, приведённый авторами работ [101,102]. Как видно из таблицы 1.9 полученные авторами результаты хорошо коррелируются между собой.

Характер закономерности изменения энтальпии плавления ИМ систем Pb-Ln в зависимости от природы лантанидов проиллюстрировано на рисунка 1.19.

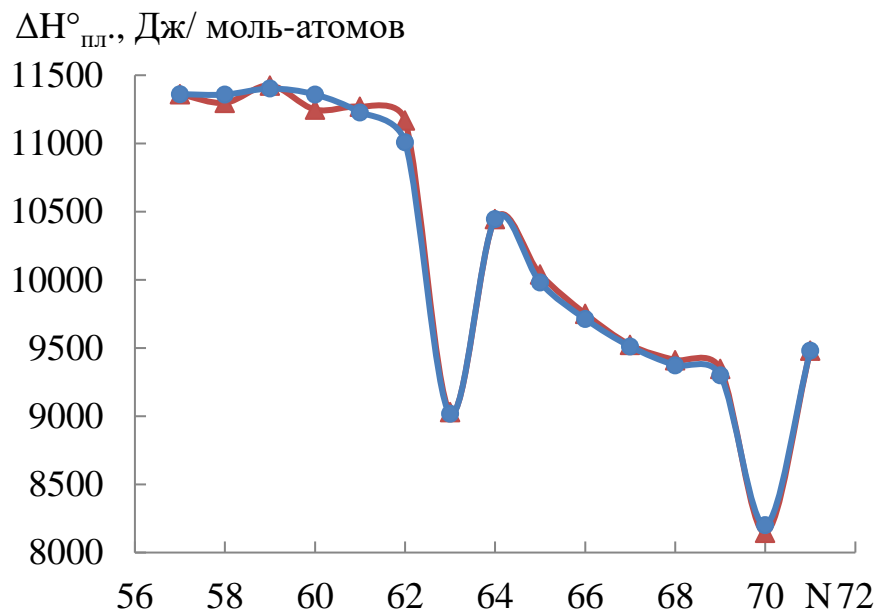


Рисунок 1.19- Изменения энтальпии плавления ИМ состава Pb₃Ln от порядкового номера Ln: ● – расчёт 1, ▲ – расчет 2.

**Таблица 19-Энтальпия плавления ($\Delta H_{пл}^0$, Дж/ моль-атомов)
интерметаллидов систем Pb – Ln[3].**

ИМ	Рас чёт	Лантаниды цериевой подгруппы[3].							
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	
Pb ₃ Ln	P-2	11361	11298	11425	11248	11269	11169	9030	
	P-1	11361	11358	11402	11359	11228	11009	9018	
Pb ₂ Ln	P-2	11779	11204	11008	10638	10708	10837	9849	
	P-1	11779	11298	10982	10768	10654	10642	9813	
Pb ₄ Ln ₃	P-2	12231	11832	11785	11481	11782	12156	11367	
	P-1	12231	11954	11754	11674	11715	11877	11354	
PbLn	P-2	13239	12356	11904	11419	11813	12478	11819	
	P-1	13239	12442	11875	11648	11762	12215	11764	
ИМ	Рас чёт	Лантаниды иттриевой подгруппы[3].							
		Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Pb ₃ Ln	P-2	10445	10040	9751	9522	9411	9347	8146	9480
	P-1	10445	9980	9713	9511	9373	9300	8202	9480
Pb ₂ Ln	P-2	10984	10780	10591	10470	10484	10549	8897	10861
	P-1	10984	10732	10601	10528	10510	10549	8868	10861
Pb ₄ Ln ₃	P-2	12517	12803	12782	12761	12853	12917	10637	12861
	P-1	12517	12692	12795	12871	12920	12946	10651	12861
PbLn	P-2	14033	14977	15391	15605	15799	15748	11357	14778
	P-1	14033	14885	15416	15734	15840	15734	11415	14778

1.8. Постановка задачи

Проведен системный анализ состояния изученности вопросов взаимодействия, поведения в различных агрессивных средах, газовое окисление, механические и теплофизические свойства свинца и его сплавов. В связи с тем, что свинец и его сплавы являются важным

техническим материалом и имеют широкое потребление в различных отраслях промышленности изучению различных их свойств посвящено много работ [1-16].

Поведение свинцовых сплавов в различных агрессивных средах изучены, однако есть небольшие противоречия зависящие от использованной методики и чистоты использованных компонентов. Данные по коррозии сплавов свинца в основном относятся к кислотной среде. Коррозионная устойчивость сплавов свинца с оловом изучена, чего нельзя сказать о сплавах свинца с висмутом и иттербием.

Сведений имеющиеся в литературе о теплофизических свойствах сплавов на основе свинца с оловом, висмутом и иттербием можно считать недостаточным для выявления закономерности их изменения в зависимости от состава и природы легирующих компонентов.

Из данных литературных источников следует, что олово и висмут входят в состав многих сплавов на основе свинца, так как, они, как и свинец составляют семейства р-элементов. По многим свойствам схожи свинцу и их диаграмма состояния со свинцом предполагает созданию новых составов сплавов с улучшенными характеристиками.

Что касается взаимодействия свинца с другими элементами, то следует указать, что для большинства систем диаграмма состояния построена, в частности с висмутом и оловом. С иттербием и другими редкоземельными металлами есть предположение о видах взаимодействия.

Отмеченные выявленные особенности и неполнота сведений по электрохимической коррозии и теплофизических свойств сплавов свинца с добавками висмута, олова и иттербия сдерживают более широкому применению этих сплавов в современных областях техники и технологии.

Исходя из вышеизложенного с учетом расширения сферы применения свинцовых сплавов следует комплексное изучение физико-химических, теплофизических, термических и механических свойств, а также

определение поведение сплавов при высоких температурах и в различных агрессивных средах.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ СВИНЦОВЫХ СПЛАВОВ С ДОБАВКАМИ ВИСМУТА, ОЛОВО И ИТТЕРБИЯ

2.1. Получение сплавов, методика исследования электрохимической коррозии сплавов

Для получения сплавов использовались свинец марки С2 (ГОСТ3778-89), висмут металлический марки Ви1, (ГОСТ 10928-90), олово металлический 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 [1-4]. Взвешивание сплавов производили на аналитических весах АРВ – 200 с точностью $0,1 \cdot 10^{-4}$. В случае отклонение веса сплава от заданного на более 0,5% плавку повторяли. Образцы в виде цилиндра длиной 140мм, и диаметром 8 мм отливали в изложнице из графита. Торец цилиндра использовался как рабочий электрод.

Для исследования электрохимических свойств использовали потенциостатический метод и потенциостат ПИ–50-1.1 с программатором ПР-8 и самописец ЛКД-4. Температуру поддерживали постоянным (20°C) с применением термостата МЛШ-8. Скорость развёртки потенциала составляло 2мВ/с.

Предварительно образцы поляризовали положительно от потенциала свободной коррозии (Е_{св.кор.}), которая определяется после погружения образца в раствор до той значений при котором наблюдается резкое увеличение плотности тока до 2 А/м² (рисунок 2.1, кривая I). После чего поляризовали отрицательно, до значения потенциала -0,590 В, , что привело к подщелачиванию поверхности образца (рисунок 2.1, кривая III). При

повторной поляризации в положительную область (рисунок 2.1, кривая IV) начинается процесс начала пассивация (Ен.п.) поверхности образца.

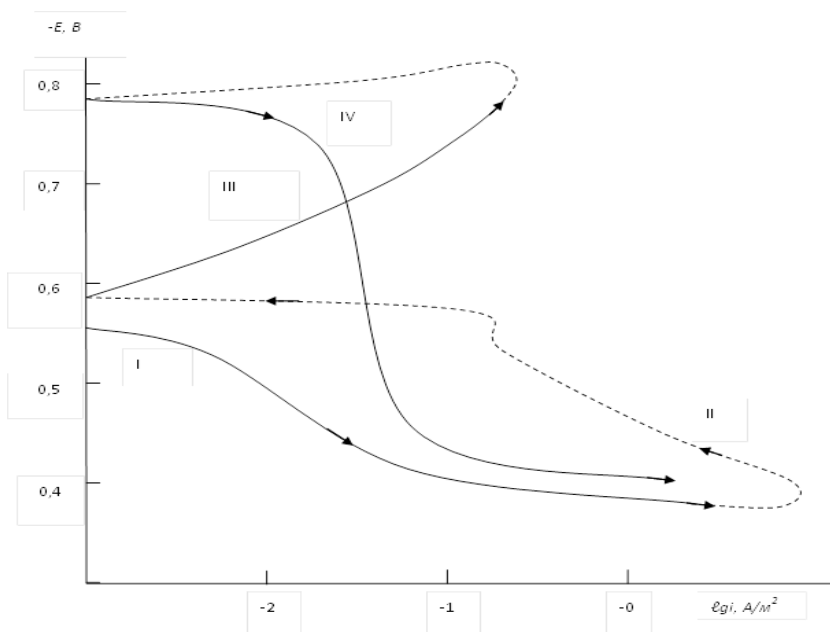


Рисунок 2.1- Поляризационная кривая свинца в среде 3% NaCl. (скорость развёртки потенциала 2мВ/с).

Обработка поляризационных кривых позволили определить следующие показатели электрохимических процессов:

потенциалы свободной коррозии ($E_{св.к}$), репассивации ($E_{рп}$), питтингообразования ($E_{по.}$), коррозии ($E_{кор}$), начала ($E_{нп}$) и полной пассивации ($E_{пп}$), а также ток коррозии ($i_{кор}$).

Используя данные параметры вычислили:

$\Delta E_{пас}$ – ширина пассивной области, по формуле:

$$\Delta E_{пас} = (E_{пп} - E_{по}^1) [3] ;$$

$\Delta E_{по}$ - показатели питтингостойкости, по формуле:

$$\Delta E_{по} = (E_{по} - E_{св.к}^1).$$

Основная величина электрохимической коррозии -K -скорость коррозии, определялся по формуле:

$$K = i_{кор} \cdot k, \text{ где } k = 1,93 \text{ г/А}\cdot\text{ч.}$$

Для свинца с учетом тафелевской касательной $b_k = 0,12 \text{ В} [2]$.

В качестве примера на рисунки 2.1 и 2.2 представлены полные поляризационные кривые для свинца и его сплава с 0,005 мас.% висмутом.

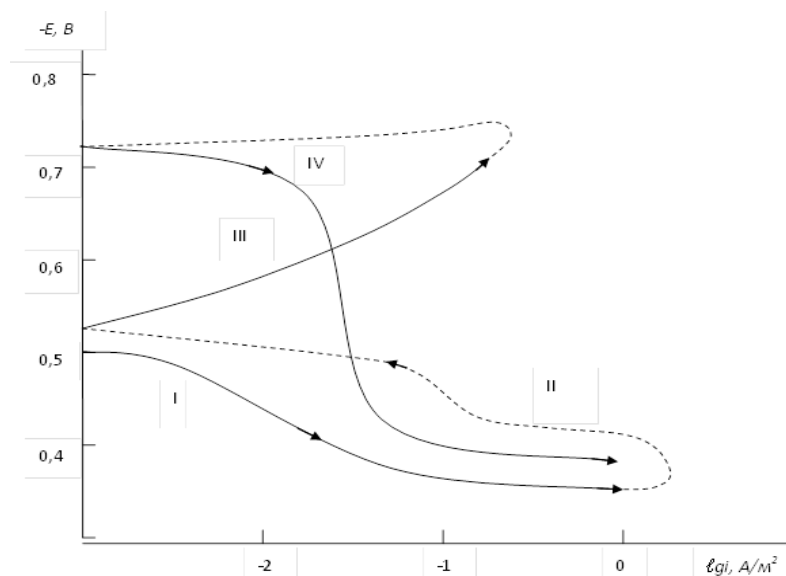
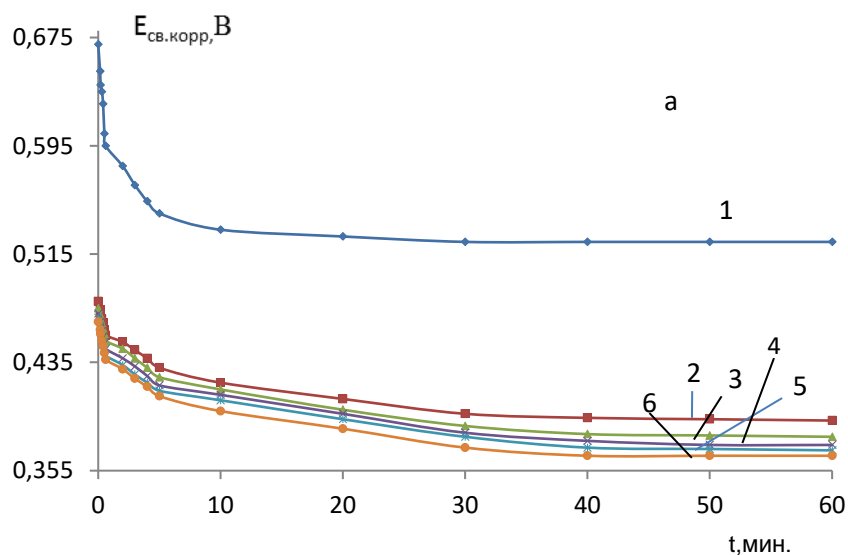


Рисунок 2.2-Поляризационная кривая сплава свинца с 0,005 мас.% висмутом в среде 3%-ного жидкого электролита NaCl

2.2. Электрохимическая коррозия сплавов системы Pb-Bi [106].

В данном разделе представлены результаты изучения электрохимических параметров сплавов системы свинец -висмут в среде жидкого электролита NaCl, различной концентрации. Содержание висмута в свинце составляло 0.005,0.01,0.05,0.1 и 0.5 мас. %.

Результаты изучения представлены на рисунке 2.3 и в таблице 2.1.



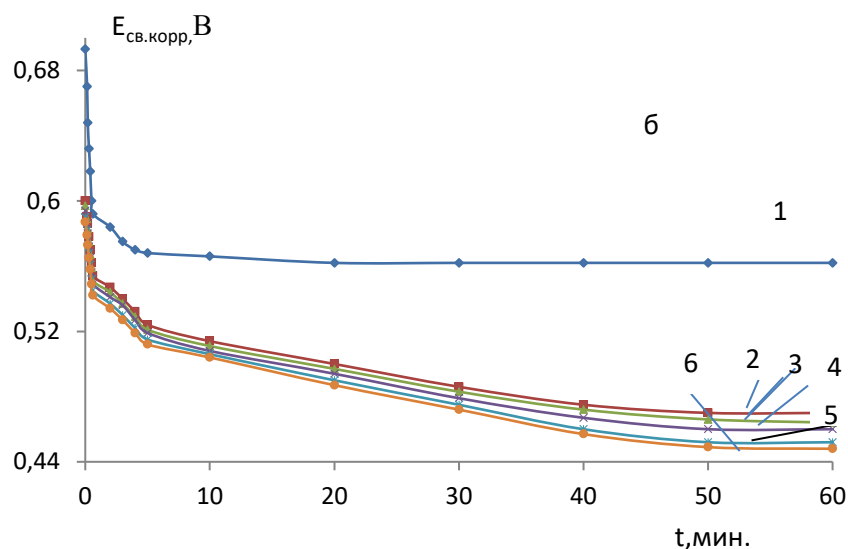


Рисунок 2.3- Изменения потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплавов свинца (1), содержащих, мас. % 0,005(2); 0,01(3); 0,05(4); 0,1(5) и 0,5(6) висмута в среде электролита 3,0 (а) и 0,03%-ного(б) NaCl [106].

Электродом сравнения служил хлорсеребряный, вспомогательным электродом платиновый. Изменения потенциала свободной коррозии от времени для исследованных составов сплавов системы Pb-Bi в среде электролита 0,03%, 0,3% и 3%-ного жидкого раствора NaCl (рисунок 2.3.) показывает их смещения в положительную сторону независимо от состава сплавов, особенно в начальных стадиях взаимодействия.

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 с увеличением содержания висмута, потенциал свободной коррозии образцов сплавов смещается в положительную область[106].

Таблица 2.1-Коррозионно – электрохимические характеристики сплавов системы Pb-Bi в среде электролита NaCl различной концентрации [106].

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 _{корр.} ·10 ⁻² А/м ²	K·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

Наиболее положительное значение потенциала (- 0,4 -0,5В) в среде электролита 3%-ного NaCl имеет сплав, легированный 0,005-0,5 мас.%

висмутом. В более разбавленном растворе электролита NaCl исследуемые сплавы имеют более высокое значение потенциала свободной коррозии.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что потенциал коррозии сплавов при наложении внешнего тока не зависимо от их состава сдвигается в положительную область. Значение потенциалов питтингообразования и репассивации сплавов при всех концентрациях электролита NaCl смещаются 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, не зависимо от их состава и особенностей физико-химических свойств легирующего компонента. С изменением состава сплава, т.е. с ростом концентрации висмута в сплав 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, этот показатель в 3,0 % ном растворе увеличивается до 18.91 г/м²·час (таблица 2.1.). Такая закономерность имеют сплавы свинца, содержащие висмута. Добавки висмута в пределах исследованных концентраций приводит к замедлению скорости электрохимической коррозии в среде электролита NaCl [106].

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

Согласно работе [107] металлы по величине стандартного электродного потенциала разделены на пять групп. Свинец относится к термодинамически нестабильным металлам $-0,415\text{В} < \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\circ} < 0,000\text{В}$. Это означает, что он устойчив в нейтральных средах, не содержащих кислород, а в кислотных наоборот. Висмут принадлежит группе с промежуточной термодинамической активностью $-0,000\text{В} < \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\circ} <$

0,815В, т.е. устойчив как в кислотных так и в нейтральных средах. Выделение водорода на свинце протекает со значительным перенапряжением, и как природа катодного участка также влияет на скорость коррозии. В силу многостадийности электрохимической коррозии следует учесть, что на скорость коррозии сплавов влияют термодинамическая устойчивость металла, состояния поверхности сплава, характер распределения фаз в сплаве, температура, рН растворов и природы окислителя. В нейтральных средах торможение коррозии происходит при одновременном влиянии перенапряжения ионизации кислорода и торможения диффузии кислорода. При наибольшем влиянии последних на катодный процесс, то скорость коррозии мало зависит от концентрации катодных примесей. Это обусловлено затруднением диффузии кислорода в диффузионном слое, находящимся у поверхности сплава [106].

2.3. Электрохимическая коррозия сплавов системы Pb- Sn [108,109].

Сплавы свинца с оловом в разных пропорциях характеризуются высоким износостойкостью и прочностью, вследствие чего являются важным техническим материалом.

Образцы сплавов системы свинец-олово содержали от 0,005 до 0,5 масс.% олово, что составило десятикратное и стократное увеличение концентрации легирующего компонента.

В таблице 2.2 и на рисунках 2.4-2.7. представлены результаты исследований электрохимического поведения исследованных сплавов системы свинец-олово.

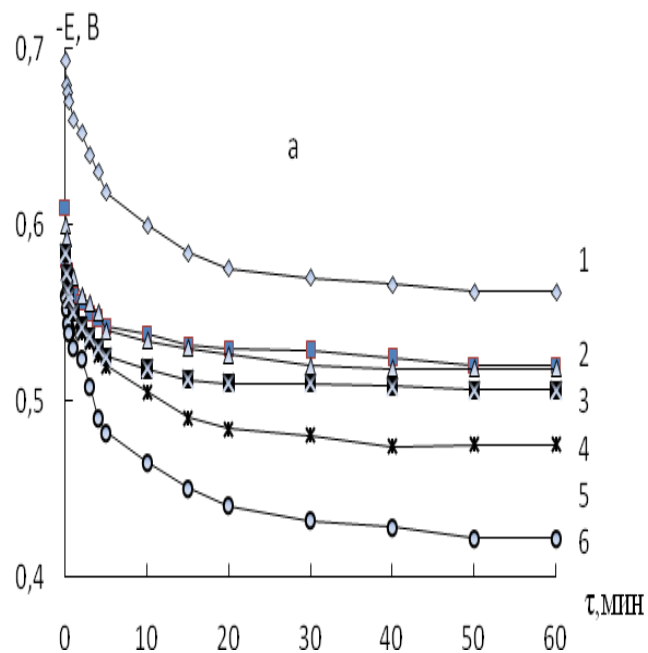


Рисунок 2.4- Зависимость потенциала свободной коррозии от времени для сплавов системы Pb –Sn, содержащих олово, мас.‰: 1-0,0; 2-0,005; 3-0,01; 4-0,05; 5-0,1; 6-0,5 в 0,03 % растворе NaCl [108,109].

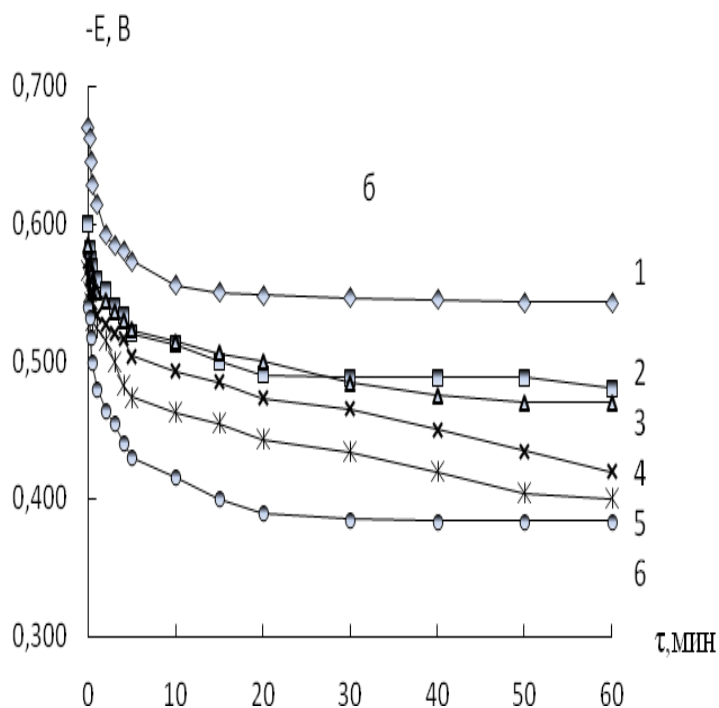


Рисунок 2.5- Зависимость потенциала свободной коррозии от времени для сплавов системы Pb –Sn, содержащих олово, мас.‰: 1-0,0; 2-0,005; 3-0,01; 4-0,05; 5-0,1; 6-0,5 в 0,3%-ном растворе NaCl [108,109].

Таблица 2.2-Коррозионно – электрохимические показатели сплавов системы Pb-Sn в среде жидкого электролита NaCl. [108,109 110].

Среда	Содержание олово, мас. %	Электрохимические потенциалы				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	i _{корр.} ·10 ⁻²	K·10 ⁻³
		В (х. с. э.)				А/м ²	г/м ² ·ч
3% NaCl	-	0.568	0.776	0.455	0.542	0.99	19.20
	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

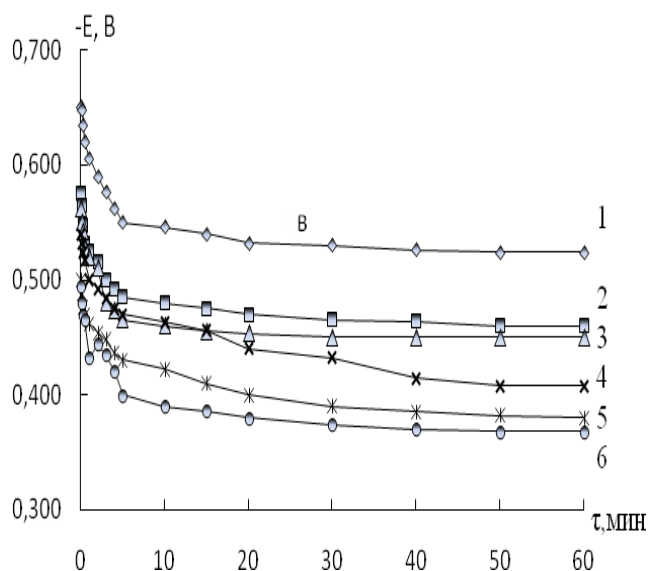


Рисунок 2.6- Зависимость потенциала свободной коррозии от времени для сплавов системы Pb –Sn, содержащих олово, мас. %: 1-0,0; 2-0,005; 3-0,01; 4-0,05; 5-0,1; 6-0,5 в 3.0 % растворе NaCl [108,109].

Из данных таблицы 2.2 и графического изображения изменения потенциала свободной коррозии от времени (рисунки 2.4-2.6.) следует, что потенциал свободной коррозии сплавов при трёх разных концентрациях жидкого электролита хлорида натрия идет в сторону положительных значений. Такая закономерность наблюдается и при изменении состава сплавов, т.е. с увеличением содержание олово в сплаве. К 30-40 минутам процесс формирования продуктов реакции почти завершается.

Обобщенные данные о величины электрохимических потенциалов сплавов системы Pb-Sn приведенные в таблице 2.2. также свидетельствуют о смещение потенциалов коррозии, репассивации и питтингообразования в положительную область при легировании свинца оловом. Следует отметить, что это происходит независимо от изменения концентрации активных ионов агрессивной среды. Наблюдается уменьшение скорости коррозии сплавов при росте концентрации олово в сплаве. Последнее приводит к смещению анодных кривых легированных сплавов (рисунки 2.7-2.9) левее анодного кривого металлического свинца.

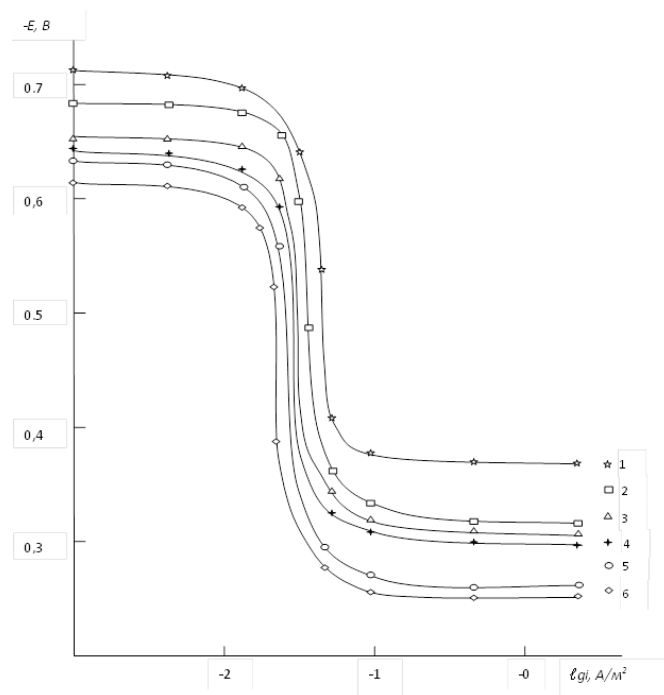


Рисунок 2.7-Анодные потенциодинамические кривые сплавов системы Pb-Sn, содержащих олово, мас. %: 1-0,0; 2-0,005; 3-0,01; 4-0,05; 5-0,6-0,5 в 3,0%-ном жидком электролите NaCl [108,109].

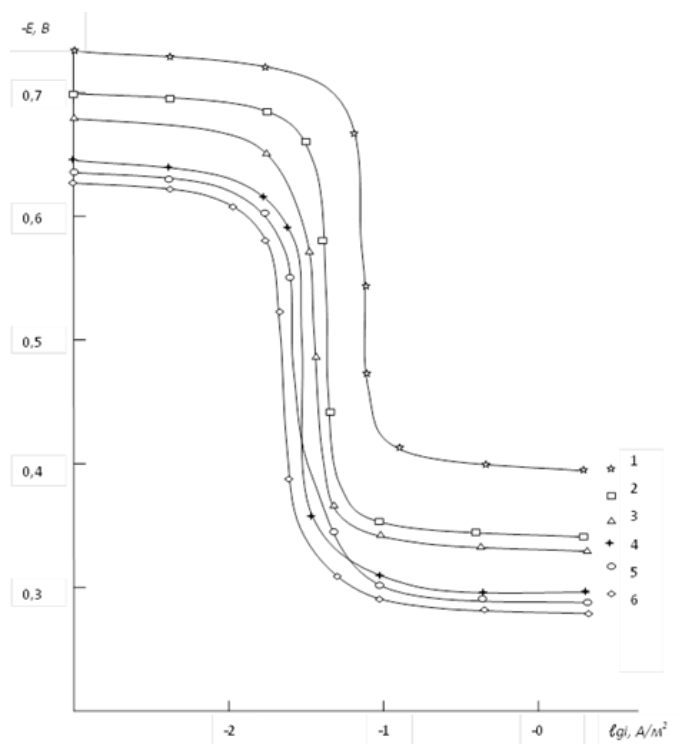


Рисунок 2.8- Анодные потенциодинамические кривых сплавов системы Pb-Sn, содержащих олово, мас. % : 1-0,0; 2-0,005; 3-0,01; 4-0,05; 5-0,1; 6-0,5 в 0,3%-ном жидком электролите NaCl.

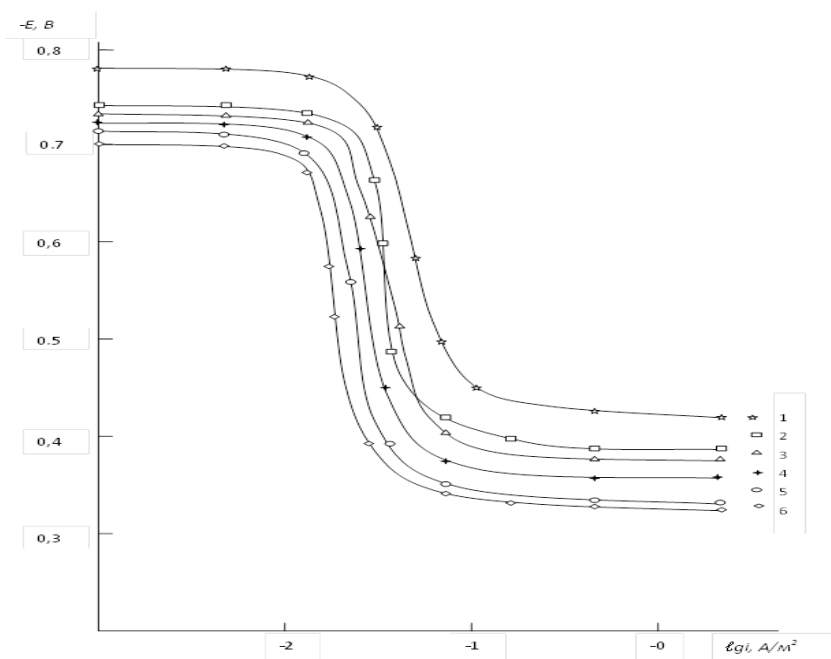


Рисунок 2.9-Анодные потенциодинамические кривые сплавов системы Pb-Sn, содержащих олово, мас. %: 1-0,0; 2-0,005; 3-0,01; 4-0,05; 5-0,1; 6-0,5, в 0,03% -ном жидком электролите NaCl.

Известно, что изменения свойств сплавов непосредственно связана с структурным изменениям в сплаве, т.е. с фазовыми переходами. При фазовом переходе на диаграмме состав- свойства должен появляться излом, что отражается в изменение свойств в том числе коррозионных, чего в данном случае не наблюдается так как растворимость олово в свинце при температуре эвтектики составляет 19,5 мас. %.

Другой фактор который влияет на поведение сплавов в агрессивной среде это негомогенность и не ровность поверхности. В данном случае вопрос поверхности отпадает, так как поверхность образцов ровная после шлифовки и полировки. Следующим фактором, влияющим на скорость коррозии можно считать температуру, однако она находится постоянной и невысокой, отчего следует исключить ей влияния. Как примеси так и добавка может изменит кристаллическую структуру основного металла во первых, что приведет к изменению свойств, а во вторых в большинстве случаев большую роль играют продукты коррозии.

Разница в нормальных потенциалах Pb и Sn составляет 14мВ и небольшая поляризация способствует разряду ионов.

Потенциостатическим методом при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с определено снижение скорости электрохимической коррозии свинца малыми добавками олово при трёх концентрациях жидкого электролита хлорида натрия.

2.4. Электрохимическая коррозия сплавов системы Pb-Yb

По вышеуказанному (разд.2.1) методу исследовано электрохимическая коррозия сплавов системы Pb-Yb в среде жидкого электролита NaCl. Содержание иттербия в свинце варьировалась от 0,005 до 0,5 мас.%. Геометрические размеры образцов аналогично предыдущим сплавам.

Результаты представлены на рисунках 2.10-2.12 и в таблицах 2.3-2.7. Выдержка образцов в жидком растворе электролита NaCl без наложения внешнего тока характеризуется смещением потенциала свободной коррозии ($-E_{св.корр}$) в сторону анода.

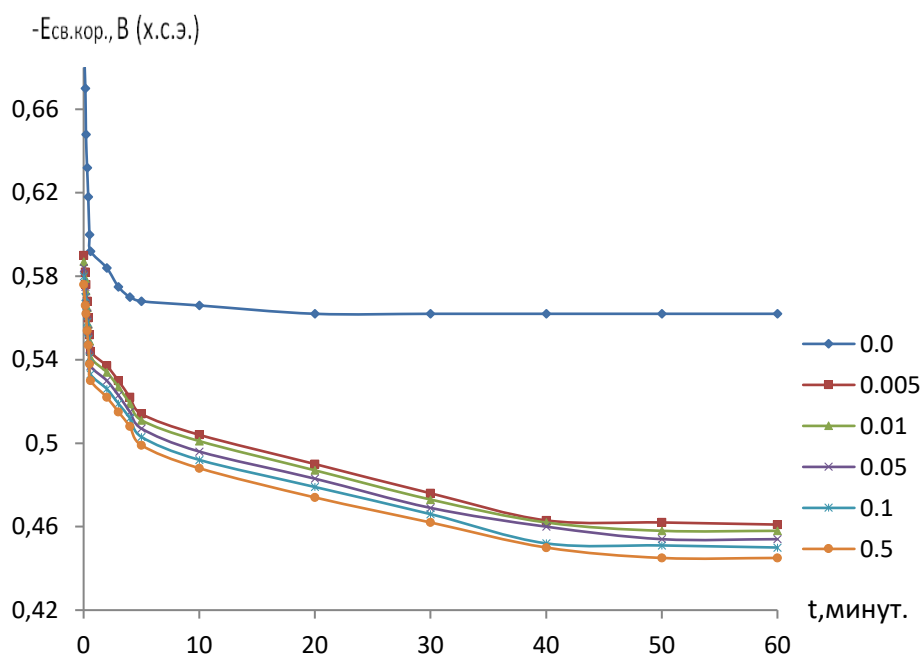


Рисунок 2.10- Потенциал свободной коррозии сплава свинца с иттербием в 3%-ном растворе жидкого электролита NaCl.

Таблица 2.3-Коррозионно – электрохимические характеристики сплавов системы Pb- Yb в среде 3%-ного NaCl.

Содержание иттербия в сплаве, мас. %	Электрохимические характеристики				Скорость коррозии	
	$-E_{св.к.}$	$-E_{корр.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{рп.}$	$i_{кор} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
	В				А/м ²	г/м ² ·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

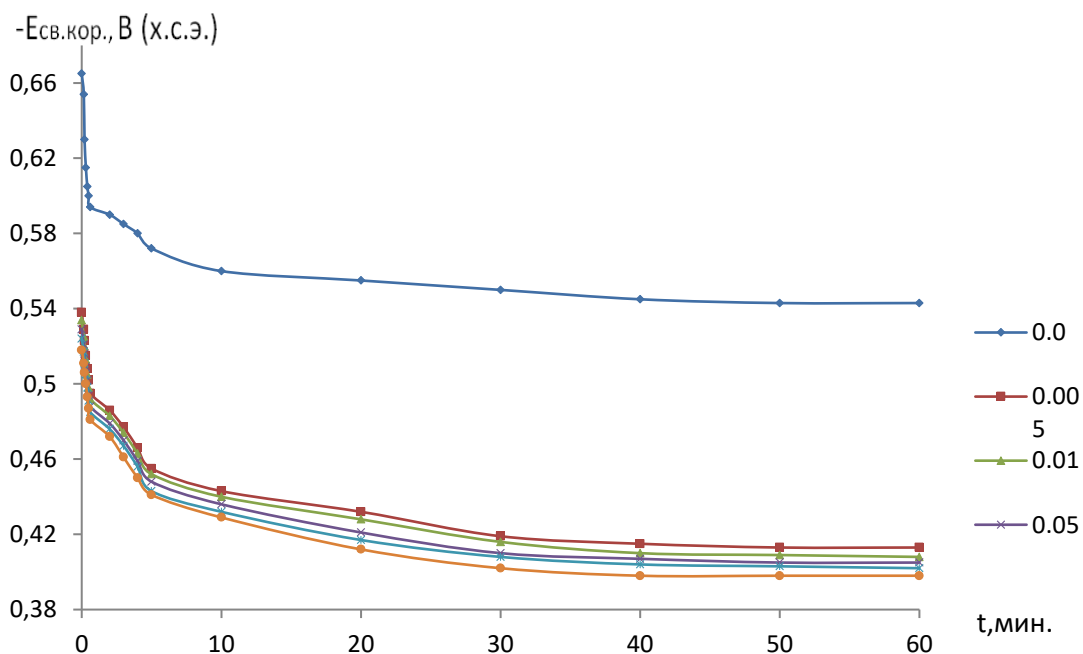


Рисунок 2.11- Потенциал свободной коррозии сплава свинца с иттербием в среде 0,3%-ного NaCl.

Таблица 2.4-Временная зависимость потенциала (-Е,В) свободной коррозии сплава системы Pb- Yb в среде 0,3%-ного NaCl

Время выдержки, минут	Содержания иттербия, мас. %					
	0,0	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5
0	0,665	0,538	0,534	0,529	0,524	0,518
0,15	0,654	0,529	0,525	0,521	0,517	0,511
0,2	0,630	0,523	0,520	0,516	0,511	0,506
0,3	0,615	0,515	0,513	0,509	0,505	0,500
0,4	0,605	0,508	0,505	0,502	0,498	0,493
0,5	0,600	0,502	0,498	0,494	0,491	0,487
0,6	0,594	0,495	0,492	0,488	0,485	0,481
2	0,590	0,486	0,483	0,479	0,476	0,472
3	0,585	0,477	0,474	0,470	0,467	0,461
4	0,580	0,466	0,463	0,459	0,456	0,450
5	0,572	0,455	0,452	0,448	0,443	0,441
10	0,560	0,443	0,440	0,436	0,432	0,429
20	0,555	0,432	0,428	0,421	0,417	0,412
30	0,550	0,419	0,416	0,410	0,408	0,402
40	0,545	0,415	0,410	0,407	0,404	0,398
50	0,543	0,413	0,409	0,405	0,403	0,398
60	0,543	0,413	0,408	0,405	0,402	0,398

Таблица 2.6-Временная зависимость потенциала (-Е,В) свободной коррозии сплава системы Pb- Yb в среде 0,03%-ного NaCl

Время выдержк и, минут	Содержания иттербия, мас. %					
	0,0	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5
0	0,670	0,468	0,465	0,460	0,455	0,452
0,15	0,650	0,462	0,458	0,453	0,449	0,445
0,2	0,640	0,459	0,455	0,450	0,446	0,441
0,3	0,635	0,454	0,450	0,446	0,441	0,436
0,4	0,626	0,449	0,446	0,441	0,436	0,430
0,5	0,604	0,445	0,440	0,436	0,432	0,425
0,6	0,595	0,441	0,436	0,432	0,427	0,421
2	0,580	0,434	0,430	0,424	0,421	0,415
3	0,566	0,427	0,423	0,417	0,414	0,408
4	0,554	0,421	0,416	0,411	0,408	0,401
5	0,545	0,415	0,409	0,404	0,400	0,394
10	0,533	0,407	0,400	0,394	0,391	0,384
20	0,528	0,390	0,384	0,380	0,377	0,370
30	0,524	0,381	0,376	0,368	0,365	0,359
40	0,524	0,375	0,371	0,365	0,362	0,355
50	0,524	0,373	0,370	0,365	0,361	0,355
60	0,524	0,373	0,369	0,365	0,360	0,355

Таблица 2.5-Коррозионно – электрохимические характеристики сплавов системы Pb- Yb в среде 0,3%-ного NaCl.

Содержание иттербия в сплаве, мас. %	Электрохимические характеристики				Скорость коррозии	
	-E _{св.к.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{корр.} · 10 ⁻²	K · 10 ⁻³
	В				А/м ²	г/м ² ·час
-	0.543	0.720	0.420	0.510	0.85	16.40
0.005	0.413	0.660	0.318	0.392	0.83	16.01
0.01	0.408	0.653	0.310	0.384	0.79	15.24
0.05	0.405	0.648	0.302	0.373	0.76	14.66
0.1	0.405	0.640	0.296	0.366	0.72	13.89
0.5	0.398	0.634	0.290	0.360	0.69	13.30

Таблица 2.7- Коррозионно– электрохимические характеристики сплавов системы Pb- Yb в среде 0,03%-ного NaCl.

Содержание иттербия в сплаве, мас. %	Электрохимические характеристики				Скорость коррозии	
	-E _{св.к.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{корр.} · 10 ⁻²	K · 10 ⁻³
	В				А/м ²	г/м ² ·час
-	0.524	0.712	0.380	0.450	0.80	15.40
0.005	0.373	0.640	0.294	0.360	0.74	14.28
0.01	0.369	0.636	0.282	0.354	0.70	13.50
0.05	0.365	0.630	0.270	0.346	0.67	12.93
0.1	0.360	0.622	0.262	0.338	0.64	12.35
0.5	0.355	0.616	0.254	0.330	0.60	11.58

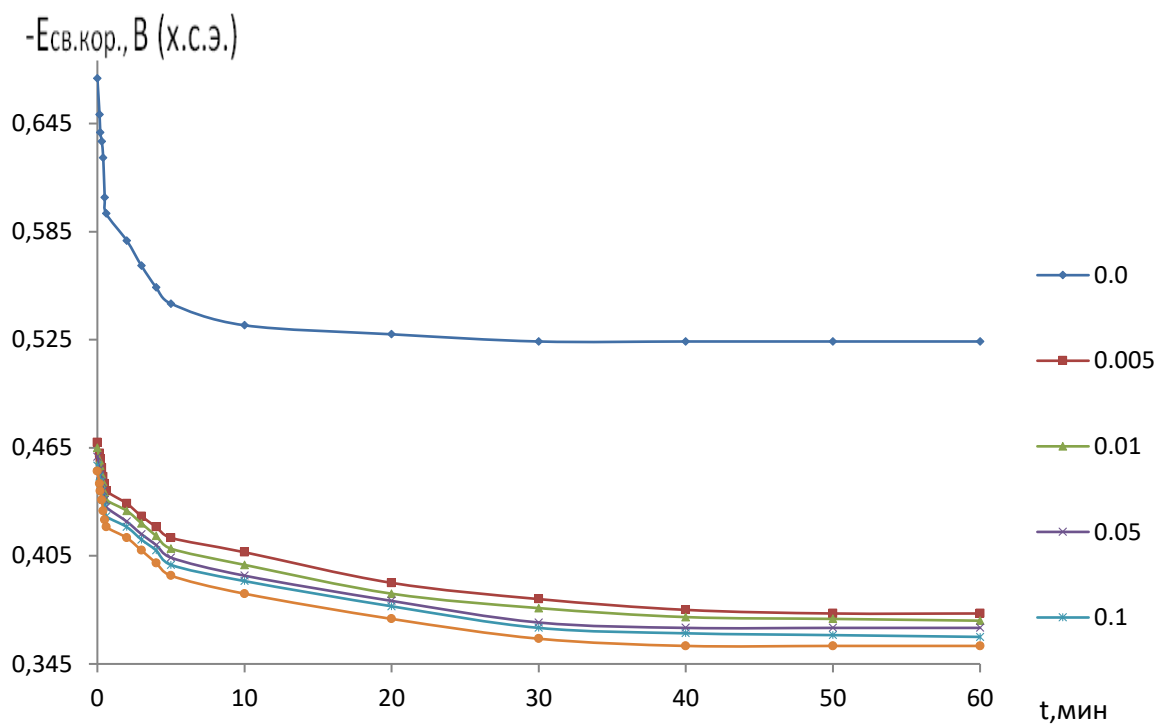


Рисунок 2.12- Потенциал свободной коррозии сплава свинца с иттербием в среде 0,03%-ного NaCl.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ СВИНЦОВЫХ СПЛАВОВ С ДОБАВКАМИ ОЛОВО, ВИСМУТА

3.1. Методика исследования газовой коррозии металлов и сплавов

Для определения скорости окисления чаще всего пользуются термогравиметрическим методом, который получил широкое применение при изучении кинетики окисления твёрдых и жидких металлов [48, 49, 69-71, 76]. К достоинствам данного метода следует отнести относительную простоту аппаратного оформления и возможности его использования для высоких температур ($>1773\text{K}$). 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, но различных давлениях газа. С учетом первостепенной важности температуры в предопределении хода окисления вообще станет ясно, что именно этим путём, бесспорно, можно получить наиболее достоверные и самые подробные сведения [76, 96, 103, 104].

Для исследования кинетики окисления жидких металлов нами была собрана установка, принцип работы которой описан в работе [63]. Установка состоит из печи Таммана (1) с чехлом из оксида алюминия (2) для создания контролируемой атмосферы. Верхний конец чехла закрывается водоохлаждающими крышками (7), имеющими отверстие для газопроводящей трубки (3), термопары (5) и тигля (4) с исследуемым расплавом, подвешиваемого на платиновой нити (6) к пружине из молибденовой проволоки (12). Предварительно откалиброванную пружину помещали в баллон из молибденового стекла (11) с притёртой крышкой (14). Для избежания вибрации и сотрясений чехол с пружиной укрепляется на независимой от печи подставке (13). Для защиты весов от теплового излучения печи использовали трон и холодильник (15), который помещался на нижнем конце стеклянного баллона (рисунок 3.1). Изменение веса

фикси́ровали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ -8. В опытах использовались тигли из окиси алюминия диаметром 18-20 мм, высотой 25-26 мм. Тигли перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1273 – 1473 К в окислительной среде в течение 1,5 часа до постоянного веса [88, 96, 103, 104].

Тигель (4) с исследуемым металлом помещался в изотермической зоне печи. Разогрев и расплавление металла выполняли в атмосфере чистого аргона. Подъём температуры производили со скоростью 2-3° С в минуту. Перед разогревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точку отсчёта и в течение нагрева контролировали изменение веса. При достижении заданного режима записывали новую точку отсчёта. Исследование проводили в атмосфере воздухе.

Для очистки инертных газов от паров воды применялась установка, состоящая из сосуда Дрекслея с концентрированной серной кислотой (19) и склянки Тищенко с гранулированным КОН (18). Кроме того, на выходе ставили низкотемпературную ловушку (17). Для очистки аргона от кислорода использовали раствор сернокислого вещества с цинковой амальгамой (20). Расход газа регулировали по показаниям реометра (16). Температуру измеряли платина- платинородиевой термопарой (5), горячий спай которой находился на уровне поверхности расплава. Термопару поместили в чехол из окиси алюминия. Для стабильности показаний температуры холодный спай термостатировали при 0°С с помощью нуля – термостата марки «Ноль- В».

Нагрузку печи регулировали тиристорами, что позволяло поддерживать заданную температуру с точностью $\pm 2^{\circ}$ С. В качестве регистрирующего прибора температуры использовали потенциометр ПП- 63 [88, 96, 103, 104].

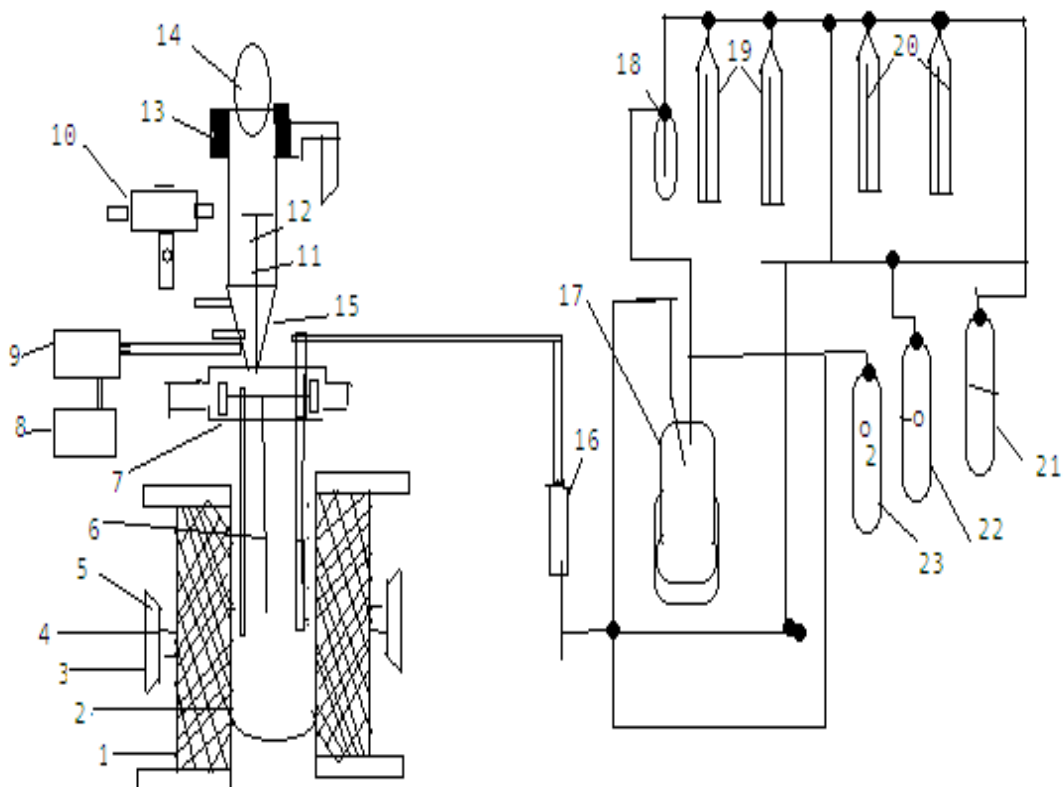


Рисунок 3.1-Схема установки для изучения кинетики окисления металлов [63]: 1- печь Таммана, 2- чехол из алюминия, 3- газопроводящая трубка, 4- тигель, 5-термопара, 6–платиновая нить, 7–водоохлаждаемые крышки, 8- потенциометр, 9- вода, 10- катетометр, 11- чехол из молибденового стекла, 12- пружина из молибденовой проволоки, 13- подставка, 14- крышка, 15- холодильник, 16- реометр, 17- низкотемпературная ловушка, 18- склянки Тищенко, 19-20- сосуды Дрекслея, 21-23- газовые баллоны.

После окончания опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Затем образовавшуюся оксидную плёнку снимали с поверхности образца и изучали её структуру методами ИК- спектроскопии и рентгенофазовым анализом.

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

$$K = \frac{(g/S)^2}{t} \quad (3.1)$$

в которой: g - вес металла,
 s - поверхность реагирования,
 t - время.

Относительная ошибка в оценке «К» будет складываться из суммы относительных ошибок:

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta g}{g} + \left(\frac{\Delta S}{S}\right)^2 + \frac{\Delta t}{t} \quad (3.2)$$

Рассмотрим каждое слагаемое в отдельности.

Точность взвешивания определяли по формуле :

$$\frac{\Delta g}{g} = \frac{\Delta G}{9,0} \cdot 100 + \frac{0,0001\text{гв}}{9,0} \cdot 100 + \frac{0,0001\text{мг}}{100} + \Delta J \quad (3.3)$$

Величина 0,0001гв.—числитель второго и третьего слагаемого, представляет ошибку при взвешивании образца до – и после опыта на аналитических весах, ΔG – точность взвешивания пружинных весов в процессе эксперимента или их чувствительность, определяемая путём калибровки весов вместе с подвеской, платиновой нитью и тиглем с навеской. Одновременно весы проверяли на постоянство модуля упругости пружины. Используемые в работе весы имели следующие параметры:

$D = 3,8 \cdot 10^{-2}$ м, $W = 20$ витков, $\omega = 0,05 \cdot 10^{-2}$ м. Схема калибровки :

$$\left. \begin{array}{l} m + a \\ m + a + k \end{array} \right\} \Delta h \quad (3.4)$$

$$\left. \begin{array}{l} m + 3a \\ m + 3a + k \end{array} \right\} \Delta h \quad (3.5)$$

$$\left. \begin{array}{l} m + na \\ m + na + k \end{array} \right\} \Delta h \quad (3.6)$$

где: m - вес всей системы;

K – постоянная добавка ($0,020 \cdot 10^{-3}$ г),

Δh –увеличение длины пружины, которая фиксируется с помощью

катетометра КМ – 8 с ценой деления $0,010 \cdot 10^{-3}$ м [88, 96, 103, 104].

Отсчёт производили по перемещению указателя, укрепленного на нижнем конце пружины. Чувствительность (ΔG) отградуированных весов по приведённой схеме для нагрузке до $15 \cdot 10^{-3}$ кг составила $0,001 \cdot 10^{-3}$ кг. ΔJ – ошибка, учитывающая испарение металла в процессе эксперимента. Для каждого металла она имеет свою величину и оценивалась следующим образом: металл нагревался до нужной температуры и выдерживался в атмосфере очищенного от кислорода и влаги инертного газа, а затем по разности веса металла до и после нагрева определяли ошибку. Величина ΔJ для стронция составила 2,6%. Таким образом, величина погрешности $\Delta g/g$, рассчитанная по уравнению (3.3) составила 2,71% [88, 96, 103, 104].

Вычисление поверхности реагирования производилось с помощью катетометра КМ -8, имеющего пределы измерения 0,0 – 0,5 м. При точности измерений $\pm 0,000030$ м и с учётом шероховатости поверхности погрешность составляет 1,5%.

Следующий член $\Delta t/t$ мал по величине:

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

и может при расчёте не учитываться.

Температура замерялась платина – платинородиевой термопарой, горячий сплав которой находился на уровне поверхности расплава. Точность измерения температуры принимали равной ± 2 %. Ошибка в измерении составила при этом:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{2 \cdot 100}{900} = 0,22\% \quad (3.8)$$

Вычисленная относительная ошибка эксперимента по уравнению (3.2) составляет:

$$\frac{\Delta K}{K} = (2,71)^2 + (1,5)^2 + 0,027 = 9,62\% \quad (3.9)$$

Исследования структуры оксидной плёнки

Изучение структуры оксидной фазы, образующейся при окислении сплавов, проводили методом инфракрасной спектроскопии и

рентгенофазовым анализом. Метод ИК – спектроскопии, получивший в последнее время широкое распространение, позволяет с высокой точностью проводить исследование структуры оксидной фазы. ИК – спектроскопический метод основан на способности поглощения энергии лучей инфракрасной области спектра, характерного для каждого вещества. ИК – спектры снимались на инфрактометре UR-20 в области частот 400 – 4000 см⁻¹. [88, 96, 103, 104].

Оксидную плёнку тщательно истирали в вибраторе. Навеску $0,002 \cdot 10^{-3}$ кг перемешивали с бромистым калием марки «ОСЧ». Таблетку диаметром $2 \cdot 10^{-2}$ м прессовали в специальной вакуумной пресс-форме при непрерывном откачивании под давлением $1500 \cdot 10^{-4}$ кг/м². Готовую таблетку вместе с обечайкой помещали в спектрофотометр. Полученные спектры сопоставляли со спектрами стандартных образцов и, таким образом, определяли фазовый состав оксидной плёнки [88, 96, 103, 104].

Полученные в результате окисления плёнки измельчённые в порошок подвергались также рентгенофазовому анализу. Исследования проводили на установке ДРОН- 2,0 с использованием медного K_α – излучения. Образцы в виде порошка готовили в агатовой ступке и в виде коллоидной смеси наносили на кюветку из оргстекла для снятия дифрактограмм. По сопоставлении экспериментальных значений межплоскостного расстояния, интенсивности и брегговского угла с теоретическими рассчитанными, определен фазовый состав продуктов окисления [88, 96, 103, 104].

3.2. Газовая коррозия сплавов системы Pb-Vi

Свинец обладает массу важных для промышленности достоинств.

Из-за высокой пластичности свинец легко куется, прокатывается в листы и проволоку, что позволяет применять его в машиностроительной промышленности для изготовления различных сплавов с другими металлами. Широкой известностью пользуются так называемые баббиты (подшипниковые сплавы свинца с оловом, висмутом, цинком и некоторыми

другими металлами), типографские сплавы свинца с сурьмой и оловом, сплавы свинца с оловом для пайки различных металлов.

Металлический свинец - очень хорошо защищает от радиоактивного излучения и стекло, содержащее окислы свинца.

О.Кубашевский с Б.Гопкинсом обобщили имеющиеся к тому времени сведения по окисления свинца и его сплавов в работе [1]. Ими построено графическое отображение влияния различных элементов на окисление жидкого свинца. Показано, что благодаря значительной электроположительности основного металла, некоторые элементы оказывают существенное влияние на окисляемость свинца. На основе анализа литературных данных ими было показано, что перспективными легирующими элементами для свинца является алюминий, цинк и олово.

По сообщениям авторов [2] при окисления чистого свинца ($T > 490^{\circ}\text{C}$) образуется $\beta\text{-PbO}$, а в интервале $450\text{-}490^{\circ}\text{C}$ образуется смесь $\alpha\text{-PbO}$ и $\beta\text{-PbO}$, при температурах ниже 450°C – только $\alpha\text{-PbO}$. Согласно данным авторов окисления подчиняется параболическому закону при температурах до 550°C и определяется скоростью диффузии ионов кислорода. При высоких температурах доступ кислорода к металлу облегчается, и процесс переходит к линейной закономерности. Существенное влияние на процесс окисления большинство металлов оказывают примеси. Примеси могут оказать влияние, как по их количеству, так и по виду. Немаловажным является и температура процесса. Такие элементы как олово, цинк и алюминий существенно снижают окисления свинца. Висмут, серебро, медь практически не оказывают влияния на процесс окисления. Щелочные и щелочноземельные металлы, в частности магний усиливают процесс окисления свинца. Авторы работы [2] подтверждают результаты работы [1].

В работе [3] методом термогравиметрии изучено влияние серебра, олово, германия, цинка, висмута и меди на окисления свинца в жидком состоянии. Установлено, что система Pb-Sn характеризуется сложной

зависимостью скорости окисления от состава сплавов. Показано, что установленная закономерность окисления этих сплавов при 973К обусловлена процессами, протекающими в образующейся окалине. Рентгенофазовым анализом установлено, что в окалине кроме индивидуальных оксидов свинца и олова имеется соединение Pb_2SnO_4 , а в системе Pb-Ge - $PbGeO_3$. В зависимости от температуры закономерность окисления меняется от линейного к параболической во всех изученных системах.

Детальное исследование окисления свинцовых сплавов проведено авторами [4-7]. Ими установлено закономерности окисления сплавов свинца со щелочноземельными металлами в жидком состоянии.

Согласно диаграмме состояния у свинца с висмутом наблюдается полная взаимная растворимость в жидком состоянии с образованием эвтектики при 56,5% ат.% Вi, с температурой плавления 125°C и стойкие твердые растворы. При комнатной температуре растворимость друг в друге составляет до 10%. По химическим свойствам висмут очень близок к свинцу.

Для изучения кинетики окисления сплавов системы Pb-Vi использовали метод термогравиметрии, основанной на изменении веса образца при постоянной температуре за определенный промежуток времени.

Сплав свинца содержащего 0.005 -0.5 масс.% висмута получали в шахтной лабораторной печи типа СШОЛ при температуре 400-450°C .

Результаты исследования кинетики окисления сплавов представлены в таблицах 3.1 и 3. 2 и на рисунках 3.2-3.3. Окисление чистого свинца в твердом состоянии при указанных температурах характеризуется незначительными скоростями окисления (табл.3.1). При высоких температурах (выше 400К) 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 (рис.3.2). Процесс окисления сплавов в начальном этапе протекает почти линейно, особенно при высоких температурах, но приблизительно к 15-20 минуте после образования серой пленки замедляется. Следует отметить, что 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 этот слой, что зависит от механизма диффузии.

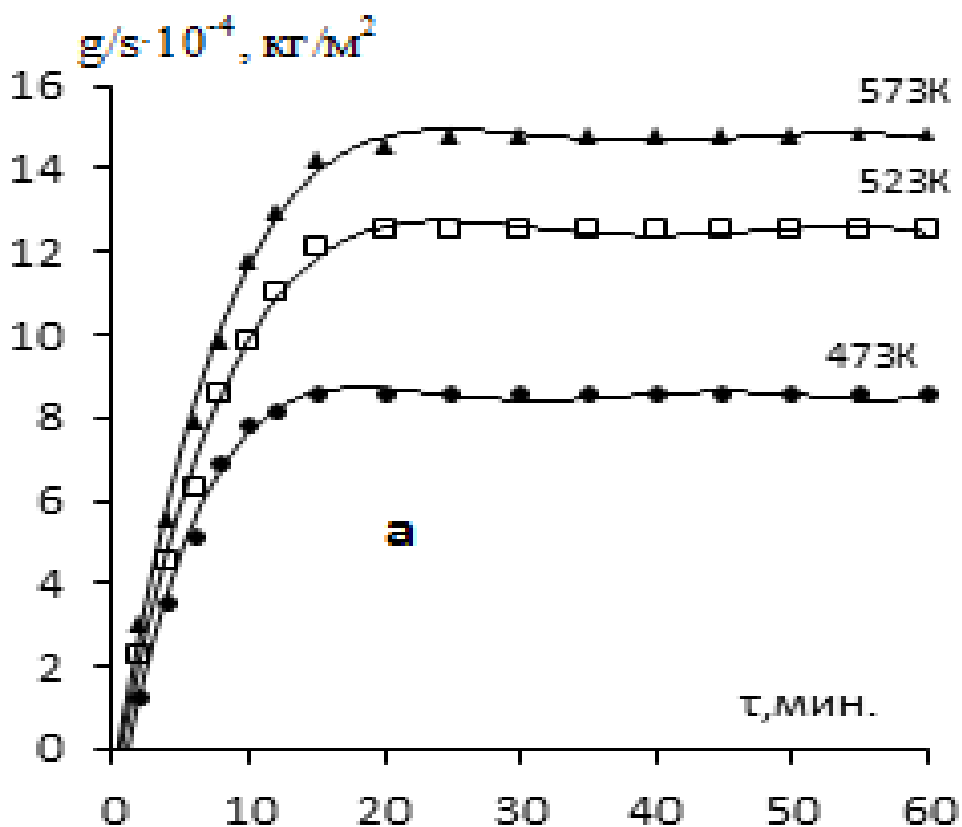


Рисунок 3.2.- Кривые окисления металлического свинца

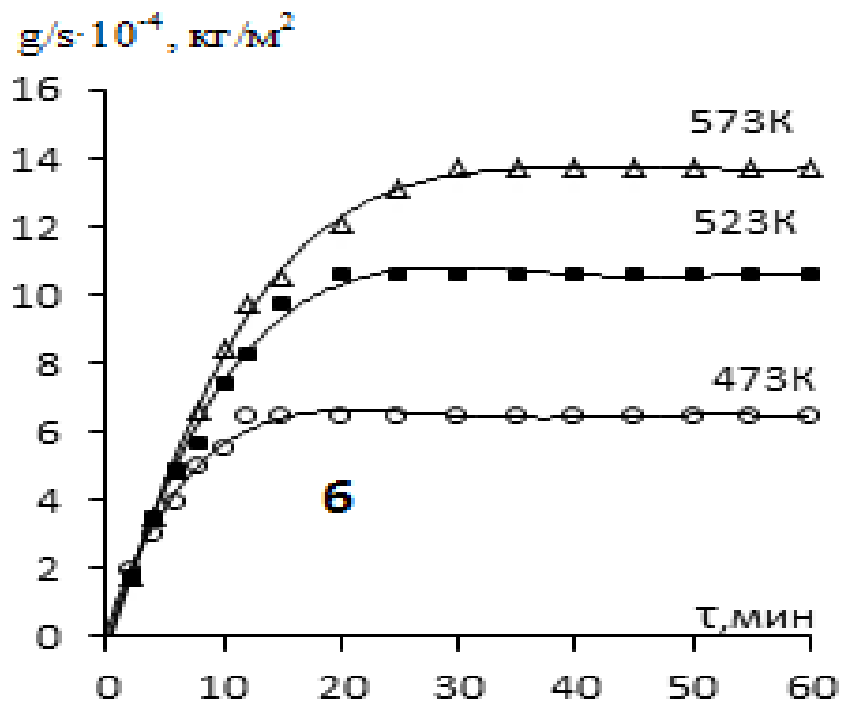


Рисунок 3.2-Кривые окисления сплава системы Pb-Bi, содержащего 0,05масс. %: висмута.

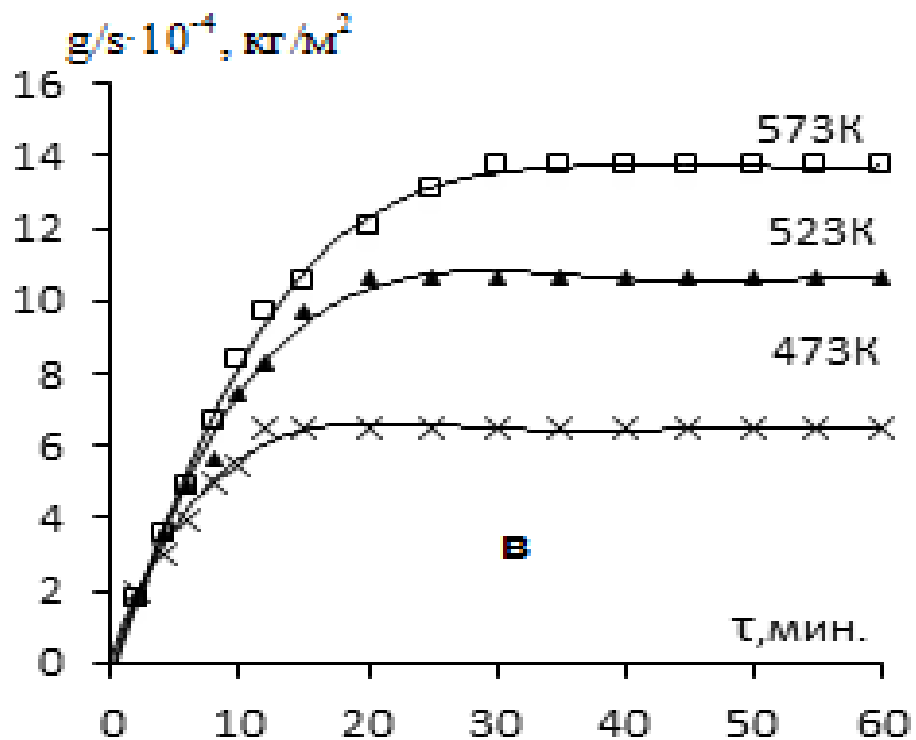


Рисунок 3.2-Кривые окисления сплавов системы Pb-Bi, содержащего 0,5масс. %: висмута.

Обработка кривых окисления с использованием компьютерной программы позволила получить уравнения для каждого состава сплавов при определённой температуре с коэффициентом регрессии более 0,98 (табл.2).

Таблица 3.1-Результаты обработки кривых окисления сплавов системы Pb-Vi, в твёрдом состоянии.

Содержание Vi в сплаве, масс. %	Температура окисления, К	Уравнения кривых окисления	Коэффициент регрессии
0.0	473	$y = 1E-07x^5 - 2E-05x^4 + 0.0019x^3 - 0.0754x^2 + 1.3804x - 0.5578$	R=0.9874
	523	$y = -7E-06x^4 + 0,0011x^3 - 0.0643x^2 + 1.5446x - 0.388$	R=0,9892
	573	$y = 1E-08x^6 - 2E-06x^5 + 0.0001x^4 - 0.0023x^3 - 0.0272x^2 + 1.5659x - 0.0584$	R=0.9927
0.005	473	$y = 1E-07x^5 - 2E-05x^4 + 0.0019x^3 - 0.0754x^2 + 1.3804x - 0.5578$	R=0.9889
	523	$y = -7E-06x^4 + 0,0011x^3 - 0.0643x^2 + 1.5446x - 0.388$	R=0.9961
	573	$y = 1E-08x^6 - 2E-06x^5 + 0.0001x^4 - 0.0023x^3 - 0.0272x^2 + 1.5659x - 0.0584$	R=0.9989
0.01	473	$y = 9E-08x^5 - 2E-05x^4 + 0.0019x^3 - 0.0772x^2 + 1.4554x - 0.3873$	R=0.9927
	523	$y = -6E-06x^4 + 0.0009x^3 - 0.056x^2 + 1.4079x - 0.4679$	R=0.9935
	573	$y = 1E-08x^6 - 3E-06x^5 + 0.0002x^4 - 0.006x^3 + 0.0534x^2 + 0.9709x - 0.0218$	R=0.998
0.05	473	$y = 2E-09x^6 - 1E-07x^5 - 1E-05x^4 + 0.0018x^3 - 0.0746x^2 + 1.2621x$	R=0.9949
	523	$y = 2E-08x^5 - 9E-06x^4 + 0.0012x^3 - 0,0627x^2 + 1.4469x$	R=0.9961
	573	$y = -7E-06x^4 + 0.0011x^3 - 0.0634x^2 + 1.5362x$	R=0.993
0.1	473	$y = 1E-07x^5 - 3E-05x^4 + 0.0021x^3 - 0.0808x^2 + 1.4562x$	R=0.9982
	523	$y = -4E-06x^4 + 0.0007x^3 - 0.0461x^2 + 1.3512x$	R=0.9985
	573	$y = 4E-09x^6 - 8E-07x^5 + 6E-05x^4 - 0.0015x^3 - 0.0119x^2 + 1.198x - 0.0153$	R=0.9992
0.5	473	$y = -2E-06x^4 + 0.0005x^3 - 0.0388x^2 + 1.2186x - 0.4845$	R=0.994
	523	$y = -4E-06x^4 + 0.0007x^3 - 0.0458x^2 + 1.1947x - 0.394$	R=0.9968
	573	$y = 1E-07x^5 - 2E-05x^4 + 0.0018x^3 - 0.0676x^2 + 1.1898x - 0.1705$	R=0.9976

Таблица 3.2- Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов системы Pb-Bi, в твёрдом состоянии.

Содержание висмута в сплаве, масс. %	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 0,01масс.% существенного влияния не оказывает. Добавки висмута в пределах 0,5 % незначительно увеличивает жаростойкость основного металла. Это может объясниться схожестью химического свойства висмута и свинца. Влияние температуры характеризуется повышением скорости взаимодействия компонентов сплава с окислительной средой (табл.3.2).

Исходя из табл. 3.2, влияние висмута можно характеризовать положительно, о чем свидетельствует рост значений кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов.

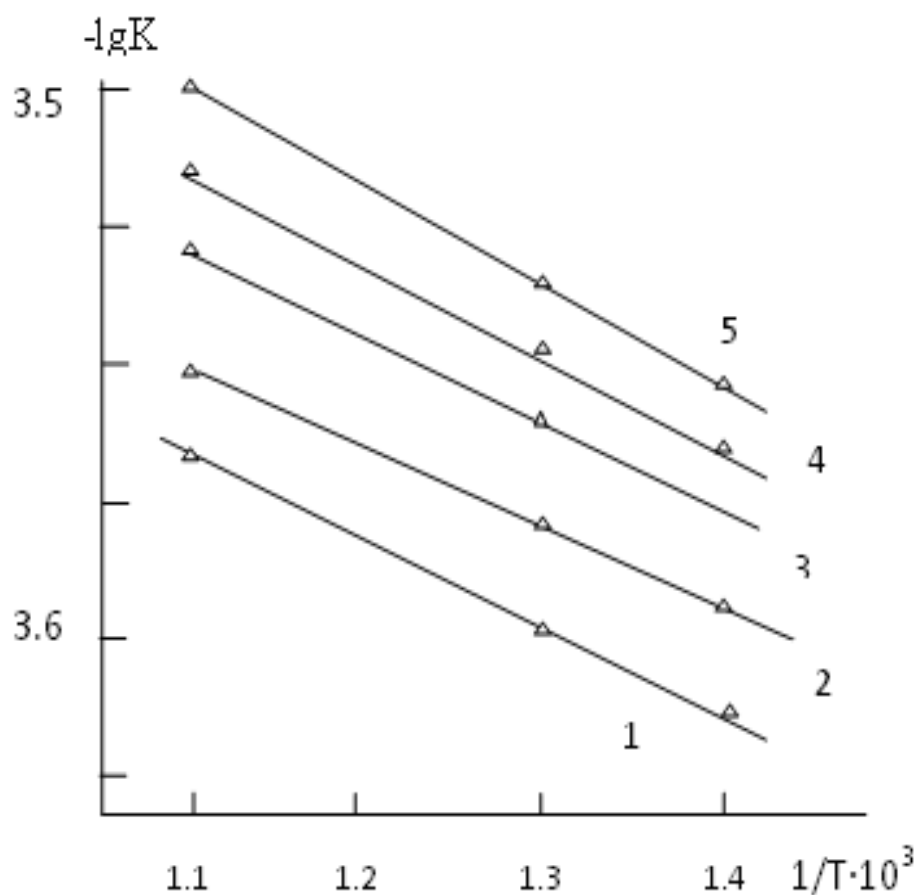


Рисунок 3.3- Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплавов системы Pb-Bi, масс. %: 0.005(2); 0.01(3); 0.05(4); 0.1(5).

Приведенная на рис. 2 зависимости $\lg K$ - $1/T$, для сплавов системы Pb-Bi показывает, что сплаву, содержащему 0.005 масс.% висмута, характерно наименьшее значение кажущейся энергии активации равное 15,34кДж/моль, и соответственно максимальное значение истинной скорости окисления.

Остальным сплавам характерно пониженное значение истинной скорости окисления по сравнению с данным сплавом, хотя по значениям она выше, чем для исходного сплава.

3.3. Газовая коррозия сплавов системы Pb-Sn

Содержание олово в сплаве, масс. %	Температура окисления, К	Средняя скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $кг \cdot м^{-2} \cdot сек^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль.
0.0	473	2.47	18.4
	523	3.82	
	573	4.24	
0.005	473	2.89	23.54
	523	4.38	
	573	4.82	
0.01	473	2.68	31,2
	523	4.11	
	573	4.32	
0.05	473	2.51	46,21
	523	3.82	
	573	4.08	
0.1	473	2.23	58,62
	523	3.46	
	573	3.76	
0,5	473	1,73	73.14
	523	1,94	
	573	2,28	

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ СИСТЕМ Pb-Bi, Pb-Sn и Pb-Yb и ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМ СВИНЕЦ – ЛАНТАНИДЫ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ

4.1. Установка и методика измерения теплоёмкости твердых тел

За последние годы интерес исследователей к свинцовым сплавам возрос, в связи с широким применением в различных отраслях промышленности. В общедоступной технической литературе и в сети интернета нет сведений о температурной зависимости теплоёмкости сплавов свинца с висмутом оловом и иттербием. По чисто физическим соображениям соблюдение достаточно монотонного изменения температуры объекта в режиме «нагрева» крайне сложно из-за наличия целой цепочки внешних факторов (напряжение в сети питания печи, теплопроводность окружающей среды и пр.), то есть из-за многофакторности эксперимента. Наиболее удобным и простым с этой точки зрения методом является режим «охлаждения» образца [45-50, 89].

Обычно измерения теплоемкости производятся на установке ИТС-400, предназначенной для исследования температурной зависимости удельной теплоемкости [44].

В данной работе измерение теплоемкости металлов производилось на установке, схема которой представлена на рисунке 4.1. В основу работы измерителя положен метод динамического С-калориметра с тепломером и адиабатической оболочкой [46-50].

Электропечь (3) смонтирована на скамье (6), по которой она может перемещаться вниз и вверх. Образец (4) (тоже может перемещаться) представляет собой цилиндр высотой 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары (5). Концы термопар подведены к термометру (7). Сигнал из

многоканального цифрового термометра передается на компьютер (8).

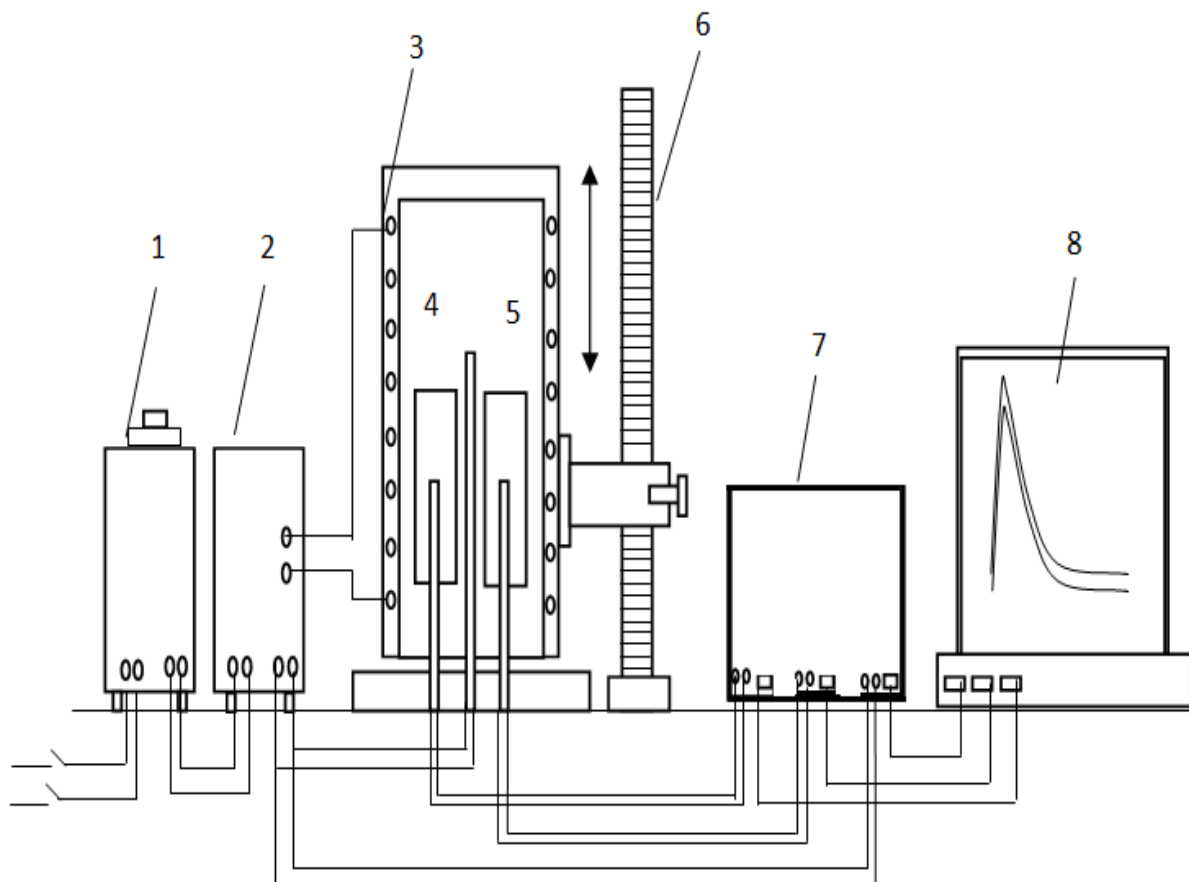


Рисунок 4.1-Схема установки для измерения теплоёмкости металлов и сплавов [46-50].

Включаем печь через автотрансформатор (ЛАТР) 2, установив напряжение 30 В (Digital Multimeter Di 9208 L1). По показаниям термометра, отмечаем значение начальной температуры. Вдвигаем образец в печь, и нагреваем до определённой температуры, контролируя температуру по показаниям Digital Multimeter UT71B 7. Затем образец быстро выдвигаем из печи. С этого момента фиксируем с помощью компьютера 8 значения температуры и одновременно начинаем отсчет времени через каждый 10 с, до охлаждения образца (до температуры ниже 35°C). Вся обработка результатов измерений производится с помощью

программы на MSExcel. Переведя температуру в шкалу Кельвина строим график зависимости температуры охлаждения (T) образца от времени $T=f(\tau)$, откладывая по оси абсцисс время τ , а по оси ординат температуру T . Графики строились с помощью программы SigmaPlot. Как правило, удалось подобрать такую зависимость, что коэффициент регрессии составляло не ниже 0,998 [46-50, 89].

Экспериментальное измерение теплоемкости для разных интервалов температур является основным методом определения термодинамических свойств веществ. Для расчета изменения энтальпии и энтропии вещества в интервалах от 0 до T используют интегралы от теплоёмкости:

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p(T) dT; \quad S(T) = \int_0^T C_p(T) d \ln T; \quad (4.1)$$

Энергия Гиббса равна:

$$G(T) = H(T) - TS(T). \quad (4.2)$$

Принцип измерения теплоемкости заключается в том, что тепловой поток, проходящий через среднее сечение тепломера, идет на разогрев испытуемого образца и ампулы. Величина теплового потока, проходящего через тепломер, оценивается по перепаду температуры на тепломере и тепловой проводимости тепломера, определенной из независимых градуировочных экспериментов с медным образцом. Температурный диапазон - до 400°C. Погрешность методики не превышает 6% [46-50, 89].

В настоящей диссертационной работе для измерения удельной теплоемкости металлов использован закон охлаждения Ньютона. Всякое тело, имеющее температуру выше окружающей среды, будет охлаждаться, причем скорость охлаждения зависит от величины теплоемкости тела и коэффициента теплоотдачи.

Если взять два металлических стержня определенной формы, то, сравнивая кривые охлаждения (температуры как функции времени) этих образцов, один из которых служит эталоном (его теплоемкость и скорость

охлаждения должны быть известны), можно определить теплоемкость другого, определив скорость его охлаждения [46-50, 89].

Количество теплоты dQ , теряемое предварительно нагретым телом массы m при его охлаждении на dT градусов, будет

$$dQ = cmdT, \quad (4.3)$$

где c - удельная теплоемкость вещества, из которого состоит тело.

Потеря энергии происходит через поверхность тела. Следовательно, можно считать, что количество теплоты dQ_s , теряемое через поверхность тела за время $d\tau$, будет пропорционально времени, площади поверхности S и разности температур тела T и окружающей среды T_0 :

$$dQ_s = -\alpha(T - T_0)Sd\tau \quad (4.4)$$

Коэффициент теплоотдачи α при перепаде температур на 1К, измеряется в Вт/(м²·К). В реальности он не всегда постоянен и может даже зависеть от разности температур, делая закон приближительным. Если рассматривать тепловой поток как вектор, то он направлен перпендикулярно площади поверхности, через которую протекает α -количество теплоты, отдаваемое с 1м² поверхности за единицу времени при единичном температурном напоре. Он зависит от вида теплоносителя и его температуры; температуры напора, вида конвекции и режима течения; состояния поверхности и направления обтекания; геометрии тела. Поэтому α - функция процесса теплоотдачи величина расчётная, а не табличная и определяется экспериментально.

Если тело выделяет тепло так, что температура всех его точек изменяется одинаково, то будет справедливо равенство:

$$dQ = dQ_s \text{ и } C_p mdT = -\alpha(T - T_0)Sd\tau \quad (4.5)$$

Выражение (4.5) можно представить в виде

$$C_p \frac{dT}{d\tau} = -\alpha(T - T_0)S \quad (4.6)$$

Полагая, что C , ρ , α , T и T_0 не зависят от координат точек поверхности

образца, в малом интервале температур, нагретых до одинаковой температуре и одинаковой температуры окружающей среды напишем соотношение (4.6) для двух образцов

$$C_1 m_1 S_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_2 m_2 S_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2. \quad (4.7)$$

При использовании этой формулы для двух образцов (эталон и любого другого), имеющих одинаковые размеры $S_1 = S_2$ и состояния поверхностей (тогда их коэффициенты теплоотдачи) предполагают, что $\alpha_1 = \alpha_2$:

$$C_1 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_2 m_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2. \quad (4.8)$$

Следовательно, зная массы образцов m_1 и m_2 , скорости охлаждения $\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1$ образцов и удельную теплоемкость C_1 , можно вычислить теплоёмкость другого вещества C_2 и скорость его охлаждения $\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2$:

$$C_2 = C_1 \frac{m_1}{m_2} \frac{S_2}{S_1} \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 / \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2, \quad (4.9)$$

где m_1 и m_2 , соответственно массы эталона и образца, α_1 и α_2 —их коэффициенты теплоотдачи и S_1 и S_2 — их площади поверхности. Обычно при использовании формулы (4.9) допускается, что $\alpha_1 = \alpha_2$ [46-50, 89].

Для оправданности такого допущения авторами [45, 46] были получены зависимости температуры образцов от времени охлаждения для алюминия и меди [47, 48]. Теплоемкость меди измерена многими авторами [44-48] и их данные между собой хорошо согласуются. Поэтому в качестве эталона были приняты медные образцы. В результате проведенных опытов получены зависимости температуры образцов от времени охлаждения.

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau} \quad (4.10)$$

На рисунке 4.2 приведена зависимость температуры образца меди от времени охлаждения, которая подчиняется следующему уравнению (4.10) [49, 89].

Значения коэффициента приведены ниже:

	R	Rsqr Adj	Rsqr	Standard Error	of Estimate
	0,9993		0,9986	0,9986	5,3791
	Coefficient	Std. Error	t	P	VIF
a	506,6335	3,7051	136,7411	<0,0001	4,7080<
b	0,0052	8,0659E-005	64,5893	<0,0001	9,5311<
p	373,653	3,8017	98,2868	<0,0001	44,7449<
k	0,0001	9,1994E-006	15,4208	<0,0001	18,0217<

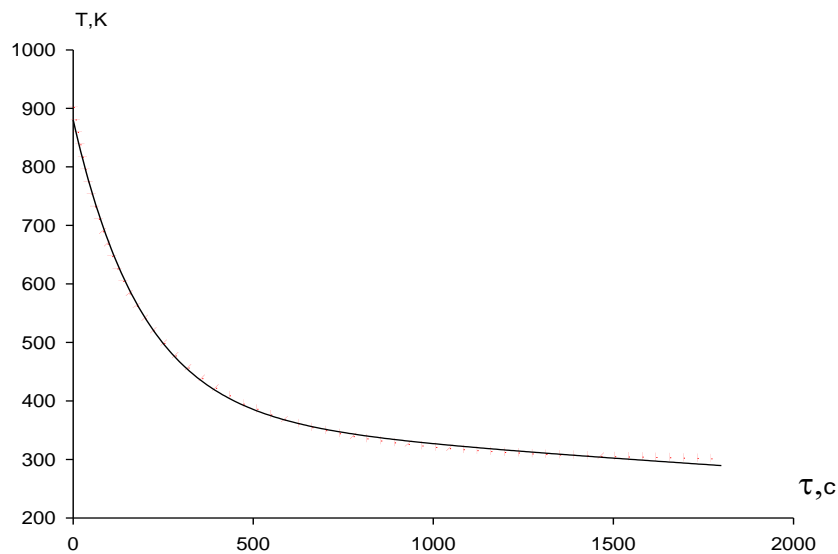


Рисунок 4.2- График зависимости температуры медного образца от времени охлаждения: точки- эксперимент, сплошная линия- расчет по уравнению (2.10) [49, 89].

Дифференцируя (2.10) получим

$$(4.11) \quad \frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}$$

По формуле (4.11) авторами [49] были вычислены скорость охлаждения для медного образца. На рисунки 4.3 и 4.5 приведена температурная зависимость скорости охлаждения медного и алюминиевого образцов.

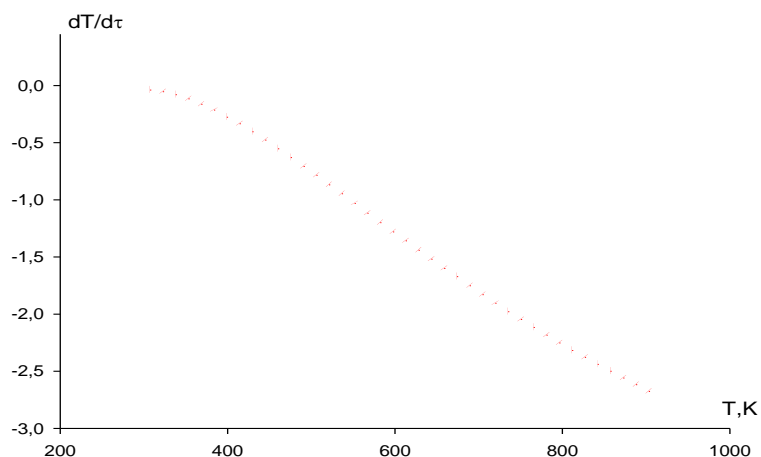


Рисунок 4.3- Температурная зависимость скорости охлаждения для меди[49].

Зависимость теплоемкости меди от температуры выражается следующим уравнением $C_p = C_{p0} + eT + fT^2 + gT^3$, значения коэффициентов представлены ниже:

R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate			
1,0000	0,9999	0,9999	0,1265			
	Coefficient	Std. Error	t	P	VIF	
C_{p0}	311,5891	0,5296	588,3972	<0,0001	1856,2388	<
e	0,3537	0,0031	112,8362	<0,0001	13507,4879	<
f	-0,0004	5,8371E-006	-73,1015	<0,0001	15159,7293	<
g	2,1496E-00	73,4311E-009	62,6502	<0,0001	2453,3122	<

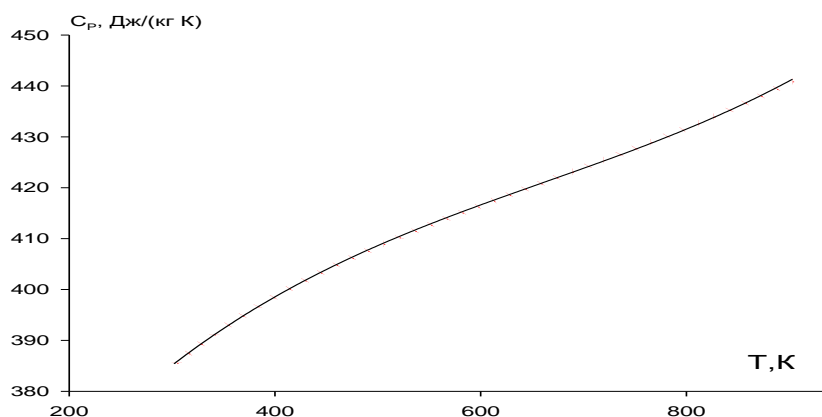


Рисунок 4.4- Температурная зависимость удельной теплоемкости меди [114-121].

Авторами [46, 47, 49] методом охлаждения исследованы удельные теплоемкости алюминия марки А5N чистотой 99.999%, полученного методом зонной перекристаллизации в широком интервале температур. Измерения проводились на установке, достаточно подробно описанной в [45]. Исследуемые объекты имели цилиндрическую форму диаметром 16 мм и высотой 30 мм.

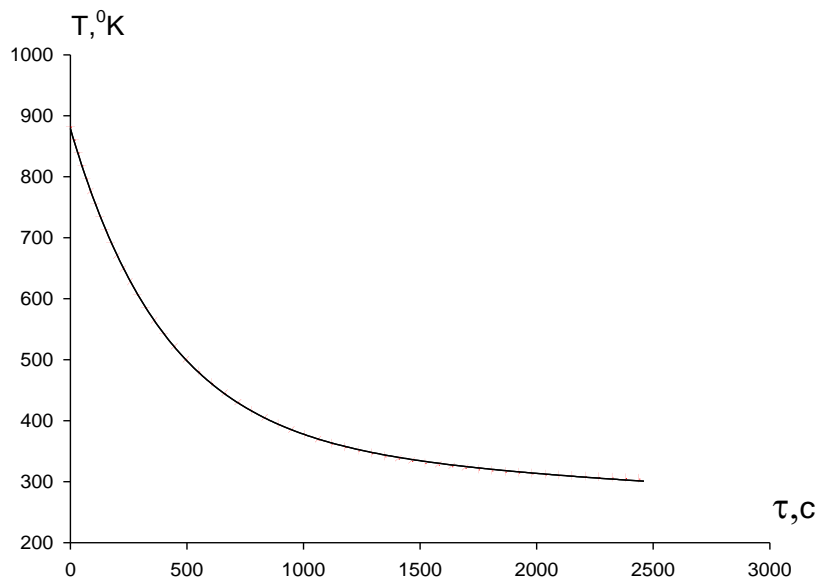


Рисунок 4.5-Зависимость температуры охлаждения алюминия марки А5N от времени

Конкретно уравнение для указанного объекта выглядит следующим образом, для алюминия марки А5N

$$T = 520.6409\exp(-0.0025\tau) + 358.4859\exp(-0.000073\tau).$$

Ниже приведены результаты обработки зависимости удельной теплоемкости алюминия марки А5N в интервале температуры 298-873 К по [50]:

$$C_p = 645.8791 + 0.3574T + 0.0015T^2 - 1.24 \cdot 10^{-6}T^3. \quad (4.12)$$

Сравнение с литературными данными (при 373 К для алюминия марки А5N $C_p=932.8$ Дж/(кгК) и 923.53 Дж/(кгК) и вычисленного авторами [50] значения по формуле (4.123) для этой же температуры показало, что

расхождение между ними сравнительно невелико. Относительная ошибка составило 0.9%.

На рисунке 4.6 приведена зависимость удельной теплоемкости для алюминия марки А5N от температуры по данным [49].

Согласно теории Дебая молярная теплоёмкость определяется

$$C_v = 9 N_A k \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_m} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2}, \quad (4.13)$$

где $x_m = h\nu_{\max}/kT = \theta_D/T$, ν_{\max} – верхняя граница возможных частот колебаний. Дебаевская температура θ_D указывает для каждого твёрдого тела область температур ($T < \theta_D$), где становится существенным квантование энергии колебаний. Для меди $\theta_D = 318$ К [4, 5]. Получены следующее уравнение для температурной зависимости удельной теплоемкости меди в интервале температур 293 К- 873 К [49]: $C_p = 310,53 + 0,36T - 4 \cdot 10^{-4}T^2 + 0,22 \cdot 10^{-6}T^3$ [50].

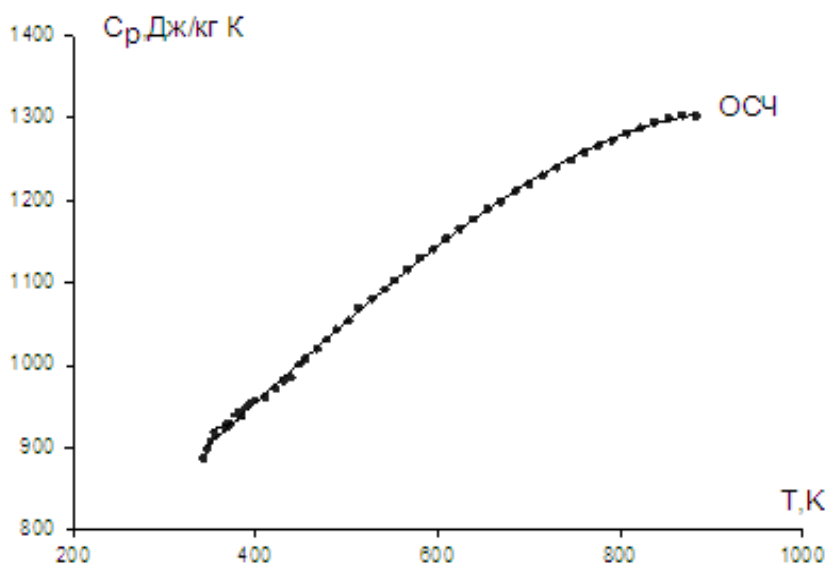


Рисунок 4.6-Зависимость удельной теплоемкости алюминия марки А5N от температуры [49].

Для приблизительной оценки можно принять, что $C_p = C_v(1 + 10^{-4}T)$. Определяемая из эксперимента величина C_p включает в себя не только энергию колебаний решетки C_v (по Дебаю), но также энергию термического

возбуждения коллективизированных электронов C_3 , энергию термического расширения ΔC , энергию образования вакансий C_v при высокой температуре и дополнительную энергию из-за ангармоничности колебаний решетки $C_{анг}$. Таким образом, $C_p = C_v + C_3 + C_v + C_{анг}$ [46-50, 89].

Если тип связи и кристаллическое строение соединения или промежуточной фазы переменного состава несильно отличаются от таковых для компонентов, то их теплоемкость может быть найдена по правилу Неймана - Коппа, согласно которому молярная теплоемкость соединения (промежуточной фазы, твердого раствора) равна сумме теплоемкостей компонентов: $C_p = x_1 C_1 + x_2 C_2$, где x_1 и x_2 - массовые доли компонентов.

Правило Неймана-Коппа выполняется для большинства интерметаллических соединений с точностью примерно 6% в области температур выше температуры Дебая [46-50, 89]. Правило Неймана - Коппа хорошо применимо к промежуточным фазам и тем более к твердым растворам, причем тем лучше, чем ниже энергия их образования (связи) [46-50, 89].

Поэтому при исследовании теплоемкости сплавов, легированных металлами, сначала по правилу аддитивности нужно вычислить величину теплоемкости сплава, затем по этим данным и экспериментально найденным зависимостям скорости охлаждения от температуры можно определить коэффициент теплоотдачи сплава. Поэтому для определения теплоемкости для каждой группы сплавов нужно определить коэффициент теплоотдачи. Для этого, используя правило Неймана - Коппа, согласно которому молярная теплоемкость соединения равна сумме теплоемкостей компонентов: $C_p = x_1 C_1 + x_2 C_2$, где x_1 и x_2 - массовые доли компонентов, вычисляется теплоемкость сплавов [46-50, 89].

На рисунке 4.7. приведена температурная зависимость коэффициента теплоотдачи для меди и алюминия марки А5N.

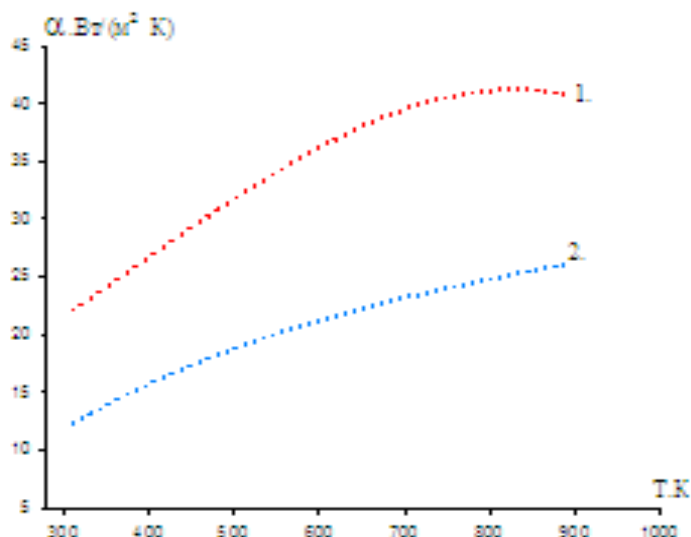


Рисунок 4.7-Зависимость коэффициента теплоотдачи меди (1) и алюминия марки А5N (2) от температуры [49].

$$\begin{aligned} \alpha(\text{Cu}) &= -10,8603 + 0,0135T + 1,0000 \cdot 10^{-4}T^2 - 8,6998 \cdot 10^{-8}T^3 \\ \alpha(\text{A5N}) &= -11,3039 + 0,0936T - 1,0000 \cdot 10^{-4}T^2 + 4,5508 \cdot 10^{-8}T^3 \end{aligned} \quad (4.14)$$

Экспериментальное измерение удельной теплоемкости для разных интервалов температур является основным методом определения термодинамических свойств веществ. Для расчета изменения энтальпии и энтропии объектов исследования в интервале температур от T_1 до T_2 авторы [50] использовали интегралы от молярной теплоемкости:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT, \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) d \ln T, \quad (4.15)$$

где C_p - молярная теплоёмкость [46-50, 89].

Авторами [49] получены следующие уравнения для температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль) и энтропии (Дж/(моль·К)) для алюминия марки А5N:

$$H = 17.44T + 4.82 \cdot 10^{-3}T^2 + 1.35 \cdot 10^{-5}T^3 - 8.37 \cdot 10^{-9}T^4; \quad (4.16)$$

$$S(T) = 17.43 \ln T + 9.64 \cdot 10^{-3}T + 2 \cdot 10^{-5}T^2 - 11.15 \cdot 10^{-9}T^3; \quad (4.17)$$

Температурная зависимость энергии Гиббса (Дж/моль) для алюминия марки А5N выражается следующим уравнением [50]:

$$G(T) = -17.44 \ln T + 17.43T - 4.833 \cdot 10^{-3} T^2 + 3.24 \cdot 10^{-5} T^3 + 2.781 \cdot 10^{-9} T^4 \quad (4.18)$$

На рисунках 4.8-4.11 приведены зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для алюминия марки А5N по данным [50].

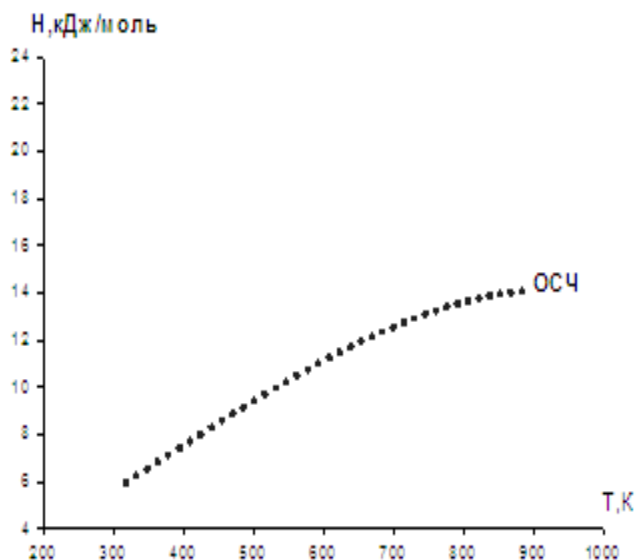


Рисунок 4.8- Температурная зависимость энтальпии для алюминия марки А5N.

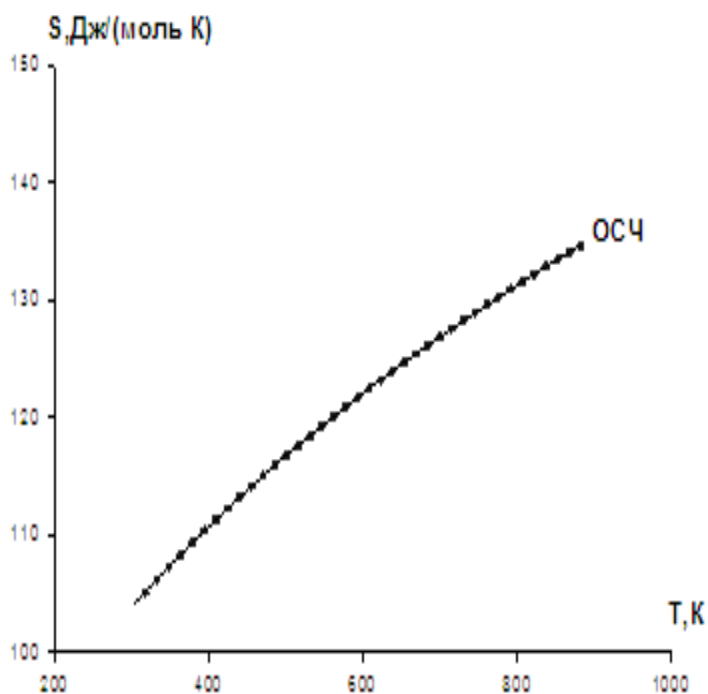


Рисунок 4.9- Температурная зависимость энтропии для алюминия марки А5N.

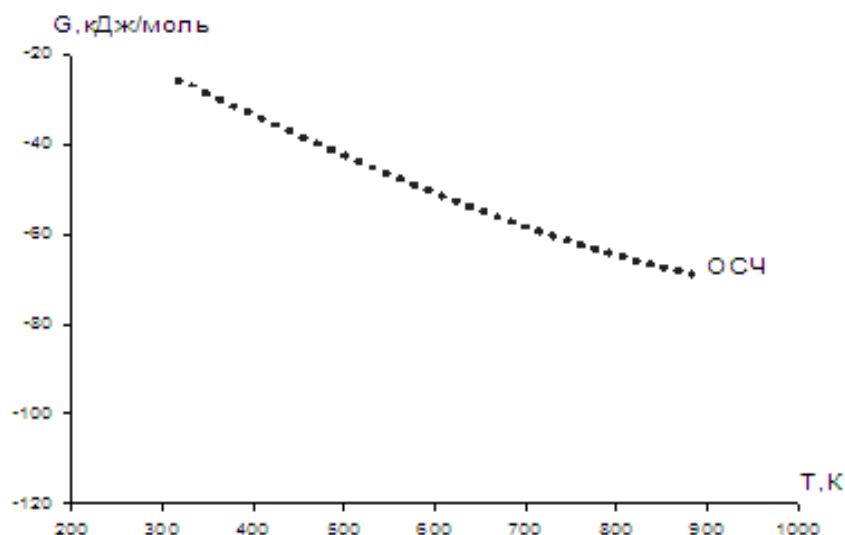


Рисунок 4.10- Температурная зависимость энергии Гиббса для алюминия марки А5N.

Для алюминия марки А5N $\Delta H = 21.414 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta S = 31.2 \text{ Дж/мольК}$.

В таблицы 4.1 и 4.2 помещены наиболее достоверные термодинамические функции алюминия в интервале 300-800 К [51]; истинной удельной теплоемкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса. Там же в таблице для сравнения приведены данные работы [52] по теплоемкости и полученные авторами [50] экспериментальные данн

Таблица 4.1- Сравнительные значения удельной теплоемкости C_p , (Дж/(кг.К)) алюминия марки А5N [50-52]

T, К	Данные для алюминия марки А5N [50]	Данные для марки А5N по [52]
300	854.62	985
400	949.48	1020
500	1044.58	1085
600	1132.48	1140
700	1205.74	
800	1256.92	

Среднее значение удельной теплоемкости алюминия марки А5N, измеренное авторами [52] калориметрическим методом (от 303К до 371К), составляет 826,14 Дж/кг·К, а вычисленное по формуле (2.12)-892,4 Дж/(кг·К). Выявлено, что удельная теплоемкость алюминия повышается с увеличением степени его чистоты. Так, для особо чистого алюминия $C_p = 1256.92 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$, в то время как с уменьшением содержания примесей энтальпия, энтропия уменьшается и энергия Гиббса растёт.

Как видно из таблицы 4.1, расхождение между данными авторов [50-52] для теплоемкости и справочными составляет для алюминия менее 1%.

Таблица 4.2- Сравнительные значения термодинамических функций для алюминия марки А5N [50] и алюминия неизвестной марки [52]

Т,К	H(T), Дж/моль·К		S(T), Дж/моль·К		G(T), Дж/моль·К	
	по работе [52]	Al марки А5N [50]	по работе [52]	Al марки А5N [50]	по работе [52]	Al марки А5N [50]
300	4.61	6.09	28.50	103.81	-13.13	-23.20
400	7.11	8.39	35.70	110.77	-17.91	-31.21
500	9.73	11.08	41.54	116.74	-22.07	-38.07
600	12.47	14.03	46.53	122.07	-25.74	-43.28
700	15.34	17.19	50.94	126.91	-29.03	-46.32
800	18.36	20.52	54.98	131.31	-32.02	-46.71

Сплавы систем Pb- Ca (Sr, Ba) для исследования получали из свинца марки С2 и кальция металлического КаМ1, стронция марки СтМ1 и бария ВаМ1 в печи сопротивления марки СШОЛ из лигатур. Содержание кальция в сплавах контролировалось с помощью микроанализатора к электронному растровому микроскопу Южно-Корейского производства серии AIS-2100.

Исследуемые объекты для исследования имели цилиндрическую форму диаметром 16 мм и высотой 30 мм [89].

4.2. Теплофизические свойства свинца и сплавов системы Pb-Bi[114-121].

Исследования температурной зависимости теплоёмкости и термодинамических функций чистого свинца марки С2 провели по вышеописанной в разделе 4.1 методике [45-47].

Свинец широко применяют в производстве свинцовых аккумуляторов, для изготовления заводской аппаратуры, стойкой в агрессивных средах. Основным недостатком свинцовых аккумуляторов является малый срок службы, особенно в условиях эксплуатации, связанной с вибрацией и тряской, и большой удельный вес. К числу главных причин, снижающих срок службы свинцовых аккумуляторов, относятся коррозия решёток положительного электрода и оплывание положительной активной массы [40-43, 89].

Кроме аккумуляторной техники большое количество свинца идёт на изготовление оболочек электрических кабелей, защищающих их от коррозии и механических повреждений. Свинец сильно поглощает γ -лучи и рентгеновские лучи, благодаря чему его применяют как материал для защиты от их действия [3, 55]. В связи с широким использованием свинца, его сплавов и соединений нами были выполнены серия исследований посвященных изучению термических, теплофизических термодинамических свойств в широком диапазоне температуры [89].

В Интернете и специальной литературе нами обнаружены данные, относящиеся к плотности, коэффициента объёмного термического расширения, теплопроводности, вязкости и удельной изобарной теплоёмкости свинца от температуры [93].

Данные о термодинамических свойствах свинца от температуры не представлены. Теплоёмкость свинца измеряли методом охлаждения [45, 47].

Исследуемые объекты имели цилиндрическую форму диаметром 16 мм и высотой 30 мм. Для измерения температуры использовано измеритель Digital Multimeter UT71B, который позволял прямой фиксации результатов измерений на компьютере в виде таблицы. Точность измерения температуры составила 0.1⁰С. Вся обработка результатов измерений производилась с помощью программы, на MS Excel. Графики строились с помощью программы Sigma Plot. Значения коэффициента корреляции составляли величину более $R_{\text{корр}} > 0,999$, подтверждая правильность выбора аппроксимирующей функции. Экспериментально полученные зависимости температуры образца от времени охлаждения описываются уравнением вида:

$$T = 220,8061 \exp(-0,005833\tau) + 309,0552 \exp(-9,851610^{-5} \tau). \quad (4.19) \text{ [89]}$$

Дифференцируя уравнение (4.19) по τ , получаем уравнение для скорости охлаждения образцов свинца:

$$\frac{dT}{d\tau} = -1.288 \exp(-0,005833\tau) - 0.0304 \exp(-9,851610^{-5} \tau) \quad (4.20)$$

По этой формуле нами были вычислены скорости охлаждения [89].

Данные по теплоемкости свинца были заимствованы из [8, 44]. График температурной зависимости удельной теплоемкости свинца приведена на рисунок 4.11. В результате обработки этих данных получено следующее уравнение для температурной зависимости удельной теплоемкости Дж/(кг.К) свинца в интервале температур 293 - 600 К:

$$C_p = 313,1808 - 1,6085T + 0,0042224T^2 - 3,3896 \cdot 10^{-6} T^3 \quad (4.21) \text{ [89].}$$

Используя вычисленные данные по теплоемкости свинца и экспериментально полученные величины скорости охлаждения, нами была рассчитана коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ (Вт/Км²) для свинца по следующей формулы:

$$\alpha = \frac{Cm \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}, \quad (4.22)$$

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

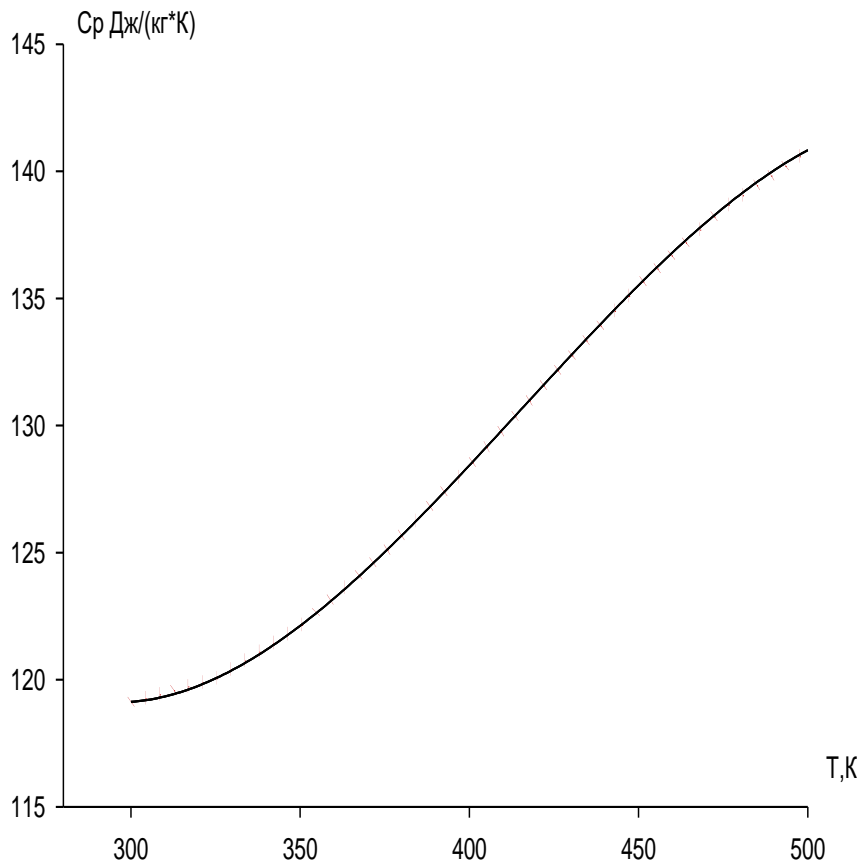


Рисунок 4.11-Зависимость $C_P(T)$ свинца от температуры T (точка-эксперимент, сплошная линия - вычисленная по формуле (4.21)).

Для свинца температурная зависимость коэффициента теплоотдачи имеет вид (рисунок 4.12):

$$|\alpha(T)| = 10,9327 - 0,1504T + 0,0005T^2 - 4,7710 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (4.23) \quad [114-121].$$

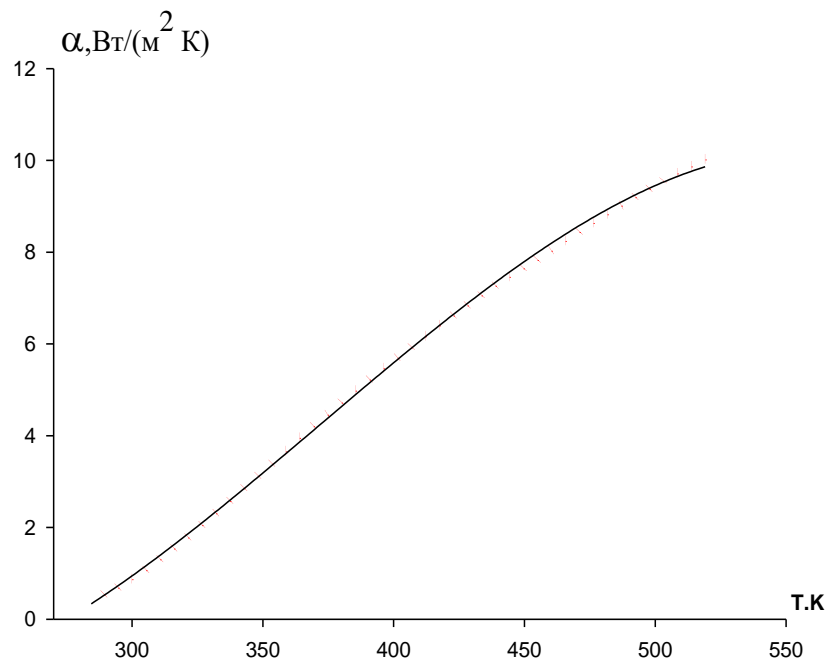


Рисунок 4.12- Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи свинца: точки -эксперимент, сплошная линия- расчет по формуле (2.23).

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса свинца были использованы интегралы от молярной теплоемкости (Дж/моль·К)

$$C_p = 64,828 - 0,3487T + 0,0008740T^2 - 4,0164 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (4.24)$$

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p(T) dT, \quad S(T) = \int_0^T C_p(T) d \ln T, \quad G(T) = H(T) - TS(T). \quad (4.25) \quad [89].$$

Для свинца получены следующие уравнения для температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль), энтропии (Дж/(моль·К)) и энергии Гиббса (Дж/моль) (рисунки 4.13-4.15).

$$H(T) = H(0) + 64,828T - 0,1743T^2 + 2,9134 \cdot 10^{-4}T^3 - 1,7541 \cdot 10^{-7}T^4, \quad (4.26)$$

$$S(T) = 64,828 \ln T + 0,3487T + 4,3701 \cdot 10^{-4}T^2 - 2,3388 \cdot 10^{-7}T^3. \quad (4.27)$$

$$G(T) = -64,828T(\ln T - 1) + 0,1743T^2 - 1,4567 \cdot 10^{-4}T^3 + 5,847 \cdot 10^{-8}T^4. \quad (4.28) \quad [89].$$

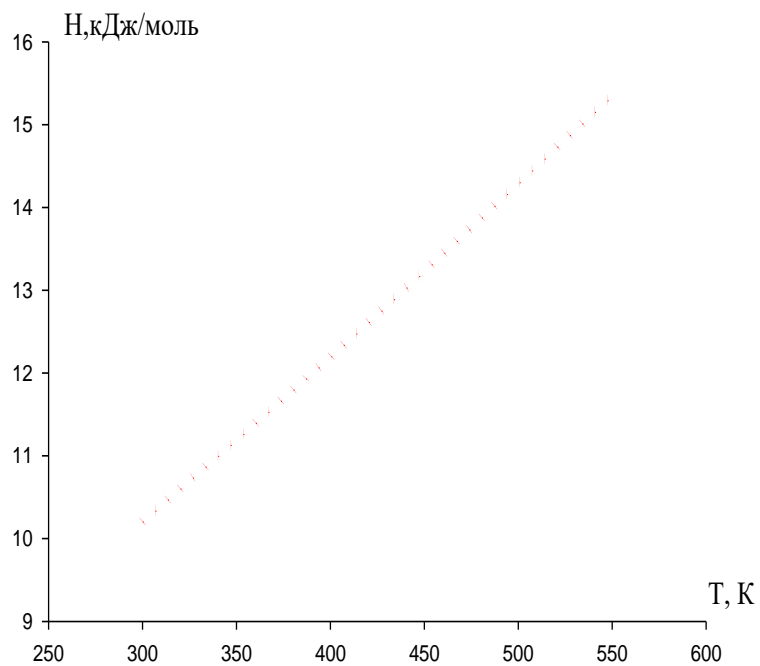


Рисунок 4.13-Температурная зависимость энтальпии для свинца : точки эксперимент, сплошная линия- расчет по формуле (4.26)

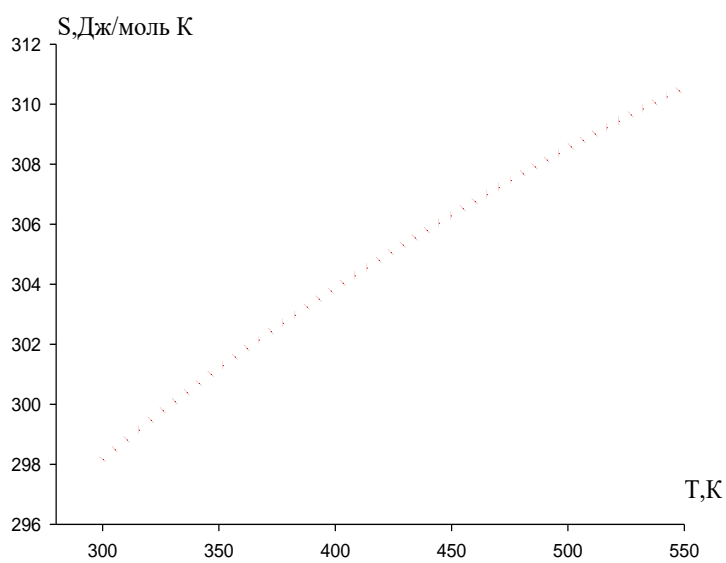


Рисунок 4.14-Температурная зависимость энтропии для свинца: точки- эксперимент, сплошная линия- расчет по формуле (4.27) [89].

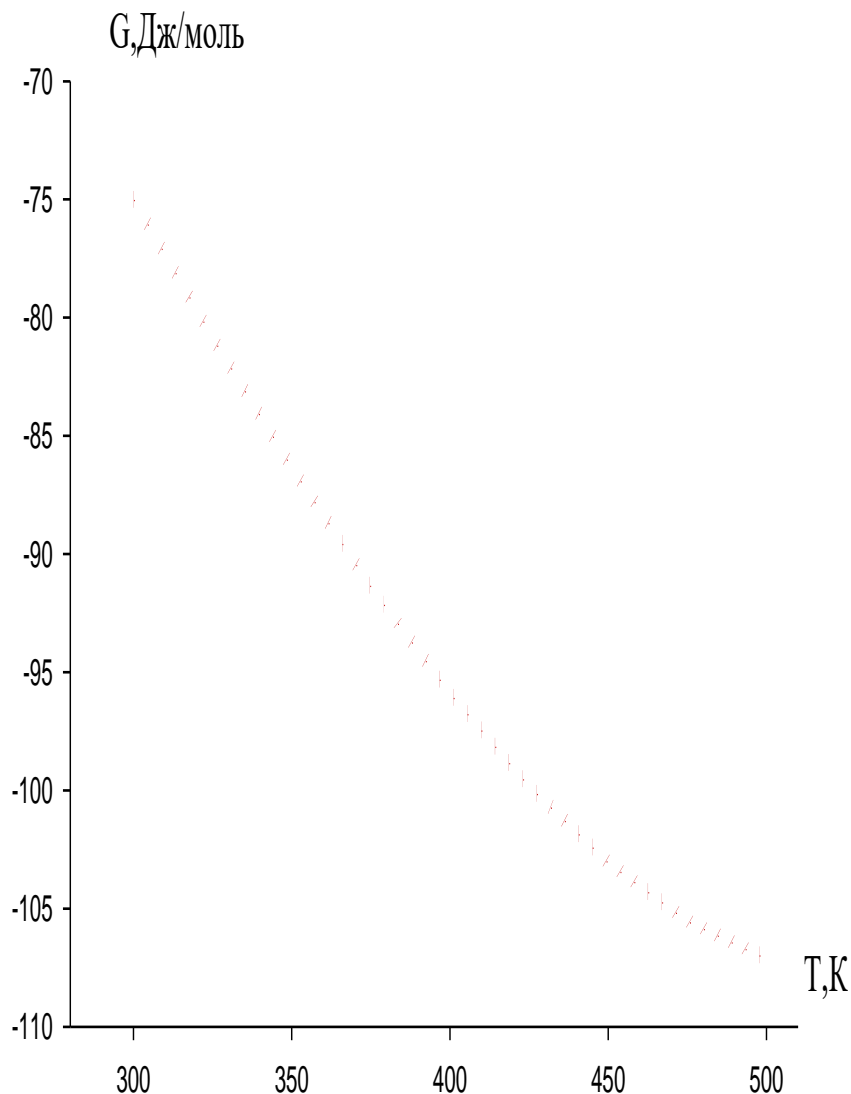


Рисунок 4.15- Температурная зависимость энергии Гиббса для свинца: точки - эксперимент, сплошная линия- расчет по формуле (4.28). [114-121].

С ростом температуры удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия свинца увеличивается, а энергия Гиббс уменьшается. Таким образом, получены уравнения температурной зависимости термодинамических функций свинца $H(T)$, $S(T)$ и $G(T)$, которые с точностью $R_{\text{корр}} = 0,999$ описывают эти свойства.

Результаты экспериментов сплавов системы Pb-Bi представлены на рисунках 4.15 и 4.16 и в таблицах 4.3-4.5. Содержание висмута в свинце

составляло от 0.005 до 0.5 мас.%. Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из сплава свинца с висмутом представлены на рисунке 2. В начальном этапе металлический свинец при одной и тоже времени характеризуется более низкой температурой по сравнению с легированным сплавом.

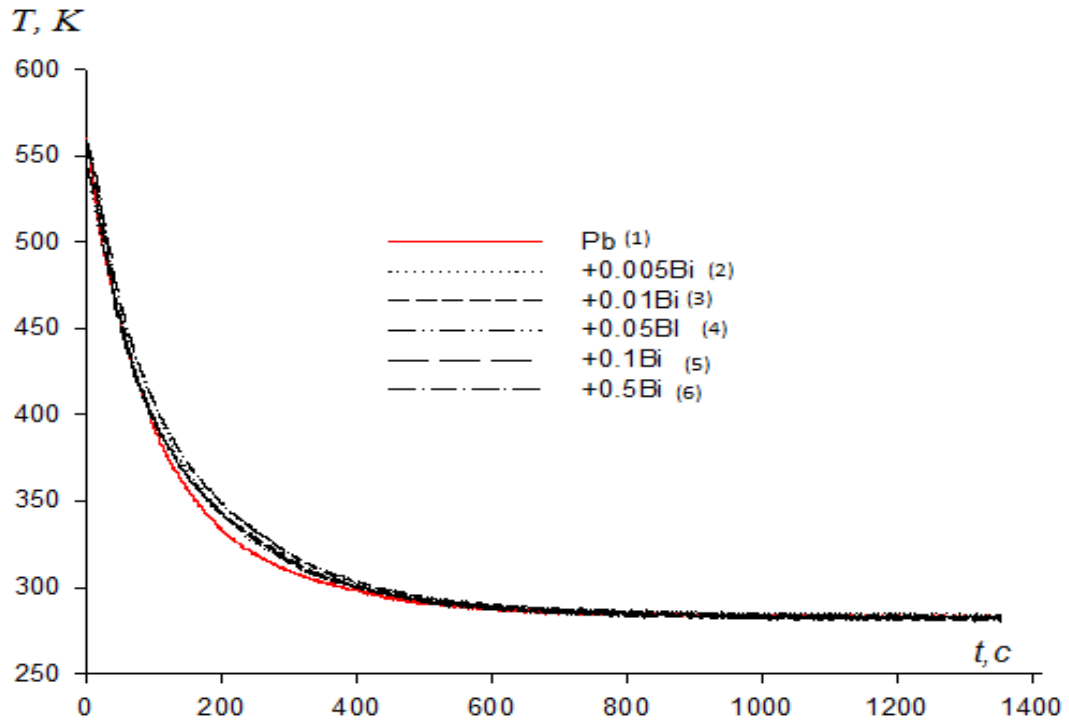


Рисунок 4.16-График зависимости температуры образцов (T) от времени охлаждения (τ) для сплава свинца, легированного висмутом[114-121].

Полученные зависимости скорости охлаждения сплавов (рис. 4.3) 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 приведены в таблице 4.3.

Кривые скорости охлаждения сплавов представлены на рисунке 4.16. Анализ кривых показывает, что кривые, относящиеся к сплавам, содержащим от 0.01 до 0.05 мас.% висмута находится ближе к линии металлического свинца, чем сплавы, содержащие минимальное (0.05мас.%) и максимальное (0.5мас.%) количество висмута.

Таблица 4.3 -Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение (10) для сплава 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

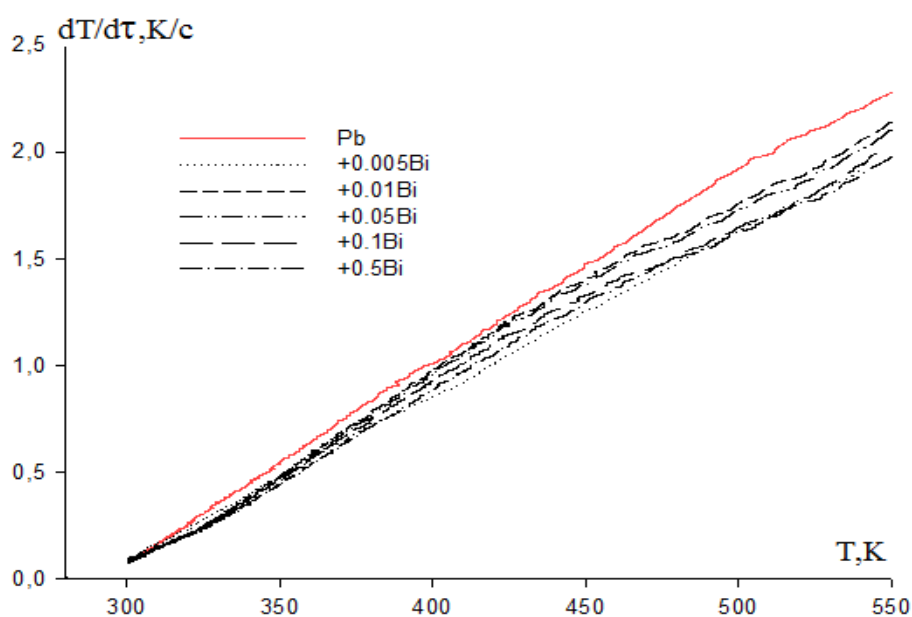


Рисунок 4.17-Температурная зависимость скорости охлаждения сплава свинца, легированного висмутом

Далее по рассчитанным значениям величин скорости охлаждения сплавов по уравнению (8) была вычислена удельная теплоемкость сплавов с висмутом. Получены следующие коэффициенты полинома температурной зависимости удельной теплоемкости сплава свинца, легированного висмутом, которые описываются общим уравнением типа (11):

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

Значения коэффициентов в уравнении (11) представлены в табл. 4.3.

Рассчитанные значение теплоемкости по уравнениям (8) и (10) через 50 К представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4-Температурная зависимость изменение удельной теплоемкости (кДж/кг·К) сплава свинца, легированного висмутом. [114-121].

Содержание висмута в сплаве, мас. %	Т.К					
	300	350	400	450	500	550
Эталон(Pb)	127,5	128,58	138,66	139,74	142,00	143,94
+0,005Bi	125,76	126,71	132,07	134,68	137,91	140,85
+0.01Bi	122,04	122,78	129,67	132,53	134,25	137,62
+0.05 Bi	116,20	116,88	126,04	128,94	129,93	132,21
+0.1 Bi	108,43	112,34	119,64	123,28	125,29	129,71
+0.5 Bi	101,14	106,39	112,77	115,34	118,59	122,07

Как видно влияние температуры характеризуется ростом удельной теплоемкости для эталонного образца и уменьшением для легированного висмутом сплава.

Легированный висмутом сплав имеет большее по сравнению с эталоном значение теплоёмкости, одновременно с этим по мере увеличения концентрации висмута в сплаве удельная теплоемкость резко увеличивается при низких температурах (<350°С).

Максимальное значение удельной теплоемкости приходится на сплав, содержащий 0.005 мас.% висмута.

Далее исследовалась изменение термодинамических функций сплава свинца, легированного висмутом в зависимости от температуры и концентрации висмута в сплаве. Результаты представлены в таблице 4.5. Для расчета температурной зависимости изменение 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.

Таблица 4.5- Температурная зависимость изменение термодинамических функций сплава свинца, легированного висмутом

Содержание Вi в сплаве, мас.%	$H^0(T) - H^0(T_0^*)$, кДж/кг для сплавов					
	Т, К					
	300	350	400	450	500	550
Эталон(Pb)	0,2524	7,1267	14,2363	21,6815	29,4379	37,3525
+0,005Вi	0,2362	7,9737	15,5953	21,2104	25,729	32,8646
+0.01Вi	0,2673	6,7246	12,5996	18,7048	25,1778	31,4811
+0.05 Вi	0,2788	7,1585	13,5265	20,0891	27,0201	33,9608
+0.1 Вi	0,2667	6,9846	12,9677	18,5463	24,0778	29,9476
+0.5Вi	0,2912	7,8972	14,7118	20,6693	26,1654	32,05691

<i>Продолжение таблицы 4,5</i>						
	$S^0(T) - S^0(T_0)$, кДж/кг · К для сплавов					
Эталон(Pb)	0,00084	0,02203	0,04101	0,05854	0,07488	0,089966
+0,005Bi	0,00079	0,02458	0,04498	0,05825	0,06777	0,08129
+0.01Bi	0,00089	0,02085	0,03654	0,05091	0,06455	0,076574
+0.05 Bi	0,00093	0,02223	0,03928	0,05477	0,0694	0,082664
+0.1 Bi	0,00089	0,02164	0,03763	0,05078	0,06243	0,073615
+0.5Bi	0,00097	0,02445	0,04267	0,05672	0,06831	0,079524
	$G^0(T) - G^0(T_0)$, кДж/кг для сплавов					
Эталон(Pb)	-0,00078	-0,58445	-2,1676	-4,66152	-8,0019	-12,1287
+0,005Bi	-0,00073	-0,62779	-2,3954	-5,0029	-8,1556	-11,8451
+0.01Bi	-0,00083	-0,57277	-2,0169	-4,20615	-7,0967	-10,6347
+0.05 Bi	-0,00143	-0,62282	-2,1860	-4,55636	-7,6796	-11,5044
+0.1 Bi	-0,00083	-0,58886	-2,0860	-4,3051	-7,1394	-10,5408
+0.5Bi	-0,0009	-0,65933	-2,3576	-4,85675	-7,9887	-11,6813

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

Получены уравнения температурной зависимости теплоемкости и термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) для эталона (Cu) и свинца, которые с точностью $R_{\text{корр.}} = 0,999$ описывают их изменения. Показано что, с ростом температуры удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия легированного висмутом сплава свинца увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается. Добавки висмута приводит к снижению теплоемкости сплава.

4.3. Теплофизические свойства свинца и сплавов системы Pb-Sn

теплофизические свойства сплавов системы Pb-Sn исследовано по методике описанный в разделе 4.1. Результаты представлены на рисунках 4.18-4.23 и в таблицах 4.6-4.11.

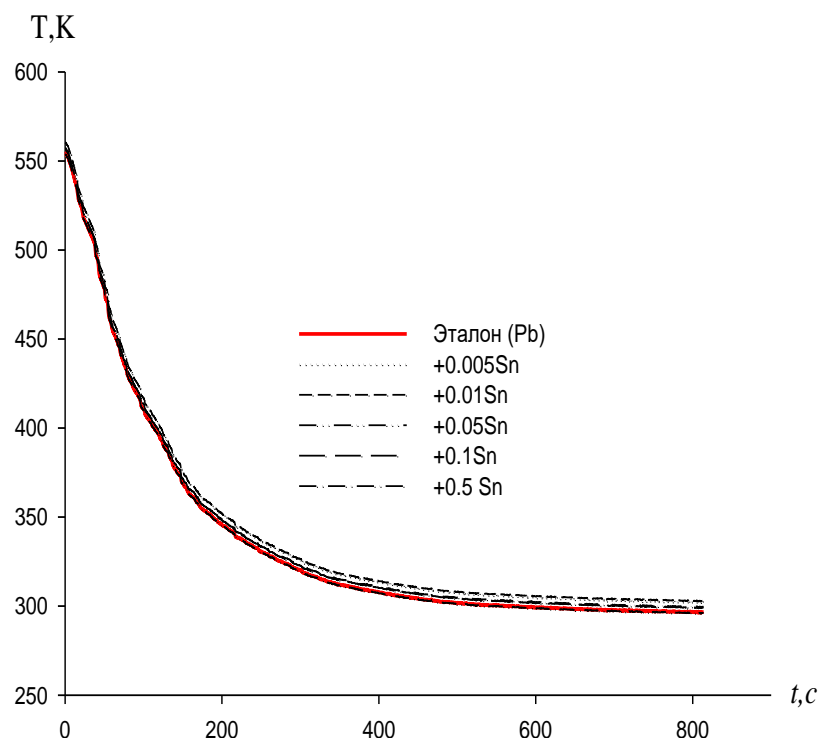


Рисунок 4.18- График зависимости температуры образцов (Т) от времени охлаждения (τ) для сплава Pb легированного оловом

$$\frac{dT}{d\tau} = a \cdot b \exp(-b \cdot \tau) - p \cdot k \exp(-k\tau). \quad (2)$$

По этому уравнению нами были вычислены скорости охлаждения образцов сплавов. Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение (2) для исследованных сплавов приведено в табл.1.

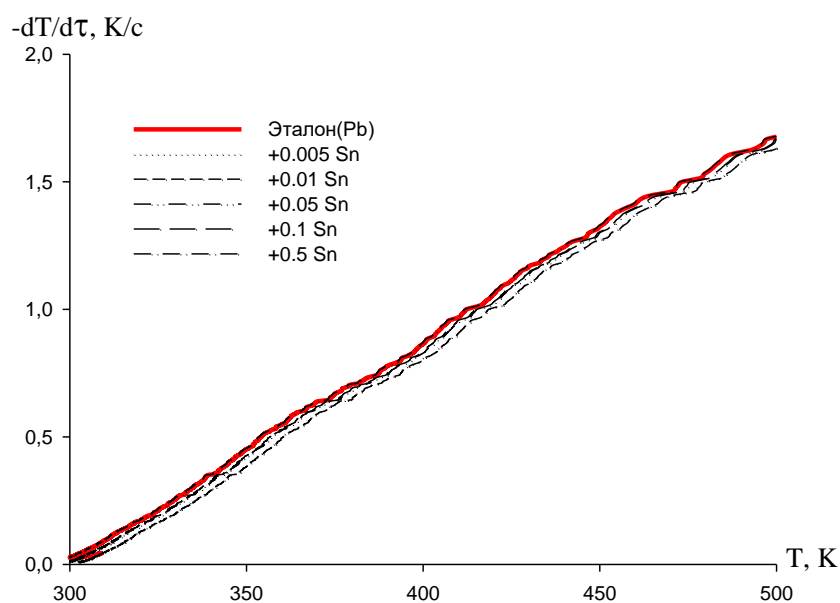


Рисунок 4.19- Температурная зависимость скорости охлаждения эталона (Pb) и сплава Pb легированного Sn

Таблица 4.6- Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение (2) для сплава Pb легированного Sn

Содержание литий в сплаве Pb, мас.%	a , K	b, c^{-1}	p , K	k, c^{-1}	$a \cdot b, Kc^{-1}$	$pk, K \cdot c^{-1}$
Эталон (Pb)	264,4375	0,0088678	303,1807	0,000028347	2,34E+00	8,59E-03
+ 0.005Sn	264,4441	0,0088686	308,8871	0,000027848	2,35E+00	8,60E-03
+ 0.01Sn	264,4383	0,0088677	309,4798	0,00002776	2,34E+00	8,59E-03
+ 0.05Sn	264,4379	0,0088678	306,1803	0,000028064	2,34E+00	8,59E-03
+ 0.1Sn	264,4378	0,0088678	305,6803	0,000028111	2,34E+00	8,59E-03
+ 0.5Sn	264,4374	0,0088678	302,6808	0,000028395	2,34E+00	8,59E-03

Для вычисления удельной теплоемкости сплавов по (3) были использованы значения скорости их охлаждения образцов сплавов.

$$C_{P1} = C_{P2} \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2} \quad (3)$$

Таблица 4.7 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) эталона (Pb) и сплава Pb легированного Sn

Содержание Sn в сплаве Pb, мас.%	Т.К				
	300	350	400	450	500
Эталон (Pb)	127,5	130,2313	132,8	135,2438	137,6
+ 0.005Sn	128,3595	131,0475	133,6465	136,1489	138,5471
+ 0.01Sn	128,5064	131,0642	133,6694	136,2397	138,6924
+ 0.05Sn	128,6621	131,2391	133,8443	136,4031	138,8409
+ 0.1Sn	129,4531	132,1471	134,758	137,2747	139,6858
+ 0.5Sn	129,6539	132,3085	134,9139	137,4378	139,8479

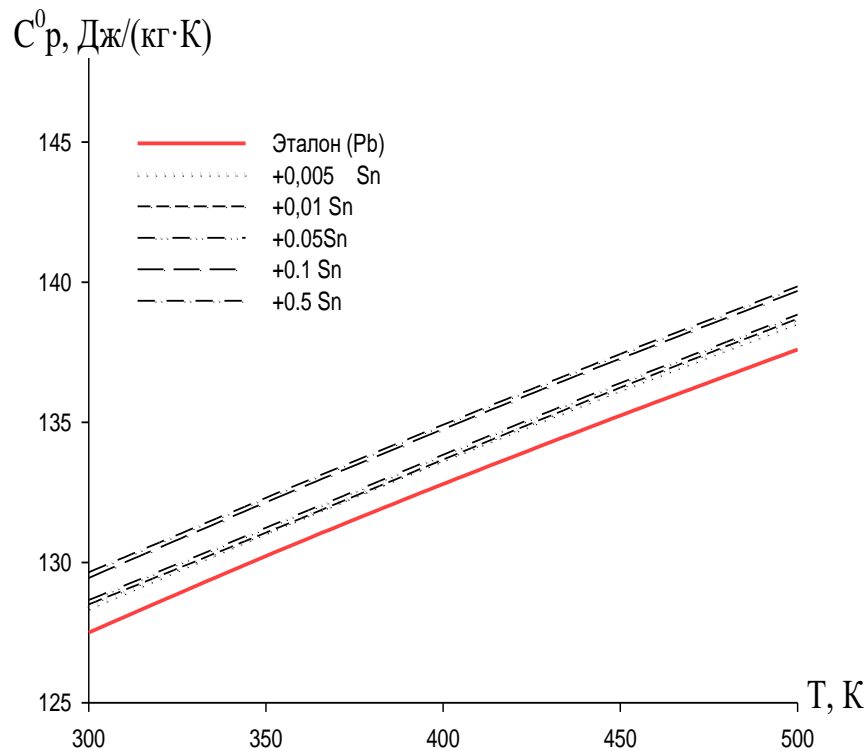


Рисунок 4.20- Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/кг·К) эталона (Pb) и сплава Pb легированного Sn

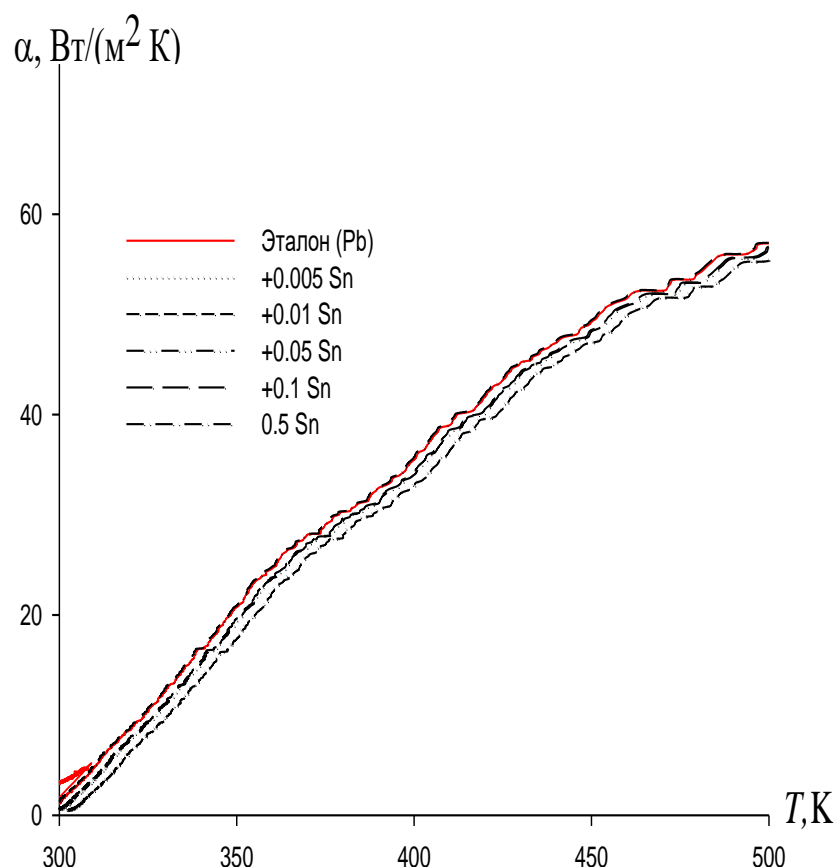


Рисунок 4.21- Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи эталона эталона (Pb) и сплава Pb легированного Sn

При вычислении температурной зависимости изменения энергии энтальпии, энтропии и Гиббса были применены интегралы от удельной теплоемкости (Дж/кг·К). Температурная зависимость теплоемкости выражается

четырёхчленным уравнением:

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3, \quad (4)$$

где a,b,c,d- эмпирические коэффициенты, найденные для каждого сплава из опыта; T- температура, при которой определяют значение теплоемкости сплава.

Таблица 4.8. -Значения коэффициентов a, b, c, d , в уравнении (4) для исследованных сплавов приведены в табл.4.

Содержание Sn в сплаве Pb, мас.%	a	b	c	d	Коэффициент корреляции R, %
Эталон (Pb)	105,6000	0.094000	-0,00008500	0,00000005000	1
+ 0.005Sn	110,7921	0,061600	0,000007079	0,000000010155	0,9988
+ 0.01Sn	118,7774	0,0048288	0,00012455	-0,00000011013	0,9986
+ 0.05Sn	117,9659	0,011600	0,00010953	0,000000099435	0,9985
+ 0.1Sn	112,1753	0,059200	0,000000857	0,000000015049	0,9988
+ 0.5Sn	114,4979	0,043800	0,000035267	0,000000043004	0,9979

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0) = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4),$$

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

$$[G^{\circ}(T) - G^{\circ}(T_0)] = [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0)] - T[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0)]$$

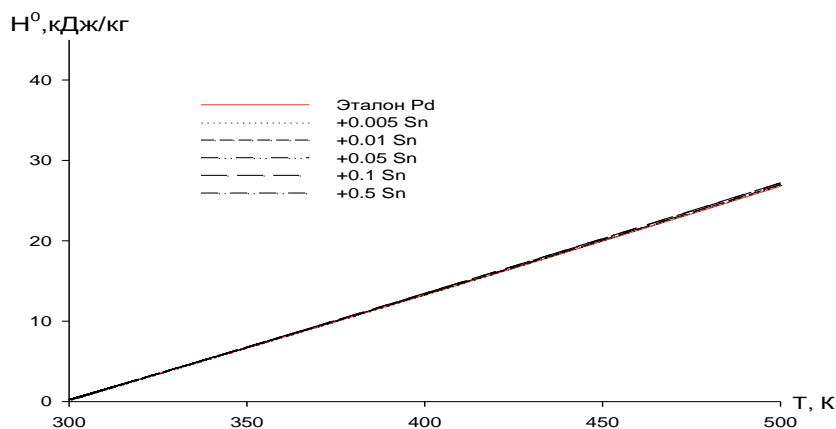


Рисунок 4.22- Температурная зависимость энтальпии (кДж/кг) сплава Pb легированного Sn

Таблица 4.9 -Температурная зависимость изменения энтальпии (кДж/кг) сплава Pb легированного Sn[114-121].

Содержание Sn в сплаве Pb, мас.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
	Т,К				
	300	350	400	450	500
Эталон (Pb)	0,235778	6,679815	13,25619	19,95773	26,77911
+ 0.005Sn	0,237372	6,722901	13,34064	20,08594	26,95379
+ 0.01Sn	0,237651	6,726545	13,34486	20,0929	26,96686
+ 0.05Sn	0,237938	6,735196	13,36232	20,11885	27,00061
+ 0.1Sn	0,239395	6,779721	13,45272	20,25395	27,17843
+ 0.1Sn	0,239768	6,788967	13,4698	20,279	27,21168

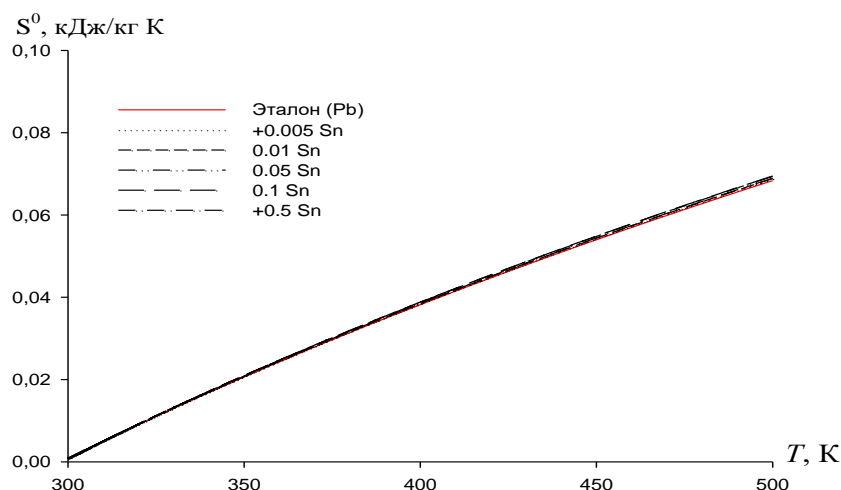


Рисунок 4.23- Температурная зависимость энтропии (кДж/кг·К) сплава Pb легированного оловом

Таблица 4.10-Температурная зависимость изменение энтропии (кДж/кг·К) для сплава Pb легированного Sn [114-121].

Содержание Sn в сплаве	$[S^0(T) - S^0(T_0)]$, кДж/кг · К для сплавов
	Т,К

Pb, мас.%	300	350	400	450	500
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

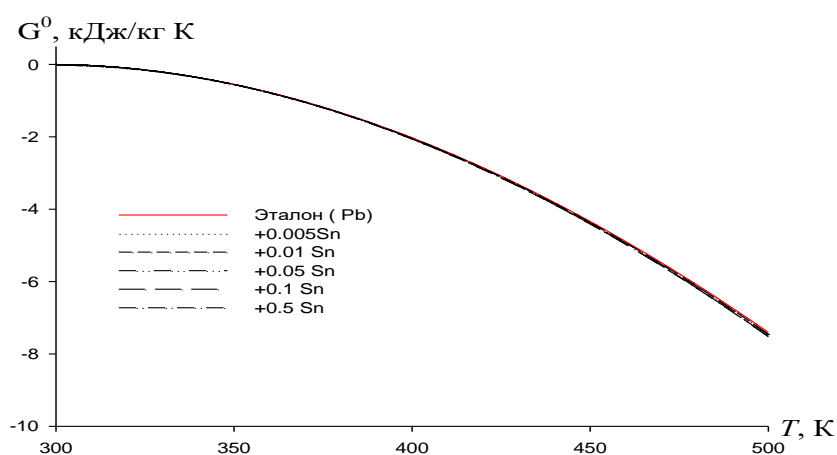


Рисунок 4.23- Температурная зависимость энергии Гиббса (кДж/кг·К) для сплава Pb легированного Sn

Таблица 4.11- Температурная зависимость изменение энергии Гиббса (кДж/кг·К) для сплава Pb легированного Sn [114-121].

Содержание Sn в сплаве Pb, мас.%	$[G^0(T) - G^0(T_0)],$ кДж/кг · К для сплавов				
	Т.К				
	300	350	400	450	500
Эталон (Pb)	-0,00073	-0,54769	2,02751	-4,33911	7,40333
+ 0.005Sn	-0,00073	-0,55127	2,04056	-4,36694	7,45097
+ 0.01Sn	-0,00074	-0,55167	-	-4,36874	-

			2,04158		7,45405
+ 0.05Sn	-0,00074	-0,55237	2,04421	-4,37441	7,46365
+ 0.1Sn	-0,00074	-0,55594	2,05778	-4,40368	7,51349
+ 0.1Sn	-0,00074	-0,55673	2,06054	-4,4094	7,52307

4.4. Исследование термохимических характеристик интерметаллидов систем свинец – лантаниды цериевой подгруппы [116-121].

Фундаментальные исследования металлических систем на основе свинца, установление закономерностей изменения физико-химических, электрических и других свойств сплавов свинца с другими металлами, особенно с лантанидами, являются важной научно-прикладной задачей современного материаловедения. Наличие этих сведений способствуют разработке рациональных способов получения материалов с заранее заданными прикладными характеристиками.

Наиболее полные сведения об интерметаллидах, которые образуются в системах свинец – лантаниды, приведены в фундаментальных справочниках [57-60]. Имеющиеся в литературе сведения о важной прикладной характеристике ИМ – температуре плавления ($T_{пл.}$) заметно отличаются между собой и трудно установить закономерности изменения их в зависимости от природы лантанидов. Сведения по энтальпии плавления ИМ этих систем вовсе отсутствуют.

Нами проведения исследования электрохимических и термодинамических свойств металлических систем на основе свинца с оловом, висмутом и иттербием. В продолжение этой тематики в данной работе 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 [64,65] (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 (Т пл.) и энтальпию плавления ИМ ($\Delta H_{пл}^0$). Коэффициент γ' – относится к лантанидам цериевой подгруппы, γ'' – к металлам иттриевой подгруппы. Метод нами успешно применён для аналогичных металлических систем и гидридных соединений лантанидов.

Отсутствующие в литературе значения температуры плавления указанных составов ИМ для лантана (La), гадолиния (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 ($6s^25d^1$) 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 табл. 1, которые явно выпадают из установленной общей закономерности. Закономерности изменения температуры плавления ($T_{пл.}$) ИМ La, Gd и Lu в зависимости от их порядкового номера (N) имеют линейный характер (рис. 1). Математическая обработка данных позволила составить уравнения этих закономерностей (табл. 4.6).

Таблица 4.6.-Температура плавления (К) (y) и уравнения их изменения в зависимости от природы лантанидов (x) интерметаллидов систем Pb-Ln

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,
тип тренда Л-линейный, R² – степень достоверности.

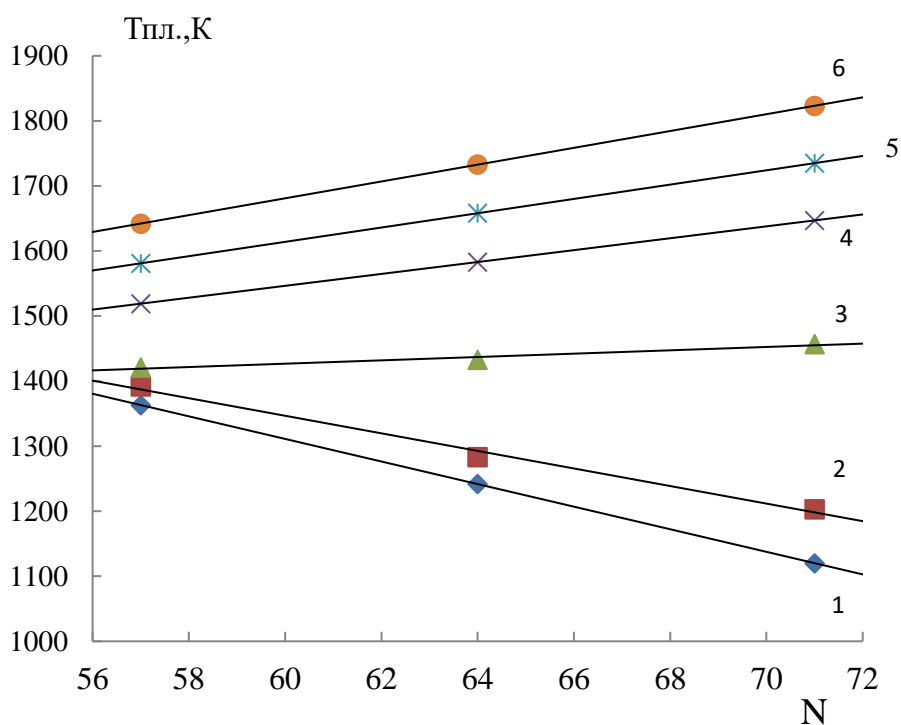


Рисунок 4.17- Графики изменения температуры плавления (Тпл.) ИМ La, Gd и Lu от их порядкового номера (N). [116-121].

Полученные, сведения о температуре плавления ИМ систем Pb–Ln (где Ln-лантаниды цериевой подгруппы) позволили рассчитать значения коэффициентов уравнения (1) по формулам, приведённым в работах [64,65]. Величины коэффициентов уравнения (1), приведенные в табл. 2, позволяют установить долевое участие каждой компоненты уравнения (1) на величины определяемой характеристики ИМ.

Полученные температуры плавления ИМ позволили рассчитать энтальпию плавления (расчет -2) ИМ лантанидов цериевой подгруппы по формуле, приведённой в работах [66,67]:

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

Наиболее полные сведения по температуре и энтальпии плавления ИМ изученных составов систем Pb-Ln, где Ln-лантаниды цериевой подгруппы приведены в табл. 3. Отсутствующие в литературе величины температуры плавления виртуальных ИМ оценены нами по уравнению (1).

Таблица 4.8-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 3 можно заметить совпадение имеющихся литературных и расчётных значений температуры плавления для относительно изученных ИМ состава Pb_3Ln в пределах 30-40 градусов. Только для состава Pb_2Sm наблюдается сильное расхождение на 328 К. Значения энтальпии плавления ИМ по двум полуэмпирическим методам (Р-1) и (Р-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

Таблица 4.9-Температура ($T_{пл.}$, К) и энтальпия плавления ($\Delta H^0_{пл.}$, кДж/моль-атомов) интерметаллидов лантанидов цериевой подгруппы

Состав			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
Pb_3Ln	$T_{пл.}$	Р-1	1363	1394	1420	1424	1407	1368	1082
		Лит.	1363	1443	1393	-	-	1313	1061
	$\Delta H^0_{пл.}$	Р-1	11.36	11.36	11.40	11.36	11.23	11.01	9.02
		Р-2	11.36	11.30	11.43	11.25	11.27	11.17	9.03
Pb_2Ln	$T_{пл.}$	Р-1	1392	1374	1363	1350	1334	1316	1162
		Лит.	-	-	1363	-	-	988	-
	$\Delta H^0_{пл.}$	Р-1	11.78	11.30	10.98	10.77	10.65	10.64	9.81
		Р-2	11.78	11.20	11.01	10.64	10.71	10.84	9.85
Pb_4Ln_3	$T_{пл.}$	Р-1	1421	1441	1453	1461	1464	1462	1318
		Лит.	-	-	1453	-	-	-	-
	$\Delta H^0_{пл.}$	Р-1	12.23	11.95	11.75	11.67	11.72	11.88	11.35
		Р-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

Примечание: * - величины оценённые нами.

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

Получены математические уравнения зависимости изменения энтальпия плавления и температуры плавления ИМ от природы лантанидов цериевой подгруппы, которые приведены в таблицах (4.10) и (4.11), соответственно. Закономерности изменения этих термодинамических свойств ИМ имеют идентичный характер. Типичные графики наглядно проиллюстрированы на рисунках 2 и 3 и пронумерованы цифрами в таблицах (4.10) и (4.11).

Таблица 4.10 - Уравнения закономерности изменения энтальпия плавления (y) ($\Delta H^0_{пл.}$, кДж/ моль-атомов) ИМ от природы лантанидов (x) цериевой подгруппы

Состав	№	Свойство	Лантаниды цериевой подгруппы
--------	---	----------	------------------------------

ИМ			Вид уравнений		R ²
Pb ₃ Ln	1	$\Delta H_{\text{пл}}^0$	P-1	$y = -0.0318x^2 + 3.7202x - 97.444$	0.9713
			P-2	$y = -0.0318x^2 + 3.7202x - 97.444$	0.9713
Pb ₂ Ln	3'	$\Delta H_{\text{пл}}^0$	P-1	$y = 0.0563x^2 - 6.9183x + 223.36$	0.9993
			P-2	$y = 0.082x^2 - 9.9406x + 312.08$	0.9767
Pb ₄ Ln ₃	3'	$\Delta H_{\text{пл}}^0$	P-1	$y = 0.0571x^2 - 6.872x + 218.28$	0.9986
			P-2	$y = 0.0939x^2 - 11.201x + 345.51$	0.888
PbLn	2	$\Delta H_{\text{пл}}^0$	P-1	$y = 0.1618x^2 - 19.463x + 596.98$	0.9987
			P-2	$y = 0.1991x^2 - 23.863x + 726.59$	0.9736
Pb ₁₀ Ln ₁₁	3	$\Delta H_{\text{пл}}^0$	P-1	$y = -0.0379x^2 + 4.7981x - 134.4$	0.9751
			P-2	$y = 0.0095x^2 - 0.8208x + 32.027$	0.9567
Pb ₄ Ln ₅	4	$\Delta H_{\text{пл}}^0$	P-1	$y = -0.0745x^2 + 9.249x - 268.04$	0.9851
			P-2	$y = -0.0407x^2 + 5.2724x - 151.13$	0.9785

Таблица 4.11 -Уравнения закономерности изменения температуры плавления (y) (T_{пл.}, К) ИМ от природы лантанидов (x) цериевой подгруппы

Состав ИМ	№	Свойство	Лантаниды цериевой подгруппы		
			Вид уравнений		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	$y = 7.2679x^2 - 871.96x + 27612$	0.9555
Pb ₁₀ Ln ₁₁	3	T _{пл}	P-1	$y = -0.9821x^2 + 129.45x - 2604.5$	0.9923
Pb ₄ Ln ₅	3'	T _{пл}	P-1	$y = -5.8393x^2 + 719.02x - 20367$	0.9965

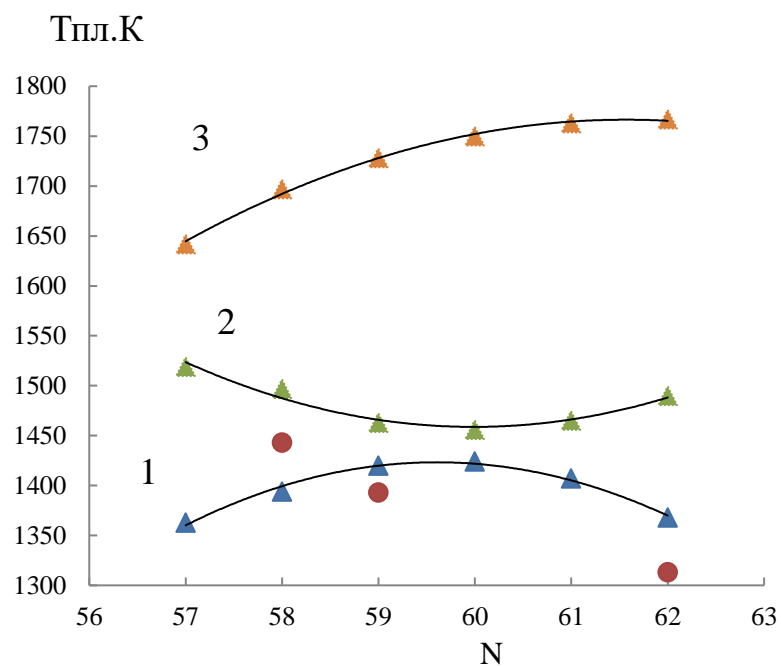


Рисунок 4.18-Кривые закономерности изменения температуры плавления от природы лантанидов: N - порядковый номер лантанидов, -(P-1), - линия тренда, • - литературные значения.

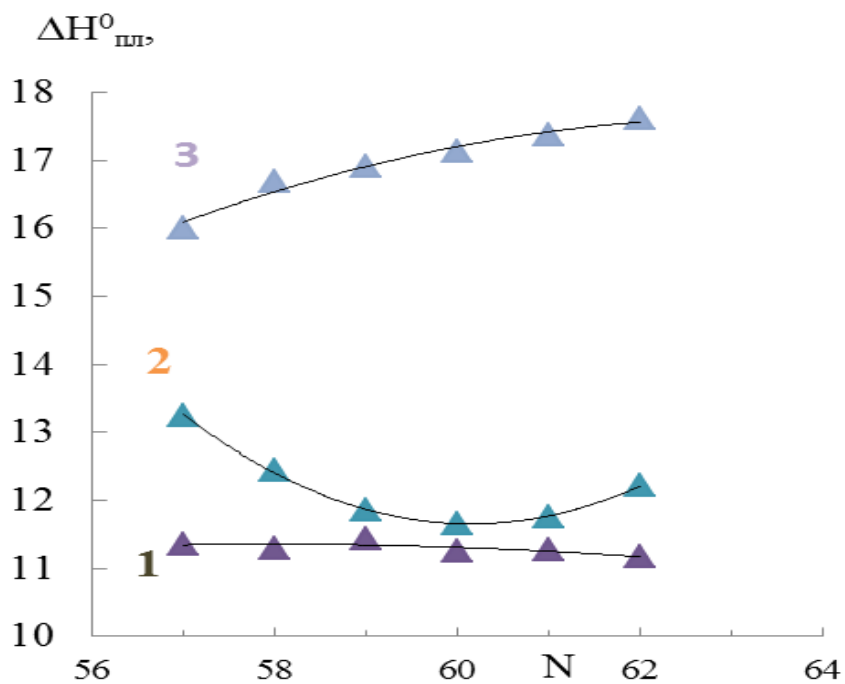


Рисунок 4.19-Кривые закономерности изменения энтальпии плавления ИМ от природы лантанидов: N - порядковый номер лантанидов, - (P-1), - линия тренда, • - литературные значения.

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 , (Ln – лантаниды цериевой подгруппы) 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, в целом, наблюдается линейный тип закономерности изменения термодинамических характеристик сплавов в зависимости от природы лантанидов. При этом установлен разный характер изменения изученных свойств ИМ в зависимости от их состава (рис 4.17):

- 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 которое 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 энтальпия плавления ИМ в зависимости от природы лантанидов (рис. 4.19).

Полученные сведения пополняют банк термодинамических характеристик металлических систем новыми данными а также служат 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 олово, 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.
2. Получена температурная и концентрационная зависимость изменение кинетики окисления сплавов свинца с оловом и висмутом в атмосфере воздуха, показывающая, что с увеличением количество добавок висмута

и олово скорость окисления незначительно падает. Высокая температура значительно ускоряет процесс газовой коррозии сплавов.

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

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

- с повышением температуры теплоёмкость, энтальпия и энтропия растёт, а энергия Гиббса снижается.

4. Полученные результаты о термохимических 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 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 наблюдается незначительное повышение температуры плавления ИМ в ряду $La \rightarrow Gd \rightarrow Lu$, изменение которое составляет $\Delta T = +36$ К;

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

Рекомендации по практическому использованию результатов

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

-разработанного нового состава коррозионностойкого сплава на основе свинца могут использовать предприятия Министерство промышленности и новых технологий.

- данные о термохимических и термодинамических свойствах могут быть включены в соответствующих справочниках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Талашманова, Ю. С. Окисление жидких сплавов на основе кремния, германия, олова и свинца: дисс.. канд. тех. наук / Ю. С. Талашманова. – Красноярск. 2007.-130 с.

2. Муллоева, Н. М. Физико-химические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами: дисс. .канд. хим. наук / Н. М. Муллоева. - Душанбе, 2015. -170 с.

3. Ходжаев, Ф.К. Диаграммы состояния и термодинамические свойства сплавов на основе свинца: дисс. .канд. тех. наук / Ф.К. Ходжаев. -Душанбе, 2018. -159 с.

4. Ниёзов, О. Х. Физико-химические свойства свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 с щелочноземельными металлами: дисс..канд. тех. наук / О. Х. Ниёзов. -Душанбе, 2019. -150 с.

5. Худойбердизода, С.У. Влияние добавок меди и теллура на физико-химические свойства свинца и свинцово – сурьмяного сплава ССуЗ: дисс. канд. тех. наук / С.У. Худойбердизода. -Душанбе, 2022. -162 с.
6. Мартыненко, Л.И., Избранные главы неорганической химии, Вып.2 :Учебное пособие / Л.И. Мартыненко, В.И. Спицын. -М.: Изд-во Моск.уни-та,1988.-255с.
7. Субботин В.И. Ядерная энергетика XXI века / В.И. Субботин // Энергия. — 2005. — №8. -С. 21—27.
8. Белоусов, Н.И. Электрические кабеля, провода и шнуры: справочник /Н.И. Белоусов, Л.Е. Саакян, А.И. Яковлев.– М.: Энергия, 1979.–С.20-21.
9. Никольский, К.К. Защита от коррозии металлических кабелей / К.К. Никольский.– М.: Связь, 1970.– 170 с.
10. Теплопроводность твёрдых тел: справочник / Под ред. А.С. Охотина. -М.: Энергоатомиздат, 1984.- 321 с.
11. Таблицы физических величин: справочник / Под ред. И.К. Кикоина.– М.: Атомиздат. 1976. -1006 с.
12. Справочник по машиностроительным материалам,Т.2. Под ред. д.т.н., проф. Г.И. Погодина-Алексеева. -М.: Изд. Машиностроительная литература,1959.
13. Рачев, Х. Справочник по коррозии: Пер с болг.Перевод Нейковского С.И. под редакцией и с предисл. Н.И. Исаева. / Х. Рачев, С. Стефанова. - М.:Мир,1982. -520с.
14. Клинов, И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы / И.Я. Клинов. -М., «Машиностроение», 1967. -168с.
15. Щербакова, С.В., Цветные металлы и сплавы, уч. мет. пособ./ С.В. Щербакова, А.А. Рогачев, М.А. Ярмоленко. 2009. -88с.
16. Коррозия и защита химической аппаратуры, Т.3/Коллектив авторов. Под ред. А.М. Сухотина, Изд. «Химия».1970.-308с.

17. Циммерман, Р., *Металлургия и материаловедение, Справ.изд. Пер с нем.* / Р. Циммерман, К. Гюнтер. - М. *Металлургия.* 1982.-480с.
18. Вигдорович, В.Н. *Структура и электрические свойства конденсированных пленок сплавов висмута* / В.Н. Вигдорович, и др. // *Неорган. материалы.* - 1985. - Т. 21. №6. - С. 905-909.
19. Эллиот, Р.П. *Структура двойных сплавов* / Р.П. Эллиот. - М., 1970. - Т. 1. - С. 207-233.
20. Королев, А. А. *Фазовые равновесия для Pb–Bi сплава при вакуумной дистилляции* / А. А. Королев, К. Л.Тимофеев, Г. И. Мальцев // *Расплавы.* 2020. № 3. -С.313-327
21. Бондарев, *Синтез и свойства твердых растворов системы $Bi_{1-x}Pb_x$ вблизи висмута* / Ю. М. Бондарев, Е. Г. Гончаров, Ю. М. Глушь // *Вестник ВГУ, Серия: химия. биология. фармация,* 2006. № 2.-С.21-24.
22. Ходжаев, Ф.К., *Прогноз образования промежуточных фаз в системах свинца с другими элементами периодической таблицы* / Ф.К. Ходжаев, Т.Д Джураев, Э.Р. Газизова // *Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования.* 2018. № 1 (41). -С.120-135.
23. Рахимов, Ф.К. *Диаграммы состояния и термодинамические свойства сплавов европия и иттербия: дисс. ..канд. хим. наук.* / Рахимов Ф. К. *Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.- Душанбе,* 2015.-170 с.
24. Ходжаев Ф.К., Джураев Т.Д., Газизова Э.Р., *Прогноз взаимной растворимости свинца с элементами периодической таблицы (пт) в жидком и твёрдом состояниях* / Ф.К. Ходжаев, Т.Д Джураев, Э.Р. Газизова, И.Ш. Муслимов // *Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования.* 2017. № 3 (39). -С. 23-35.
25. Талашманова, Ю.С. *Окисление жидких сплавов на основе свинца* / Ю.С. Талашманова, Л.Т. Антонова, В.М. Денисов // *Матер. конф. «Современные проблемы науки и образования».* 2006.- № 2.- С. 75-76.

26. Вахобов, А.В. Металлургия кальция и его сплавов / А.В. Вахобов, И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров.- Душанбе: Дониш, 2000.- 178 с.
27. Вигдорович, В.Н. Исследование взаимодействия свинца с кальцием / В.Н. Вигдорович, А.Я. Нашельский // Изв. АН СССР, 1959. – Т. IV. – С. 2034- 2038.
28. Кример, Б.И. Лабораторный практикум по металлографии и физическим свойствам металлов и сплавов / Б.И. Кример, Е.В. Панченко, Л.А. Шишко, В.Н. Николаева. 1987.-128с
29. Справочник по машиностроительным материалам,Т.2. Под ред. д.т.н., проф. Г.И. Погодина-Алексеева.М.:Изд: Машиностроительная литература, 1959.-650с.
30. Путилина, В. С. Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами. / В. С. Путилина // Федер. гос. бюджет. учреждение науки Ин-т геоэкологии им. Е. М. Сергеева Рос. акад. наук. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2016. – 123 с. – (Сер. Экология. Вып. 105).
31. Абкаряна, А.К. Особенности структурообразования в системе свинец – медь при интенсивных динамических нагрузках / А.К. Абкаряна, Р.Б. Абылкалыкова, В.А. Падара и др // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 7 (2013. 6) с. 818-827.
32. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996, 1997, 2001. – Т.1-3. – 992, 1024, 1320 с.
33. Воздвиженский, В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния / В.М. Воздвиженский. – М.: Metallurgy, 1975. – 224 с.
34. Гладышев, В.П. Физика металлов и металловедение / В.П. Гладышев // 1963. – Т.15. – № 2. – С. 203
35. Рябов, А.В. Растворимости висмута и свинца в жидком и твердом железе./ А.В. Рябов // Вестник ЮУрГУ, серия «Металлургия», 2013.Т.13. №2. -С.27-32.

36. Рябов, А.В. Автоматные стали с висмутом. Особенности производства / А.В. Рябов. – Челябинск: ИЦ ЮУрГУ, 2009. – 140 с.
37. Рябов, А.В. О возможности получения новой легкообрабатываемой коррозионностойкой стали / А.В. Рябов, И.В. Чуманов //Электromеталлургия. – 2012. – № 2. – С. 33–35.
38. Улиг, Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. пер. с англ. / Г.Г. Улиг, Р.У.Ревин. - Под ред. А.М. Сухотина.-Л.:Химия,1989.пер.изд США,1985.-456 с.
39. Жук, Н. П. Курс коррозии / Н. П.Жук. -М., Metallургия, 1969. 408 с.
40. Левин, А. И. Теоретические основы электрохимии / А. И. Левин. - М., Metallургия, 1972. -543 с.
41. Антропов, Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов, - М., Высшая школа, 1969. -512 с.
42. Кравцов, В.В. Коррозия и защита конструкционных материалов. Принципы защиты от коррозии /В.В. Кравцов, -Учеб. пособ: изд.-во УГНТУ, 1999,-157с.
43. Прикладная электрохимия./Н. П. Федотьев, А. Ф. Алабышев, А. П. Ротинян и др. -Л., Химия, 1967. -600 с.
44. Вайнер, Я. В., Технология электрохимических покрытий / Я. В. Вайнер, М. А. Дасоян. -Л., Машиностроение, 1972. -464 с.
45. Вишомирскис, Кинетика электроосаждения металлов из комплексных электролитов / Р. М. Вишомирскис.-М., Наука, 1969.-244 с.
46. Лайнер, В. И. Защитные покрытия металлов / В. И. Лайнер. -М., Metallургия, 1974. -560 с.
47. Деттнер, Х., Справочное руководство по гальванотехнике / Х. Деттнер, Д. Ж. Эльзе. Пер. с нем.; Под ред. В. И. Лайнера. -М., Metallургия, 1969. Ч. 1. -414 с.
48. Лайнер, В. И. Современная гальванотехника / В. И. Лайнер.-М., Metallургия, 1967. -384 с.

49. Бурашникова, М.М., Влияние состава свинцовых сплавов на проводимость коррозионного слоя положительных решеток в свинцово-кислотном аккумуляторе / М.М. Бурашникова, Е.В. Иноземцева, С.Е. Таланов, И.А. Казаринов // Электрохимическая энергетика, 2009.Т.9. №4, - С.209-217

50. Иноземцева, Е.В., Влияние некоторых компонентов свинцово-сурьмяных и свинцово-кальциевых сплавов на их механические и коррозионные свойства / Е.В. Иноземцева, М.М. Бурашникова, И.А. Казаринов // Электрохимическая энергетика.2007.Т.7. №4, -С.196-199.

51. Жиликов, В.П. Влияние легирования на коррозионную стойкость олова в 3%-ном растворе NaCl / В.П. Жиликов, В.С. Рыльников // Авиационные материалы и технологии. -стр.22-24

52. Бурашникова, М.М. Состав структура пассивирующих слоев на поверхности свинца и многокомпонентных свинцовых сплавов при их анодном окислении в 4.8М растворе серной кислоты. / М.М. Бурашникова, И.В. Зотова, И.А. Казаринов, А.Л. Львов, А.М. Захаревич, Н.Ф. Горбачева // Электрохимическая энергетика. 2011.Т.11.№4. -С.213-222.

53. Зотова, И.В. Электрохимическое поведение Pb-Sn-Ca-Al-Ba сплавов в растворе серной кислоты / И.В., Зотова, М.М. Бурашникова, И.А. Казаринов // Электрохимическая энергетика. 2012. Т.12. №4. -С.185-193.

54. Джуллиан, Э.Новые свинцовые сплавы для высокоэффективных свинцово-кислотных аккумуляторов / Э. Джуллиан, Л. Альберт, Дж. Л. Кайлери // Журнал источников энергии.Т. 116, выпуски 1–2, -С. 185-192.

55. Папагеоргиу, Н. Влияние висмута на коррозионное поведение свинца в серной кислоте / Н. Папагеоргиу, М. Скиллас-Казакос // Журнал источников энергии. Т. 36, Выпуск 1. -С.57-67.

56. Чжун, С. Влияние легирования висмутом на электрохимическое поведение сетчатых сплавов свинец-кальций-олово / С. Чжун, Дж. Ван, ХК Лю, SX Доу, М. Скиллас-Казакос // Журнал источников энергии Т.66. Выпуски 1–2, -с.107–113.

57. Сакаи, М. Новый токосъемник из свинцового сплава, изготовленный методом порошковой прокатки, и его коррозионное поведение в условиях свинцово-кислотного аккумулятора / М. Сакаи, Я. Кондо, С. Минура, Т. Сакамото, Т. Хирасава // Журнал источников энергии. Т. 185. Выпуски 1–2. 2008. -С. 559-565.

58. Каменев, Ю.Б., Влияние олова на характеристики сплавов Pb-Sb / Ю.Б. Каменев, А.В. Киселевич, М.В. Лушина // Электрохимическая энергетика. 2008. Т.8. №4. -С.215-221.

59. Prengaman, R.D. Влияние олова на поведение сплавов свинца с низким содержанием сурьмы / R.D. Prengaman // The Battery Man. 1997.Sept. - P.16–35.

60. Ровин, С.Л. Влияние примесей и легирующих элементов на физико-механические свойства сурьмянистых и кальциевых свинцовых сплавов / С.Л. Ровин, И.С. Насевич // Сборник научных работ Респ. научно-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных работников, докторантов и аспирантов МТФ БНТУ «Современные технологии для заготовительного производства» – Минск. БНТУ. 2021. – С. 76-78.

61. Русин, А.И. Свинцовые сплавы для современных аккумуляторов. Теория и практика / А.И. Русин, Л.Д. Хегай, С. Токарчук. – Владивосток: Дальнаука, 2008. – 221 с.

62. Смирягин А.П. Промышленные цветные металлы и сплавы / А.П. Смирягин - Гос.науч-тех. изд. литературы по черной и цветной металлургии, Москва.1956.-456с.

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

64. Эванс. Ю.Р. Коррозия и окисление металлов / Ю.Р. Эванс // Пер с англ. – М.: Машгиз..1962. -855с.

65. Лепинских. Б.М. Кинетика окисления жидкого алюминия / Б.М. Лепинских. В.Киселев //рук. Деп. В ВИНТИ.1976.-с.342-354

66. Войтович. Р.Ф. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов / Р. Ф. Войтович, Э.И. Головкин – Киев.: Науково Думка. 1980. -285с
67. Кофстад. П. Высокотемпературное окисление металлов / П.Кофстад –М.: Мир. 1969. -392с.
68. Лепинский, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинский. А.А. Китаев. А.А. Белоусов. В.И. Киселев. -М.: Наука. 1979.- 178с.
69. Муллоева, Н.М. Кинетика окисления сплавов Pb-Sr (Ba) в жидком состоянии / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Журнал физической химии.- 2015.- Т.89.- №10.- С. 1-5.
70. Муллоева, Н.М. Окисление жидких сплавов системы Pb-Sr кислородом из газовой фазы / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б. Б. Эшов, Х.А. Махмадуллоев // Матер. Респ. конф. «Перспективы в развития исследований в области химии и технологии гетеросоединений».- ТНУ.- Душанбе.- 2012.- С. 101-103.
71. Беленький Е. Ф. Химия и технология пигментов [Текст] : [Учеб. пособие для хим.-технол. специальностей вузов] / Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин ; Под ред. Л. Ф. Корсунского, И. С. Шапиро. - 4-е изд., перераб. и доп. - Ленинград : Химия. Ленингр. отд-ние, 1974. - 656 с.
72. Умаров, М.А. Свойства сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием. / М.А. Умаров. Автореф. дисс. канд. тех. наук, Душанбе, 2018, -140 с.
73. Елманов, Г.Н., Теплоемкость металлов и сплавов / Г.Н. Елманов, М.Т. Зуев, Е.А. Смирнов. Лабораторный практикум. М.: МИФИ, 2007 – 32 с.
74. <http://thermalinfo.ru/svojstva-materialov/metally-i-splavy>
75. Чиркин, В. С. Теплофизические свойства материалов. В. С. Чиркин / Справочник. -М.: Физматгиз. 1959.- 356 с.
76. Тепловые свойства металлов и сплавов. Справочник. Ларикив Л.Н., Юрченко Ю.Ф. — Киев: Наукова думка, 1985. - 439 с
77. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких

температурах / В.Е. Зиновьев.- М.: Metallurgy, 1989.- 384 с

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

79. Свойства элементов: справочник / Под ред. Г.В. Самсонова.- М.: Metallurgy, 1976.- 559 с.

80. Свойства элементов: справочник / Под ред. Г.В. Самсонова.- М.: Metallurgy, 1976.- 559 с.

81. Thermal properties of matter, Thermal diffusivity ad by Toulouki an Y.S. N-Y, W. IFI // Plenum, 1973.- V.10.- 649 p.

82. Шпильрайн, Э.Э. Измерение теплоёмкости и теплот фазовых переходов бария импульсно-дифференциальным методом / Э.Э. Шпильрайн, Д.Н. Каган, С.П. Ульянов // ТВТ, 1980.- Т.18.- С. 1184-1190.

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

84. Гулов, Б.Н. Сравнение температурной зависимости теплоемкости и коэффициента теплоотдачи алюминия А7 / Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Низомов // Вестник Таджикского технического университета.2011.-Вып. 3.- С. 23-26.

85. Теплотехнический справочник. Под общ. ред. В.Н.Юренева и П.Д. Лебедева. в 2-х т.Т.2.М. «Энергия»,1976, -896с.

86. Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик. -М.: «Наука», 1972.

87. Берман, Р.. Теплопроводность твердых тел./ Р. Берман. -Пер с англ. Асламазова Л.Г. М.: «Мир», 1979, -360с.

88. Физика низких температур. Пер с англ. под ред.А.Н. Шальникова.М.: Иностран. литер,1959,450с.

89. Холкина, А. С. Электрохимическое разделение сплавов Pb-Sb-Bi в смеси хлоридов калия и свинца: Дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук, Екатеринбург. 2018. -118 с.

90. Севостьянова, Т.С. Физико-химические свойства материалов на основе твердых растворов свинца, бария и лантаноидов, кристаллизующихся из фторо-боратных систем / Т.С. Севостьянова. Автореф. дисс. канд. хим. наук, Москва, 2018, -167 с.

91. Лысенко О.Г. Влияние потенциала катодного внедрения лантана в свинец на последующее катодное внедрение – анодное растворение лития/ О.Г. Лысенко, С.С. Попова // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2009.- Т.52. №10.- С.148-149.

92. Лысенко О.Г. Электрохимическое поведение свинца, модифицированного лантаном, в апротонных органических растворах хлорида кальция/ О.Г. Лысенко, С.С. Попова, О.Н. Щербинина// Коррозия: материалы, защита. – 2010.- №5.- С.41-43.

93. Лысенко, О.Г. Поверхностные явления при катодном внедрении – анодном растворении лития и кальция на матричных электродах. / О.Г. Лысенко. -Автореф. дисс. канд. хим. наук, Саратов. 2010.-165 с.

94. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. акад. РАН Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996, 1997, 2001, т.1-3, 992, 1024, 1320 с.

95. Cox, J.D. Key Values for Thermodynamics, Hemisphere Publishing corp. / J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedov, N.Y, 1989.

96. Термические константы веществ: Справ. Изд. В 10 – ти вып. Под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР, ВНИТИ, 1982.

97. Лебедев, В.А., Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов / В.А. Лебедев, В.И. Кобер, Л.Ф. Ямщиков.- Справ. изд. – Челябинск. М.: Metallurgia, Челябинское отделение, 1989. – 336 с.

98. Ходжаев, Ф.К. Закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов систем свинец – лантаноиды, богатых свинцом / Ф.К. Ходжаев, Б.Б. Эшов, А. Бадалов.// Вестник ЮУр-ГУ. Серия «Металлургия». 2017.Т.17.№3.С.21-27.

99. Ходжаев, Ф.К. Моделирование закономерности изменения термохимические характеристики интерметаллидов систем свинец – лантаноиды, богатых свинцом / Ф.К. Ходжаев, Б.Б. Эшов, А. Бадалов. // Известия СПб государ. технолог. института (технический универ.). Химия и химич. технология.2017. №41(67). -С.27-33.

100. Ходжаев, Ф.К. Закономерности в изменениях температуры и энтальпия плавления интерметаллидов систем свинец – лантаноиды богатых свинцом / . Ф.К. Ходжаев, И.Х. Саломов Б.Б. Эшов, // Матер.П науч.-пр. конфр. «Таджикская наука – ведущий фактор развития общества»- Душанбе, ТТУ им. акад. М.С. Осими. ч.2. 2017. -С.141-144.

101. Полуэктов, Н.С. Корреляционный анализ в физико–химии соединений трехвалентных ионов лантаноидов / Н.С.Полуэктов, С.Б. Мешкова, Ю.В. Коровин, И.И. Оксиненко // Докл. АН СССР. 1982. т. 266. № 5. -С.1157–1160.

102. Мешков, З.Б. Гадолиниевый излом в ряду трехвалентных лантаноидов / З.Б. Мешков, Н.С. Полуэктов, З.М.Топилова, М.М. Данилкович // Коорд. хим., 1986. т. 12. вып. 4. –С. 481 – 484.

103. 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. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук, №3(172),2018, -С.66-73.

104. Баянов, А.П. Расчет энтальпии образования соединений редкоземельных элементов на основе кристаллохимических характеристик / А.П. Баянов // Изв. АН СССР, неорган. матер, 1973, т. 9, № 6. –С. 959-963.

105. Баянов, А.П.–Матер. конф., посвящ. 100-летию Всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева / А.П. Баянов, В.И. Славкина – Новокузнецк.1969. -С. 25-39.

106. 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. “Металлургия и материаловедения” – 2018 - №2 (42) -С.62-65.

107. Умарова, Т.М. Анодные сплавы алюминия с марганцем, железом и редкоземельные металлы: монография / Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев.- Душанбе: Дониш, 2008.- 262 с.

108. Хайдаров, А.М. Свободный потенциал коррозии сплава свинца с висмутом, оловом и иттербием / А.М. Хайдаров, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев // Матер. VIII научно-практ.конф. аспирантов, магистрантов и студентов. «Наука- основа инновационного развития».Ч.2. Душанбе,. 2016.-С.44-47

109. Хайдаров, А.М. Свободный потенциал коррозии сплава свинца с висмутом, оловом и иттербием / А.М. Хайдаров, Б.Б. Эшов, Ф. Гулов // Сб. матер. XIV Нумановские чтения «Вклад молодых учёных в развитие химической науки», Душанбе. 2017. -С.130-134

110. <https://www.tyuiu.ru/media/files/> Матер.межд. научно-техн. конф. «Нефть и газ Западной Сибири» Т. 2. - Тюмень : ТюмГНГУ, 2013. - 219 с.

111. Хайдаров, А.М. Анодное поведение сплавов свинца с висмутом, системы Pb-Bi в среде электролита Na Cl /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.

112. 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.

113. Хайдаров, А.М. Окисления сплавов системы Pb-Bi в твёрдом состоянии / Хайдаров, А.М. Б.Б.Эшов, А. Бадалов // Материалы

республиканской научно-практической конференции “Инно-вационное развитие науки” с участием международных организации Душанбе, 10.12.2020.-С.192-194.

114. 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.

115. 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

116. Хайдаров, А.М. Закономерности изменения термодинамических 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 теми «Наука- основа инновационного развития».-Душанбе: ТТУ им. акад. М.С.Осими, 26-27.04.2018.- Часть 2. -С.248-251

117. 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

118. Хайдаров, А.М. Моделирование закономерности изменения температуры плавления интерметаллидов смстем 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.

119. 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 нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке». Душанбе 26.10.2022.-С.109-112.

120. 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

121. 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

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 Рв-Ві 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 Академия наук Республики Таджикистан, 2018. -№3. - С.66-77.

[3-А]. Хайдаров, А.М. Анодное поведение сплавов свинца с висмутом, системы Рв-Ві в среде электролита Na Cl /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 Рв-Ві 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 научной 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 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 термодинамических 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 теми «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 химии” 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-Vi в твёрдом состоянии / А.М. Хайдаров, 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 материалов XVII 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.Б.Эшов Б.Ш., Гадоев, Рахмонов, С.А., А.М. Хайдаров, А.Бадалова //Материалы республиканской научно-практической конференции по тему “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, 15-16.03.2023. -С. 31-35.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шаҳрванд Хайдаров А.М.

муаллифи ихтирои *Тарзи баландбардории устуворӣ ба коррозияи сурб*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 1212 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Муассисаи давлатии илмӣ "Маркази таҳқиқоти технологияҳои
инноватсионӣ"-и назди Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ғаниев И.Н., Эшов Б.Б., Наврузов Х.П., Якубов У.Ш.,
Файзуллоев У.Н.

Аввалияти ихтироъ 29.06.2021

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 29.06.2021

Аризаи № 2101572

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

24 ноябри с. 2021 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
этибор дорад аз 29 июни с. 2021 то 29 июни с. 2031

Ин шаҳодатнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳукуку
имтиёзхое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузори
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Исмоилзода М.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
ТАДЖИКИСТАН
ТЕХНИЧЕСКИЙ КОЛЛЕДЖ
Таджикского технического университета имени академика М.Осими

734042, г. Душанбе-24, улица Айни-41, тел. 221-89-14, факс 227-51-61, E-mail: technical-college-ttu@mail.ru



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор технического колледжа ТТУ
имени академика М.Осими
к.т.н., доцент Холматов Р.Б.

» 02 2021г.

А К Т

о реализации научных результатов, полученных в диссертации Хайдаров Ашрафхон Маъруфхоновича на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 - Материаловедение (в машиностроении) на тему: «Свойства свинцовых сплавов с оловом, висмутом и иттербием».

Комиссия в составе: председателя Азимов Х.Х., заместитель дректора по науке, к.т.н., и.о. доцент и членов комиссии: Ниёзов Х.Х. декана факультета информационных технологии, к.т.н., и.о. доцент, Мисралиев Ф.Д., декан инженерно-экономического факультета к.т.н., и.о. доцент, Сафаров А.Г., к.т.н., доцент кафедры электроэнергетики свидетельствуют о том, что диссертантом Хайдаровым Ашрафхоном Маъруфхоновичем реализованы следующие научные результаты, полученные в кандидатской диссертации.

Результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава свинца с оловом, висмутом и иттербием.

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава свинца с оловом, висмутом и иттербием а также механизм окисления сплавов. Расшифрованы продукты окисления сплавов и установлена их роль в формировании механизма окисления.

Зависимости анодных характеристик и скорость коррозии сплава свинце олово, висмутом и иттербием от концентрации легирующего компонента в среде электролита 3%-ного NaCl.

Оптимальные составы сплавов отличающихся наименьшей окисляемостью и повышенной коррозионной стойкостью и термодинамической устойчивостью, для использования, как конструкционный материал в энергетическом и автомобильном машиностроений.

Реализация материалов диссертации Хайдаров Ашрафхон Маъруфхонвич

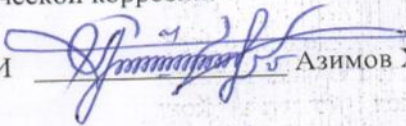
В учебный процесс при изучении дисциплин: «Материаловедение», «Технология конструкционных материалов», для специальностей кафедры «Транспорт и технологии», «Электроэнергетики» а также при выполнении научно-исследовательских работ по теме «Синтез новых конструкционных и коррозионностойких сплавов на основе цветных металлов», также при подготовке техник и технологов.

Использование результатов диссертационной работы позволяет повысить качество преподавания вышеуказанных дисциплин.




Материалы диссертации использованы в следующих документах, материалах и разработках:

1. Хайдаров А.М. Моделирование закономерности изменения термодинамических характеристик интерметаллидов систем свинец – лантаниды цериевой подгруппы / Б. Б.Эшов Б.А.Рахмонов А.Бадалов// Известия академии наук Республика Таджикистан №3, 2019 (172). С. 66-78
2. Хайдаров А.М. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава свинца с висмутом / Б.Б.Эшов, И.Н.Ганиев, А.Г.Сафаров // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. - 2018. -№4 (44). -С. 46-51.
3. Хайдаров А.М.,Свободный потенциал коррозии сплава свинца с висмутом, оловом и иттербием. Сборник материалов XIII нумановские чтения достижения химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан. (ноября 2017 года)
4. Хайдаров А.М.,Моделирование закономерности изменения температуры плавления некоторых интерметаллидов систем свинец-лантаниды / Эшов Б. Б. Рахмонов Б.А. Бадалов А.//Материалы VI международной научной конференции:“Вопросы физической и координационной химии” посвященной памяти докторов химических наук, профессоров химических наук, профессоров Якубова Хаида Мухсиновича и Юсуфова Зухуриддина Нуриддиновича (3-4 мая 2019 году) С.248-257.
5. Хайдаров А.М. Анодное поведение сплавов системы РВ-ВІ в среде электролита NaCl И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Политехнический вестник, 2018 №2, С. 86-94.
6. Хайдаров А.М., Кинетика окисления сплавов системы РВ-ВІ в твёрдом состоянии /Б.Б.Эшов, академик АН Республики Таджикистан И.Н.Ганиев, Б.Ш. Рахмонов // Известия академии наук Республика Таджикистан №3, 2020 (169). С.46-54

По результатам реализации получен следующий положительный эффект: На основании выполненных исследований разработан новый состав сплавов с высокой стойкостью к газовой и электрохимической коррозии.

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ КОМИССИИ  Азимов Х.Х.

ЧЛЕНЫ КОМИСССИИ:

 Ниёзов Х.Х.
 Мисралиев Ф.Д.
 Сафаров А.Г.

Подписи к.т.н., и.о. доцента Азимова Х.Х., к.т.н., и.о доцента Ниёзова Х.Х., к.т.н., и.о доцента Мисралиев Ф.Д., к.т.н., доцента Сафарова А.Г., заверяю

Начальник отдела кадров
и специальных работ ТК ТТУ им. акад. М. Осими





Сангов С.