

На правах рукописи



УМАРОВ Мирали Ашуралиевич

**СВОЙСТВА СПЛАВОВ СВИНЦА
С БЕРИЛЛИЕМ, МАГНИЕМ И АЛЮМИНИЕМ**

05.16.09- Материаловедение (в машиностроении)

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Душанбе – 2018

Работа выполнена на кафедре «Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты» ТТУ им. М.С. Осими и в лаборатории «Коррозионностойкие материалы» Института химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Научный руководитель:

Ганиев Изатулло Наврузович –
доктор химических наук, академик АН
Республики Таджикистан, профессор

Официальные оппоненты:

1. Назаров Холмурод Марипович –
доктор технических наук, профессор,
главный научный сотрудник Агентства
по ядерной и радиационной
безопасности АН Республики
Таджикистан

2. Олимов Насрудин Солехович -
кандидат химических наук, доцент,
заведующий кафедрой
«Общетехнические дисциплины и
машиноведение» Таджикского
государственного педагогического
университета им. С. Айни.

Ведущая организация:

Технологический университет
Таджикистана

Защита состоится «11» октября 2018 года в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 6D.КOA-009 при Таджикском техническом университете им. М.С.Осими по адресу: 734063, г.Душанбе, ул. академиков Раджабовых, 10.

E-mail: www.ttu.tj

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Таджикского технического университета им. М.С.Осими
Автореферат разослан «__» _____ 2018 года

**Ученый секретарь
диссертационного совета,**

кандидат технических наук



Бабаева А.Х.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Свинец - во многом идеальный металл, т.к. обладает массой важных для промышленности достоинств. Наиболее очевидное из них - сравнительная легкость его получения из руд, которая объясняется низкой температурой плавления (всего 327°C). Из-за высокой пластичности свинец легко куется, прокатывается в листы и проволоку, что позволяет применять его в машиностроительной промышленности для изготовления различных сплавов с другими металлами. Широкой известностью пользуются так называемые баббиты (подшипниковые сплавы свинца с оловом, цинком и некоторыми другими металлами), типографские сплавы свинца с сурьмой и оловом, сплавы свинца с оловом для пайки различных металлов.

Металлический свинец - очень хорошая защита от всех видов радиоактивного излучения и рентгеновских лучей. Он введен в резину фартука и защитных рукавиц врача-рентгенолога, задерживая рентгеновские лучи и предохраняя организм от их губительного действия. Защищает от радиоактивного излучения и стекло, содержащее окислы свинца. Подобное свинцовое стекло позволяет управлять обработкой радиоактивных материалов с помощью "механической руки" – манипулятора.

При воздействии воздуха, воды и различных кислот свинец проявляет большую устойчивость. Это свойство позволяет широко использовать его в электротехнической промышленности, особенно для изготовления аккумуляторов и кабельных рубок. Последние находят широкое применение в авиа- и радиопромышленности. Устойчивость свинца позволяет использовать его и для предохранения от порчи медных проводов телеграфных и телефонных линий. Тонкими свинцовыми листами покрывают железные и медные детали, подвергающиеся химическому воздействию (ванны для электролиза меди, цинка и других металлов).

Особенно много свинца потребляет кабельная промышленность, где им предохраняют от коррозии телеграфные и электрические провода при подземной или подводной прокладке. Много свинца идет и на изготовление легкоплавких сплавов (с висмутом, оловом и кадмием) для электрических предохранителей, а также для точной пригонки контактирующих деталей. Но главное, видимо, – это использование свинца в химических источниках тока.

Свинцовый аккумулятор с момента своего создания претерпел много конструктивных изменений, но основа его осталась той же: две свинцовые пластины, погруженные в сернокислый электролит. Производство щелочных аккумуляторов достигло в наше время гигантских размеров, но оно не вытеснило аккумуляторы свинцовые. Последние уступают щелочным в прочности, они тяжелее, но зато дают ток большего напряжения. Так, для питания автостартера нужно пять кадмиево-никелевых аккумуляторов или три свинцовых. Аккумуляторная промышленность – один из самых емких потребителей свинца. Следует отметить то, что свинец находился у истоков современной электронно-вычислительной техники.

Сплавы свинца с различными металлами изучены в основном в среде электролита серной кислоты. В литературе нет сведений о поведении сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием в среде электролита NaCl, а также об их физико-химических свойствах. В связи с этим, в данной работе представлены результаты изучения теплофизических, термодинамических и анодных свойств сплавов свинца с указанными металлами.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с Государственными программами: «Стратегия Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2007-2015г.г.»; «Внедрение результатов научно-технических достижений в промышленное производство Республики Таджикистан на 2010 - 2015 г.г.».

Целью диссертационной работы является установление физико-химических, термодинамических, кинетических и анодных свойств сплавов свинца с бериллием, магнием, алюминием и разработка новых коррозионностойких сплавов на их основе для различных отраслей техники.

В связи с поставленной целью в диссертационной работе решены следующие **задачи**:

- изучена температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинца и его сплавов с бериллием, магнием и алюминием.

- изучена кинетика окисления сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием в твёрдом состоянии. Установлены механизмы окисления сплавов.

- изучено влияние добавок бериллия, магния и алюминия на анодное поведение, коррозионную стойкость свинца в нейтральной среде электролита NaCl.

Научная новизна работы. Установлена температурная зависимость теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и изменения термодинамических функций (энтальпия, энтропии, энергия Гиббса) свинца и сплавов систем свинец-бериллий (магний, алюминий). Показано, что с ростом температуры и количества легирующей добавки в свинце теплоёмкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия, энтропия сплавов растут, а значение энергии Гиббса уменьшается. В пределах подгруппы при переходе от сплавов свинца с бериллием к сплавам с магнием энтальпия увеличивается, к сплавам с алюминием – уменьшается. Энтропия сплавов от бериллия к магнию, далее к алюминию – уменьшается, значение энергии Гиббса в этом ряду растёт и от температуры уменьшается.

Показано, что окисление сплавов систем свинец-бериллий (магний, алюминий) в твёрдом состоянии подчиняются гиперболическому закону. С ростом температуры и содержания бериллия и магния в свинце скорость окисления увеличивается, а от содержания алюминия – уменьшается. Константы скорости окисления сплавов имеют порядок 10^{-3} кг/м².с. Кажущаяся энергия активации процесса окисления сплавов свинца при переходе от сплавов с бериллием к сплавам с магнием и алюминием увеличивается.

Потенциодинамическим методом при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с установлено, что добавки бериллия, магния и алюминия до 0,5 мас.% в два раза повышают анодную устойчивость свинца и его сплавов с бериллием, магнием и алюминием. Величина потенциалов питтингообразования и репассивации свинца и его сплавов с указанными металлами, также по мере роста концентрации хлорид – иона в электролите смещаются в более отрицательную область. При переходе от сплавов свинца с бериллием к сплавам с магнием и алюминием потенциал свободной коррозии растёт, т.е. смещается в более положительную область, потенциал питтингообразования от сплавов с бериллием к сплавам с магнием уменьшается, к сплавам с алюминием – растёт.

Практическая значимость исследования. На основе проведённых исследований установлены оптимальные концентрации бериллия, магния и алюминия в сплавах со свинцом. Выполненные научные исследования послужили основой для разработки состава новых свинцовых сплавов, которые защищены малым патентом Республики Таджикистан.

На защиту выносятся:

-результаты исследований температурных зависимостей теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и изменение термодинамических функций сплавов систем свинец-бериллий (магний, алюминий).

-установленные кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием, а также механизм окисления сплавов.

-концентрационные зависимости анодных характеристик сплавов систем свинец-бериллий (магний, алюминий) в среде электролита NaCl.

-составы разработанных свинцовых сплавов, содержащих бериллий, магний и алюминий, для использования в технике.

Апробация работы. Основные положения диссертации обсуждались на: Республиканской научно-технической конференции «Методы повышения качества и целесообразности процессов производства». – Таджикский технический университет им. М.С. Осими (Душанбе, 2011); VI–й Международной научно – практической конференции «Перспективы развития науки и образования».- Таджикский технический университет им. М.С. Осими (Душанбе, 2012); Республиканской научно-практической конференции «Перспективы синтеза в области химии и технологии гетеросоединений».- Таджикский национальный университет (ТНУ, Душанбе, 2013); Республиканской научно-практической конференции «Внедрение наукоёмкой техники и технологий в производство».- Технологический университет Таджикистана (ТУТ, Душанбе, 2013); VII–й Международной научно – практической конференции «Перспективы развития науки и образования».- Таджикский технический университет им. М.С. Осими (Душанбе, 2014); Научной конференции «Современные проблемы естественных и социально - гуманитарных наук».- Таджикский национальный университет (ТНУ, Душанбе, 2014); Республиканской научно – практической конференции «Проблемы

материаловедения в Республике Таджикистан».- Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2016); II-й научно – практической конференции студентов, магистрантов и аспирантов «Таджикская наука – ведущий фактор развития общества».- (Душанбе, 2017); XIV Нумановские чтения «Вклад молодых ученых в развитие химической науки».- (Душанбе, 2017).

Публикации. По результатам исследований опубликованы 16 научных работ, из них 6 в журналах, включенных в список ВАК при Президенте Республики Таджикистан, получено 2 малых патента Республики Таджикистан.

Вклад автора заключается в анализе литературных данных, в постановке и решении задач исследований, подготовке и проведении экспериментальных исследований в лабораторных условиях, анализе полученных результатов, в формулировке основных положений и выводов диссертации.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и приложения, изложена на 140 страницах компьютерного набора, включает 53 рисунка, 45 таблиц. Список использованной литературы включает 101 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложены предпосылки и основные проблемы исследования, обоснована актуальность работы, приведена практическая значимость и научная новизна работы.

В первой главе представлен обзор литературных данных по теплофизическим свойствам свинца бериллия, магния и алюминия, особенностям окисления и коррозионно-электрохимического поведения свинца с щелочноземельными металлами (ЩЗМ) в различных средах. Анализ литературных данных показывает, что тепловые, теплофизические и термодинамические свойства сплавов свинца с ЩЗМ изучены, чего нельзя сказать о сплавах свинца с бериллием, магнием и алюминием, т.е. для данной группы сплавов имеются лишь скупые отрывочные сведения. Отсутствуют сведения также о кинетике окисления сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием как в твердом, так и в жидком состояниях. Подобные сведения имеются для сплавов свинца с ЩЗМ, которые проведены термогравиметрическим методом в жидком состоянии.

Коррозионно – электрохимическое поведение сплавов свинца с бериллием не изучено, сплавы системы свинец – магний частично исследованы в среде серной кислоты, и имеющиеся сведения о влиянии магния на коррозионную стойкость свинца и его многокомпонентных сплавов противоречивы. Также отсутствуют сведения о влиянии алюминия на коррозионную устойчивость свинца.

Таким образом, представляют научный и практический интерес исследования, посвящённые изучению физико – химических свойств свинца и его сплавов с бериллием, магнием и алюминием.

Во второй главе приведены результаты исследования температурной зависимости теплофизических свойств и изменение термодинамических функций сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием в широком интервале температур. Результаты получены с использованием метода измерения теплоемкости металлов и сплавов в режиме «охлаждения» путем автоматической регистрации температуры образца от времени охлаждения.

Третья глава диссертационной работы посвящена экспериментальному исследованию кинетики окисления сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием в твердом состоянии.

В четвертой главе диссертации представлены результаты экспериментального исследования анодного поведения сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием в нейтральной среде электролита NaCl.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВОВ СВИНЦА С БЕРИЛЛИЕМ, МАГНИЕМ И АЛЮМИНИЕМ

В работе в режиме «охлаждения» исследованы теплоемкость и изменение термодинамических функций сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием в широком интервале температур.

Для измерения удельной теплоемкости металлов применяют закон охлаждения Ньютона-Рихмана, согласно которому любой предмет, имея температуру выше окружающей среды, охлаждается и скорость его охлаждения зависит от коэффициента теплоотдачи (α) и величины теплоемкости тела. Теряемое ранее разогретым телом массой m при его охлаждении на dT градусов количество теплоты δQ , будет равно:

$$\delta Q = C_p^0 m dT, \quad (1)$$

где C_p^0 – удельная теплоемкость вещества, из которого состоит тело.

Через поверхность тела происходит потеря энергии, можно считать, что теряемое через поверхность тела за промежуток времени $d\tau$ количество теплоты δQ_s будет пропорционально разности температур тела T и окружающей среды T_0 , площади поверхности S и времени:

$$\delta Q_s = -\alpha(T - T_0) \cdot S d\tau. \quad (2)$$

Когда из тела тепло выделяется, температура всех его точек, изменяется одинаково, в таком случае применяется следующее уравнение:

$$\delta Q = \delta Q_s \text{ и } C_p^0 m dT = -\alpha(T - T_0) \cdot S d\tau \quad (3)$$

Выражение (3) можно представить в виде:

$$C_p^0 m \frac{dT}{d\tau} = -\alpha(T - T_0) S. \quad (4)$$

Полагая, что C_p^0 , α , T и T_0 в малых интервалах температур не зависят от

координат точек поверхности образца, нагретых до одинаковой температуры окружающей среды, для двух образцов соотношение (4) будет следующим:

$$C_{P_1}^0 m_1 S_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_{P_2}^0 m_2 S_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2. \quad (5)$$

При использовании данного равенства для двух образцов, один из которых является эталоном, имеющих равные состояния поверхностей и размеры ($S_1 = S_2$), можно предположить, что их коэффициенты теплоотдачи будут равны $\alpha_1 = \alpha_2$. Тогда

$$C_{P_1}^0 = C_{P_2}^0 \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2}{\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1} = C_{P_2}^0 \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_2}{\left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_1}. \quad (6)$$

Из этого уравнения, зная удельную теплоемкость $C_{P_1}^0$, скорости охлаждения образцов $\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1$, $\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2$ и массы образцов m_1 и m_2 , можно вычислить скорость охлаждения другого образца и его теплоёмкость.

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

Здесь m_1 и m_2 , соответственно, массы эталона и образца, α_1 и α_2 – их коэффициенты теплоотдачи, S_1 и S_2 – их площади поверхности. Обычно при использовании формулы (7) допускается, что $\alpha_1 = \alpha_2$.

Экспериментально полученные зависимости температуры образцов из сплавов от времени охлаждения представлены на рисунке 1 и описываются уравнением вида:

$$T = T_0 + \frac{1}{2} \left[(T_1 - T_0) e^{-\tau/\tau_1} + (T_2 - T_0) e^{-\tau/\tau_2} \right]. \quad (8)$$

Дифференцируя уравнение (8) по τ , получаем уравнение для скорости охлаждения образцов:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{1}{2} \left[-\left(\frac{T_1 - T_0}{\tau_1} \right) e^{-\tau/\tau_1} - \left(\frac{T_2 - T_0}{\tau_2} \right) e^{-\tau/\tau_2} \right]. \quad (9)$$

Температурную зависимость теплоемкости сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием изучали в режиме «охлаждения» в интервале температур 300-550 К.

Сплавы для исследования получали из свинца марки С2, алюминия марки А995, бериллия марки БМ-1, магния металлического марки Мг90. Сплавы синтезировали в шахтных лабораторных печах типа СШОЛ. Шихтовку сплавов проводили с учётом угара свинца и легирующих добавок в электрических шахтных печах. Дальнейшим исследованиям подвергали сплавы, вес которых

отличался от веса шихты не более чем на 1 мас. %. Из полученных сплавов, в графитовой изложнице отливали цилиндрические образцы диаметром 16 мм и длиной 30мм.

В качестве примера ниже приведены сведения о теплофизических свойствах и изменении термодинамических функциях сплавов свинца с магнием. По уравнению (9) были рассчитаны скорости охлаждения образцов сплавов свинца с магнием по приведенным на рисунке 1 зависимостям $dT = d(\tau)$. В таблице 1 для исследованных сплавов представлены значения коэффициентов в уравнении (9), т.е: $\Delta T_1, \tau_1, \Delta T_2, \tau_2$. Результаты обработаны по программе MS Excel, графики построены с помощью программы SigmaPlot. При этих значениях коэффициент корреляции составлял не менее 0,99.

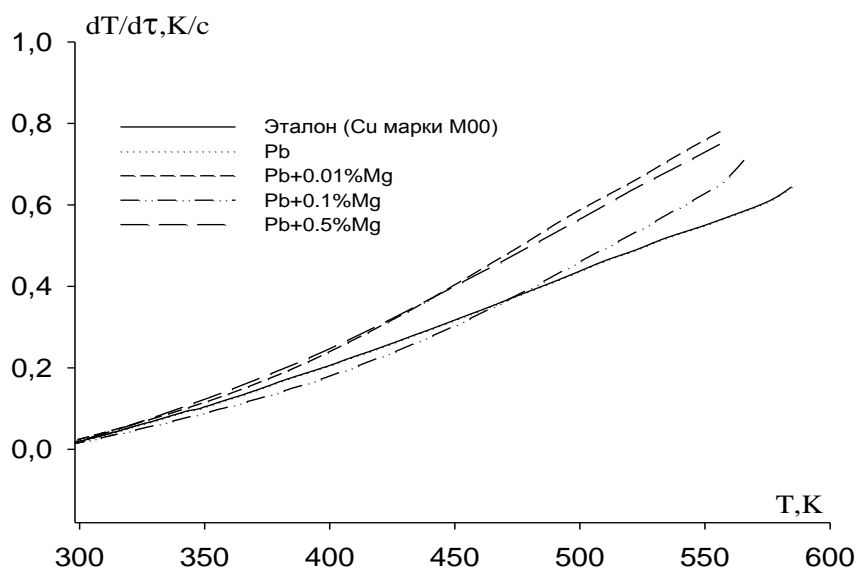


Рисунок 1 - Температурная зависимость скорости охлаждения эталона (Cu марки M00) и образцов сплавов свинца с магнием

Таблица 1 - Значения коэффициентов в уравнении (9) для эталона (Cu марки M00) и сплавов свинца с магнием

Содержание магния в свинце, мас.%	$\Delta T_1, K$	τ_1, C	$\Delta T_2, K$	τ_2, C	$\Delta T_1/\tau_1, K/c$	$\Delta T_2/\tau_2, K/c$	$\Delta T_0, K$
Эталон (Cu марки M00)	134.64	156.98	128.74	418.04	0.86	0.31	281.99
Pb	133.16	148.76	141.33	359.51	0.90	0.39	284.90
+0.01Mg	117.10	92.59	182.96	317.22	1.26	0.58	284.07
+0.1 Mg	66.39	80.00	214.04	288.18	0.83	0.74	288.14
+0.5 Mg	79.05	86.965	213.28	254.44	0.91	0.84	290.59

Для вычисления удельной теплоемкости сплавов свинца с магнием использованы значения скорости охлаждения образцов эталона меди марки M00 и сплавов свинца с магнием. Применив уравнение (7) с использованием

значения скорости охлаждения, была рассчитана удельная теплоемкость эталона и сплавов свинца с магнием. Получены полиномы температурной зависимости удельной теплоёмкости эталона (меди марки М00) и сплавов свинца с магнием, которые описываются следующим уравнением:

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (10)$$

Значения коэффициентов в уравнение (10) представлены в табл.2. Результаты расчёта температурной зависимости теплоемкости для сплавов свинца с магнием по уравнениям (7) и (10) через 50 К приведены в таблице 3.

Теплоёмкость сплавов свинца с магнием с повышением температуры и ростом содержания магния увеличивается.

Таблица 2 - Значения коэффициентов a, b, c, d в уравнении (10) для эталона (Cu марки М00) и сплавов свинца с магнием

Содержание магния в свинце, мас. %	a	b	c	d	Коэффициент корреляции R, %
Эталон (Cu марки М00)	324.454	0.2751	$-2.87 \cdot 10^{-4}$	$1.42 \cdot 10^{-7}$	1.00
Pb	338.83	-2,39	0.007	$-5.69 \cdot 10^{-6}$	0.9986
+0.01Mg	338.86	-2.39	$6.96 \cdot 10^{-3}$	$-5.69 \cdot 10^{-6}$	0.9987
+0.1 Mg	339.08	-2.39	$6.95 \cdot 10^{-3}$	$5.68 \cdot 10^{-6}$	0.9987
+0.5 Mg	340.04	-2.37	$6.92 \cdot 10^{-3}$	$-5.66 \cdot 10^{-6}$	0.9987

Таблица 3 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/кг·К) эталона (Cu марки М00) и сплавов свинца с магнием

T, К	Эталон (Cu марки М00)	Pb	Pb+0.01%Mg	Pb+0.1%Mg	Pb+0.5%Mg
298,15	0.383(0.385 [*])	0.094(0.127 [*])(0.119 ^{**})	0.094	0.095	0.099
350	0.391	0.111(0.122 ^{**})	0.111	0.112	0.115
400	0.397(0.397 [*])	0.132(0.132 [*])(0.128 ^{**})	0.132	0.133	0.137
450	0.403	0.154(0.135 ^{**})	0.154	0.155	0.159
500	0.407(0.408 [*])	0.172(0.137 [*])(0.140 ^{**})	0.172	0.173	0.177
550	0.412	0.183	0.183	0.184	0.188

**В скобках приведены данные теплоемкости меди и свинца согласно литературным данным.*

Далее по экспериментально полученным величинам скорости охлаждения образцов из сплавов и по рассчитанным значениям теплоемкости сплавов свинца с магнием вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи (α , Вт/К·м²) сплавов по уравнению:

$$\alpha = \frac{C_p^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S} \quad (11)$$

Результаты расчёта коэффициента теплоотдачи сплавов свинца с магнием представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²) сплавов свинца с магнием, мас.%

T, К	Pb	Pb+0.01% Mg	Pb+0.1% Mg	Pb+0.5% Mg
298,15	0.19	0.24	0.20	0.25
350	0.98	1.19	1.08	1.25
400	2.06	2.51	2.34	2.50
450	3.32	3.86	3.83	3.84
500	4.55	4.94	5.21	4.90
550	5.45	5.71	6.03	5.71

Для расчета температурной зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплавов свинца с магнием использовали интегралы от удельной теплоёмкости:

$$\begin{aligned}
 H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0) &= a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \\
 S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0) &= a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \\
 [G^{\circ}(T) - G^{\circ}(T_0)] &= [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0)] - T[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0)],
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

где $T_0 = 298,15\text{K}$.

Рассчитанные значения изменения температурных зависимостей энтальпии (кДж/кг), энтропии (кДж/(кг·К)), и энергии Гиббса (кДж/кг) для сплавов свинца с магнием представлены в таблице 5 и на рисунке 2.

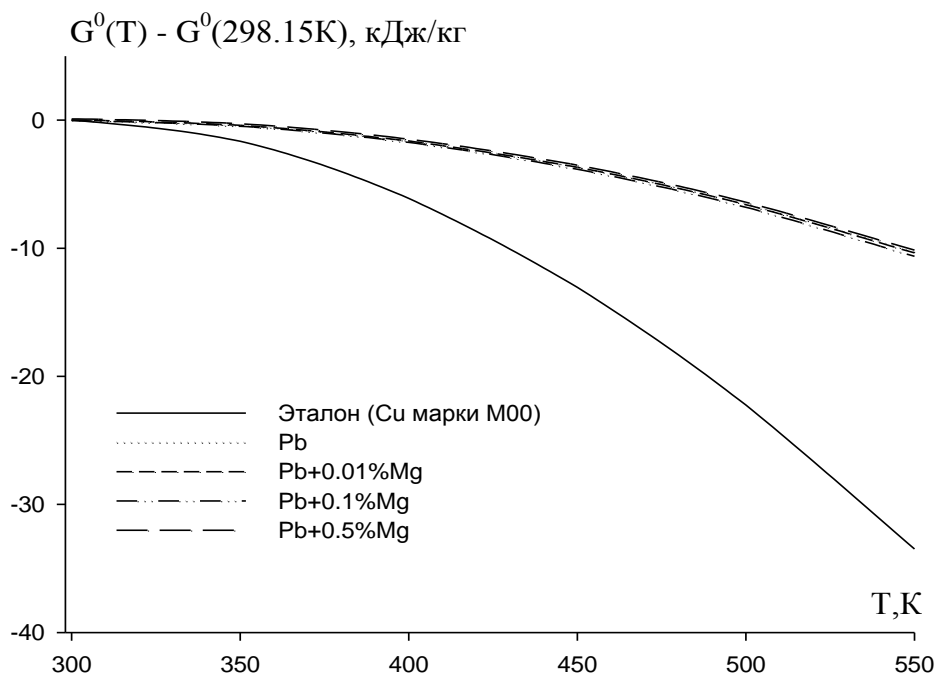


Рисунок 2 - Температурная зависимость изменение энергии Гиббса эталона (Cu марки M00) и сплавов свинца с магнием.

Таблица 5 - Температурная зависимость изменения энтальпии и энтропии сплавов свинца с магнием

T, K	Эталон (Cu марки M00)	Pb	Pb+0.01%Mg	Pb+0.1%Mg	Pb+0.5%Mg
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
298,15	0.71	0.20	0.20	0.27	0.23
350	20.13	5.33	5.34	5.48	5.59
400	39.87	11.44	11.46	11.68	11.92
450	59.89	18.66	18.69	18.99	19.36
500	80.17	26.92	26.97	27.36	27.81
550	100.68	35.94	36.00	36.50	37.00
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/кг · K для сплавов					
298,15	0.002	0.0004	0.0004	0.0011	0.0005
350	0.062	0.016	0.0162	0.0172	0.0169
400	0.115	0.032	0.0324	0.0338	0.0336
450	0.162	0.049	0.0492	0.0511	0.0510
500	0.205	0.066	0.0664	0.0688	0.0687
550	0.244	0.083	0.0833	0.0864	0.0860

Проведенные исследования показали, что с ростом температуры энтальпия, энтропия сплавов свинца с магнием увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается.

Аналогичным образом были исследованы теплофизические свойства и изменение термодинамических функций сплавов свинца с бериллием и алюминием. Как видно из таблиц 6 и 7, для сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием с ростом температуры теплоёмкость сплавов увеличивается. Видно, что легирование повышает теплоёмкость сплавов, однако при переходе от сплавов с бериллием к сплавам с магнием теплоёмкость увеличивается, а к алюминию - уменьшается. В табл.6 также приведены литературные данные теплоемкости чистого свинца, которые на 99% совпадают с полученными нами данными (таблица 6).

Таблица 6 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости эталона (Cu марки M00) и сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием

T, K	Эталон (Cu марки M00)	Pb	Pb+0.5%Be	Pb+0.5%Mg	Pb+0.5%Al
	$C_p^0(T)$, Дж/(кг · K) для сплавов				
298,15	0.383(0.385*)	0.094(0.127*)(0.119**)	0.087	0.099	0.082
350	0.391	0.111(0.122*)	0.114	0.115	0.108
400	0.397(0.397*)	0.132(0.132*)(0.128**)	0.134	0.137	0.133
450	0.403	0.154(0.135**)	0.146	0.159	0.153
500	0.407(0.408*)	0.172(0.137*)(0.140**)	0.149	0.177	0.164
550	0.412	0.183	0.143	0.188	0.163

*В скобках приведены данные теплоемкости меди и свинца согласно литературным данным.

Таблица 7 - Температурная зависимость изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием

Т, К	Эталон (Cu марки M00)	Pb	Pb+0.5%Be	Pb+0.5%Mg	Pb+0.5%Al
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
298,15	0.71	0.20	0.15	0.23	0.08
350	20.13	5.33	5.23	5.59	4.80
400	39.87	11.44	11.49	11.92	10.80
450	59.89	18.66	18.54	19.36	17.93
500	80.17	26.92	25.97	27.81	34.57
550	100.68	35.94	33.33	37.00	34.04
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/кг · К для сплавов					
298,15	0.002	0.0005	0.018	0.0005	0.0006
350	0.062	0.016	0.033	0.017	0.015
400	0.115	0.032	0.050	0.034	0.031
450	0.162	0.049	0.067	0.051	0.048
500	0.205	0.066	0.082	0.069	0.065
550	0.244	0.083	0.096	0.086	0.081
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
298,15	-0.002	-0.006	-5.13	-0.09	-0.02
350	-1.651	-0.412	-6.40	-0.29	-0.35
400	-6.107	-1.621	-8.47	-1.49	-1.49
450	-6.107	-3.655	-11.39	-3.52	-3.45
500	-22.243	-6.540	-15.12	-6.41	-6.25
550	-33.475	-10.281	-19.59	-10.16	-9.87

* $T_0 = 298,15\text{К}$.

При переходе от сплавов свинца с бериллием к сплавам с магнием энтальпия увеличивается, к сплавам с алюминием – уменьшается. Энтропия сплавов от бериллия к магнию, далее к алюминию – уменьшается, значение энергии Гиббса в этом ряду растет и от температуры уменьшается.

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ СВИНЦА С БЕРИЛЛИЕМ, МАГНИЕМ И АЛЮМИНИЕМ В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ

Защита жидких металлов и сплавов от окисления в современных условиях производства приобретает важное значение, поскольку ею определяется угар, степень загрязнения оксидными включениями, качество поверхности и т.д. Изучение процессов окисления сплавов необходимо также и для рационального использования раскислителей и комплексных лигатур.

Кинетику окисления сплавов системы Pb-Mg изучали в твердом состоянии термогравиметрическим методом. Сплавы для исследования были получены в печи сопротивления прямым сплавлением компонентов. Взвешивание шихты производили на аналитических весах АРВ-200 с точностью $0.1 \cdot 10^{-6}$ кг.

Для исследования влияния магния на кинетику окисления свинца в твердом состоянии была синтезирована серия сплавов с содержанием магния от 0.005 до 0.5 мас.%. Исследование проводили в атмосфере воздуха при температурах 473К, 523К и 573К.

Кинетические кривые окисления сплавов системы Pb–Mg показывают, что максимальная скорость процесса отмечена в начальный период. Со временем она замедляется и становится близкой к нулю. Константы скорости окисления (истинная скорость окисления), вычисленные по касательным, проведенным через большинство экспериментальных точек, увеличиваются от $2.50 \cdot 10^{-4}$ до $4.41 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ при повышении концентрации магния в сплаве от 0.005 до 0.5 мас. % (таблица 8). Приведённые на рисунке 3 кинетические кривые окисления подчиняются уравнению $y=Kt^n$, в котором n меняется от 2 до 5 в зависимости от состава окисляемого сплава (таблица 9). Судя по нелинейной зависимости $(g/s)^2$ - τ (рисунок 3) и данным таблицы 9, следует заключить, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости.

Таблица 8 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов свинца с магнием в твердом состоянии

Содержание магния в свинце, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, кг·м ⁻² ·сек ⁻¹	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль.
0.0	473	2.50	16.9
	523	3.16	
	573	3.53	
0.005	473	2.51	16.3
	523	3.18	
	573	3.64	
0.01	473	2.72	15.7
	523	3.26	
	573	3.74	
0.05	473	2.86	14.5
	523	3.36	
	573	3.95	
0.1	473	2.97	13.1
	523	3.67	
	573	4.16	
0.5	473	3.21	12.5
	523	3.88	
	573	4.41	

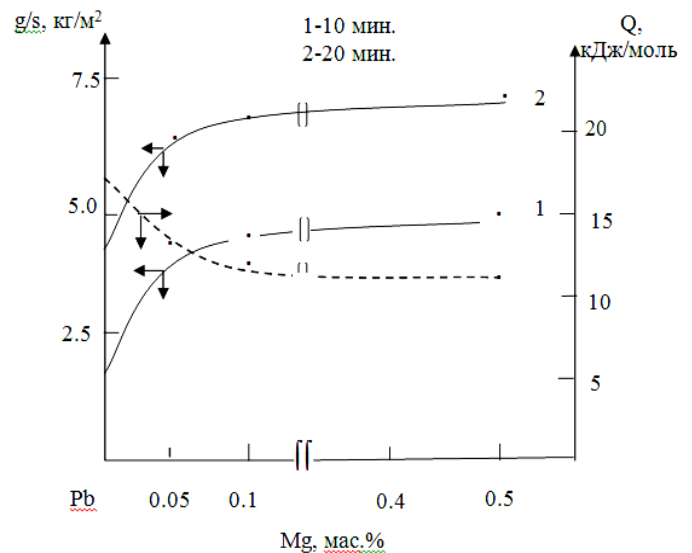
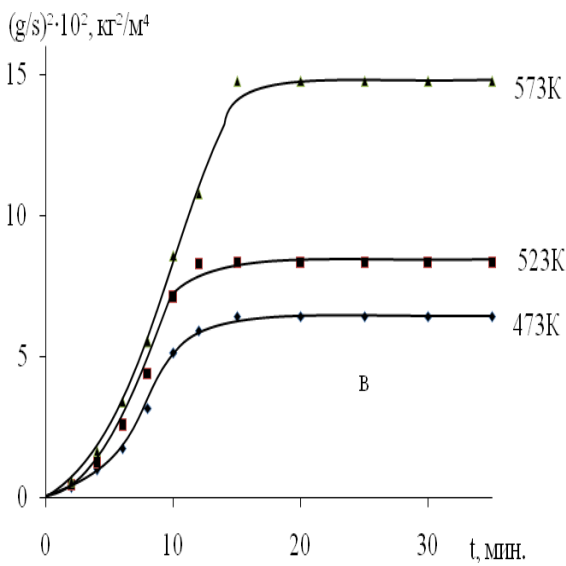
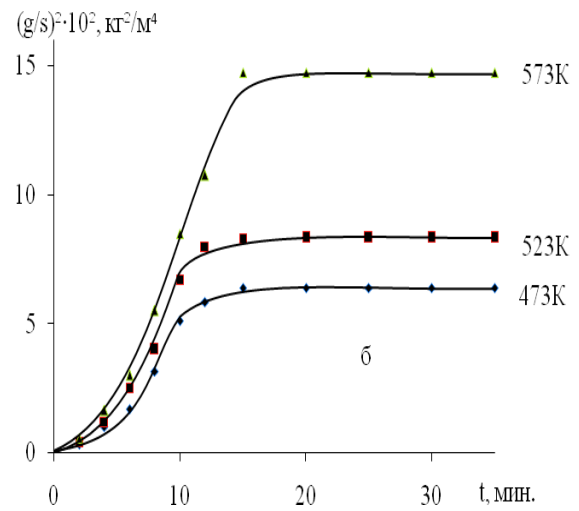
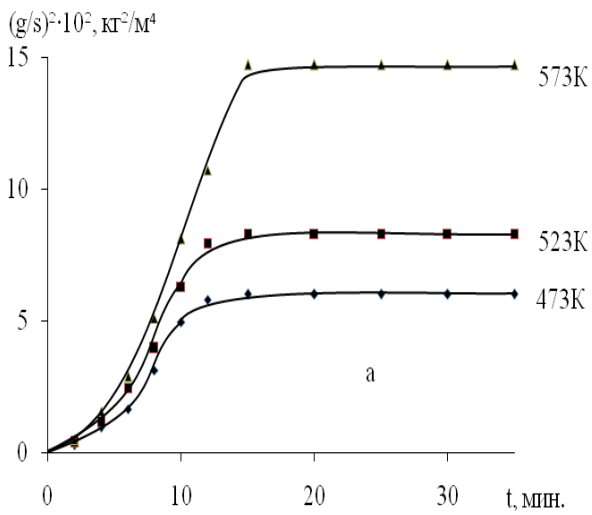


Рисунок 3 - Квадратические кривые окисления сплавов свинца с магнием, содержащих магний, мас. %: 0.05(а); 0.1(б); 0.5(в)

Рисунок 4 - Изохроны окисления сплавов свинца с магнием при 573К.

Кажущаяся энергия активации окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямых $\lg K - 1/T$, изменяется от 16.9 кДж/моль для чистого свинца до 12.5 кДж/моль для сплава, содержащего 0,5 мас.% магния, и отмечается тенденция к ее уменьшению с повышением концентрации магния в сплаве. Определено, что сплавы при малых добавках магния характеризуются наименьшим значением истинной скорости окисления. С ростом температуры и содержания магния в сплавах повышается скорость окисления (таблица 8).

Зависимость скорости окисления сплавов от состава в виде изохран окисления при 573К представлена на рисунке 4, которая при 0,1 мас.% магния достигает максимума. При этом значение энергии активации уменьшается.

Таблица 9 - Полиномы кривых окисления сплавов свинца с магнием в твердом состоянии

Содержание магния в свинце, мас. %	Температура окисления, К	Модели кривых окисления	Коэффициент корреляции, R ²
0.0	473	$y = -9E-07x^5 + 8E-05x^4 - 0,0022x^3 + 0,0155x^2 + 0,188x$	0.997
	523	$y = -1E-06x^5 + 1E-04x^4 - 0,0029x^3 + 0,03x^2 + 0,170x$	0.991
	573	$y = -1E-06x^5 + 7E-05x^4 - 0,002x^3 + 0,025x^2 + 0,194x$	0.995
0.05	473	$y = -3E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,014x^3 + 0,184x^2 - 0,323x$	0.985
	523	$y = -8E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,018x^3 + 0,242x^2 - 0,436x$	0.983
	573	$y = 7E-05x^5 + 0,000x^4 - 0,018x^3 + 0,293x^2 - 0,633x$	0.988
0.1	473	$y = 0,000x^4 - 0,014x^3 + 0,180x^2 - 0,310x$	0.988
	523	$y = 0,000x^4 - 0,019x^3 + 0,248x^2 - 0,439x$	0.986
	573	$y = 0,000x^4 - 0,019x^3 + 0,299x^2 - 0,612x$	0.990
0.5	473	$y = 0,000x^4 - 0,014x^3 + 0,181x^2 - 0,305x$	0.987
	523	$y = 0,000x^4 - 0,021x^3 + 0,266x^2 - 0,462x$	0.984
	573	$y = 0,000x^4 - 0,019x^3 + 0,287x^2 - 0,539x$	0.990

Установлено, что скорость окисления сплавов изменяется от $2.50 \cdot 10^{-4}$ до $4.41 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ в зависимости от содержания магния. Добавки магния в пределах 0,005-0,5 мас.% увеличивают скорость окисления свинца и снижают величину кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов от 16.9 до 12.5 кДж/моль в твердом состоянии.

Аналогичным образом исследована кинетика окисления сплавов свинца с бериллием и алюминием. В таблице 10 обобщена зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов свинца с указанными элементами.

Таблица 10 - Сравнительное значение кажущейся энергии (кДж/моль) активации процесса окисления сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием

Система \ Содержание Be, Mg и Al в Pb, мас. %	Содержание Be, Mg и Al в Pb, мас. %					
	0.0	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
Pb- Be	16.9	16.0	14.5	13.7	12.9	11.6
Pb- Mg	16.9	16.3	15.7	14.5	13.1	12.5
Pb-Al	16.9	-	27.9	31.7	34.7	38.1

Видно, что с ростом температуры и от содержания бериллия и магния скорость окисления свинца увеличивается. Легирование свинца алюминием уменьшает его окисляемость. Кажущаяся энергия активации процесса окисления сплавов при переходе от сплавов с бериллием к сплавам с алюминием увеличивается в 3 раза. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону.

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ СВИНЦА С БЕРИЛЛИЕМ, МАГНИЕМ И АЛЮМИНИЕМ

Известно, что от коррозии ежегодно теряется безвозвратно огромное количество производимых металлов, что равняется годовому объёму продукции крупного металлургического завода. Причиной возникновения коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов. Во влажном воздухе свинец покрывается защитной оксидной пленкой, которая затем переходит в основной карбонат. В связи с этим представляет интерес исследования коррозионного поведения свинца, легированного бериллием. В литературе каких-либо данных о коррозионных свойствах сплавов систем Pb-Be (Mg, Al) в среде 3%-ного NaCl не имеется. Однако известно, что стойкость свинца зависит от изменении его структуры при легировании, то есть от величины кристаллов в сплаве. Модификаторами структуры сплава могут служить металлы, имеющие малую межатомную связь и, следовательно, низкую температуру плавления, малую прочность и твердость.

Электрохимические исследования свинцовых сплавов проводили на потенциостате ПИ-50-1.1 потенциодинамическим методом со скоростью развёртки потенциала 2мВ/с с программатором ПР-8 и самозаписью на ЛКД-4. Температуру раствора поддерживали постоянно 20°C с помощью термостата МЛШ-8. Электродом сравнения служил хлорсеребряный, вспомогательным – платиновый. В данной работе изучены коррозионно – электрохимические свойства сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием в количествах: 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 мас. %.

В качестве примера на рисунке 5 и в таблице 11 приведены результаты исследования коррозионно – электрохимических свойств сплавов свинца с магнием в среде электролита NaCl. Исследования показывают, что добавки магния в пределах 0.005-0.5 мас. % способствуют смещению потенциалов свободной коррозии и коррозии в положительную область. При этом потенциалы питингообразования и репассивации также смещаются в положительную область значений (таблица 11).

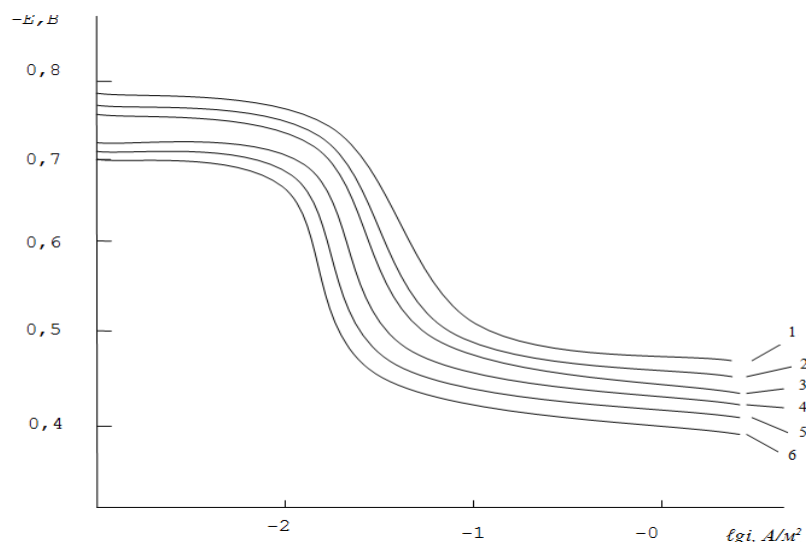


Рисунок 5- Потенциодинамические (2мВ/с) анодные поляризационные кривые сплавов свинца (1) с магнием, мас.‰: 0.005(2), 0.01(3), 0.05(4), 0.1(5), 0.5(6) в среде электролита 3% -ного NaCl

Добавки магния к свинцу способствуют снижению скорости анодной коррозии, о чём свидетельствует смещение анодных кривых в более положительную область потенциалов (рисунок 5). Скорость коррозии сплавов, содержащих 0.005-0.5% магния в 1.5 – 2.0 раза меньше, чем у чистого свинца (таблица 11).

Таблица 11 - Коррозионно – электрохимические характеристики сплавов свинца с магнием в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас.‰	Содержание магния в свинце, мас.‰	Электрохимические потенциалы (х.с.э), В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор}	-E _{кор}	-E _{п.о}	-E _{рп}	i _{кор.}	K · 10 ⁻³
						А/М ²	г/М ² ·ч
0,03%	-	0,524	0,712	0,380	0,450	0,80	15,44
	0,005	0,520	0,710	0,380	0,440	0,75	14,48
	0,01	0,510	0,680	0,360	0,434	0,70	13,51
	0,05	0,500	0,668	0,354	0,425	0,64	12,35
	0,1	0,480	0,650	0,345	0,420	0,58	10,62
	0,5	0,460	0,640	0,340	0,420	0,45	8,68
0,3%	-	0,543	0,720	0,420	0,510	0,85	16,40
	0,005	0,540	0,716	0,420	0,500	0,80	15,44
	0,01	0,520	0,700	0,380	0,480	0,74	14,28
	0,05	0,516	0,684	0,360	0,470	0,68	13,12
	0,1	0,490	0,672	0,350	0,460	0,56	10,81
	0,5	0,480	0,656	0,350	0,460	0,48	9,26
3%	-	0,562	0,780	0,450	0,548	0,98	18,91
	0,005	0,558	0,777	0,440	0,545	0,95	18,34
	0,01	0,544	0,760	0,425	0,540	0,82	15,83
	0,05	0,525	0,725	0,410	0,540	0,76	14,67
	0,1	0,515	0,710	0,410	0,520	0,60	11,58
	0,5	0,510	0,700	0,400	0,510	0,52	10,04

Аналогичным образом были исследованы коррозионно – электрохимические свойства сплавов свинца с бериллием и алюминием в среде электролита NaCl. В таблице 12 приведены значения потенциала (х.с.э) свободной коррозии ($-E_{\text{св. корр.}}$, В) сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием от концентрации электролита NaCl. Как видно, для сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием при переходе от слабого электролита к более сильному электролиту происходит уменьшение величины потенциала свободной коррозии, независимо от содержания легирующего компонента. При переходе от сплавов свинца с бериллием к сплавам с магнием и алюминием потенциал свободной коррозии растёт, т.е. смещается в более положительную область.

Таблица 12 - Изменение потенциала (х.с.э) свободной коррозии ($-E_{\text{св. корр.}}$, В) сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием от концентрации электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание легирующего элемента в свинце, мас. %	$-E_{\text{св. корр.}}$, В		
		Сплавы с Be	Сплавы с Mg	Сплавы с Al
0,03%	-	0,524	0,524	0,524
	0,01	0,505	0,510	0,464
	0,05	0,485	0,500	0,450
	0,1	0,475	0,480	0,428
	0,5	0,470	0,460	0,425
0,3%	-	0,543	0,543	0,543
	0,01	0,515	0,520	0,482
	0,05	0,500	0,516	0,474
	0,1	0,488	0,490	0,460
	0,5	0,480	0,480	0,436
3%	-	0,562	0,562	0,562
	0,01	0,530	0,544	0,524
	0,05	0,518	0,525	0,519
	0,1	0,506	0,515	0,510
	0,5	0,500	0,510	0,500

Таблица 13 - Скорость коррозии сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание легирующего элемента в свинце, мас.%	Сплавы с Be		Сплавы с Mg		Сплавы с Al	
		$i_{кор}$, А/м ²	$K \cdot 10^{-3}$, г/м ² .ч	$i_{кор}$, А/м ²	$K \cdot 10^{-3}$, г/м ² .ч	$i_{кор}$, А/м ²	$K \cdot 10^{-3}$, г/м ² .ч
0,03%	-	0,80	15,44	0,80	15,44	0,80	15,44
	0,005	0,74	14,28	0,75	14,48	0,68	13,12
	0,05	0,60	11,58	0,64	12,35	0,48	9,26
	0,1	0,50	9,65	0,58	10,62	0,44	8,49
	0,5	0,42	8,11	0,45	8,68	0,40	7,72
0,3%	-	0,85	16,40	0,85	16,40	0,85	16,40
	0,005	0,76	14,67	0,80	15,44	0,72	13,89
	0,05	0,64	12,35	0,68	13,12	0,54	9,82
	0,1	0,48	9,26	0,56	10,81	0,50	9,75
	0,5	0,44	8,49	0,48	9,26	0,42	8,11
3%	-	0,98	18,91	0,98	18,91	0,98	18,9
	0,005	0,80	15,44	0,95	18,34	0,75	14,5
	0,05	0,65	12,54	0,76	14,67	0,55	10,6
	0,1	0,50	9,65	0,60	11,58	0,51	9,8
	0,5	0,47	9,07	0,52	10,04	0,44	8,5

Как следует из табл. 13 скорость коррозии сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием при переходе от сплавов системы Pb-Be к сплавам Pb-Mg – растёт, а к сплавам системы Pb-Al – уменьшается.

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа литературных данных сделан вывод о необходимости легирования свинца бериллием, магнием и алюминием с целью разработки новых сплавов, использующихся в кабельной технике и других отраслях.

2. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость удельной теплоемкости и изменение термодинамических функций сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием в диапазоне температур 300-550 К. Получены полиномы температурной зависимости теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов свинца с указанными металлами. Установлено, что с ростом температуры и содержания легирующего элемента в свинце теплоемкость и коэффициент теплоотдачи увеличиваются. При переходе от сплавов с бериллием к сплавам с магнием теплоемкость увеличивается, а далее к сплавам с алюминием – уменьшается.

3. Показано, что с ростом температуры и содержания бериллия, магния и алюминия в свинце энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения Гиббса уменьшаются. При переходе от сплавов свинца с бериллием к сплавам с магнием энтальпия увеличивается, к сплавам с алюминием – уменьшается. Энтропия от сплавов бериллия к магнию, далее к алюминию – уменьшается,

значение энергии Гиббса в этом ряду растёт и от температуры - уменьшается. Легирование свинца бериллием, магнием, и алюминием в целом увеличивает его термодинамические функции, что объясняется ростом степени гетерогенности сплавов при легировании свинца бериллием, магнием и алюминием.

4. В твердом состоянии термогравиметрическим методом исследована кинетика окисления сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием. Показано, что с ростом температуры и от содержания бериллия и магния скорость окисления свинца увеличивается. Легирование свинца алюминием уменьшает его окисляемость. Кажущаяся энергия активации процесса окисления сплавов при переходе от сплавов с бериллием к сплавам с алюминием увеличивается в 3 раза. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону.

5. Потенциодинамическим методом при скорости развертки потенциала 2мВ/с исследовано анодное поведение сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием в среде электролита NaCl. Установлено, что легирование свинца бериллием, магнием и алюминием до 0,5 мас.% повышает его анодную устойчивость в 1,5-2 раза в среде электролита NaCl. При переходе от сплавов свинца с бериллием к сплавам с магнием и алюминием потенциал свободной коррозии растёт, т.е. смещается в более положительную область, потенциал питтингообразования от сплавов с бериллием к сплавам с магнием уменьшается, далее к сплавам с алюминием – растёт. Скорость коррозии сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием при переходе от сплавов системы Pb-Be к сплавам Pb-Mg – растёт и к сплавам системы Pb-Al – уменьшается.

6. На основании выполненных исследований разработаны и защищены малыми патентами Республики Таджикистан № 602 ТД от 05.11.2012г. «Способ улучшения коррозионной устойчивости свинца и его сплавов» и № 690 ТД от 20.11.2014 г. «Сплав на основе свинца».

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в научных журналах, определенных ВАК при Президенте Республики Таджикистан

1. **Умаров, М.А.** Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинца марки С2 / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, // Известия Самарского научного центра Российской Академии наук. -2018, Т.20.- № 1.- С. 23-29.
2. **Умаров, М.А.** Кинетика окисления сплавов свинца с магнием в твердом состоянии / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).- 2016. №35 (61).-С. 34-38.
3. **Умаров, М.А.** Коррозионно- электрохимические характеристики сплавов свинца с магнием в среде электролита 3%-ного NaCl / М.А. Умаров, И.Н.

Ганиев, Х.А. Махмадуллоев // Вестник Таджикского технического университета им. М.С. Осими. – 2014.-№3 (27).-С. 67-69.

4. **Умаров, М.А.** Влияние алюминия на кинетику окисления свинца в твёрдом состоянии / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев // Доклады Академии наук Республики Таджикистан.-2014.-Т.57.-№3.- С.230 – 234.

5. **Умаров, М.А.** Потенциодинамическое исследование сплавов свинца с бериллием в среде электролита 3% -ного NaCl / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, М.Т. Норова // Доклады Академии наук Республики Таджикистан.- 2013.-Т.56.-№3.- С.228 – 231.

6. **Умаров, М.А.** Анодное поведение сплавов свинца с алюминием в среде NaCl / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев // Известия Самарского научного центра Российской Академии наук. -2013, Т.15.- № 4.-С. 51-55.

Изобретения по теме диссертации:

7. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 602, МПК С22С 11/00. Способ улучшения коррозионной устойчивости свинца и его сплавов / **М.А, Умаров**; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев., Х.А, Махмадуллоев., Ф.У, Обидов., Н.М. Муллоева и др. / №1200750; заявл.11.05.12; опубл. 05.11.12, Бюл. 93, 2014.–2с.

8. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 690, МПК С22С 11/00. Сплав на основе свинца / **М.А, Умаров**; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев., Х.А, Махмадуллоев., Х.О. Одинаев., Н.М.Муллоева и др. / №1400902; заявл.11.05.14; опубл. 20.11.14, Бюл. 106, 2015.–2с.

Статьи, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций

9. **Умаров М.А.** Влияние бериллия на теплоемкость свинца. / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев Н.Ф. Иброхимов // Материалы научной конференции XIV Нумановские чтения «Вклад молодых ученых в развитие химической науки», посвященной «Году молодежи». -Душанбе, 2017.-С.124-128.

10. **Умаров М.А.** Температурная зависимость теплоемкости свинца марки С2 / М.А. Умаров, Ганиев И.Н // Материалы II-й научно – практической конференции студентов, магистрантов и аспирантов «Таджикская наука – ведущий фактор развития общества». -Душанбе, 2017.-С.198-201.

11. **Умаров, М.А.** Кинетика окисления свинца, легированного бериллием, в твердом состоянии / М.А. Умаров , И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев // Материалы Республиканской научно – практической конференции. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан», посвященной «Дню химика» и 80-летию со дня рождения доктора технических наук, профессора, академика Международной инженерной академии Вахобова Анвара Вахобовича.- Душанбе, 2016.-С. 109-112.

12. **Умаров, М.А.** Влияние магния на кинетику окисления свинца в твердом состоянии / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев // Материалы научной

конференции «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан», посвященной 55-летию со дня рождения доктора химических наук, профессора, члена – корреспондента Академии наук Республики Таджикистан Куканиева М.А.-Душанбе, 2015.-С. 96-99.

13. **Умаров, М.А.** Временная зависимость потенциала коррозии свинца, легированного магнием, в среде электролита 0.3% - ного NaCl / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев // Материалы VII –й Международной научно – практической конференции «Перспективы развития науки и образования», посвящённой 20-летию Конституции Республики Таджикистан и 90 –летию города Душанбе.-Душанбе.-2014.-С.171-173.

14. **Умаров, М.А.** Кинетика окисления сплавов системы Pb – Al в твердом состоянии / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, Ф.У. Обидов, М.Т. Норова // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Внедрение наукоёмкой техники и технологий в производство».- Душанбе.-ТУТ.-2013. -С. 28-29.

15. **Умаров, М.А.** Влияние бериллия на анодное поведение свинца в среде электролита 0,3% - ного NaCl / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, Ф.У. Обидов, М.Т. Норова // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Внедрение наукоёмкой техники и технологий в производстве».- Душанбе.-ТУТ.-2013. -С. 26-27.

16. **Умаров, М.А.** Потенциодинамическое исследование сплавов свинца с алюминием в нейтральной среде / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, Б.Б. Эшов // Материалы Респ. конференции «Перспективы синтеза в области химии и технологии гетеросоединений», посвященной 20-летию кафедры «Высокомолекулярных соединений и химической технологии».- Душанбе.-ТНУ.-2013.- С.108-109.

17. **Умаров М.А.** Влияние алюминия на анодное поведение свинца / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев // Материалы VI –й Международной научно – практической конференции «Перспективы развития науки и образования», посвященной 20 – летию XVI Сессии Верховного Совета Республики Таджикистан, Душанбе, ТТУ им. М.С.Осими, 2012.-С.74-76.

18. **Умаров, М.А.** Коррозионно- электрохимическое поведение сплавов системы Pb-Al / М.А.Умаров, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, Б.Б. Эшов, М.Т. Норова // Материалы Респ. научно-техн. конференции «Методы повышения качества и целесообразности процессов производства», посв. 20-летию Государственной независимости Республики Таджикистан и 50-летию образования «Механико-технологического факультета» и 20 - летию кафедры «Безопасность жизнедеятельности и экология», ТТУ им. М.С.Осими,- Душанбе.-2011.- С.93 -96.

ШАРҲИ МУХТАСАР

ба рисолаи Умаров Мирали Ашуралиевич дар мавзӯи «Хосиятҳои хӯлаҳои сурб бо бериллий, магний ва алюминий», барои дарёфти дараҷаи илмии номзади илмҳои техникӣ аз рӯи ихтисоси 05.16.09 – Маводшиносӣ (дар мошинсозӣ)

Мақсади кор муқаррар намудани вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиш ва тағйирёбии функсияҳои термодинамикӣ, инчунин хосиятҳои кинетикӣ ва анодии хӯлаҳои сурб бо бериллий, магний ва алюминий ва истифодаи онҳо ҳангоми коркарди хӯлаҳои навин бо тавсифоти беҳтар мебошад.

Нав гониҳои илмии рисола. Дар асоси таҳқиқоти гузаронидашуда модели математикӣ вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиш, зариби гармидиҳӣ ва тағйирёбии функсияҳои термодинамикӣ (энталпия, энтропия ва энергияи Гиббс) барои хӯлаҳои сурб бо бериллий, магний ва алюминий ҳосил карда шудааст. Параметрҳои энергетикӣ ва кинетикӣ раванди оксидшавии хӯлаҳои сурб бо бериллий, магний ва алюминий дар ҳолати саҳт муайян карда шудааст.

Аниқ карда шудааст, ки бо зиёд шудани ҳарорат ва миқдори бериллий ва магний дар сурб суръати оксидшавӣ зиёд шуда, аз алюминий кам мешавад. Энергияи эҳтимолии фаъолшавии раванди оксидшавии хӯлаҳои сурб ҳангоми гузариш аз хӯла бо бериллий ба хӯла бо магний ва алюминий зиёд мешавад.

Бо усули потенциодинамикӣ рафтори анодии хӯлаҳои сурб бо бериллий, магний ва алюминий дар муҳити электролити NaCl таҳқиқ шудааст. Муайян карда шуд, ки иловаи бериллий, магний ва алюминий то 0,5%- вазни 2 маротиба мустақамии анодии сурб ва хӯлаҳои онро баланд менамояд.

Аҳамияти амалии таҳқиқот. Дар асоси таҳқиқоти гузаронидашуда концентратсияҳои оптималии бериллий, магний ва алюминий бо сурб муайян карда шудааст. Таҳқиқоти илмӣ иҷрошуда асосан барои коркарди таркиби хӯлаҳои сурби навин, ки бо Нахустпатенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ҳифз шудааст, пешниҳод шудааст.

Рисолаи илмӣ аз муқаддима, чаҳор боб ва замима иборат аст, ки дар 140 саҳифаи ҳуруфчинии компютерӣ, ки дорои 53 расм, 45 ҷадвал, 101 номгӯи адабиётҳо аст, баён карда шудааст.

Интишорот. Аз рӯи натиҷаҳои таҳқиқот 16 мақолаи илмӣ нашр шуданд, ки аз онҳо 6 мақола дар маҷалаҳои тавсиянамудаи КОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон нашр шуда, 2 Нахустпатенти Ҷумҳурии Тоҷикистон гирифта шудааст.

Калимаҳои калидӣ: сурб, бериллий, магний, алюминий, гармиғунҷоиш, зариби гармидиҳӣ, функсияҳои термодинамикӣ, энталпия, энтропия, энергияи Гиббс, усули термогравиметрӣ, оксидшавӣ, суръати ҳақиқии оксидшавӣ, энергияи фаъолшавӣ, усули потенциодинамикӣ, потенциали озоди коррозия, пitting-хосилкунӣ ва репассиватсия, суръати коррозия.

АННОТАЦИЯ

на диссертацию Умарова Мирали Ашуралиевичана «Свойства сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении)

Целью работы является установление температурных зависимостей теплоемкости и изменение термодинамических функций, а также кинетических и анодных свойств сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием и использование их при разработке состава новых композиций сплавов с улучшенными характеристиками.

Научная новизна работы. На основе приведенных исследований получены математические модели температурных зависимостей теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и изменение термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) для сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием; определены энергетические и кинетические параметры процесса окисления сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием в твердом состоянии.

Установлено, что с ростом температуры и содержания бериллия и магния в свинце скорость окисления увеличивается, а от содержания алюминия – уменьшается. Соответственно кажущаяся энергия активации процесса окисления сплавов свинца при переходе от сплавов с бериллием к сплавам с магнием и алюминием увеличивается.

Потенциодинамическим методом исследовано анодное поведение сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием в среде электролита NaCl и выявлено, что добавки бериллия, магния и алюминия до 0,5 мас.% в два раза повышают анодную устойчивость свинца и его сплавов.

Практическая значимость работы. На основе проведенных исследований установлены оптимальные концентрации бериллия, магния и алюминия в сплавах со свинцом. Выполненные научные исследования послужили основой для разработки состава новых свинцовых сплавов, которые защищены малым патентом Республики Таджикистан.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и приложения, изложена на 140 страницах компьютерного набора, включает 53 рисунка, 45 таблиц, 101 библиографическое наименование.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 16 научных работ, из них 6 в журналах, рекомендуемых ВАК при Президенте Республики Таджикистан, получено 2 малых патента Республики Таджикистан.

Ключевые слова: свинец, бериллий, магний, алюминий, теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, термодинамические функции, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, термогравиметрический метод, окисление, кинетика, истинная скорость окисления, энергия активации, потенциодинамический метод, потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации, скорость коррозии.

ANNOTATION

**on the thesis of Umarov Mirali Ashuralievich "Properties of lead alloys with beryllium, magnesium and aluminum", presented for the degree of candidate of technical sciences on specialty
05.16.09 - Materials Science (in machine construction)**

The aim of this work is to establish the temperature dependences of the heat capacity and the changes of thermodynamic functions, and also the kinetic and anodic properties of lead alloys with beryllium, magnesium and aluminum, and their use in developing the composition of new compositions of alloys with improved characteristics.

Scientific novelty of work. Based on these studies, mathematical models of the temperature dependences of the specific heat, the heat transfer coefficient, and the change in the thermodynamic functions (enthalpy, entropy, Gibbs energy) for lead alloys with beryllium, magnesium, and aluminum; The energy and kinetic parameters of the process of oxidation of lead alloys with beryllium, magnesium and aluminum in the solid state are determined.

It has been established that with increasing temperature and the content of beryllium and magnesium in lead, the oxidation rate increases, and the content of aluminum decreases. Accordance to the apparent activation energy of the process of oxidation of lead alloys in the transition from alloys with beryllium to alloys with magnesium and aluminum increases.

The anodic behavior of lead alloys with beryllium, magnesium and aluminum in NaCl electrolyte was investigated by potentiodynamic method and it was found that additions of beryllium, magnesium and aluminum up to 0.5 wt% doubly increase the anodic stability of lead and its alloys.

Practical significance of the work. Based on the conducted studies, the optimal concentrations of beryllium, magnesium and aluminum in alloys with lead were established. The performed scientific researches served as the basis for the development of the composition of new lead alloys protected by a small patent of the Republic of Tajikistan.

The thesis consists of an introduction, four chapters and an appendix, is outlined on 140 pages of a computer kit, and includes 53 figures, 45 tables, 101 bibliographic names.

Publications. According to the work results of the research, 16 scientific works were published, 6 of them in journals recommended by the Higher Attestation Commission under the President of the Republic of Tajikistan received 2 small patents of the Republic of Tajikistan.

Keywords: lead, beryllium, magnesium, aluminum, heat capacity, heat transfer coefficient, thermodynamic functions, enthalpy, entropy, Gibbs energy, thermogravimetric method, oxidation, kinetics, true oxidation rate, activation energy, potentiodynamic method, free corrosion, pitting and repassivation potentials, corrosion rate.