

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. С.У. УМАРОВА
ГНУ «ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. В.И. НИКИТИНА»**

На правах рукописи



ХОДЖАЕВ Фируз Камолович

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

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

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук**

Душанбе – 2026

Работа выполнена в лабораториях: «Физика твердого тела» Физико-технического института им. С.У. Умарова и «Коррозионностойкие материалы» ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина» Национальной академии наук Таджикистана

Научный консультант: доктор химических наук, профессор, академик Национальной академии наук Таджикистана
Ганиев Изатулло Наврузович

Официальные оппоненты: **Киреев Сергей Юрьевич**
доктор технических наук, профессор, декан факультета промышленных технологий, электроэнергетики и транспорта, заведующий кафедрой «Химия» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»

Назарзода Хайрулло Холназар
доктор технических наук, профессор кафедры математики и естественных наук Таджикского государственного университета коммерции

Саидзода Масрур Мирзохон
доктор технических наук, профессор кафедры естественных наук Академии туризма Международного университета туризма и предпринимательства Таджикистана (Душанбе)

Ведущая организация: Государственное образовательное учреждение «Худжандский государственный университет имени академика Бободжона Гафурова»

Защита диссертации состоится «28» декабря 2026 года в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 73.1.002.02, созданного на базе ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана» по адресу: Республика Таджикистан, 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. e-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана» www.chemistry.tj

Автореферат разослан: « » 2026 года

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

Халикова Л.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

Свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) – металлический сплав, основу которого составляет свинец, его содержание в сплаве может колебаться в диапазоне от 71.58% до 77% с присутствием сурьмы и олова. Свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) – мягкий сплав, с относительно хорошими свойствами при ограниченной смазке, малой усталостью и прочностью; работает с твердым и мягким валом. Применяется для изготовления подшипникового слоя (литого, спеченного, накатанного) в многослойных тонкостенных подшипниках скольжения; для малонагруженных коренных и шатунных подшипников, вкладышей, упорных подшипников. Данные сплавы обладают недостаточным уровнем коррозионностойкостью в агрессивных средах, что ограничивает области их использования. Поэтому в нашу задачу входило повышение коррозионностойкости свинцовых баббитов, содержащих сурьму и олова, при сохранении усталостной прочности.

Степень разработанности темы исследования

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

является, в настоящее время, ключевым направлением развития современного материаловедения.

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

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

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

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

Цель работы заключается в разработке новых коррозионностойких сплавов на основе свинца, в частности свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами для различных отраслей машиностроения, путем выявления общих закономерностей взаимодействия свинца с элементами периодической таблицы, прогноза и расчёта термодинамических свойств, а также построения двойных диаграмм состояния свинца с переходными металлами, исследования температурных зависимостей теплоёмкости и изменений термодинамических функций, кинетики и механизма процесса окисления и электрохимического поведения сплавов.

Задачи исследования:

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

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

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

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

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

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

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

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

Изучение изменений анодных характеристик свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием, натрием, калием, кальцием, стронцием, барием и выявление влияния концентрации хлорид-иона на коррозионную стойкость сплавов, в среде раствора NaCl.

Научная новизна

В работе впервые:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем:

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

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

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

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

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

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

– Выполненные научные исследования послужили основой для разработки состава новых материалов для изготовления антифрикционного слоя в многослойных подшипниках скольжения для двигателей внутреннего сгорания, шатунных и упорных подшипников, вкладышей, которые защищены малыми патентами Республики Таджикистан № TJ 1327 от 2022г; № TJ 1383 от 2023г; № TJ 1424 от 2023г; № TJ 1545 от 2024г; № TJ 1626 от 2024.

Методы исследования и использованная аппаратура:

– метод микрорентгеноспектрального анализа состава сплавов на сканирующем микроскопе SEM;

– импульсно-фазовый метод изучения координат критического распада в несмешивающихся системах;

– метод исследования теплоёмкости сплавов в режиме «охлаждения» с использованием автоматической регистрации температуры образца от времени охлаждения;

– метод металлографии для проведения микроструктурного анализа сплавов (металлографический микроскоп марки БИОМЕД-1 Украина);

– метод Бринелля для определения твёрдости сплавов (твердомер MODEL HBRV-187.5D);

– метод термогравиметрии для изучения кинетики процесса окисления сплавов;

– рентгенофазовый анализ продуктов окислений сплавов (ДРОН-3М);

– потенциостатический метод для изучения анодных свойств свинцового баббита (прибор ПИ 50-1.1).

Положения, выносимые на защиту

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Степень достоверности и апробация результатов

Основные результаты диссертации обсуждались на: Всероссийской с международным участием научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых ТюмГНГУ «Новые технологии – нефтегазовому региону» (Тюмень, 2015); Межд. научно-практической конференции «Энергосбережение и инновационные технологии в топливо-энергетическом комплексе» Тюменского индустриального университета (Тюмень, 2016); Межд. научно-практическом семинаре «Наука – производству» ДФ НИТУ «МИСиС» (Душанбе, 2017); Межд. научно-практической конференции «XIII Ломоносовские чтения», Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова в городе Душанбе (Душанбе, 2023); Межд. научно-практической конференции «Новые достижения в области естественных наук и информационных технологий», Российско-Таджикский (Славянский) университет (Душанбе, 2023); Материалы докладов 88-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием). Белорусского

государственного технологического университета (Минск, 2023). Материалы IX Международной научной конференции «Современные проблемы физики», Физико-технический институт им. С.У. Умарова Национальной Академии наук Таджикистана. (Душанбе, 2024). Респ. научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан», Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан (Душанбе, 2016); Респ. научно-практической конференции «Актуальные проблемы и перспективы развития естественных и точных наук», Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в городе Душанбе (Душанбе, 2022); Респ. научно-практической конференции «Развитие и достижения физической науки в годы независимости», Физико-технический институт им. С.У. Умарова Национальной Академии наук Таджикистана (Душанбе, 2023).

Соответствие диссертации паспорту научной специальности 2.6.17 – Материаловедение (отрасль науки – технические). Содержание диссертации полностью соответствует паспорту научной специальности 2.6.17 – Материаловедение (технические науки): п.1-3, 6, 9-10 и 16 Паспорта.

Публикации по теме диссертации

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

Личный вклад автора

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

Структура и объем диссертации

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, приведены защищаемые положения.

В **первой главе** диссертации на основании литературного обзора по диаграммам состояния двойных систем свинца показано, что его взаимодействие с другими элементами периодической таблицы (ПТ) изучено в недостаточном объеме. В литературе опубликовано сравнительно мало полностью построенных двойных диаграмм состояния систем с участием Pb, что составило ~ 54% от общего количества его систем с 93 элементами. Не удалось найти никаких сведений о взаимодействии для 26 систем Pb с такими элементами как франций, радий,

прометий, эрбий, ванадий, тантал и др. Отсутствуют построенные диаграммы состояния, но они являются частично изученными системами свинца с 17 элементами, например, бериллием, скандием, неодимом, тербием и т.д. В большинстве случаев построенные диаграммы состояния подлежат уточнению с использованием более чистых исходных материалов и современных методов физико-химического анализа и термодинамических расчетов. Описаны классификация и маркировка баббитов и области их применения; физико-механические и эксплуатационные свойства баббитов с различными добавками. На основе выполненного обзора отмечено, что теплофизические свойства отдельных групп сплавов хорошо изучены. Однако в литературе отсутствует информация о физико-химических, теплофизических, кинетических, фазовых составов продуктов окисления, микроструктуры, механических и анодных свойствах свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами.

Во **второй главе** приведены результаты статистического прогноза по видам взаимодействия свинца с другими элементами ПТ, где отмечено, что:

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

- с щелочноземельными металлами II А группы (Ca, Sr, Ba), согласно прогнозу, свинец смешивается в жидком, и весьма ограниченно в твёрдом состоянии. Широкие области твёрдых растворов образуются в системе свинца с Mg. Свинец со всеми элементами II А группы образует промежуточные фазы. Эвтектика и перитектика предполагаются в системах Pb с Mg, Ca, Sr, Ba и Ra;

- элементы III А группы (Sc, Y, лантаноиды и актиноиды) со свинцом могут образовать интерметаллиды, эвтектические и перитектические смеси, ограниченные и весьма ограниченные области твёрдых растворов;

- элементы IV-VIII А групп со свинцом образуют монотектический тип взаимодействия. Некоторые критерии указывают на возможное образование промежуточных фаз при кристаллизации;

- элементы I-VI В групп со свинцом могут смешиваться в жидком состоянии, ограниченно растворяться в твёрдом состоянии и образовывать с ним промежуточные фазы. Системы свинца с Cd, In, Sn, Sb, Bi и Te, в отличие от других элементов этих групп, могут образовать диаграммы состояния с широкими областями твёрдых растворов.

На рисунке 1 приведены типовые диаграммы состояния с различными видами взаимодействия, которые может образовать свинец с другими элементами.

Третья глава диссертации посвящена применению статистических и термодинамических расчётов на ЭВМ по заранее составленным программам для построения диаграмм состояния свинца с элементами ПТ.

$$Q_{12} = ZN_0[H_{12} - 0.5(H_{11} + H_{22})], \quad (1)$$

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

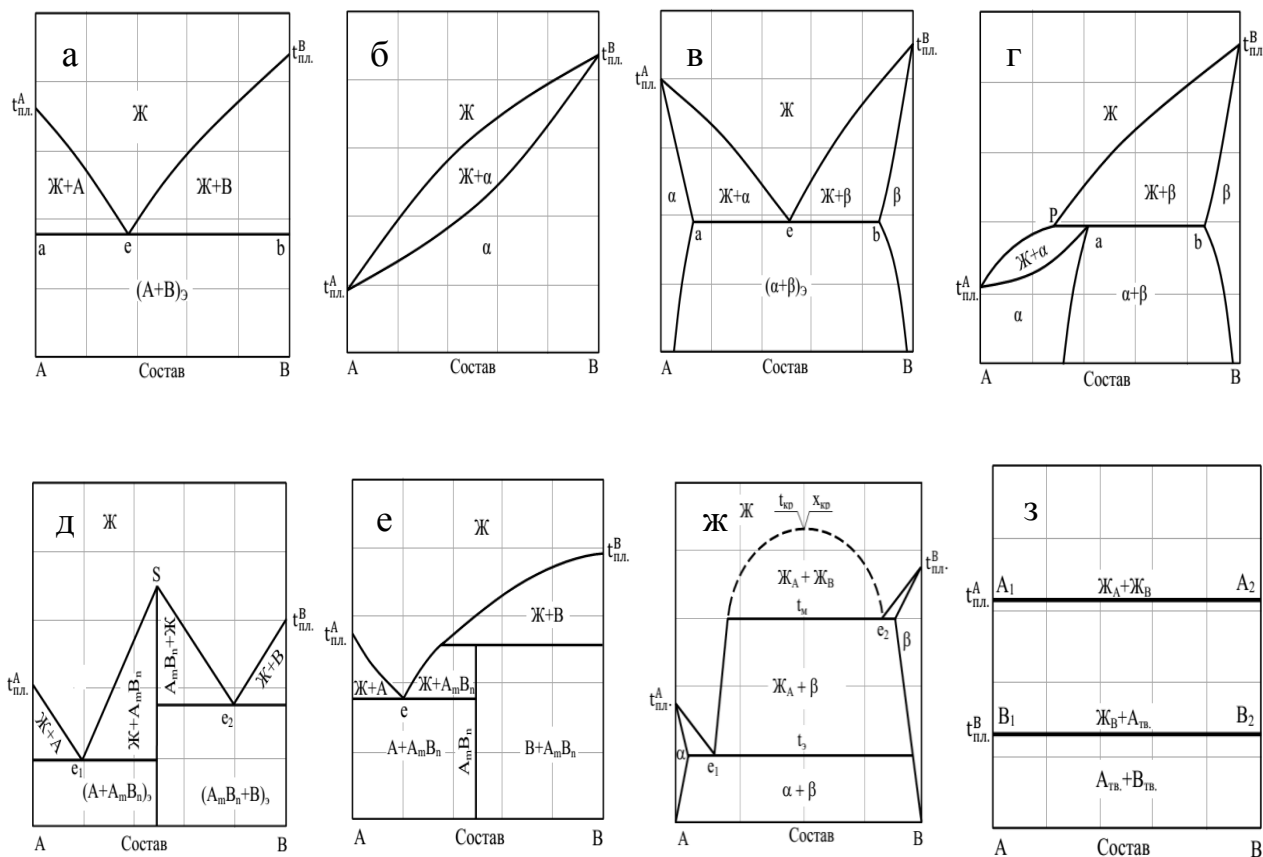


Рисунок 1 – Основные типы диаграмм состояния двухкомпонентных металлических систем: а – простая эвтектическая система, б – система с неограниченной растворимостью в жидком и твёрдом состояниях, в – простая эвтектическая система с ограниченными твёрдыми растворами, г – простая перитектическая система с ограниченными твёрдыми растворами, д – система эвтектического типа с образованием конгруэнтного соединения, е – система эвтектического типа с образованием инконгруэнтного соединения, ж – система монотектического типа с образованием весьма ограниченных твёрдых растворов, з – система с полным отсутствием взаимодействия между компонентами в твёрдом и жидком состояниях.

Значения энергии смешения Q_{12} нами были определены по методу Гильдебранда-Мотта:

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

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

Оценка энтальпии атомизации ($\Delta H^{\text{ат}}$) и мольного объёма (V) даёт возможность определить параметры растворимости (δ) в уравнении (2):

$$\delta = [(\Delta H^{\text{ат}} - RT/V)]^{1/2}, \quad (3)$$

где R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Значения принятых констант в уравнениях были взяты из специальных справочников.

Полученные результаты энергетических параметров в системах свинца с другими элементами ПТ представлены на рисунке 2 в качестве кривой, построенной в зависимости значений энергии смешения от порядкового номера элементов.

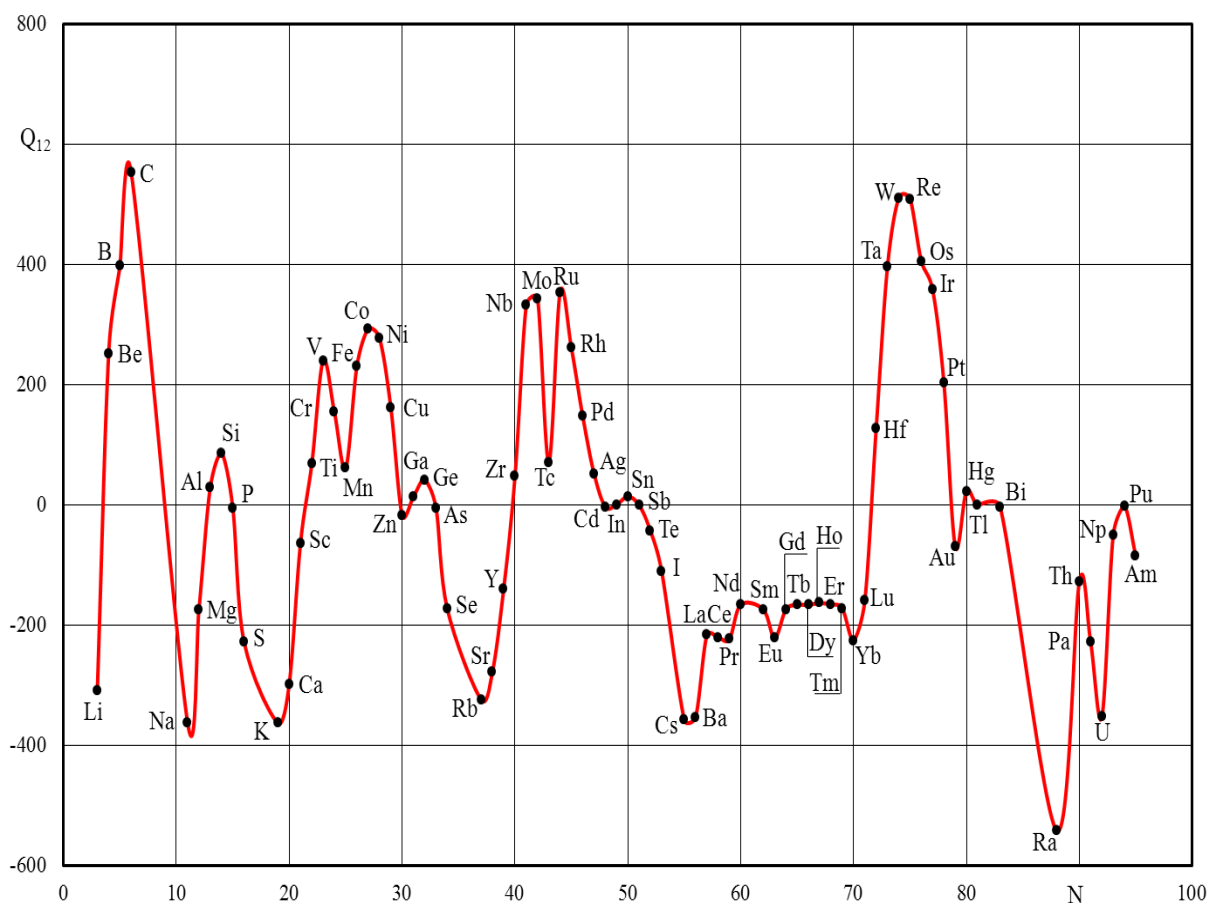


Рисунок 2 – Зависимость энергии смешения свинца (Q , кДж/г-ат.) с элементами ПТ от их порядкового номера (N).

Можно видеть (рисунок 2), что образовалось два класса систем:

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

Отрицательные значения Q_{12} указывают на сплавообразование в системах свинец-элементы ПТ, на диаграммах состояния которых возможно наблюдать наличие областей жидких, твёрдых растворов и интерметаллидов (рисунок 1, а-е). Несмешиваемостью в жидкости и образованием незначительных твёрдых растворов характеризуются двухкомпонентные системы свинца, когда $Q_{12} > 0$ (рисунок 1, ж-з). Анализ результатов прогноза показал, что они состыковываются с имеющимися расчётными и опытными данными.

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

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

$$(1 - \sigma) / (1 + \sigma) = \exp(-\Delta H / kT), \quad (4)$$

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

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

Если принять в расчет теплоты испарения, то энтальпии образования связей можно рассчитать для компонентов систем свинца, учитывая, что имеется 1 грамм-моль атомов 1-1 и 2-2:

$$-\Delta H_1^{\text{ат.}} = 0.5zN_0H_{11} \quad \text{и} \quad -\Delta H_2^{\text{ат.}} = 0.5zN_0H_{22} \quad (5)$$

Следовательно, с учетом уравнения (1), получим:

$$H_{12}zN_0 = Q_{12} - \Delta H_1^{\text{ат.}} - \Delta H_2^{\text{ат.}} \quad (6)$$

Вычисленные по уравнениям (1)-(6) значения Q_{12} и σ_{12} для систем свинца с другими элементами подверглись анализу.

Проведённый анализ расчёта показал, что к системам свинца, имеющим $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} \approx 1$, относятся системы с элементами: Be, Al, Si, Ga, In, Sn, Sb, Tl, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Hg (рисунок 1, ж). Их диаграммы состояния характеризуются несмешиваемостью компонентов в жидком и образованием ограниченных растворов в твёрдом состоянии, то есть в них наблюдается монотектический тип взаимодействия. К системам, имеющим $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} \approx -1$, относятся системы свинца с B, C, Ge, Nb, W, в которых компоненты полностью несмешиваются ни в жидком, ни в твёрдом состояниях (рисунок 1, з). В них наблюдается в начале кристаллизация легкоплавкого, затем тугоплавкого элементов. Если значения степени ближнего порядка (σ_{12}) близки к нулевым отметкам, то система будет характеризоваться проявлением промежуточных типов несмешиваемости, многие из которых подтверждены экспериментально.

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

Исходя из проделанного анализа существующих сведений и учитывая, что имеющиеся результаты различных авторов по системам Pb-ПМ (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn) противоречивы, перед нами встала задача по построению полных диаграмм состояния этих систем с учетом растворимости и неинвариантных превращений со стороны блоков взаимодействующих компонентов. Для этого использовались статистические и термодинамические критерии прогноза и расчета фазовых превращений.

Оценку взаимодействия свинца с ПМ в жидком состоянии производили, используя критерии В.М. Воздвиженского. Исходя из их положений, перитектические реакции характерны для систем без химического соединения при условии:

$$n_s \leq 1.20 \text{ и } n_T > 0.55 n_V^2. \quad (7)$$

В случае несоблюдения хотя бы одного из этих условий можно наблюдать эвтектические превращения со стороны блока легкоплавкого компонента. Вырожденная монотектика может существовать в этих системах при:

$$n_{ПК} = T_{пл.т} : T_{кип.л} \leq 1.03 - 1.10. \quad (8)$$

Соотношением величин n_T (температурный фактор) и n_V^2 (квадрат объёмного фактора) возможно спрогнозировать взаимодействие компонентов в твёрдом и жидком состояниях по критерию:

$$K_B = \frac{n_V^2}{n_T}. \quad (9)$$

Используя пороговые значения вышеуказанных статистических критериев, нами произведён прогноз вида диаграмм состояния недостаточно изученных систем Pb-ПМ. Согласно этим результатам, во всех системах Pb-ПМ, кроме системы Pb-Zn, должна проявляться возможность образования расслоения в жидком состоянии. При соблюдении дополнительного критерия (9) с пороговыми значениями $K_B > 5$ в системе Pb-Zn подтвердилась несмешиваемость компонентов.

Так как статистические критерии не позволяют провести четкое разделение диаграмм состояния с расслаиванием на системы с монотектикой и на системы, где компоненты кристаллизуются из собственных расплавов, нами применена оценка вида взаимодействия с помощью термодинамических представлений. Результаты прогноза типа диаграмм состояния на основании расчетов энергии смешения (Q_{12}) и степени ближнего порядка (σ_{12}) представлены в таблице 1, из которой можно видеть, что все системы отвечают условию $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} \approx 1$, где должно наблюдаться образование монотектического равновесия.

Таким образом, на основании методов статистического и термодинамического прогноза установлено, что диаграммы состояния систем Pb-ПМ относятся к монотектическому типу взаимодействия с эвтектическими превращениями со стороны легкоплавкого компонента – Pb. Полученные результаты дают возможность произвести расчет полных диаграмм состояния указанных систем.

Таблица 1 – Результаты расчета энергетических параметров взаимодействия для прогноза типа диаграмм состояния в системах Pb-ПМ

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

Примечание: Э – эвтектика; М – монотектика.

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

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

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

Применяя указанную методику, нами получены координаты узловых точек, по которым были построены полные диаграммы состояния систем свинец-ПМ (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn) (таблица 2). Опытные данные по ранее построенным диаграммам состояния свинец-ПМ были использованы для определения значений k . На рисунке 3 в качестве примера приведены построенные нами двойные диаграммы состояния свинца с медью и цинком.

Таблица 2 – Координаты узловых точек диаграмм состояния двухкомпонентных систем свинец-ПМ

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

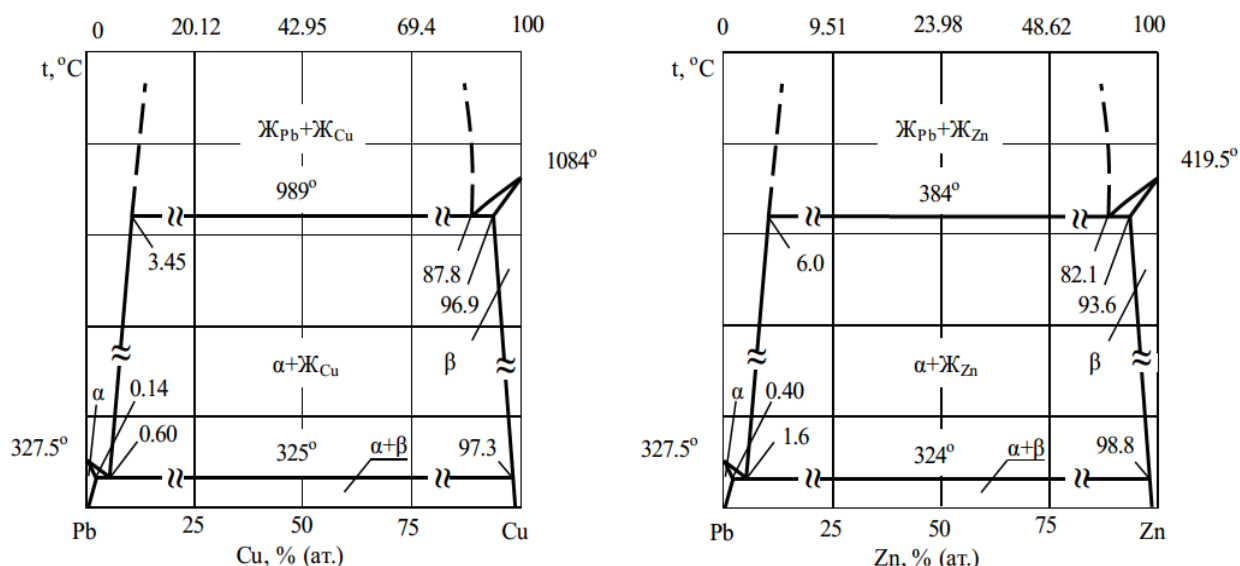


Рисунок 3 – Диаграммы состояния двойных систем свинца с медью и цинком

Расчёт термодинамической активности и свободной энергии Гиббса сплавов систем свинец-ПМ (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn)

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

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

Значения термодинамических функций компонентов в указанных системах находятся из выражений:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1 + x_2^2 (Q_1 - Q_2) + 2x_2^3 Q_2, \quad (10)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x_2 + x_1^2 (Q_1 + 2Q_2) - 2x_1^3 Q_2, \quad (11)$$

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

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

$$T_{кр} = [2(Q_1 - Q_2) x_2^{кр} (1 - x_2^{кр})] / R + [6Q_2 (x_2^{кр})^2 (1 - x_2^{кр})] / R, \quad (12)$$

$$x_2^{кр} = -(Q_1 - 4Q_2) / 9Q_2 - \{[(Q_1 - 4Q_2) / 9Q_2]^2 + (Q_1 - Q_2) / 9Q_2\}^{1/2}. \quad (13)$$

В (10)-(13) вошли параметры, которые можно определить по данным о фазовых равновесиях в системах Pb-Cr, Pb-Mn, Pb-Fe, Pb-Co, Pb-Ni, Pb-Cu и Pb-Zn. Величины констант межчастичного взаимодействия компонентов подсчитали из условий равенства их химических потенциалов в равновесных жидкостях при монотектической температуре (таблица 3).

Таблица 3 – Константы межчастичного взаимодействия и координаты критического распада в системах с участием свинца

Система	T_m	Состав фаз, ат. доли		Q_1	Q_2	Координаты критического распада	
		x_2'	x_2''			$x_2^{кр}$	$T_{кр}$
Pb-Cr	1875	0.0357	0.873	55308	-18393	0.3774	2953
Pb-Mn	1404	0.0365	0.872	41205	-13607	0.3781	2225
Pb-Fe	1774	0.0350	0.875	52573	-17454	0.3776	2841
Pb-Co	1742	0.0302	0.885	53406	-18048	0.3758	2884
Pb-Ni	1609	0.0302	0.887	49341	-16428	0.3773	2666
Pb-Cu	1262	0.0345	0.878	37534	-12305	0.6200	1510
Pb-Zn	657	0.0600	0.821	17131	-5565	0.6800	1250

Для наглядности нами рассматриваются расчёты по диаграмме состояния системы Pb-Cr. Можно видеть (таблица 3), что $x_2' = 0.0357$; $x_2'' = 0.873$; $T_m = 1875$; $Q_1 = 55308$ и $Q_2 = -18393$ Дж/г-ат. С учётом выражений (10) и (11) для коэффициентов активности компонентов в системе Pb-Cr при монотектической температуре 1875 К получили:

$$\ln f_{Pb} = 4.72 (1 - x_{Pb})^2 - 2.35 (1 - x_{Pb})^2, \quad (14)$$

$$\ln f_{Cr} = 1.18 (1 - x_{Cr})^2 + 2.35 (1 - x_{Cr})^2. \quad (15)$$

Построенные по уравнениям (14) и (15) кривые активности свинца и хрома с учётом $a = f \cdot x$ при монотектической температуре приведены на рисунке 4.

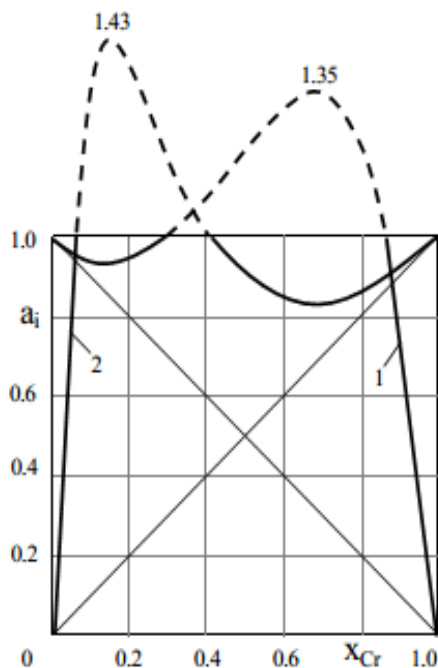


Рисунок 4 – Зависимость активности (a_i) свинца (1) и хрома (2) в системе Pb-Cr от концентрации (x_{Cr}).

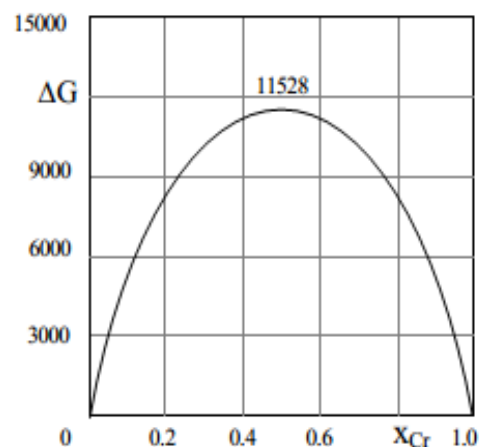


Рисунок 5 – Зависимость избыточной энергии Гиббса (ΔG , Дж/г-ат.) от концентрации (x_{Cr}) в системе Pb-Cr.

Результаты показали, что система в области высоких концентраций характеризуется наличием больших положительных отклонений от закона Рауля, указывающих на отсутствие растворимости между компонентами. Для областей с низкими концентрациями элементов подобные отклонения являются небольшими, т.е. здесь может наблюдаться ограниченная растворимость компонентов друг в друге или образование невариантных превращений.

Иными словами, участки концентрационной зависимости активностей компонентов, где $a_i > 1$, указывают на появление ограниченной растворимости в жидком состоянии и возможности расслоения раствора на две фазы. Точка пересечения кривых активностей определяет концентрацию раствора, соответствующую критическому распаду гомогенного раствора.

Концентрационную зависимость избыточной свободной энергии Гиббса в рамках модели регулярного раствора для сплавов системы Pb-Cr можно определить выражением:

$$\Delta G^{\text{изб}} = \Delta H_{\text{см}} = 55308 x_{\text{Pb}} \cdot x_{\text{Cr}} + 18393 x_{\text{Pb}} \cdot x_{\text{Cr}}^2. \quad (16)$$

Полученные по уравнению (16) результаты расчётов приведены на рисунке 5. Отсюда можно заключить, что сплавление свинца и хрома происходит со значительным поглощением тепла. Эти данные хорошо согласуются с характером фазового равновесия системы Pb-Cr. Расчёты по уравнениям (12) и (13) показывают, что координаты кривых распада на диаграмме состояния Pb-Cr соответствуют $T_{\text{кр}} = 2953$ и $x_2^{\text{кр}} = 0.3774$. Аналогичные расчёты произвели для остальных систем Pb-Mn, Pb-Fe, Pb-Co, Pb-Ni, Pb-Cu и Pb-Zn (табл. 3).

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

Расчёт взаимной растворимости компонентов в жидком и твердом состояниях в системах свинца с щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами ЦЗМ

Отсутствие некоторых экспериментальных данных по взаимной растворимости компонентов в системах Pb-ЦЗМ побудило нас, используя расчетные методы, восполнить этот пробел. С этой целью были применены расчетно-теоретические методы, приводимые в данной работе.

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

Теоретические разработки основ ликвационного рафинирования свинца

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

Для оценки возможности взаимной растворимости свинца с другими элементами ПТ на основании справочных данных рассчитывали значения энергии взаимообмена (Q_{12}) в приближении Гильдебранда-Мотта с использованием уравнения (2) и степени ближнего порядка (σ_{12}) по выражению (4).

Результаты расчетов по указанным уравнениям анализировались для систем свинца с элементами, имеющими $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} = -1$, на основании чего установлено, что к таковым относятся системы Pb с В, С, Р, Ge, Nb, W. Полученные данные для этих систем приведены в таблице 4 и на рисунке 6.

Следует отметить, что диаграммы состояния, показанные на рисунке 6, приводятся впервые. Из них видно, что Pb с В, С, Р, Ge, Nb и W образует системы с полной несмешиваемостью компонентов в жидком и отсутствием растворимости в твёрдом состояниях. Взаимное легирование свинца вторыми компонентами, так и вторых компонентов свинцом практически не изменяет температуры плавления компонентов. В этих системах при охлаждении расплава происходит последовательная кристаллизация каждого из компонентов в зависимости от температур плавления.

Таблица 4 – Значения параметров взаимодействия Pb с В, С, Р, Ge, Nb и W

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

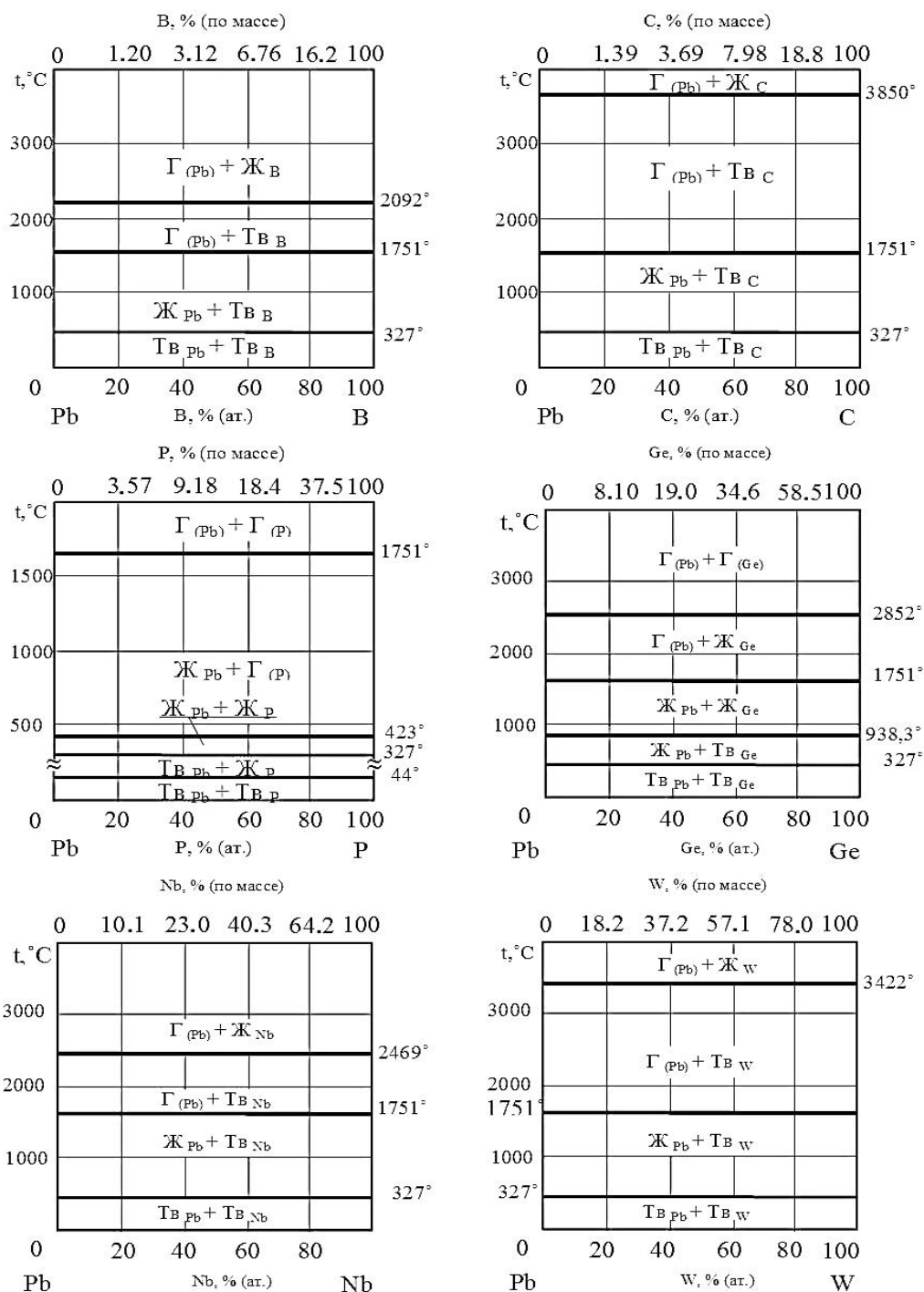
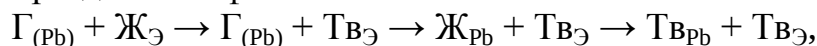
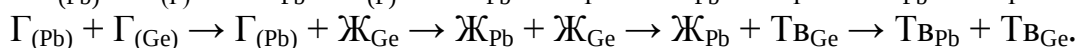
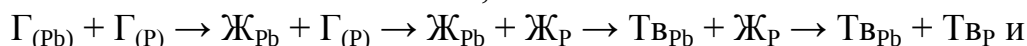


Рисунок 6 – Диаграммы состояния двухкомпонентных систем:
Pb – элемент (B, C, P, Ge, Nb и W).

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



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



Конечной операцией рафинирования является получение чистого Pb.

Четвёртая глава посвящена экспериментальным исследованиям физико-химических свойств двойных сплавов систем Pb-Cu, Pb-Zn и Pb-PЗМ. При этом в качестве исходных материалов использовали свинец – С0 и С00, цинк – Ц1, медь – М1к, марки которых соответствовали высокой технической чистоте с содержанием основного металла 99.9-99.998% (по массе). С помощью аналитических весов «АРВ-200» взвешивалась шихта с точностью до 0.01 г, которую готовили с учётом угара компонентов сплава. Элементный состав образцов определяли на южнокорейском сканирующем микроскопе SEM AIS2100. С целью определения области расслаивания в системах Pb-Cu и Pb-Zn навески брали с точностью 10^{-4} г, вакуумировали до 10^{-4} Па и запаивали в кварцевых ампулах. Температуру контролировали двумя термопарами хромель-алюмелевой и вольфрам-рениевой ВР-5/20.

Методика экспериментального определения области расслаивания двойных металлических систем

Определение области расслаивания двойных металлических систем связано с построением моновариантной линии равновесия $Ж_1 \leftrightarrow Ж_2$, что является сложной задачей физико-химического характера. К настоящему времени для получения информации о существовании области расслаивания разработаны более эффективные акустические исследования распространения звука в бинарных жидких сплавах. Сущность данного метода заключается в том, что измеряется скорость распространения ультразвука V_s в зависимости от высоты h столба расплава и анализируется $V_s - h$ характеристика при определённой температуре. Комплекс $V_s - h$ характеристик, определённых при различных температурах и концентрациях, предоставляет полную информацию о координатах критического распада гомогенного расплава на две отдельные жидкие фазы.

Для определения области расслаивания двойных систем Pb-Cu и Pb-Zn по указанному методу нами использовалась установка, которая состоит из генератора высокочастотных синусоидальных сигналов Г4-102А, осциллографа С1-70 и электронно-цифрового частотомера ЧЗ-34А. На рисунке 7 приведена схема указанной установки по измерению скорости ультразвука в гомогенно-гетерогенных расплавах.

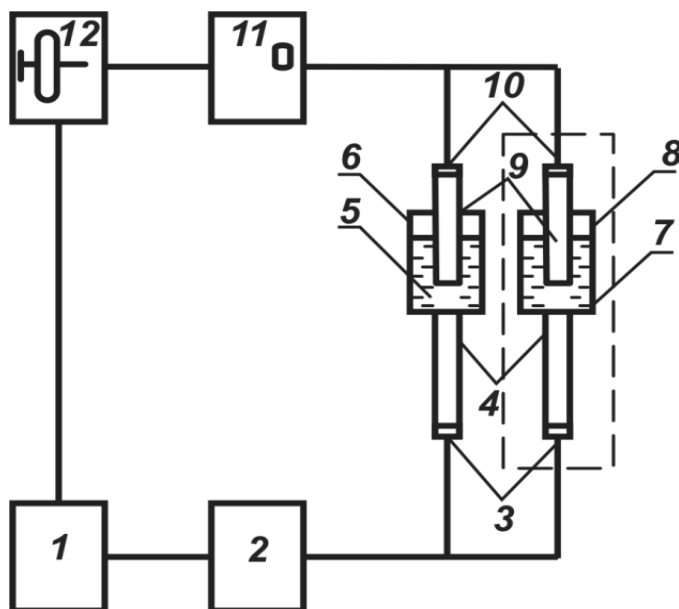


Рисунок 7 – Схема установки для измерения скорости распространения ультразвука в гомогенно-гетерогенных расплавах

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

Определение координат критического распада в расплавах систем

Pb-Cu и Pb-Zn

Изучение координат критического распада несмешивающихся фаз в системах Pb-Cu и Pb-Zn проводилось импульсно-фазовым методом. Во время исследований рабочий объем акустической установки откачивали до 10^{-2} Па и в целях исключения попадания воздуха в него заполняли высокочистым аргонном до давления, превышающего атмосферное на 0.1-0.15 Па. 2-3 МГц составила несущая частота ультразвуковых импульсов. Погрешность измерений не превышала 0.1%. На торцы звукопроводов наносили тонкий слой борного ангидрида B_2O_3 толщиной около 10 мк для получения устойчивого акустического контакта между волноводами и расплавами. Результаты измерений скорости распространения ультразвука по высоте расплава $Pb_{0.35}Cu_{0.65}$ при различных температурах представлены на рисунке 8. Следует отметить, что перед измерениями при каждой температуре расплавы выдерживали в течение 20 минут.

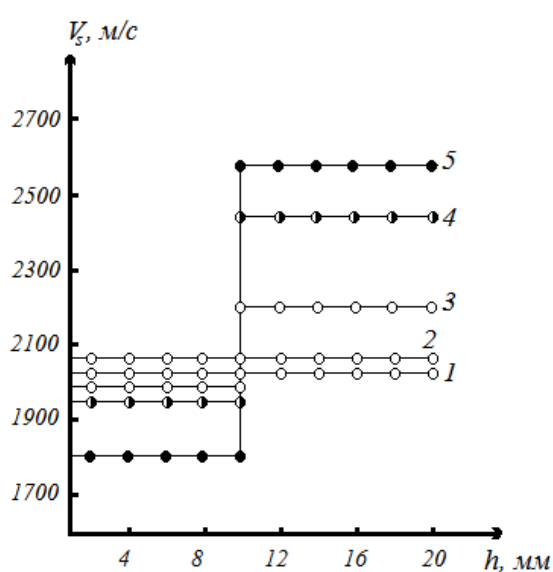


Рисунок 8 – Кривые зависимости изменения скорости распространения ультразвука от температуры по высоте столба расслаивающегося расплава ($Pb_{0.35}Cu_{0.65}$) в системе Pb-Cu: 1-1317; 2-1291; 3-1271; 4-1258; 5-1248 К.

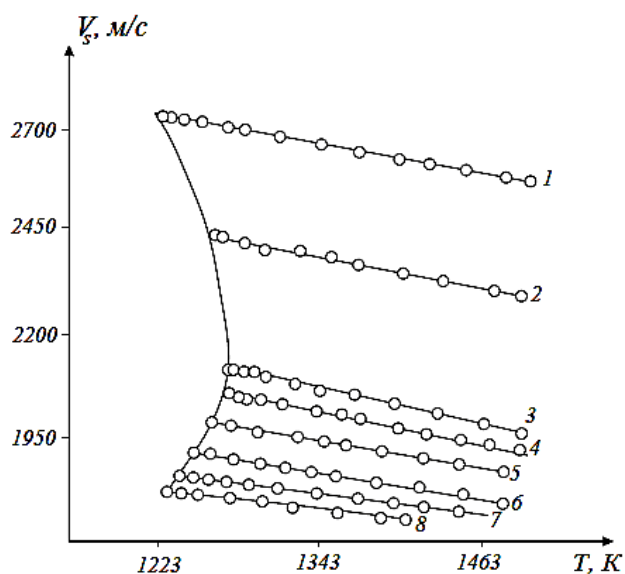


Рисунок 9 – Огибающая кривая температурно-концентрационной зависимости скорости распространения ультразвука в расплавах системы Pb-Cu.

Можно видеть, что при температуре 1317 и 1291 К (линии 1 и 2) $v_s - h$ характеристики представляют прямые параллельные оси h , т.е. скорость ультразвука не зависит от высоты столба, что и должно быть для однородного раствора. Характер проявления линии 3 изменился, и она расположилась на ступень выше, т.е. при 1271 К гомогенный расплав распался на две жидкости. Затем при 1258 и 1248 К величина ступеньки Δv_s увеличилась (4 и 5 характеристики), что указывает на повышение концентрационного разрыва в проявляющихся слоях с понижением температуры. Ступеньки 3 и 5 $v_s - h$ характеристик фиксируются с наибольшей точностью при одной и той же высоте. Подтверждение того, что граница между образовавшимися слоями при изменении температуры от расслаивания до монотектики находится в одном положении, свидетельствует о перераспределении атомов элементов без изменения объема фаз и массы. Поэтому данный состав можно считать критическим, а температуру $v_s - h$ характеристики 3, которая фиксируется чётко, критической (рисунок 8, 9).

Определяя $v_s - h$ характеристики для расплавов других концентраций, можно выстроить весь купол распада на диаграмме состояния. Для этого по полученным данным строится концентрационно-температурная зависимость скорости ультразвука. Такая зависимость в виде политерм 1-8 с исходными концентрациями (15, 20, 30, 35, 40, 50, 60 и 65 ат.% Pb, соответственно) компонентов для расплавов системы Pb-Cu представлена на рисунке 10.

Образовавшаяся огибающая кривая представляет собой концентрационно-температурную зависимость v_s вдоль купола распада. Все политермы при $T > T_{кр}$ имеют отрицательный наклон к оси температур. Подобное изменение скорости ультразвука объясняется тем, что выше критической температуры существует гомогенный расплав. Так как политермы линейно спадают с температурой, начиная от температур распада, никаких аномалий на рисунке 10 не просматривается. Этот факт указывает на то, что нет заметного развития крупномасштабных флуктуаций в расплавах данной системы.

На основании результатов проведенных исследований, представленных на рисунках 8 и 9, построили кривую моновариантного равновесия, ограничивающую область расслаивания на диаграмме состояния системы Pb-Cu (рисунок 10, б). Установлено, что в системе характер кривой моновариантного равновесия $Ж_1-Ж_2$ представляет собой асимметричную бинодаль с максимумом, смещённым в сторону больших концентраций меди. Высота области расслаивания, представляющая разницу между $T_{кр}$ и T_m , составляет 43° , а координаты критической точки: температура – (1271 ± 2) К; состав – 0.35 ат. доли Pb; остальное Cu. На рисунке 10 для сравнения приведены диаграммы состояния системы Pb-Cu, построенные расчётом (а) и экспериментально (б), где можно наблюдать удовлетворительное сходство и совпадение результатов (таблица 5).

Аналогичные экспериментальные исследования скорости распространения ультразвука v_s в зависимости от высоты h столба жидкости при различных температурах и концентрациях были проведены для системы Pb-Zn, результатом которых стала построенная диаграмма состояния указанной системы (таблица 5).

Таблица 5 – Сравнение расчетных и экспериментальных данных координат узловых точек диаграмм состояния системах Pb-Cu и Pb-Zn

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

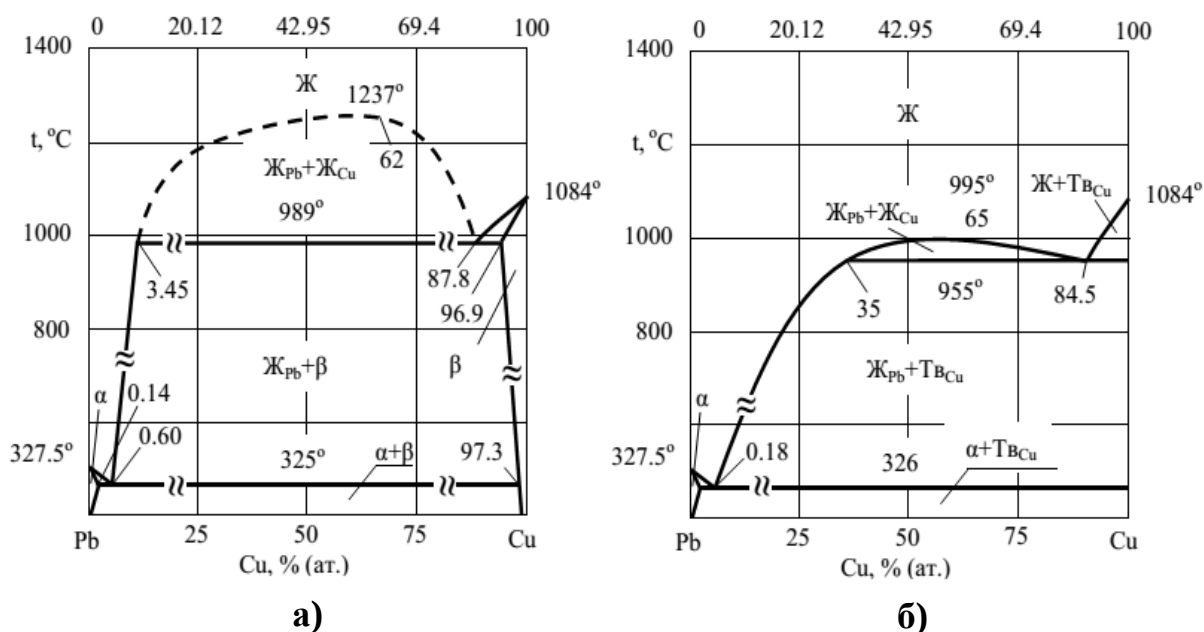


Рисунок 10 – Диаграммы состояния системы Pb-Cu:
а – расчётная, б – экспериментальная.

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

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

В работе рассматриваются результаты произведённого нами корреляционного анализа термодинамических свойств соединений составов Pb_3PZM , Pb_2PZM , Pb_4PZM_3 и эквимольного состава $PbPZM$. На их основании был произведён системный анализ искомых величин для других соединений с целью установления ряда закономерностей при их изменении.

Сравнение рассчитанных нами значений температур плавления интерметаллидов указанных составов с имеющимися литературными данными показало, что между ними наблюдается хорошее сходство величин, подтверждающее достоверность полученных полуэмпирическими методами результатов.

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

Определение закономерности изменения энтальпии плавления химических соединений систем Pb-РЗМ

Полученные значения температур плавления ИМ систем Pb-РЗМ по вышеуказанной методике нами были применены для расчёта значений энтальпии плавления этих же составов. С учётом полученных значений энтальпии плавления установлены закономерности их изменения от порядкового номера второго компонента, которые проявляются с «тетрад-эффектом», согласно разделению РЗМ по подгруппам.

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

Результаты показали, что закономерности изменения температуры и энтальпии плавления ИМ систем Pb-РЗМ от их состава носят идентичный характер. В этих закономерностях наиболее ярко проявляются индивидуальные особенности электронного строения РЗМ.

В **пятой главе** приведены экспериментальные результаты исследования микроструктуры, механических, теплофизических и термодинамических свойствах свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами.

Изучение микроструктуры является одним из главных средств в исследовании сплавов. Это дает возможность определять влияние различных деформационных и термических обработок на свойства готовой продукции, а также анализировать причины её брака.

Микроструктуру свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами исследовали на световом микроскопе марки БИОМЕД-1. Для исследования микроструктуры исследуемых образцов из полученного расплава отливались цилиндрические образцы диаметром 10-16 мм и высотой 5-10 мм. Каждый образец предварительно отшлифовывали, обезжиривали спиртом и погружали в 20%-ной водный раствор азотной кислоты. Время травления составляло от 10 до 20 с. После травления микрошлиф промывали в проточной воде и тщательно высушивали прижатием к чистой фильтровальной бумаге.

Микроструктуры свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами представлены на рисунках 11, 12. Видны кристаллы SbSn на фоне тройной эвтектики Pb+SbSn+ γ , а также небольшое количество иглообразных кристаллов химических соединений. Баббит на основе свинца по составу лежит на линии Pb-SnSb, поэтому его кристаллизация закончится образованием двойной эвтектики $\alpha(\text{Pb}) + \beta(\text{SnSb})$.

Добавки щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов от 0.01 до 1.0 мас. % значительно измельчают структурные составляющие исходного

сплава, и она становится однородной и мелкозернистой. Среди щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов наиболее эффективным модификатором является калий и барий.

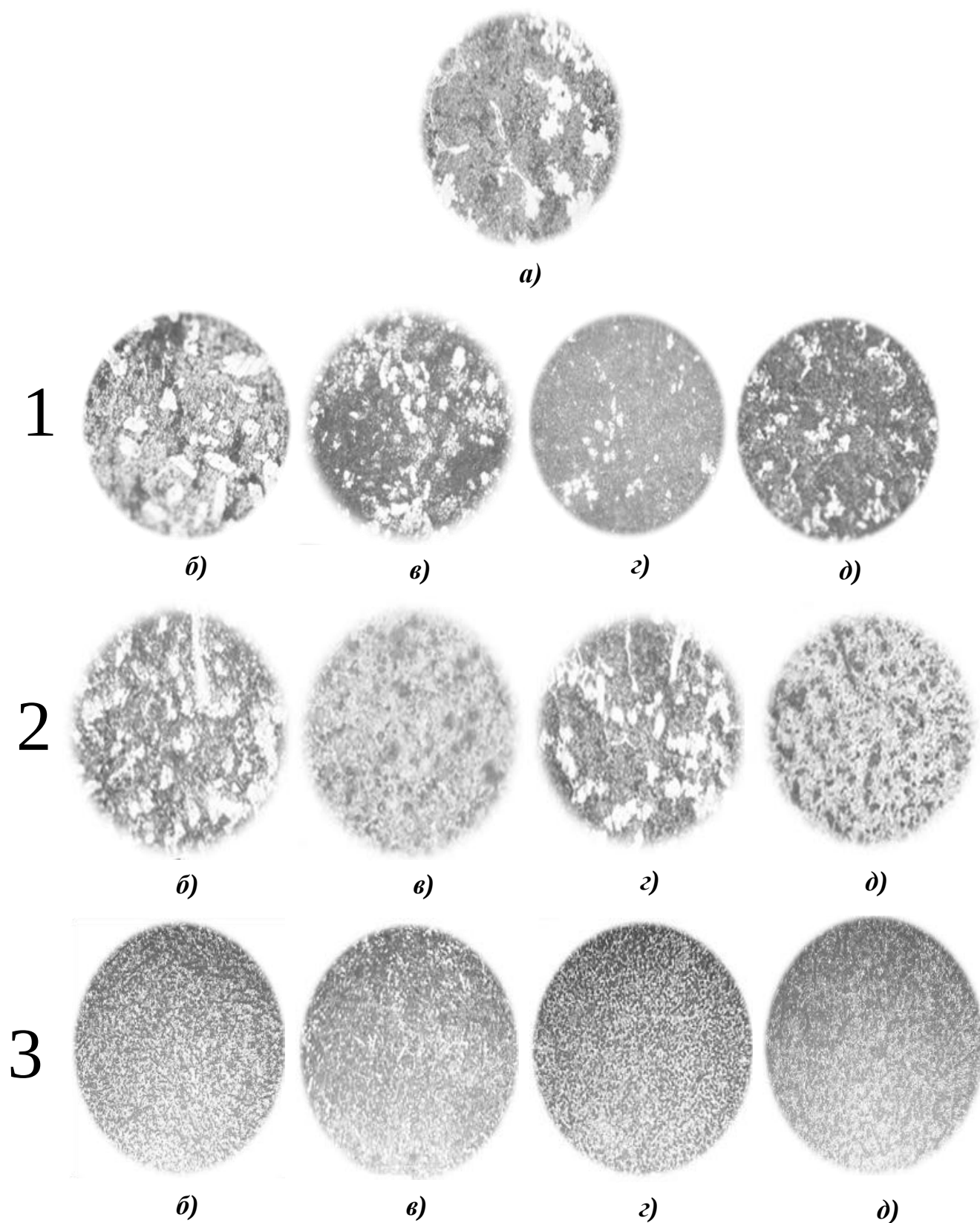


Рисунок 11. Микроструктуры (x500) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего литий (1), натрий (2) и калий (3), мас. %: 0.01 (б), 0.1 (в), 0.5 (г), 1.0 (д)

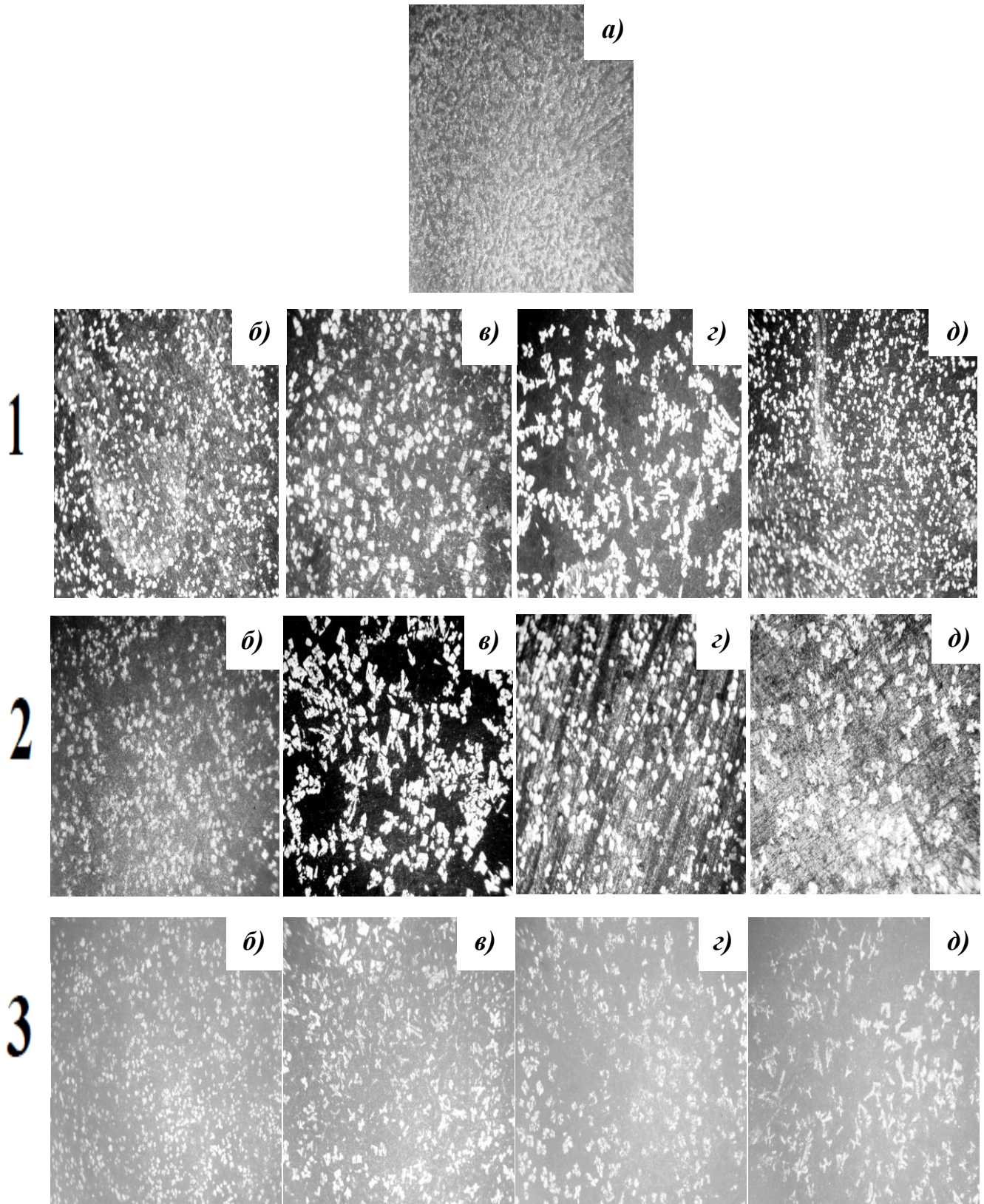


Рисунок 12. Микроструктуры (x500) свинцового баббита Б (PbSb15Sn10) (а), содержащего кальций (1), стронций (2) и барий (3), мас. %: 0.01 (б), 0.1 (в), 0.5 (г), 1.0 (д)

Одним из широко распространенных видов механических испытаний металлов и сплавов является измерение твёрдости. Так как большинство свойств металлов и сплавов определяется его структурой, по значению твёрдости можно сделать предварительные выводы о других механических свойствах металлов и сплавов. Измерение твёрдости позволяет сделать выводы о наличии или

отсутствии в деталях упрочненных поверхностей в результате различных видов термической обработки сплавов, связанной с изменением структуры по сечению детали.

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

Существует приближенная зависимость предел прочности и твёрдости металлов по Бринеллю:

$$\sigma_B = k \cdot HB, \text{ МПа.} \quad (17)$$

Значение k для свинцовых сплавов равно 0.07. С учётом этого пересчитано значение σ_B сплавов. Результаты расчетов представлены в таблице 6. Как видно при добавке щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов до 1.0 мас. % твёрдость и прочность исходного сплава повышается.

Таблица 6 – Твёрдость и расчётная прочность свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного литием, натрием, калием, кальцием, стронцием и барием

Содержание Li, Na, K, Ca, Sr и Ba в баббите, мас. %	*Твёрдость HB, кгс/мм ²	*Твёрдость HB, МПа	Расчётная прочность, МПа
0.0	21.6	211.68	14.81
0.01 Li	16.29	159.75	11.18
0.1 Li	17.72	173.77	12.16
0.5 Li	19.43	190.54	13.33
1.0 Li	21.87	214.47	15.01
0.01 Na	17.54	172.01	12.04
0.1 Na	18.46	181.03	12.67
0.5 Na	20.94	205.35	14.37
1.0 Na	22.36	219.27	15.34
0.01 K	16.86	165.34	11.57
0.1 K	18.00	176.51	12.35
0.5 K	20.27	198.72	13.91
1.0 K	22.12	216.92	15.18
0.01 Ca	33.9	332.44	23.27
0.1 Ca	34.4	337.34	23.61
0.5 Ca	36.2	355.01	24.85
1.0 Ca	38.8	380.49	26.63
0.01 Sr	34.4	337.34	23.61
0.1 Sr	40.2	394.22	27.59
0.5 Sr	42.4	415.80	29.10
1.0 Sr	44.8	439.33	30.75
0.01 Ba	36.0	353.03	24.71
0.1 Ba	42.4	415.80	29.10
0.5 Ba	50.3	493.27	34.52
1.0 Ba	56.1	550.15	38.51

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

Одним из методов, позволяющий корректно установить температурную зависимость теплоёмкости $C_p^0 = f(T)$ металлов и сплавов в области высоких температур, является метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов, исследуемого и эталонного, по закону охлаждения Ньютона-Рихмана.

Образцы изготавливаются в виде цилиндра длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставляются термопары. Каждый из них нагревается до достаточно высокой температуры, а затем дают возможность остывать, записывая температуру через определённые отрезки времени, т.е. снимая кривую охлаждения. Условия, в которых происходит остывание образцов, должны быть одинаковыми.

Для двух образцов одинакового размера при допущении площади их поверхности $S_1 = S_2$ и коэффициенты теплоотдачи $\alpha_1 = \alpha_2$, теплоёмкость определяется по формуле:

$$C_{p_2}^0 = C_{p_1}^0 \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (18)$$

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

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

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

Для определения скорости охлаждения строят кривые охлаждения исследуемых образцов. Кривая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его в неподвижном воздухе. Экспериментально полученные скорости охлаждения образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами и эталона (Pb марки С00) представлены на рисунке 13. Шаг измерения температуры составил 0.1 К. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 313 К до 673 К составляла $\pm 1\%$, а в интервале более 673 К $\pm 2.5\%$. Погрешность измерения теплоёмкости по предлагаемой методике не превышает 4%. В нашем случае погрешность не превышал 1.5%. Вся обработка результатов производилась по программе MS Excel и графики строились с помощью программы Sigma Plot 10.0. Коэффициент корреляции составил не менее 0.999.

Полученные кривые охлаждения образцов из полученных сплавов описываются уравнением вида:

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (19)$$

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

Дифференцируя уравнение (19) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов из сплавов

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (20)$$

Кривые зависимости скорости охлаждения от температуры для образцов представлены на рисунке 13. Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (20) для исследованных образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными (Li, Na, K), щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами и эталона (Pb марки С00), приведены в таблице 7.

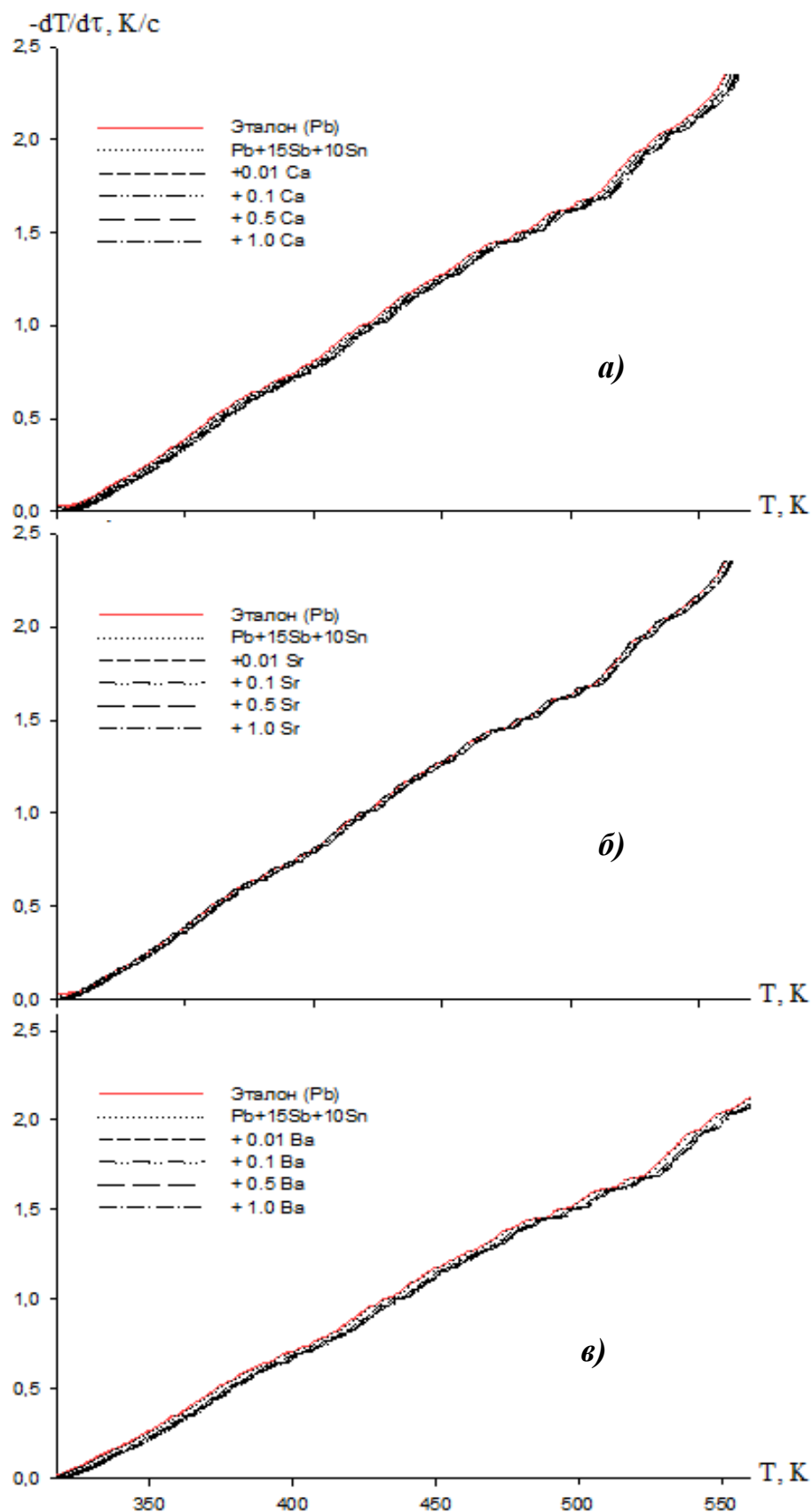


Рисунок 13 – График изменения скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), кальцием (а), стронцием (б), барием (в), мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5) и эталона (Pb марки С00).

Таблица 7 – Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (20) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными (Li, Na, K), щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами и эталона (Pb марки C00).

Содержание Li, Na, K, Ca, Sr и Ba в баббите, мас. %	a , К	$b \cdot 10^{-2}$, c^{-1}	p , К	$k \cdot 10^{-4}$, c^{-1}	ab , Kc^{-1}	$pk \cdot 10^{-3}$, Kc^{-1}
0.0	264.43	8.87	309.67	2.77	2.34	8.59
0.01 Li	264.44	8.87	304.88	2.82	2.35	8.60
0.1 Li	264.44	8.87	306.28	2.81	2.35	8.60
0.5 Li	264.44	8.87	307.18	2.80	2.35	8.60
1.0 Li	264.43	8.87	308.08	2.79	2.34	8.59
0.01 Na	264.44	8.87	301.88	2.85	2.35	8.61
0.1 Na	264.44	8.87	303.28	2.84	2.35	8.60
0.5 Na	264.43	8.87	304.18	2.83	2.35	8.60
1.0 Na	264.43	8.87	303.48	2.83	2.34	8.59
0.01 K	264.44	8.87	303.18	2.80	2.33	8.49
0.1 K	264.44	8.87	305.88	2.82	2.35	8.56
0.5 K	264.44	8.87	307.18	2.83	2.35	8.60
1.0 K	264.44	8.87	307.28	2.86	2.35	8.60
0.01 Ca	264.44	8.87	311.38	2.76	2.35	8.60
0.1 Ca	264.44	8.87	312.78	2.75	2.35	8.60
0.5 Ca	264.44	8.87	313.68	2.74	2.35	8.59
1.0 Ca	264.43	8.87	314.57	2.73	2.34	8.59
0.01 Sr	264.44	8.87	308.38	2.79	2.35	8.60
0.1 Sr	264.44	8.87	310.78	2.77	2.35	8.60
0.5 Sr	264.44	8.87	311.68	2.76	2.35	8.59
1.0 Sr	264.44	8.87	326.07	2.63	2.34	8.59
0.01 Ba	264.44	8.87	325.88	2.64	2.35	8.59
0.1 Ba	264.44	8.87	327.28	2.63	2.35	8.59
0.5 Ba	264.44	8.87	327.17	2.62	2.35	8.59
1.0 Ba	264.42	8.87	328.17	2.62	2.35	8.59
Эталон	264.43	8.87	308.67	2.78	2.34	8.59

Далее по рассчитанным значениям величин скоростей охладений образцов из сплавов и теплоёмкости эталона по уравнению (18) была вычислена удельная теплоёмкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными (Li, Na, K), щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами и эталона (Pb марки C00). В таблице 9 и на рисунке 14 обобщены результаты исследования величины удельной теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными (Li, Na, K), щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами и эталона (Pb марки C00) на примере сплавов, содержащих 1.0 мас. % добавки. Видно, что удельная теплоёмкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) увеличивается при введении щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов. Проведя полиномиальную регрессию, получили следующую общую уравнению для описания температурной зависимости теплоёмкости сплавов

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (21)$$

Значения коэффициентов в уравнении (21) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными (Li, Na, K), щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами и эталона (Pb марки С00) представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (21) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными (Li, Na, K), щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами и эталона (Pb марки С00).

Содержание Li, Na, K, Ca, Sr и Ba в баббите, мас. %	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-3}$, Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции (R ²)
0.0	150.57	-0.08	3.65	-2.97	0.999
0.01 Li	151.02	-0.08	7.00	-3.02	0.999
0.1 Li	154.96	-0.09	4.17	-3.46	0.999
0.5 Li	172.56	-0.15	6.26	-5.42	0.999
1.0 Li	194.52	-0.22	8.87	-7.86	0.999
0.01 Na	151.13	-0.08	3.56	-2.91	0.999
0.1 Na	151.49	-0.08	5.60	-2.87	0.999
0.5 Na	153.95	-0.04	2.73	-2.30	0.999
1.0 Na	156.01	-0.04	2.73	-2.30	0.998
0.01 K	150.71	-0.08	3.61	-2.30	0.999
0.1 K	150.77	-0.08	3.63	-2.91	0.999
0.5 K	151.24	-0.07	3.37	-2.87	0.999
1.0 K	151.87	-0.05	3.04	-2.68	0.998
0.01 Ca	150.73	-0.08	3.67	-2.99	0.999
0.1 Ca	151.92	-0.09	3.82	-3.10	0.999
0.5 Ca	157.23	-0.11	4.51	-3.62	0.999
1.0 Ca	163.87	-0.15	5.37	-4.26	0.999
0.01 Sr	150,63	-0.08	3.65	-2.97	0.999
0.1 Sr	150.93	-0.08	3.68	-3.00	0.999
0.5 Sr	152.28	-0.09	3.81	-3.08	0.999
1.0 Sr	153.97	-0.09	3.98	-3.19	0.999
0.01 Ba	150.49	-0.08	3.63	-2.95	0.999
0.1 Ba	149.50	-0.07	3.50	-2.88	0.999
0.5 Ba	145.17	-0.04	2.90	-2.47	0.999
1.0 Ba	139.74	-0.01	2.15	- 1.97	0.999
Эталон	105.60	0.09	0.08	0.05	1.00

С использованием рассчитанных значений теплоёмкости и экспериментально полученных величин скоростей охлаждения образцов, нами вычислена коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с кальцием, стронцием и барием по формуле:

$$\alpha = \frac{C_p^0 \cdot m \cdot \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}, \quad (22)$$

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

Таблица 9 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с 1.0 мас. % Li, Na, K, Ca, Sr, Ba и эталона (Pb марки С00).

Т, К	Теплоёмкость сплавов, Дж/(кг·К)							
	Содержание Li, Na, K, Ca, Sr и Ba в баббите, мас. %							
	Эталон	0.0	1.0 Li	1.0 Na	1.0 K	1.0 Ca	1.0 Sr	1.0 Ba
300	127.50	149.84	184.41	160.86	156.16	155.10	151.69	150.59
350	130.23	152.73	189.33	163.83	159.22	158.19	154.64	153.92
400	132.80	155.88	194.57	166.96	162.43	161.73	157.91	157.29
450	135.24	159.08	199.52	170.08	165.61	165.39	161.26	160.56
500	137.60	162.09	203.60	173.00	168.87	168.55	164.45	163.57
550	139.90	164.71	206.22	175.57	171.84	171.08	167.23	166.17

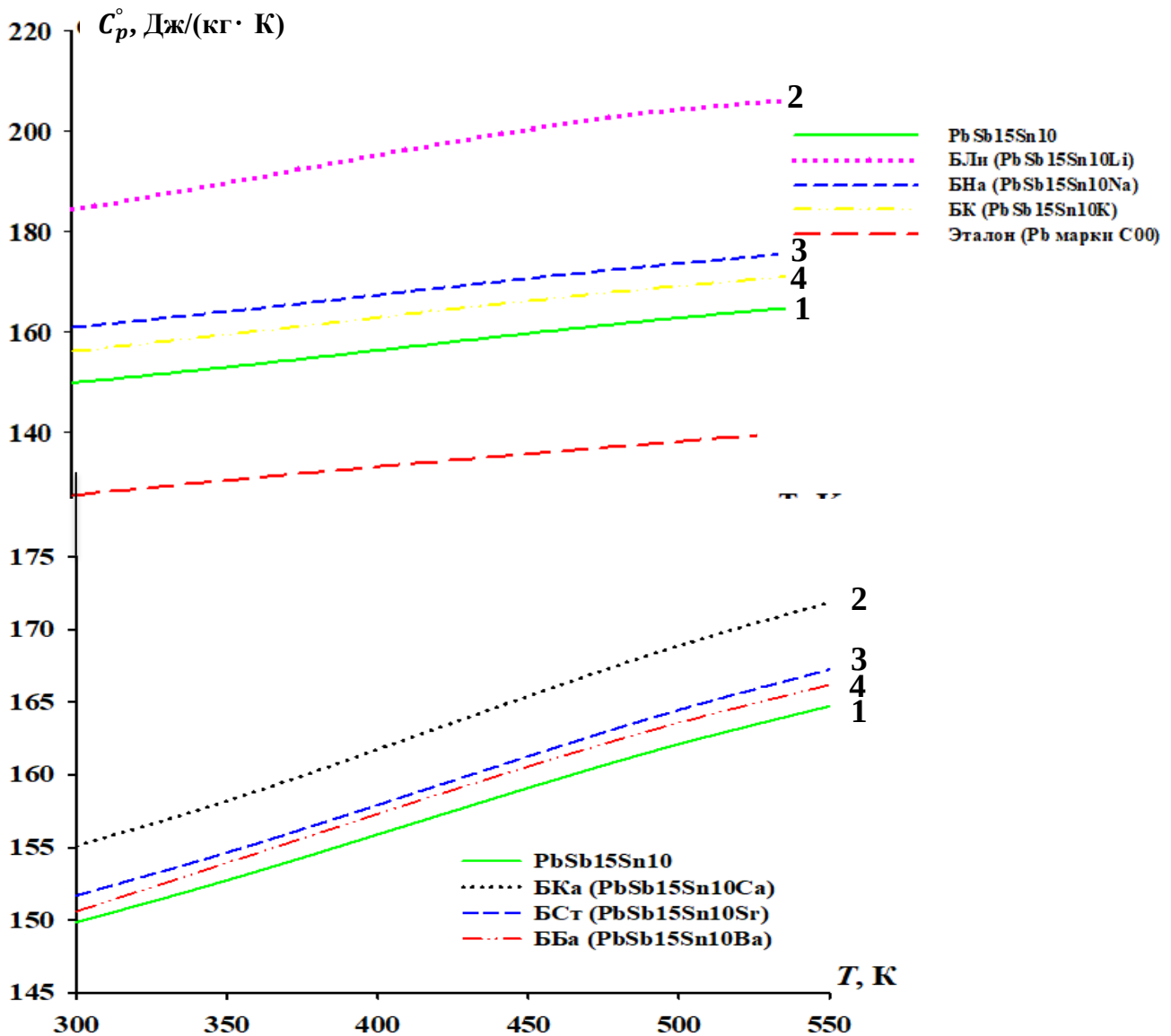


Рисунок 14 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1) с Li, Ca (2), Na, Sr (3), K, Ba (4) и эталона (Pb марки С00).

На рисунке 15 приведены результаты расчета коэффициента теплоотдачи

свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием, стронцием, барием и эталона (Pb марки С00) в зависимости от температуры. Добавка до 1.0 мас. % кальция, стронция и бария уменьшает коэффициент теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).

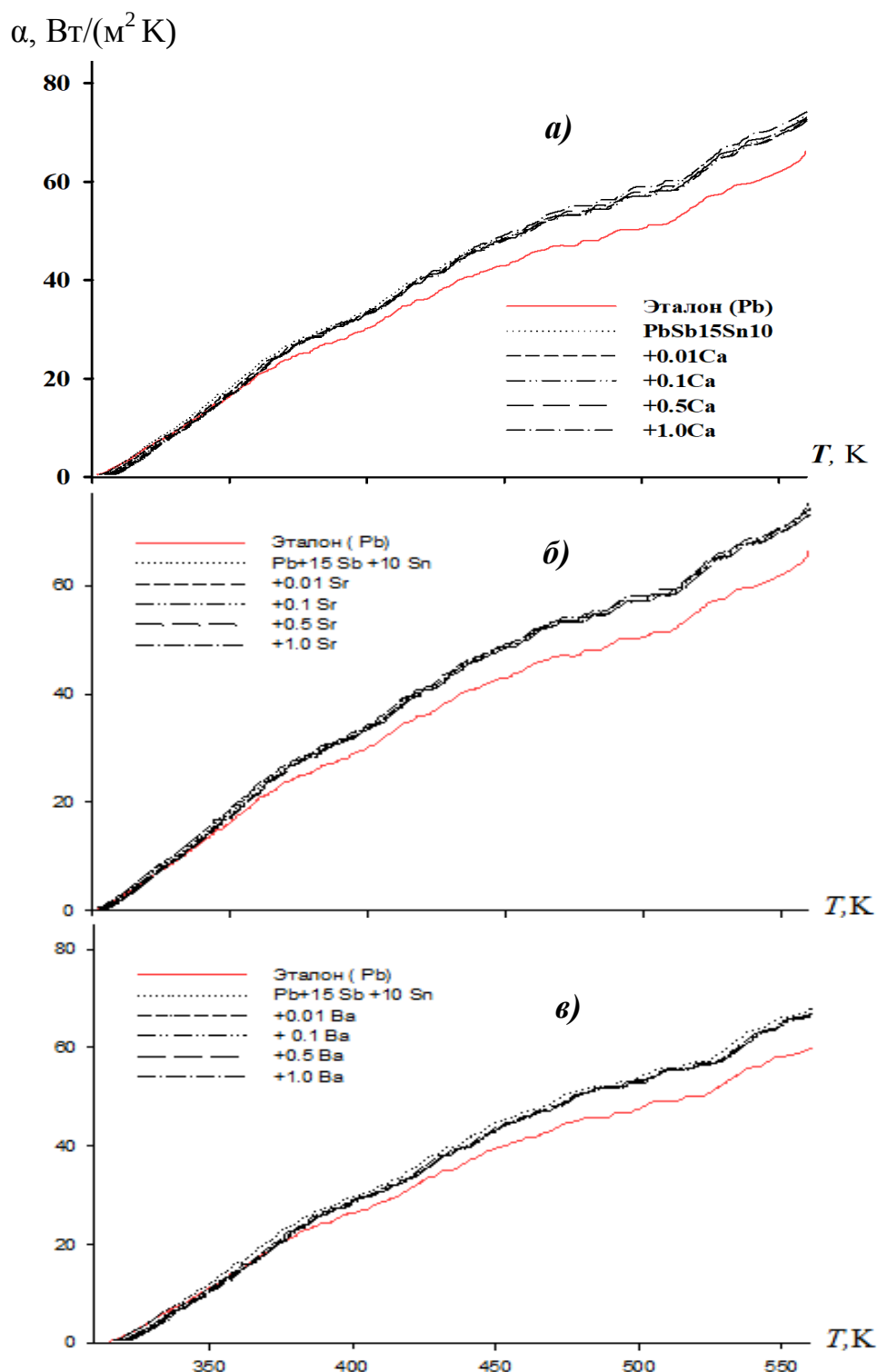


Рисунок 15 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1), кальцием (а), стронцием (б), барием (в), мас. %: 0.01% (2), 0.1% (3), 0.5% (4), 1.0 (5) и эталона (Pb марки С00).

Для расчёта температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и

энергии Гиббса по (23) - (25) для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами были использованы интегралы от удельной теплоёмкости по уравнению (21):

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (23)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{b}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (24)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (25)$$

где $T_0 = 298.15$ К.

Результаты расчёта изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами содержащих до 1.0 мас. % добавки представлены в таблице 10 и на рисунках 16, 17. Видно, что с ростом температуры, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается. При переходе от сплавов с литием к сплавам, с натрием, калием и кальцием к сплавам, со стронцием и барием, энтальпия и энтропия сплавов уменьшаются, а значения энергии Гиббса имеет обратную зависимость.

Таблица 10 – Температурная зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного Li, Na, K, Ca, Sr и Ba

Т, К	Содержание Li, Na, K, Ca, Sr и Ba в баббите, мас. %						
	$[H^0(T) - H^0(T_0)]$, кДж/кг для баббитов						
	0.0	1.0 Li	1.0 Na	1.0 K	1.0 Ca	1.0 Sr	1.0 Ba
300	0.277	0.342	0.297	0.289	0.286	0.280	0.2785
350	7.839	9.728	8.413	8.172	8.116	7.937	7.8928
400	15.554	19.386	16.683	16.213	16.113	15.750	15.6762
450	23.429	29.321	25.109	24.414	24.292	23.730	23.6272
500	31.460	39.511	33.688	32.769	32.650	31.874	31.7373
550	39.632	49.902	42.404	41.263	41.171	40.168	39.9902
$[S^0(T) - S^0(T_0)]$, кДж/(кг·К) для баббитов							
300	0.0009	0.0010	0.0010	0.0010	0.0009	0.0009	0.0009
350	0.0242	0.0301	0.0260	0.0253	0.0250	0.0245	0.0244
400	0.0448	0.0556	0.0481	0.0467	0.0464	0.0454	0.0451
450	0.0633	0.0792	0.0679	0.0661	0.0657	0.0641	0.0639
500	0.0803	0.1007	0.0860	0.0836	0.0833	0.0813	0.0809
550	0.0958	0.1205	0.1026	0.0998	0.0995	0.0971	0.0967
$[G^0(T) - G^0(T_0)]$, кДж/кг для баббитов							
300	-0.0008	-0.0011	-0.0010	-0.0010	-0.0008	-0.0008	-0.0008
350	-0.6430	-0.7966	-0.6902	-0.6703	-0.6657	-0.6510	-0.6470
400	-2.3796	-2.9560	-2.5533	-2.4804	-2.4640	-2.4092	-2.3962
450	-5.0925	-6.3425	-6.4623	-5.3078	-5.2754	-5.1566	-5.1310
500	-8.6907	-10.849	-9.3177	-9.0568	-9.0071	-8.80144	-8.7597
550	-13.1004	-16.3869	-14.0392	-13.6496	-13.5842	-13.2694	-13.2079

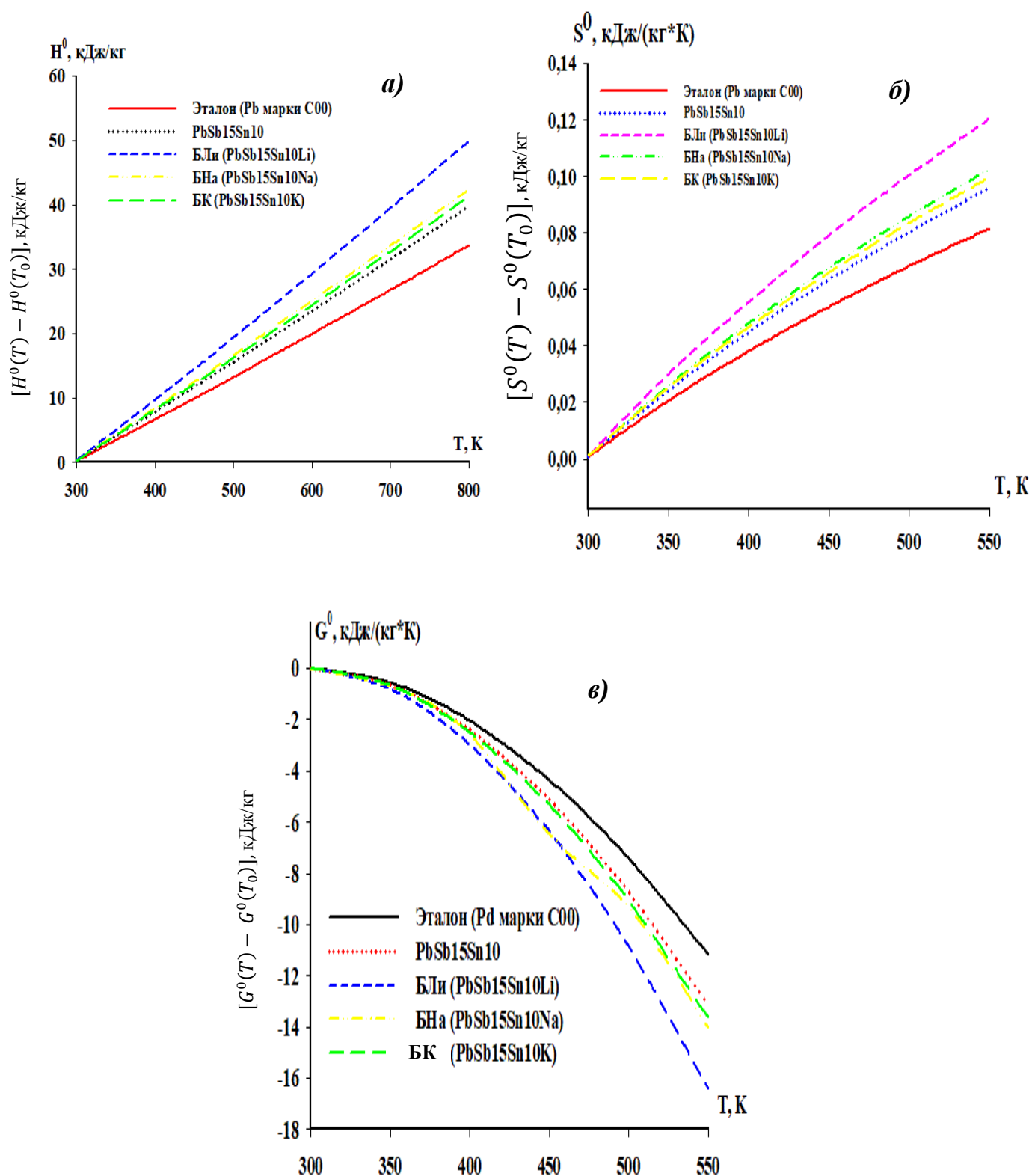


Рисунок 16 – Температурная зависимость изменений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с 1.0 мас. % литием, натрием, калием и эталона (Pb марки C00).

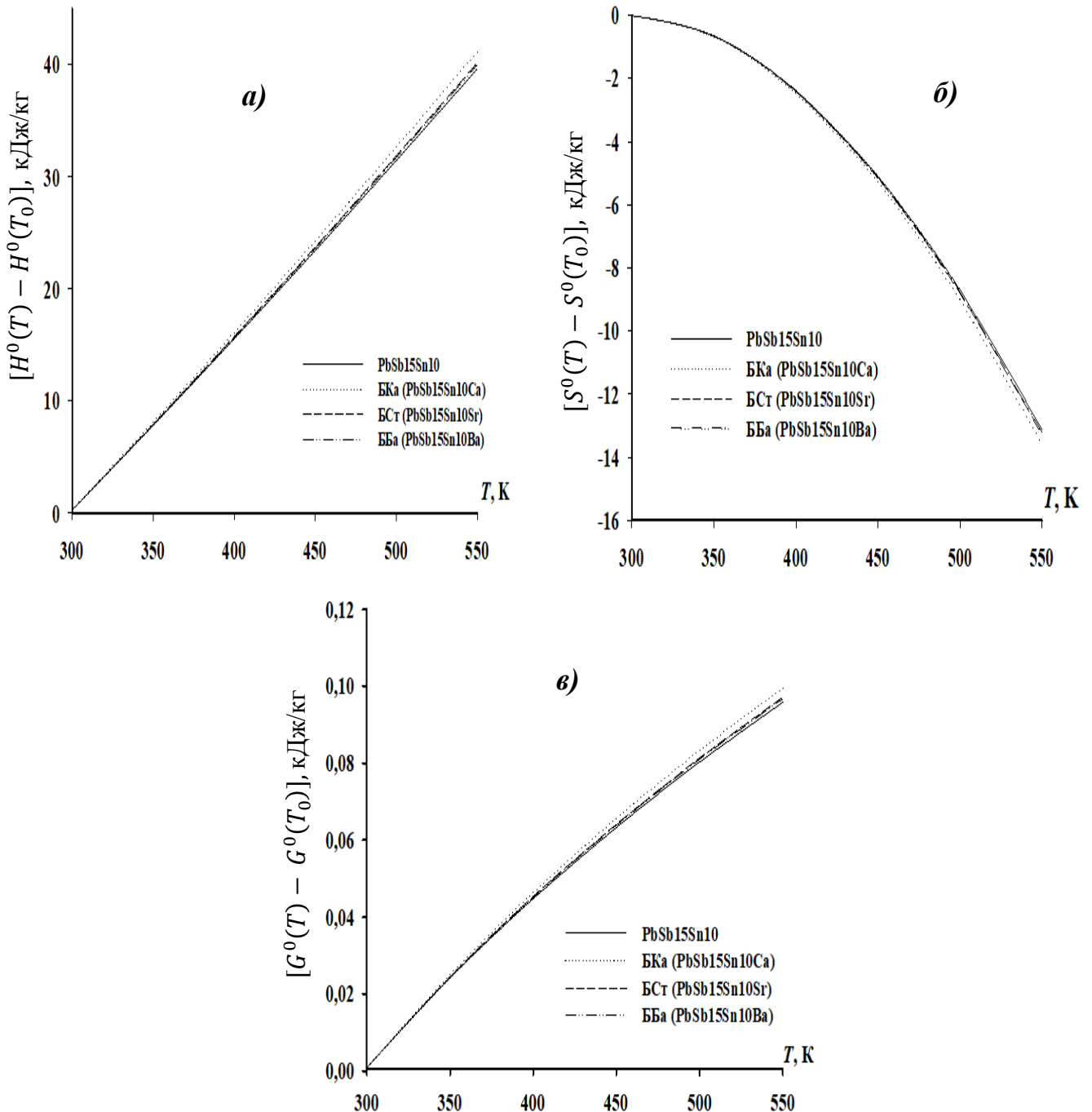


Рисунок 17 – Температурная зависимость изменений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с 1.0 мас. % кальцием, стронцием и барием

Результаты исследования теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами показывают, что легирующий компонент в изученном концентрационном интервале (0.01-1.0 мас. %) увеличивает теплоёмкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпию и энтропию исходного сплава. При этом значение энергии Гиббса сплавов уменьшается.

Шестая глава посвящена экспериментальным исследованиям кинетики окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами, в твердом состоянии.

Для исследования влияния щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов на кинетику окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), в твердом состоянии, были синтезированы серия сплавов с содержанием лития, натрия, калия, кальция, стронция и бария от 0.01 до 1.0 мас. %.

Результаты исследования кинетики окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами в твердом состоянии представлены в таблицах 11, 12 и литием на рисунках 18-21. В таблице 11 обобщены значения кинетических характеристик процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами в твердом состоянии.

Таблица 11 – Кинетические параметры процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с 1.0 мас. % Li, Na, K, Ca, Sr и Ba в твердом состоянии

Содержание Li, Na, K, Ca, Sr и Ba в баббите, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	373	2.48	58.30
	423	2.53	
	473	2.60	
1.0 Li	373	2.83	42.50
	423	2.89	
	473	2.95	
1.0 Na	373	2.86	39.20
	423	2.92	
	473	2.98	
1.0 K	373	2.90	35.50
	423	2.96	
	473	3.03	
1.0 Ca	373	2.89	40.10
	423	2.97	
	473	3.02	
1.0 Sr	373	2.91	38.05
	423	2.99	
	473	3.04	
1.0 Ba	373	2.94	33.10
	423	2.99	
	473	3.06	

Кривые окисления сплавов характеризуются увеличением массы образцов в первые 15-20 минут от начала окисления. Затем, при достижении заданной определённой времени наступает стабилизация процесса, что связано с формированием защитной оксидной плёнки на поверхности образца (рисунок 18).

Квадратичные кинетические кривые процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием имеют не прямолинейный вид, что свидетельствует о непараболическом механизме окисления образцов (рисунок 19).

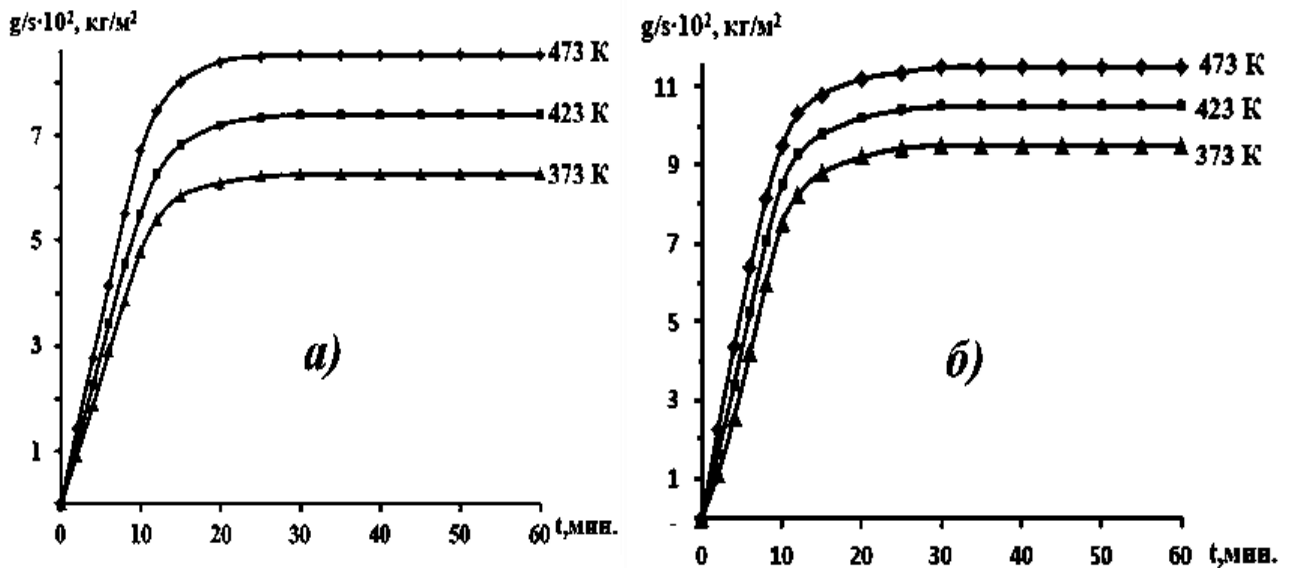


Рисунок 18 – Кинетические кривые окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего 1.0 мас. % литий (б).

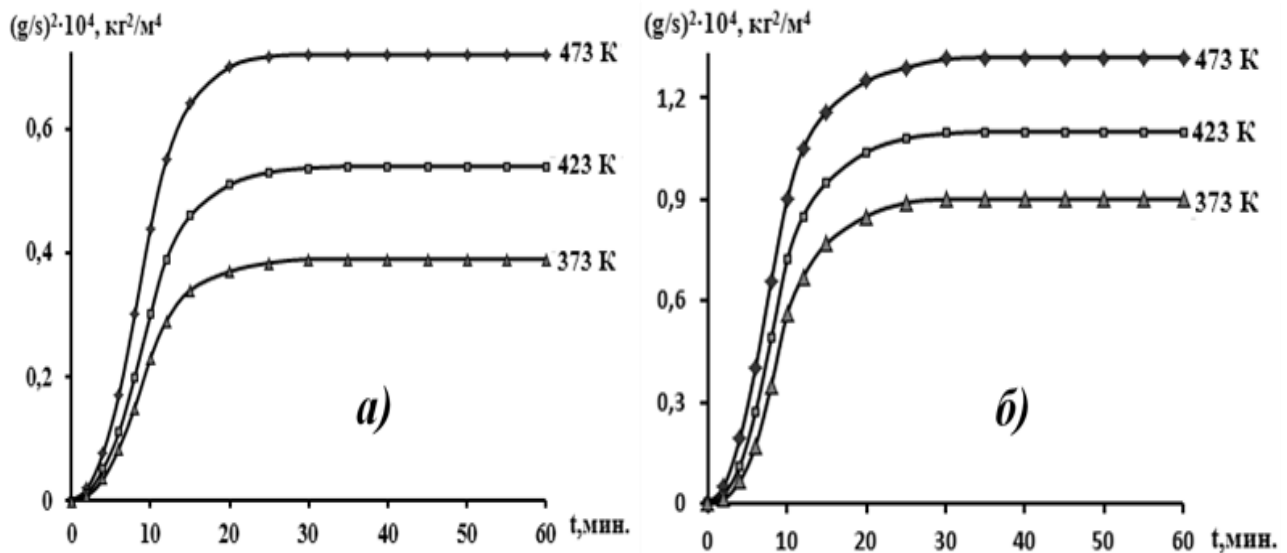


Рисунок 19 – Квадратичные кинетические кривые окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а), содержащего 1.0 мас. % литий (б).

В таблице 12 приведены полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов, которые описываются общим уравнением:

$$y = k \cdot x^n, \quad (26)$$

где значения $n = 1 \div 4$.

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

Таблица 12 – Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с 1.0 мас. % Li, Na, K, Ca, Sr и Ba, в твердом состоянии

Содержание Li, Na, K, Ca, Sr и Ba в баббите, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R^2
0.0	373	$y^* = -0.6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0.4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2.52 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.6701x^{**}$	0.990
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2.88 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.7769x$	0.992
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.75 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.9551x$	0.993
1.0 Li	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.7 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.003x$	0.998
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0.8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4.9 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.206x$	0.991
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-7}x^4 + 1.1 \cdot 10^{-3}x^3 - 6.1 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.418x$	0.995
1.0 Na	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.47 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.944x$	0.985
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0.8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4.5 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.128x$	0.992
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-7}x^4 + 0.1 \cdot 10^{-3}x^3 - 5.73 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.337x$	0.996
1.0 K	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.37 \cdot 10^{-2}x^2 + 0.8998x$	0.989
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0.7 \cdot 10^{-3}x^3 - 4.28 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.072x$	0.993
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-6}x^4 + 0.1 \cdot 10^{-3}x^3 - 5.41 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.267x$	0.996
1.0 Ca	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3}x^3 - 4.12 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.1317x$	0.983
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-6}x^4 + 0.9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5.46 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.3532x$	0.992
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-8}x^4 + 1.3 \cdot 10^{-3}x^3 - 6.95 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.5908x$	0.997
1.0 Sr	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.76 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.0567x$	0.982
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0.8 \cdot 10^{-3}x^3 - 5.03 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.2692x$	0.992
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-8}x^4 + 1.2 \cdot 10^{-3}x^3 - 6.51 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.5072x$	0.997
1.0 Ba	373	$y = -0.6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3.58 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.0035x$	0.983
	423	$y = -0.6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0.8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4.85 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.2174x$	0.993
	473	$y = -0.6 \cdot 10^{-6}x^4 + 1.1 \cdot 10^{-3}x^3 - 6.28 \cdot 10^{-2}x^2 + 1.4493x$	0.997

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

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

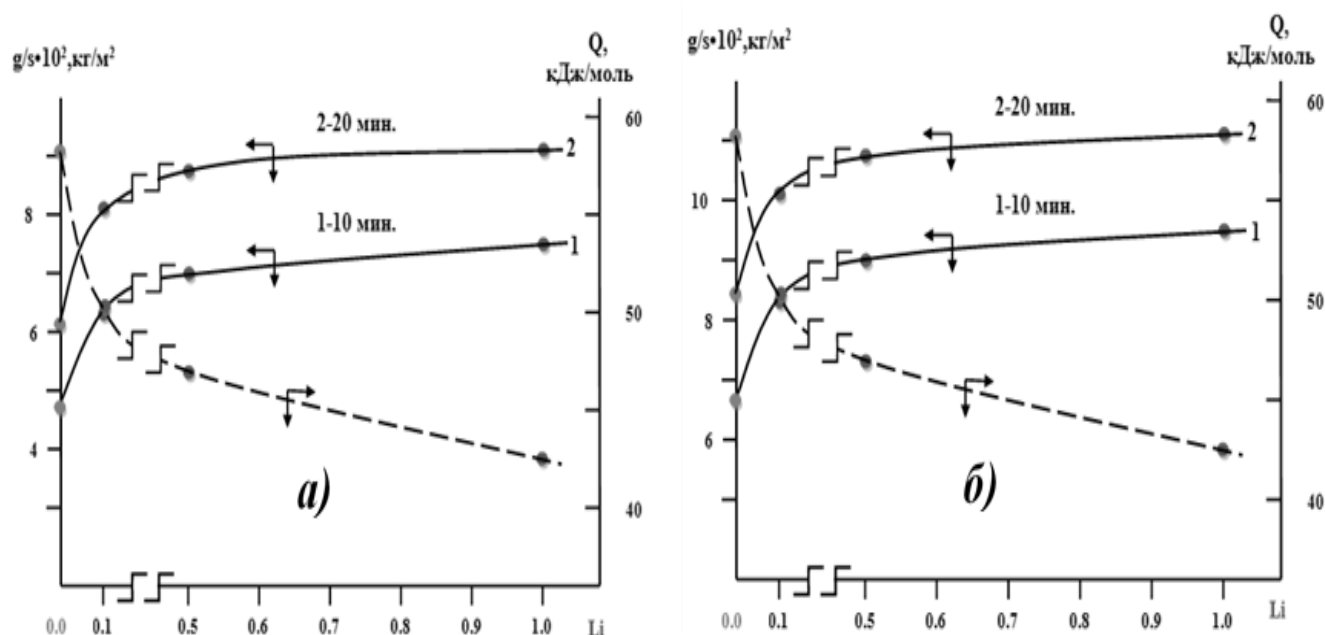


Рисунок 20 – Изохроны окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием при температуре 373 К (а) и 473 К (б).

На рисунке 21 изображена зависимость $-\lg K = f(1/T)$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), содержащего 0.01-1.0 мас. % лития, которые имеют прямолинейный вид. По тангенсу угла наклона данных прямых были определены величины кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов.

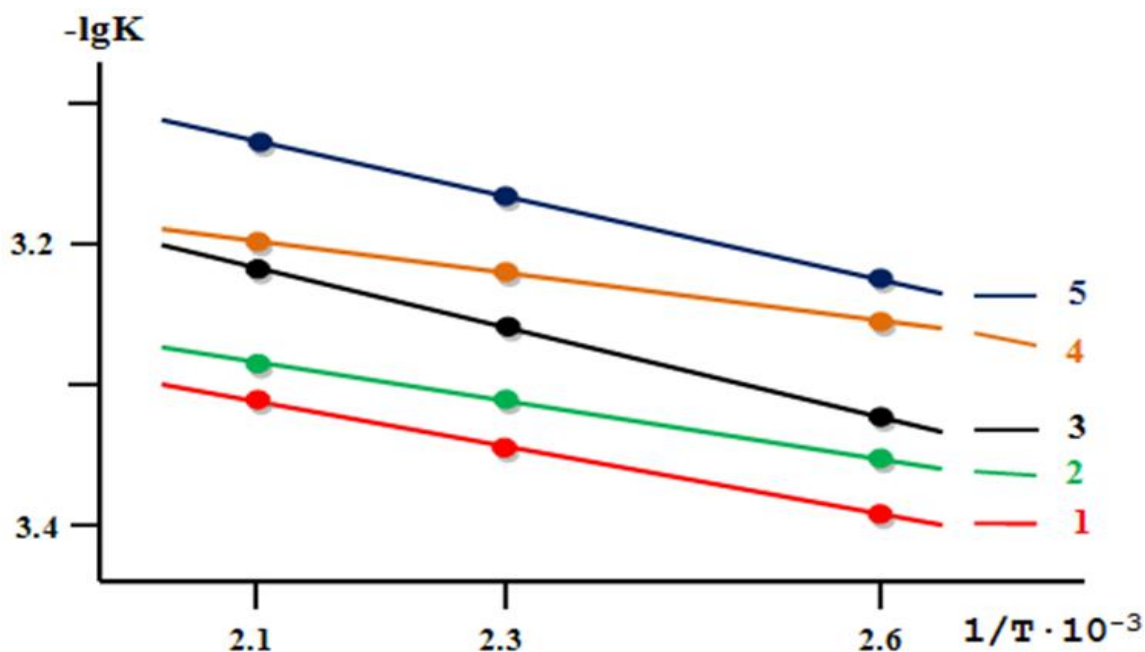


Рисунок 21 – Зависимость $-\lg K = f(1/T)$ для свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (1) литием, мас. %: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5).

Результаты рентгенофазового анализа продуктов окислений сплавов выполнена на дифрактометре общего назначения типа ДРОН-3М (Россия), оснащенного компьютером. Качественный фазовый состав определялся сопоставлением штрих-кодов, соответствующих им межплоскостных расстояний d_{hkl} с подобных характеристик известных веществ. Съемка проводилась в

излучении $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$), при напряжении анода 30кВ, силе тока 30мА и интервале углов 2θ от 5 до 150° . По результатам рентгенофазового анализа установлено, что продуктами окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами являются: PbO , Li_2SnO_3 , $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, Sb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , $(\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_{8.47})_{6.4}$, Pb_3O_4 , $\text{Pb}_{0.828}\text{O}_2$, Na_3SbO_3 , NaSbO_3 , PbSb_2O_6 , $\text{Pb}_{0.986}\text{O}_2$, $\text{Pb}_2(\text{SnSb})\text{O}_{6.5}$, Pb_2SnO_4 , $\text{K}_4(\text{PbO}_3)$, $\text{K}_3\text{Sb}_5\text{O}_{14}$, $\text{Pb}_2\text{Sn}_2\text{O}_6$, Sn_2O_4 , SnO , $\text{Pb}_{0.866}\text{O}_2$, $\text{Ca}(\text{Sb}_2\text{O}_6)$, $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, SrSnO_3 , Sr_2SnO_4 , $\text{Sb}_2\text{Sr}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_5\text{Sn}_3\text{O}_2$, $\text{Sr}(\text{PbO}_3)$, $\text{Pb}_2(\text{SnSb})\text{O}_{6.5}$, $\text{Ba}_2(\text{SnO}_4)$, (РФА с литием, рисунок 22).

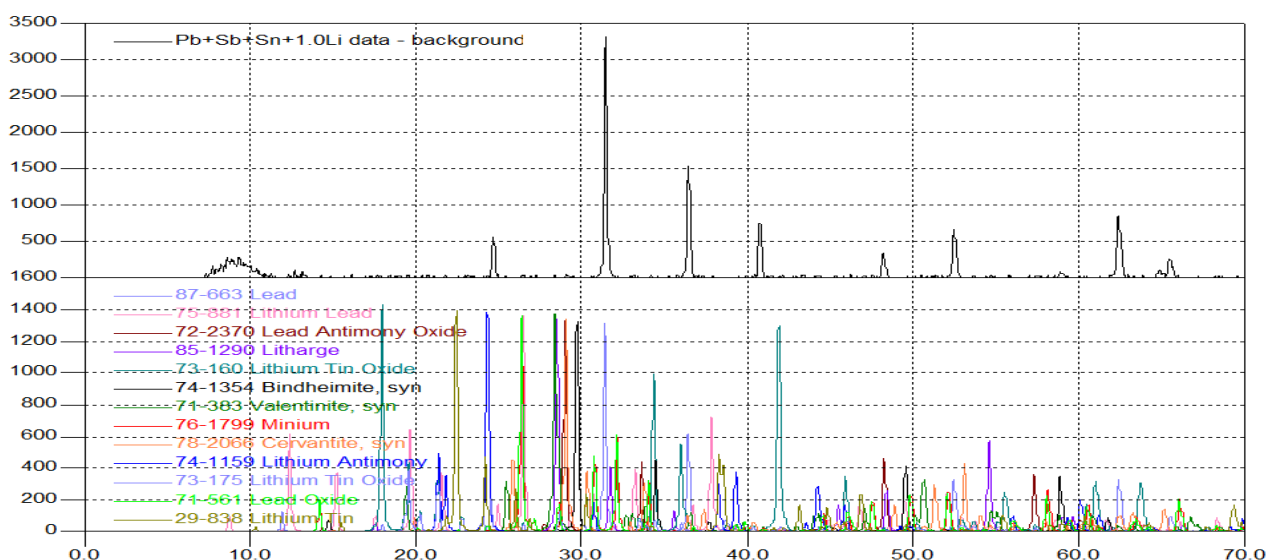


Рисунок 22 – Дифрактограммы продуктов окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием.

Исследования показывают, что добавка лития увеличивает окисляемость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10). При этом образуются многокомпонентные оксиды, которые не обеспечивают защиты от окисления исследуемых образцов. Это приводит к незначительному росту окисления сплавов, которое объясняется образованием на поверхности образцов оксидных пленок типа: Li_2SnO_3 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Pb_3O_4 , $(\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_{8.47})_{6.4}$, $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_2(\text{SnSb})\text{O}_{6.5}$, Pb_2SnO_4 , $\text{Pb}_2\text{Sn}_2\text{O}_6$ не обладающих защитными свойствами.

По результатам проведенных исследований можно выявить некоторые закономерности изменения величины кажущейся энергии активации процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием, натрием, калием, кальцием, стронцием и барием рисунок 23. Как следует из рисунка 23, при переходе от сплавов лития и кальция к сплавам натрия, калия, стронция и бария происходит уменьшение величины эффективной энергии активации процесса окисления.

В целом, при экспериментальном исследовании кинетики окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием, натрием, калием, кальцием, стронцием и барием установлено, что самые максимальные значения скорости окисления относятся к баббиту с калием и барием, а минимальные к баббитам с литием и кальцием. Свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10), натрием и стронцием занимают промежуточное положение. Показано, что легирующие компоненты значительно увеличивают окисляемость исходного сплава.

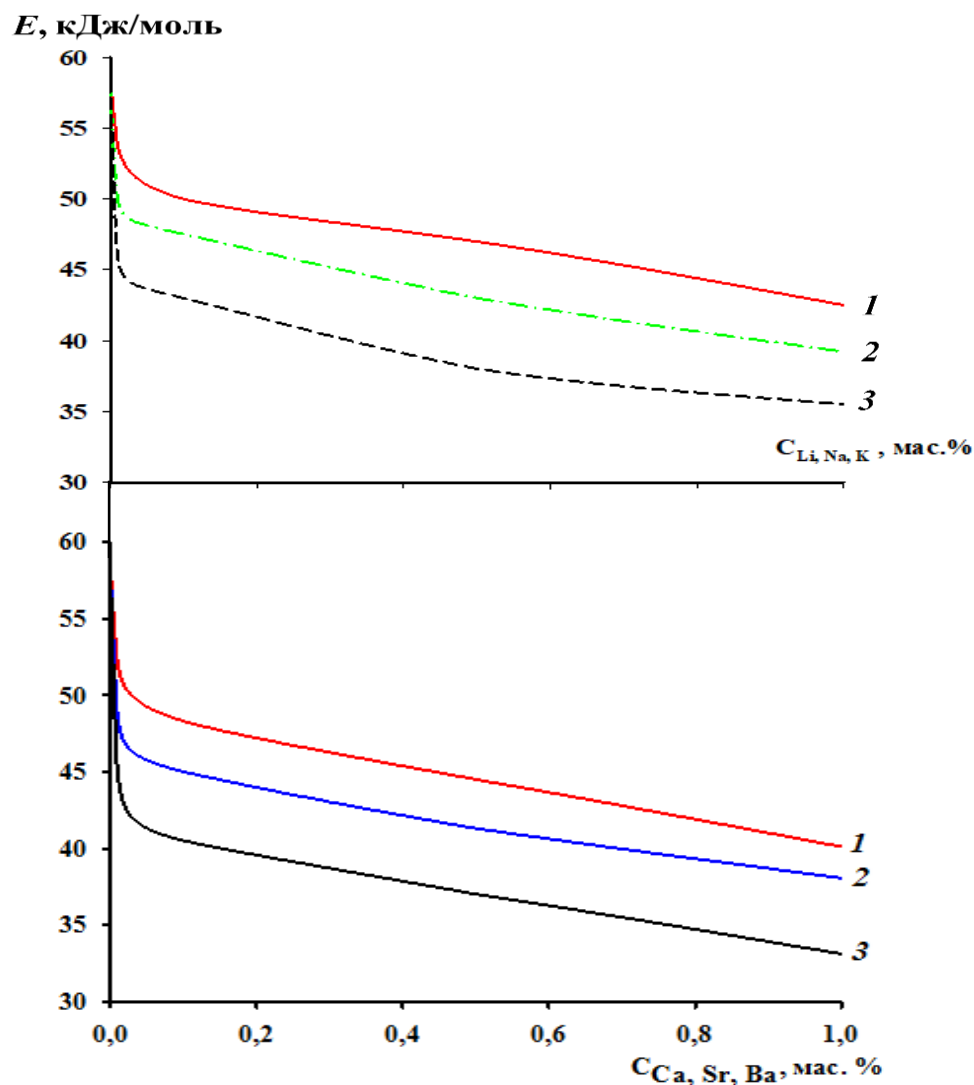


Рисунок 23 – Сравнительное значение кажущейся энергии активации (кДж/моль) процесса окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) литием, кальцием (1), натрием, стронцием (2) калием и барием (3).

Таким образом, свинцовый баббит Б(PbSb15Sn10) с щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами не рекомендуются для изготовления изделий, эксплуатирующихся при высоких температурах.

В седьмой главе представлены результаты экспериментального исследования коррозионностойкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами, в среде раствора NaCl.

Электрохимическое исследование образцов из баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами проводили на импульсном потенциостате ПИ-50-1.1 потенциостатическим методом при скорости развертки потенциала 2 мВ/с, с помощью программатора ПР-8, имеющего возможность автоматической записи в ЛКД-4. Температура раствора поддерживалась постоянной на уровне 25 °С, т.е. контролировался с помощью

термостата МЛШ-8. Электродом сравнения служил хлорид-серебряный, а вспомогательным – платиновый.

При коррозионно-электрохимических исследованиях образцы после погружения в раствор NaCl поляризовали в положительном направлении до плотности тока $l_{gi}=1 \text{ A/m}^2$, в результате питингообразования (рисунок 24, кривая I). Далее образцы поляризовали в противоположном направлении (рисунок 24, кривые II и III) до потенциала -1200 мВ, что привело к растворению оксидной пленки с поверхности образцов. Наконец, образцы снова поляризовали в положительном направлении, чтобы получить анодную поляризационную кривую сплавов (рисунок 24, кривая IV). На рисунке 24 показан все четыре потенциодинамические кривые образцов, снятые в среде раствора 3.0%-ного NaCl при скорости развёртки потенциала 2.0 мВ/с. Пунктирными линиями обозначен обратный ход поляризационных кривых.

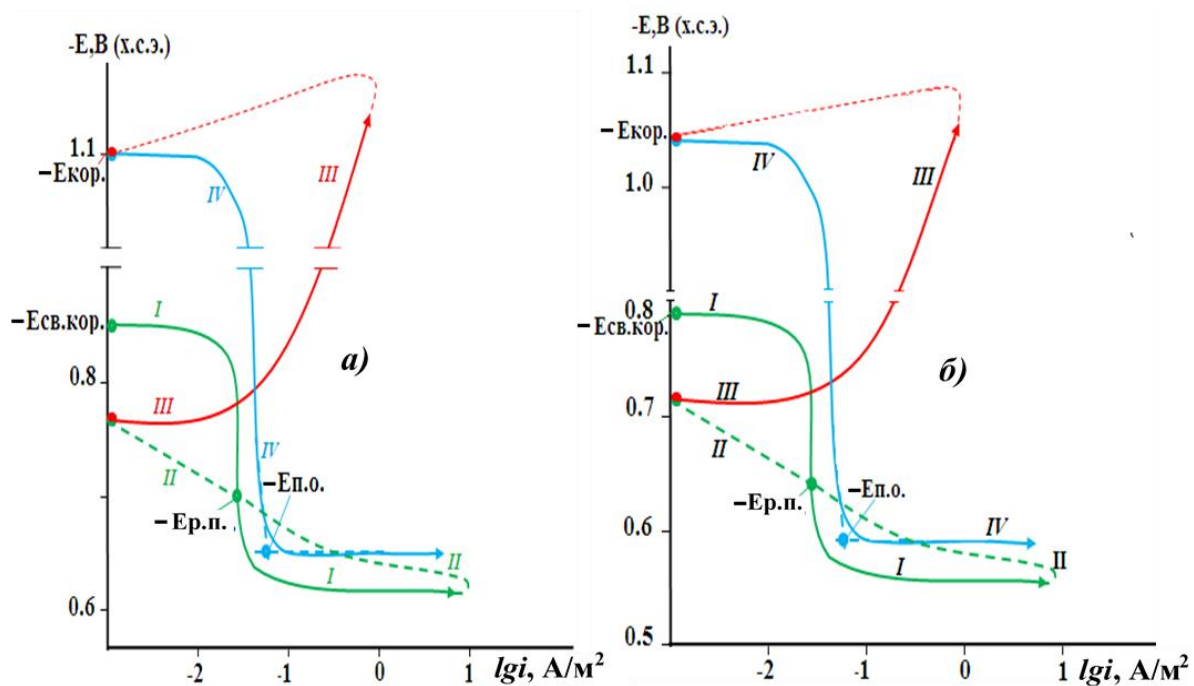


Рисунок 24 – Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) (а) и сплава с 1.0 мас. % кальцием (б), в среде раствора 3.0%-ного NaCl

По ходу прохождения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:

- $E_{ст.}$ или $-E_{св.кор.}$ – стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии;
- $E_{кор.}$ – потенциал коррозии;
- $E_{п.о.}$ – потенциал питтингообразования;
- $E_{рп.}$ – потенциал репассивации;
- $i_{кор.}$ – ток коррозии.

Процесс коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) контролируется катодной реакцией ионизации кислорода в нейтральной среде, в связи с чем ток коррозии рассчитывался с учетом тафелевской константы ($b_k = 0.12 \text{ В}$) из катодной ветви потенциодинамических кривых.

Скорость коррозии K определяли по току коррозии ($i_{\text{кор.}}$) по формуле:

$$K = i_{\text{кор.}} \cdot k, \quad (27)$$

где $k = 3.865$ г/А-ч или 1.07 мг/Кл электрохимический эквивалент свинца.

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

$$\Delta m = m_0 - m/S, \quad (28)$$

где m_0 – масса образца до испытания, г.

m – масса образца после удаления продуктов коррозии, г.

S – поверхность образца до испытания, м².

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

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

где t – продолжительность испытаний, час.

Коррозионно-электрохимические параметры свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами, в среде раствора NaCl с концентрацией 0.03, 0.3 и 3.0 мас. %, обобщены в таблицах 13, 14 и 15, 16. Как видно, с увеличением содержания лития, натрия, калия, кальция, стронция и бария в сплаве потенциалы коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$), питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$) и репассивации ($E_{\text{рп.}}$) смещаются в положительную область значений и одновременно с этим повышается коррозионная стойкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).

Таблица 13 – Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии и питтингообразования свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), литием, натрием и калием в среде раствора NaCl

Среда NaCl	Содержание Li, Na, K в баббите	Сплавы с Li		Сплавы с Na		Сплавы с K	
		– E _{св.кор.}	– E _{п.о.}	– E _{св.кор.}	– E _{п.о.}	– E _{св.кор.}	– E _{п.о.}
мас. %							
0.03	-	0.612	0.510	0.612	0.510	0.612	0.510
	0.01	0.601	0.501	0.580	0.580	0.550	0.466
	0.1	0.589	0.492	0.570	0.472	0.540	0.455
	0.5	0.577	0.483	0.559	0.461	0.529	0.446
	1.0	0.566	0.472	0.548	0.450	0.520	0.435
0.3	-	0.720	0.595	0.720	0.595	0.720	0.595
	0.01	0.707	0.586	0.690	0.565	0.640	0.541
	0.1	0.695	0.577	0.677	0.554	0.629	0.530
	0.5	0.684	0.564	0.665	0.545	0.618	0.520
	1.0	0.672	0.555	0.652	0.536	0.609	0.510
3.0	-	0.850	0.650	0.850	0.651	0.850	0.650
	0.01	0.840	0.642	0.822	0.620	0.780	0.595
	0.1	0.828	0.633	0.811	0.610	0.768	0.584
	0.5	0.815	0.622	0.801	0.601	0.755	0.575
	1.0	0.804	0.611	0.790	0.591	0.741	0.563

Таблица 14 – Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии и питтингообразования свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), кальцием, стронцием и барием в среде раствора NaCl

Среда NaCl	Содержание Ca, Sr, Ba в баббите	Сплавы с Ca		Сплавы со Sr		Сплавы с Ba	
		– E _{св.кор.}	– E _{п.о.}	– E _{св.кор.}	– E _{п.о.}	– E _{св.кор.}	– E _{п.о.}
мас. %							
0.03	-	0.612	0.510	0.612	0.510	0.612	0.510
	0.01	0.580	0.480	0.565	0.469	0.547	0.458
	0.1	0.568	0.470	0.551	0.460	0.534	0.448
	0.5	0.555	0.458	0.540	0.451	0.522	0.439
	1.0	0.542	0.450	0.530	0.442	0.510	0.430
0.3	-	0.720	0.595	0.720	0.595	0.720	0.595
	0.01	0.689	0.561	0.670	0.550	0.658	0.540
	0.1	0.678	0.550	0.660	0.541	0.647	0.530
	0.5	0.665	0.540	0.649	0.531	0.636	0.519
	1.0	0.652	0.529	0.640	0.523	0.625	0.510
3.0	-	0.850	0.650	0.850	0.650	0.850	0.650
	0.01	0.830	0.620	0.817	0.609	0.800	0.594
	0.1	0.816	0.610	0.804	0.600	0.796	0.582
	0.5	0.801	0.599	0.791	0.590	0.782	0.576
	1.0	0.789	0.590	0.778	0.581	0.766	0.567

Повышение концентрации хлорид-иона в растворе NaCl способствует уменьшению основных электрохимических потенциалов и увеличению плотности тока и скорости коррозии сплавов.

Из данных таблиц 15 и 16 следует, что легирование свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами в количествах 0.01-1.0 мас. % способствует снижению скорости коррозии и плотности тока сплавов на 20-25% (рис. 25).

Таблица 15 – Зависимость скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного литием, натрием и калием в среде раствора NaCl

Среда NaCl	Содержание Li, Na, K в баббите	Сплавы с Li		Сплавы с Na		Сплавы с K	
		$i_{кор.} \cdot 10^2$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/м ² ·ч	$i_{кор.} \cdot 10^2$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/м ² ·ч	$i_{кор.} \cdot 10^2$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/м ² ·ч
мас. %							
0.03	-	0.56	21.64	0.56	21.64	0.56	21.64
	0.01	0.54	20.87	0.53	20.48	0.51	19.71
	0.1	0.52	20.09	0.51	19.71	0.49	18.93
	0.5	0.50	19.32	0.50	18.93	0.47	18.16
	1.0	0.48	18.55	0.48	18.16	0.45	17.39
0.3	-	0.75	28.98	0.75	28.98	0.75	28.98
	0.01	0.54	28.21	0.72	27.82	0.70	27.05
	0.1	0.52	27.44	0.70	27.05	0.68	26.28
	0.5	0.50	26.66	0.68	26.28	0.66	25.50
	1.0	0.48	25.91	0.66	25.50	0.64	24.73
3.0	-	0.90	34.78	0.90	34.78	0.90	34.78
	0.01	0.88	34.01	0.87	33.62	0.85	32.85
	0.1	0.86	33.24	0.85	32.85	0.83	32.08
	0.5	0.84	32.46	0.83	32.07	0.81	31.30
	1.0	0.82	31.70	0.81	31.30	0.79	30.53

Таблица 16 – Зависимость скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), легированного кальцием, стронцием и барием в среде раствора NaCl

Среда NaCl	Содержание Ca, Sr, Ba в баббите	Сплавы с Са		Сплавы со Sr		Сплавы с Ва	
		$i_{кор.} \cdot 10^2,$ А/м ²	$K \cdot 10^3,$ г/м ² ·ч	$i_{кор.} \cdot 10^2,$ А/м ²	$K \cdot 10^3,$ г/м ² ·ч	$i_{кор.} \cdot 10^2,$ А/м ²	$K \cdot 10^3,$ г/м ² ·ч
мас. %							
0.03	-	0.56	21.64	0.56	21.64	0.56	21.64
	0.01	0.50	19.32	0.47	18.16	0.44	17.00
	0.1	0.48	18.55	0.45	17.39	0.42	16.23
	0.5	0.46	17.77	0.43	16.61	0.40	15.46
	1.0	0.44	17.00	0.41	15.84	0.38	14.68
0.3	-	0.75	28.98	0.75	28.98	0.75	28.98
	0.01	0.69	26.69	0.66	25.50	0.63	24.34
	0.1	0.67	25.89	0.64	24.73	0.61	23.57
	0.5	0.65	25.12	0.62	23.96	0.59	22.80
	1.0	0.63	24.34	0.60	23.19	0.57	22.03
3.0	-	0.90	34.78	0.90	34.78	0.90	34.78
	0.01	0.84	32.46	0.81	31.30	0.78	30.14
	0.1	0.82	31.69	0.79	30.50	0.76	39.34
	0.5	0.80	30.93	0.77	29.76	0.74	28.60
	1.0	0.78	30.14	0.75	28.98	0.72	27.82

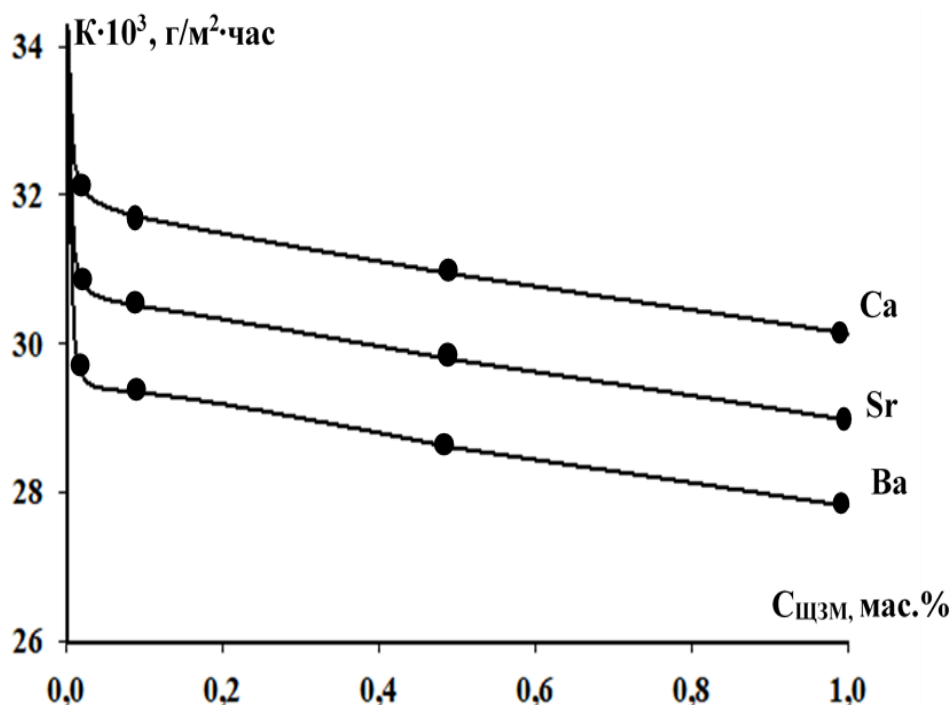


Рисунок 25 – Зависимость скорости коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) от содержания кальция (1), стронция (2) и бария (3), в среде раствора 3.0%-ного NaCl.

Зависимость плотности тока коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) кальцием, стронцием и барием от концентрации NaCl показано на рисунке 26. Потенциостатическим методом при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с показано, что добавки (0.01-1.0 мас. %) кальция, стронция и бария на 20-25% повышают коррозионную стойкость свинцового баббита Б(PbSb15Sn10).

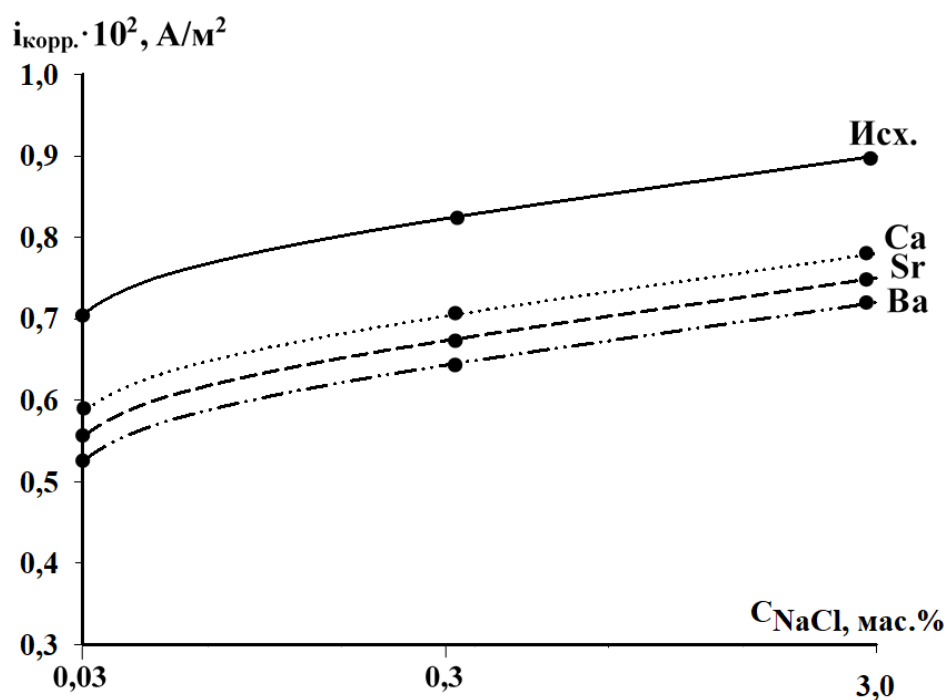


Рисунок 26 – Зависимость плотности тока коррозии свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), содержащего кальций, стронций и барий, от концентрации раствора NaCl.

Выполненные исследования по установлению анодных характеристик свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами, позволяют рекомендовать их в качестве базового сплава при изготовлении антифрикционных материалов и получить при этом значительный экономический эффект за счет снижения материалоемкости единицы продукции, увеличения их срока службы и надёжности.

Общие выводы по диссертации

1. Применение статистических и термодинамических расчётов на ЭВМ по заранее составленным программам позволило построить 13 диаграмм состояния свинца с элементами ПТ. Установлено, что из них 7 систем свинца с переходными металлами (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) характеризуются монотектическим типом взаимодействия, а 6 систем – с бором, углеродом, фосфором, германием, ниобием и вольфрамом образуют диаграммы состояния с полной несмешиваемостью компонентов в жидком и отсутствием растворимости в твёрдом состоянии.

2. На основании впервые построенных диаграмм состояния свинца с В, С, Р, Ge, Nb, W разработаны теоретические основы технологии ликвационного рафинирования свинца от указанных примесей.

3. Построенные диаграммы состояния систем Pb-Cr, Pb-Mn, Pb-Fe, Pb-Co Pb-Ni, Pb-Cu, и Pb-Zn с уточнением концентраций взаимной растворимости и неинвариантных превращений со стороны компонентов были использованы для расчёта термодинамических характеристик, (энергии межчастичного взаимодействия, свободной энергии Гиббса и активности компонентов) в жидких сплавах свинца.

4. Экспериментально импульсно-фазовым методом измерения скорости распространения ультразвука установлено наличие бинодальной кривой в виде линии двухфазного равновесия $J_1 \leftrightarrow J_2$ на диаграммах состояния систем Pb-Cu и Pb-Zn, что подтверждает правильность прогнозируемого в работе монотектического типа взаимодействия в изученных системах.

5. С применением корреляционных уравнений рассчитаны и уточнены значения температур и энтальпий плавления 50 интерметаллических соединений в системах Pb-РЗМ, которые расширяют их области применения и дополняют банк термодинамических характеристик новыми сведениями.

6. На основе анализа имеющихся в литературе сведений сделан вывод о необходимости синтеза нового сплава свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами и проведения исследования коррозионно-электрохимических свойств, высокотемпературного окисления, изучения температурных зависимостей теплоёмкости и термодинамических функций данных сплавов и разработке состава новых сплавов для техники, работающей в особых условиях.

7. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоёмкости свинцового баббита Б(PbSb15Sn10), щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами. Установлено, что с ростом температуры и содержания легирующего компонента теплоёмкость сплавов растёт. При переходе от

сплавов с литием, к сплавам с калием и кальцием, к сплавам с барием теплоёмкость сплавов уменьшается.

8. Исследования термодинамических функций свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$, щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами показали, что при переходе от сплавов с литием к сплавам с натрием и калием и кальцием к сплавам со стронцием и барием энтальпия и энтропия сплавов уменьшаются, а значение энергии Гиббса имеет обратную зависимость. С ростом температуры происходит повышение энтальпии, энтропии и снижение энергии Гиббса.

9. Исследовано влияние добавок щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов на твёрдость и прочность свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$. Показано, что значение твёрдости и прочности баббита при увеличении концентрации легирующего элемента увеличиваются. Методом металлографии показано, что добавки щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов от 0.01 до 1.0 мас. % значительно измельчают структурные составляющие исходного сплава.

10. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$, щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка $10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$; выявлено, что максимальные значения кажущейся энергии активации имеет исходный свинцовый баббит $B(PbSb15Sn10)$, а минимальные – относятся к сплаву, легированного натрием и стронцием.

11. Исследованием продуктов окисления свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$, щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами методом рентгенофазового анализа (РФА) показано, что при окислении сплавов образуются следующие оксиды: PbO , Li_2SnO_3 , $Pb_2Sb_2O_7$, Sb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , $(Pb_3Sb_2O_{8.47})_{6.4}$, Pb_3O_4 , $Pb_{0.828}O_2$, Na_3SbO_3 , $NaSbO_3$, $PbSb_2O_6$, $Pb_{0.986}O_2$, $Pb_2(SnSb)O_{6.5}$, Pb_2SnO_4 , $K_4(PbO_3)$, $K_3Sb_5O_{14}$, $Pb_2Sn_2O_6$, Sn_2O_4 , SnO , $Pb_{0.866}O_2$, $Ca(Sb_2O_6)$, $Ca_2Sb_2O_7$, $SrSnO_3$, Sr_2SnO_4 , $Sb_2Sr_2O_7$, $Sr_5Sn_3O_2$, $Sr(PbO_3)$, $Pb_2(SnSb)O_{6.5}$, $Ba_2(SnO_4)$.

12. Исследования коррозионных характеристик сплавов свинца с Ca, Sr и Ba в нейтральной среде NaCl показали, что добавки щелочноземельных металлов до 0.5 % (по массе) повышают коррозионностойкости свинца. Эти составы сплавов могут быть рекомендованы для применения в кабельной промышленности.

13. Потенциостатическим методом при скорости развёртки потенциала 2мВ/с показано, что добавки (0.01-1.0 мас. %) лития, натрия, калия на 5-15% кальция, стронция и бария на 15-25% повышают коррозионную стойкость свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$. Установлены закономерности изменения основных коррозионно-электрохимических характеристик (потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации) сплавов от концентрации легирующего компонента и хлорид-иона в растворе NaCl. С ростом концентрации хлорид-иона в растворе NaCl наблюдается рост плотности тока коррозии сплавов не зависимо от содержания щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов в них. При этом наблюдается смещение в положительную область электрохимических потенциалов. С ростом концентрации хлорид-иона в растворе NaCl происходит рост скорости коррозии сплавов, что сопровождается смещением электрохимических потенциалов в область отрицательных значений.

14. На основе проведенных исследований разработаны составы новых сплавов на основе свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$, щелочными (Li, Na, K) и щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) металлами, которые защищены малыми патентами Республики Таджикистан № TJ 1327 от 2022г; № TJ 1383 от 2023г; № TJ 1424 от 2023г; № TJ 1545 от 2024г; № TJ 1626 от 2024.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

*Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и в
изданиях, входящих в базу цитирования Scopus и Web of Science:*

1. Ганиев, И.Н. Влияние кальция, стронция и бария на температурную зависимость теплофизических свойств и изменений термодинамических функций свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$ / И.Н. Ганиев, А.Х. Одинаев, **Ф.К. Ходжаев**, Х.О. Одиназода // **Вестник Саратовского государственного технического университета**. – Саратов: СГТУ, 2025. № 3(106). – С. 64-78.

2. Ходжаев, Ф.К. Расчет коэффициента теплоотдачи свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$, легированного кальцием / **Ф.К. Ходжаев** // **Вестник Саратовского государственного технического университета**. – Саратов: СГТУ, 2025. № 3(106). – С. 89-94.

3. Ганиев, И.Н. Влияние добавки кальция, стронция и бария на микроструктуру и механические свойства свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$ / И.Н. Ганиев, А.Х. Одинаев, **Ф.К. Ходжаев** // **Вестник Бохтарского государственного университета им. Носира Хусрава**. Серия естественных наук. – Бохтар, 2025. № 2/2(135). – С. 87-92.

4. Ганиев, И.Н. Влияние добавки кальция на кинетику окисления твердого свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$ / И.Н. Ганиев, **Ф.К. Ходжаев**, А.Х. Одинаев // **Металлург**, 2024. № 5 – С. 30-35. (**Scopus - Q3**).

5. Ganiev, I.N. Effect of calcium additive on the kinetics of oxidation of solid lead babbit $B(PbSb15Sn10)$ / I.N. Ganiev, **F.K. Khodzhaev**, A.H. Odinaev // **Metallurgist**, 2024. – Т. 68. № 5. – pp. 711-719. (**Scopus - Q3**).

6. Ганиев, И.Н. Анодное поведение свинцового баббита БСт ($PbSb15Sn10Sr$), модифицированного стронцием, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, А.Х. Одинаев, **Ф.К. Ходжаев**, Х.М. Ходжаназаров // **Физика и химия обработки материалов**, 2024. № 1 – С. 77-84. (**Scopus - Q3**).

7. Ходжаев, Ф.К. Влияние добавки кальция на температурную зависимость теплофизических свойств и изменений термодинамических функций свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$ / **Ф.К. Ходжаев**, И.Н. Ганиев, А.Х. Одинаев // **Заготовительные производства в машиностроении**, 2024. – Т. 22. № 6. – С. 281-287.

8. Ганиев, И.Н. Влияние добавки кальция на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита $B(PbSb15Sn10)$ в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, **Ф.К. Ходжаев**, А.Х. Одинаев // **Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки**, 2024. № 1(221). – С. 68-75.

9. Ганиев, И.Н. Влияния бария на кинетику окисления, микроструктуру и эксплуатационные свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) / И.Н. Ганиев, **Ф.К. Ходжаев**, А.Х. Одинаев // **Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки**, 2024. № 2. – С. 83-91.

10. Ганиев, И.Н. Влияние бария на теплофизические свойства и термодинамические функции свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) / И.Н. Ганиев, **Ф.К. Ходжаев**, А.Х. Одинаев, Х.М. Ходжаназаров // **Вестник Саратовского государственного технического университета**. – Саратов: СГТУ, 2024. № 1(100). – С. 76-88.

11. Ганиев, И.Н. Влияние добавки стронция на кинетику окисления свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в твердом состоянии / И.Н. Ганиев, **Ф.К. Ходжаев**, А.Х. Одинаев // **Вестник Саратовского государственного технического университета**. – Саратов: СГТУ, 2024. № 4(103). – С. 71-86.

12. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), легированного литием / И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, **Ф.К. Ходжаев**, Б.Б. Эшов // **Металлург**, 2023. № 2. – С. 101-106. (**Scopus - Q3**).

13. Ganiev, I.N. Temperature dependence of the heat capacity and changes in the thermodynamic functions of BLi (PbSb15Sn10Li) lead babbitt doped with lithium / I.N. Ganiev, Kh.M. Khojanazarov, **F.K. Khojaev**, and B.B. Eshov // **Metallurgist**. Vol. 67, Nos. 1-2, May, 2023 (Russian Original Nos. 1-2, January-February, 2023) – pp. 240-248. (**Scopus - Q3**).

14. Ганиев, И.Н. Теплоемкость и термодинамические функции свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na), легированного натрием / И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, **Ф.К. Ходжаев**, Б.Б. Эшов // **Журнал физической химии**, 2023. № 4. – С. 469-475. (**Scopus - Q4**).

15. Ganiev, I.N. Heat Capacity and Thermodynamic Functions of Sodium-Alloyed Lead Babbitt BNa (PbSb15Sn10Na) / I.N. Ganiev, Kh.M. Khojanazarov, **F.K. Khojaev**, B.B. Eshov // **Russian Journal of Physical Chemistry A**, 2023. – Vol. 97, No. 4. – pp. 550-555. (**Scopus - Q4**).

16. Ганиев, И.Н. Влияние добавок натрия на кинетику окисления свинцового баббита PbSb15Sn10Na в твердом состоянии / И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, **Ф.К. Ходжаев** // **Журнал физической химии**, 2023. – Т. 97. № 2. – С. 216-222. (**Scopus - Q4**).

17. Ganiev, I.N. The effect of sodium additives on the kinetics of oxidation of lead babbitt PbSb15Sn10Na in the solid state / I.N. Ganiev, Kh.M. Khojanazarov, **F.K. Khojaev** // **Journal of Physical Chemistry**, 2023. – Vol. 97. No. 2. – pp. 334-339. (**Scopus - Q4**).

18. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), модифицированного литием, в твердом состоянии / И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, Х.О. Одиназода, **Ф.К. Ходжаев** // **Металлы**. – М.: Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, 2023. № 1. – С. 93-99. (**Scopus - Q3**).

19. Ganiev, I.N. Oxidation Kinetics of Lead Babbit BLi (PbSb15Sn19Li) Modified by Lithium in the Solid State / I.N. Ganiev, Kh.M. Khodzhanazarov, Kh.O. Odinazoda, **F.K. Khodzhaev** // **Russian Metallurgy (Metally)**. – Vol. 2023. No. 3. – pp. 347-353. (**Scopus - Q3**).

20. Ганиев, И.Н. Теплоемкость и термодинамические свойства свинцового баббита БК (PbSb15Sn10K), модифицированием калием в области 300-550K / И.Н. Ганиев, Х.О. Одиназода, **Ф.К. Ходжаев**, Х.М. Ходжаназаров // **Журнал «Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением»**. Серия: Теория, расчеты, исследования. – Казанский (Приволжский) Федеральный университет: КШПОМД, 2023. № 5. – С. 7-15. (**Web of Science**).

21. Ганиев, И.Н. Влияние бария на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита ББа (PbSb15Sn10Ba), в среде раствора NaCl / И.Н. Ганиев, А.Х. Одинаев, **Ф.К. Ходжаев**, Х.М. Ходжаназаров // **Журнал физической химии**, 2023. – Т. 97. № 12. – С. 1776-1782. (**Scopus - Q4**).

22. Ganiev, I.N. Effect of Barium on the Corrosion and Electrochemical Behavior of Lead Babbit BBa (PbSb15Sn10Ba) in a NaCl Electrolyte Medium / I.N. Ganiev, A.H. Odinaev, **F.K. Khodzhaev**, K.M. Khodjanazarov // **Russian Journal of Physical Chemistry A**, 2023. – Vol. 97, No. 12. – P. 2829-2835. (**Scopus - Q4**).

23. Ганиев, И.Н. Влияние щелочноземельных металлов на коррозионно-электрохимическое поведение свинцовых баббитов БКа, БСт, ББа (PbSb15Sn10) в среде раствора NaCl / И.Н. Ганиев, А.Х. Одинаев, **Ф.К. Ходжаев**, Х.М. Ходжаназаров, Х.О. Одиназода // **Вопросы материаловедения**, 2023. № 4(116). – С. 215-223. (**Scopus - Q3**).

24. Зарифова М.С. Влияние добавок лантана на температурную зависимость теплофизических свойств и изменений термодинамических функций свинцового баббита БЛа (PbSb15Sn10) / М.С. Зарифова, И.Н. Ганиев, Х.И. Холов, **Ф.К. Ходжаев** // **Материаловедение**. Серия: Функциональные материалы. – М.: Наука и технологии, 2023. – № 5. – С. 3-8.

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

26. Ходжаев, Ф.К. Термодинамическая активность и свободная энергия Гиббса сплавов систем свинца с некоторыми элементами периодической таблицы / **Ф.К. Ходжаев** // **Вестник Саратовского государственного технического университета**. – Саратов: СГТУ, 2022. – № 2 (93). – С. 93-98. ISSN: 1999-8341.

27. Ганиев, И.Н. Влияние добавок калия на анодную устойчивость свинцового баббита БК (PbSb15Sn10K) / И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, Х.О. Одиназода, **Ф.К. Ходжаев** // **Вестник Пермский национальный исследовательский политехнический университет. Химическая технология и биотехнология**, 2022. № 1. – С. 52-63.

28. Ходжаназаров, Х.М. Потенциодинамическое исследование свинцового баббита БК ($\text{PbSb}_{15}\text{Sn}_{10}\text{K}$) с калием, в среде электролита 3 %-го NaCl / Х.М. Ходжаназаров, И.Н. Ганиев, **Ф.К. Ходжаев** // **Вестник Саратовского государственного технического университета**. – Саратов: СГТУ, 2022. – № 1 (92). – С. 86-92. ISSN: 1999-8341.

29. Ганиев, И.Н. Влияние добавок лития на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита БЛи ($\text{PbSb}_{15}\text{Sn}_{10}\text{Li}$) в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, **Ф.К. Ходжаев**, У.Ш. Якубов // **Вестник Казанский государственный технический университет им. А.Н. Туполева**, 2022. № 1. – С. 7-12.

30. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование свинцового баббита БТ ($\text{PbSb}_{15}\text{Sn}_{10}$) с натрием, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, **Ф.К. Ходжаев** // **Ползуновский вестник. ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»**, 2022. № 1. – С. 126-133.

31. Джураев, Т.Д. Расчет координат критического распада в расслаивающихся системах свинец-переходные металлы (ПМ) / Т.Д. Джураев, **Ф.К. Ходжаев**, Ф.К. Рахимов, И.Ш. Муслимов // **Вестник педагогического университета**. Серия: Естественные науки. – Душанбе: ТГПУ им. С. Айни, 2021. – № 1(10-11). – С. 23-26. ISSN: 2707-9996.

32. Нуров, К.Б. Определение координат критического распада в расплавах систем Pb-Cu и Pb-Zn / К.Б. Нуров, Т.Д. Джураев, **Ф.К. Ходжаев**, Х.К. Мухаббатов // **Вестник педагогического университета**. Серия: Естественные науки. – Душанбе: ТГПУ им. С. Айни, 2021. № 1-2 (9-10). – С. 141-144. ISSN: 2707-9996.

33. Ходжаев, Ф.К. Исследование области расслаивания расплавов в системе Cu-Pb импульсно-фазовым методом / **Ф.К. Ходжаев**, К.Б. Нуров // **Вестник Южно-Уральского государственного университета**. Серия: Metallurgy. – Челябинск: ЮУрГУ, 2019 – Том 19. № 4, – С. 5-9. ISSN: 2411-0906.

34. Ходжаев, Ф.К. Прогноз образования промежуточных фаз в системах свинца с другими элементами периодической таблицы (ПТ). / **Ф.К. Ходжаев**, Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова, И.Ш. Муслимов // **Политехнический вестник**. Серия: Инженерные исследования. – Душанбе: ТТУ им. акад. М.С. Осими, 2018. № 1(41). – С. 119-133.

35. Ходжаев, Ф.К. Закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов систем «свинец – лантаноиды», богатых свинцом / **Ф.К. Ходжаев**, И.Х. Саломов, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов // **Вестник Южно-Уральского государственного университета**, 2017. – Т. 17. № 3. – С. 21-27.

36. Ходжаев, Ф.К. Моделирование закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов систем свинец - лантаноиды эквимольного и богатых свинцом составов / **Ф.К. Ходжаев**, И.Х. Саломов, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов // **Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института**, 2017. № 41. – С. 27-33.

37. Ганиев, И.Н. Влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение свинца в нейтральной среде / И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, О.Х. Ниёзов, Б.Б. Эшов, **Ф.К. Ходжаев** // **Вестник Сибирского государственного индустриального университета**, 2017. № 1(19). – С. 49-53.

38. Ходжаев, Ф.К. Прогноз взаимной растворимости свинца с элементами периодической таблицы (ПТ) в жидком и твёрдом состояниях / **Ф.К. Ходжаев**, Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова, И.Ш. Муслимов // **Политехнический вестник**. Серия: Инженерные исследования. – Душанбе: ТТУ им. акад. М.С. Осими, 2017. № 3(39). – С. 24-37.

39. Джураев, Т.Д. Расчет диаграмм состояния свинца с переходными металлами (ПМ) (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn) / Т.Д. Джураев, **Ф.К. Ходжаев**, Э.Р. Газизова, И.Ш. Муслимов // **Вестник ТНУ**, 2016. № 1/4(216). – С. 158-162.

40. Джураев, Т.Д. Прогноз диаграмм состояния свинца с переходными металлами (ПМ) IV периода периодической таблицы (ПТ) / Т.Д. Джураев, **Ф.К. Ходжаев**, Э.Р. Газизова, И.Ш. Муслимов // **Вестник ТНУ**, 2016. № 1/4(216). – С. 241-245.

41. Ходжаев, Ф.К. Термохимические характеристики интерметаллидов составов Pb_2Ln и Pb_4Ln_5 (Ln – лантаноиды) / **Ф.К. Ходжаев**, Б.Б. Эшов, Р.А. Исмоилов, М.А. Болтаев // **Вестник ТТУ**, 2016. № 1(33). – С. 32-36.

42. Ходжаев, Ф.К. Определение и закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов состава Pb_3Ln (Ln – лантаноиды) / **Ф.К. Ходжаев**, А.Б. Бадалов, Т.Д. Джураев, И.Ш. Муслимов // **Вестник ТТУ**, 2016. № 2(34). – С. 42-47.

43. Джураев, Т.Д. Теоретические разработки основ ликвационного рафинирования свинца / Т.Д. Джураев, **Ф.К. Ходжаев**, Э.Р. Газизова, И.Ш. Муслимов // **Цветные металлы**, – М.: 2015. № 1(865). – С. 32-34. (**Scopus - Q3**).

44. Джураев, Т.Д. Термодинамическая активность и свободная энергия Гиббса сплавов систем свинец-переходные металлы (ПМ) (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn) / Т.Д. Джураев, **Ф.К. Ходжаев**, Э.Р. Газизова, И.Ш. Муслимов // **Вестник ТТУ**, 2015. № 4(32). – С. 98-102.

45. Джураев, Т.Д. О взаимной растворимости компонентов в двойных системах Pb-Sr (Sr, Ba) / Т.Д. Джураев, **Ф.К. Ходжаев**, В.И. Луцык, Э.Р. Газизова // **Вестник ТНУ**, 2014. № 1/4 (153). – С. 148-151.

46. Джураев, Т.Д. Оценка степени изученности двойных диаграмм состояния систем свинца с элементами периодической таблицы (ПТ) / Т.Д. Джураев, **Ф.К. Ходжаев**, И.Ш. Муслимов, Х.А. Махмадуллоев // **Доклады АН РТ**, 2014. – Т. 57. № 5. – С. 391-394.

47. Бадалов, А.Б. Системный анализ термических характеристик лантаноидов / А.Б. Бадалов, И.Р. Исмоилов, **Ф.К. Ходжаев**, Т.Д. Джураев // **Вестник ТТУ**, 2014. № 4(28). – С. 25-28.

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

49. Муллоева, Н.М. Влияние хлорид-ионов на анодное поведение сплавов свинца с барием / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов, М.Т. Норова, Х.А. Махмадуллоев, **Ф.К. Ходжаев** // **Доклады АНРТ**, 2012. – Т. 55. № 6. – С. 478-482.

Статьи, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций:

50. Нуров К.Б., Джураев Т.Д., **Ходжаев Ф.К.** / Экспериментальные исследования области расслаивания сплавов систем Pb-Cu и Pb-Zn // В сборнике: Актуальные проблемы и достижения в области машиностроения и производственных технологий в условиях современной глобализации. Материалы I-й международной научно-практической конференции, посвящённой объявлению 2020-2040 годов «Двадцатилетием изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования», и «Ускоренной индустриализации страны - четвёртой стратегической цели». Душанбе, 2026. – С. 237-242.

51. Ганиев И.Н., **Ходжаев Ф.К.**, Одинаев А.Х. / Влияние добавки стронция на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в среде раствора 0.3% NaCl // В сборнике: Актуальные вопросы металлургии в условиях ускоренной индустриализации страны. Материалы II-ой международной научно-практической конференции, посвящённой годам развития промышленности и 20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования. Душанбе, 2025. – С. 100-105.

52. Ганиев И.Н., **Ходжаев Ф.К.**, Одинаев А.Х. // Влияние добавки кальция на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) в среде раствора 0.3% NaCl // Мат. докладов 88-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием). – Минск: БГТУ, 2024. – С. 260-264.

53. Ганиев И.Н., **Ходжаев Ф.К.**, Одинаев А.Х. // Влияние кальция на теплофизические свойства и термодинамические функции свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) // Материалы IX Международной научной конференции «Современные проблемы физики», Физико-технический институт им. С.У. Умарова Национальной Академии наук Таджикистана. – Душанбе, 2024 – С. 104-110.

54. Ганиев И.Н., Одинаев А.Х., **Ходжаев Ф.К.**, Эшов Б.Б. / Влияние кальция на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита БКа (PbSb15Sn10), в среде раствора NaCl // Мат. Межд. научно-прак. конф. «XIII Ломоносовские чтения», посвященной 115-летию академика Б. Гафурова. Часть III. Естественные науки – Душанбе: Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова в городе Душанбе, 2023. – С. 144-149.

55. Ганиев И.Н., Одинаев А.Х., **Ходжаев Ф.К.**, Ходжаназаров Х.М. / Анодное поведение свинцового баббита БСт (PbSb15Sn10) со стронцием в среде раствора NaCl // Мат. Межд. научно-прак. конф. «XIII Ломоносовские чтения», посвященной 115-летию академика Б. Гафурова. Часть III. Естественные науки – Душанбе: Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова в г. Душанбе, 2023. – С. 149-153.

56. Ганиев И.Н., Одинаев А.Х., **Ходжаев Ф.К.**, Ходжаназаров Х.М. / Влияние добавок бария на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита ББа (PbSb15Sn10), в среде раствора NaCl // Мат. Межд. научно-прак. конф. «XIII Ломоносовские чтения», посвященной 115-летию академика Б. Гафурова. Часть III.

Естественные науки – Душанбе: Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова в городе Душанбе, 2023. – С. 153-159.

57. Ганиев И.Н., Одинаев А.Х., **Ходжаев Ф.К.**, Ходжаназаров Х.М. / Анодное поведение свинцового баббита ББа ($\text{PbSb}_{15}\text{Sn}_{10}\text{Ba}$), с барием в среде раствора NaCl // Мат. Межд. научно-прак. конф. «Новые достижения в области естественных наук и информационных технологий», посвящённой «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук на 2020-2040 г.». Российско-Таджикский (Славянский) университет. Душанбе: РТСУ, 2023. – С. 90-92.

58. Ганиев И.Н., Одинаев А.Х., **Ходжаев Ф.К.**, Ходжаназаров Х.М. / Влияние бария на теплофизические свойства и термодинамические функции свинцового баббита Б ($\text{PbSb}_{15}\text{Sn}_{10}$) // Мат. Респ. научно-прак. конф. «Развитие и достижения физической науки в годы независимости». Физико-технический институт им. С.У. Умарова Национальной академии наук Таджикистана. Душанбе, 2023 – С. 75-79.

59. Ганиев И.Н., Одинаев А.Х., **Ходжаев Ф.К.**, Ходжаназаров Х.М. / Анодное поведение свинцового баббита БТ ($\text{PbSb}_{15}\text{Sn}_{10}$), со стронцием в среде раствора NaCl // Мат. Респ. научно-прак. конф. «Развитие и достижения физической науки в годы независимости». Физико-технический институт им. С.У. Умарова Национальной академии наук Таджикистана. Душанбе, 2023 – С. 222-224.

60. Ходжаназаров Х.М., Ганиев И.Н., **Ходжаев Ф.К.** / Особенности окисления свинцового баббита БНа ($\text{PbSb}_{15}\text{Sn}_{10}$) с натрием // Мат. межд. конф. «XIII Ломоносовские чтения», посвященной 115-летию академика Бободжона Гафурова» (28-29 апреля 2023 года). Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в городе Душанбе, 2023. – С.223-227.

61. Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., **Ходжаев Ф.К.**, Эшов Б.Б., Одиназода Х.О. / Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи свинцового баббита БЛи ($\text{PbSb}_{15}\text{Sn}_{10}\text{Li}$) с литием // Мат. VIII Межд. конф. «Современные проблемы физики». ГНУ «Физико-технический институт им. С.У. Умарова НАН Таджикистана». – Душанбе, 2022. – С.173-176.

62. Ходжаназаров Х.М., Ганиев И.Н., **Ходжаев Ф.К.**, Одиназода Х.О., Эшов Б.Б. / Исследование теплоёмкость свинцового баббита БК ($\text{PbSb}_{15}\text{Sn}_{10}\text{K}$) с калием // Мат. VIII Межд. конф. «Современные проблемы физики». ГНУ «Физико-технический институт им. С.У. Умарова НАН Таджикистана», 2022. – С.127-130.

63. Ходжаназаров Х.М., Ганиев И.Н., **Ходжаев Ф.К.**, Одиназода Х.О. / Коррозионно-электрохимическое исследование свинцового баббита БЛи ($\text{PbSb}_{15}\text{Sn}_{10}\text{Li}$) с литием в среде электролита 0.3%-ного NaCl // Мат. Респ. научно-прак. конф. «Актуальные проблемы и перспективы развития естественных и точных наук». Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в городе Душанбе, 2022. – С.108-113.

64. Ходжаназаров Х.М., Ганиев И.Н., **Ходжаев Ф.К.**, Одинаев А.Х. / Микроструктура свинцового баббит БНа ($\text{PbSb}_{15}\text{Sn}_{10}\text{Na}$) с натрием и фазовый состав продуктов их окислений // Сборник материалов XVII Нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI». ГНУ «Институт химии имени В.И. Никитина НАН Таджикистана». г. Душанбе, 2022. – С. 112-115.

65. Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., **Ходжаев Ф.К.**, Эшов Б.Б. / Влияние добавок калия на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита БК(PbSb15Sn10K), в среде электролита 0.3%-ного NaCl // Мат. Межд. научной конф. «Инновационное развитие науки». ГУ «Центр по исследованию инновационных технологий Национальной Академии наук Таджикистана». – Душанбе, 2022. – С. 13-16.

Монографии:

66. Ганиев, И.Н., Ходжаназаров Х.М., **Ходжаев Ф.К.** Свойства свинцового баббита Б(PbSb15Sn10) с щелочными металлами // Решением Ученого совета ГНУ Института химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана. – Душанбе: НАНТ, 2024. – 157 с. УДК: 620.1:669.715; ББК 34.33; ISBN: 978-99985-900-6-9.

67. Джураев Т.Д., **Ходжаев Ф.К.**, Газизова Э.Р., Муслимов И.Ш. Диаграммы состояния и термодинамика сплавов свинца // Решением научно-технического совета Таджикского технического университета. – Душанбе: ИО ТТУ им. акад. М.С. Осими, 2021. – 116 с. УДК: 669.2/.8:053.85; ББК 34.33; ISBN: 978-99975-396-6-3.

Изобретения по теме диссертации

68. Малый патент Республики Таджикистан № **TJ 1424**. Свинцовый баббит / Ганиев И.Н., Амонзода И.Т., Одинаев А.Х., **Ходжаев Ф.К.**, Ходжаназаров Х.М., Одиназода Х.О., Зарифова М.С., Шарифов С.К. // № 2201776. опубл. 18.09.2023г.

69. Малый патент Республики Таджикистан № **TJ 1327**. Свинцовый баббит / Ганиев И.Н., Шокиров Ф.Ш., Ходжаназаров Х.М., **Ходжаев Ф.К.**, Зарифова М.С., Холмуродов Ф., Шарифов С.К., Ботуров К., Сафаров А.Г. // № 2201673. опубл. 03.05.2022г.

70. Малый патент Республики Таджикистан № **TJ 1383**. Свинцовый баббит / Ганиев И.Н., Шокиров Ф.Ш., Холмуродов Ф., Зарифова М.С., Ходжаназаров Х.М., Сафаров А.Г., Одинаев А.Х., **Ходжаев Ф.К.** // № 2201741. опубл. 18.10.2022г.

Сдано в печать 25.09.2026 г.
Подписано в печать 25.09.2026 г.
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Тираж 100 экз.
Отпечатано в типографии ООО «Сармад-Компания»
г. Душанбе, ул. Лахути 6, 1 проезд.