



Республика Таджикистан

(19) **TJ** ⁽¹¹⁾ **1212**
(51) **МПК C22C11/00;**
C22C11/06

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2101572

(22) 29.06.2021

(46) Бюл. 178, 2021

(71)(73) Государственное научное учреждение
«Центр исследования инновационных технологий»
при Национальной академии наук Таджикистана (TJ)
(72) Ганиев И.Н. (TJ); Хайдаров А.М. (TJ);
Эшов Б.Б. (TJ); Наврузов Х.П. (TJ); Якубов У.Ш.
(TJ); Файзуллоев У.Н. (TJ)

**(54) СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ
СТОЙКОСТИ СВИНЦА**

(56) 1. Авторское свидетельство СССР №309966,
«Бюл. изобр.», 1971, №23;

2. Патент США №3755094 от 28.08.1973г.,
«Изобр. за рубежом», 1973, №15;

2

3. Патент США №3909369 от 23.05.1974г.,
«Изобр. за рубежом», 1975, №27.

(57) Изобретение относится к области металлургии, в частности к сплавам на основе свинца, используемым для изготовления пластин аккумуляторов, оболочек силовых и телефонных кабелей и т.д.

Сущность изобретения заключается в том, что в нагретую до температуры 500-600 °С расплав свинца вводят один металл из группы олово, висмут, иттербий в количестве 0.01-0.5 мас.%, затем проводят дегазацию расплава, снимают шлак с поверхности и производят разливку изделий.

Таким образом, реализация предложенного способа позволяет за счёт повышения коррозионной стойкости увеличить срок службы, долговечность и надёжность изделий из сплавов на основе свинца.

Изобретение относится к области металлургии, в частности к сплавам на основе свинца, используемым для изготовления пластин аккумуляторов, оболочек силовых и телефонных кабелей и т.д.

Аналогом данного изобретения является известный способ получения коррозионностойких сплавов свинца с добавками серебра, кальция и таллия [1], а также сплавов свинца с таллием [2]. Однако, данные способы не обеспечивают должный уровень повышения коррозионной устойчивости свинца.

Прототипом заявляемого изобретения является сплав свинца с серебром и сурьмой [3]. Сущность данного изобретения заключается в том, что в нагретую до температуры 500-600 °С расплав свинца вводят лигатуры свинца с серебром и сурьмой, проводят дегазацию расплава, снятия шлака с поверхности и производят разливку изделий.

Недостатком данного способа является то, что в качестве легирующей добавки используется металлическое серебро, который является очень дорогим металлом и не производится в Республике Таджикистан.

Цель изобретения является разработка способа повышения коррозионной стойкости свинца, достигающийся тем, что в нагретую до температуры 500-600 °С расплав свинца вводят металлический олово или висмут или иттербий, проводят дегазацию расплава, снятия шлака с поверхности и производят разливку изделий.

Сущность изобретения заключается в том, что сплавы получают в шахтной лабораторной печи типа СШОЛ (сопротивление шахтное опытное лабораторное) из металлического свинца с добавлением олова или висмута или иттербия.

Олово - пластичный, ковкий и легкоплавкий блестящий металл серебристо-белого цвета. Используется в основном как безопасное, нетоксичное, коррозионностойкое покрытие в чистом виде или в сплавах с другими металлами. Главные промышленные применения олова - в белой жести (луженое железо) для изготовления тары, в припоях для электроники, в домовых трубопроводах, в подшипниковых сплавах и в покрытиях из олова и его сплавов.

Олово имеет две аллотропные модификации: α -Sn (серое олово) с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой и β -Sn (обычное белое олово) с объемно центрированной тетрагональной кристаллической решеткой. Фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$ ускоряется при низких температурах (-30 °С) и в присутствии зародышей кристаллов серого олова; известны случаи, когда оловянные изделия на морозе рассыпались в серый порошок («оловянная чума»), но это превращение даже при очень низких температурах резко тормозится наличием мельчайших примесей и поэтому редко встречается, представляя скорее научный, чем практический интерес.

Плотность β -Sn 7,29 г/см³, плотность α -Sn 5,85 г/см³. Температура плавления 231,9 °С, температура кипения 2270 °С. Температурный коэффициент линейного расширения $23 \cdot 10^{-6}$ (0-100 °С); удельная теплоемкость (0 °С) 0,225 кДж/(кг·К), то есть 0,0536 кал/(г·°С); теплопроводность (0 °С) 65,8 Вт/(м·К), то есть 0,157 кал/(см·сек·°С); удельное электрическое

сопротивление (20 °С) $0,115 \cdot 10^{-6}$ ом·м, то есть $11,5 \cdot 10^{-6}$ ом·см. Серое олово является диамагнетиком, а белое - парамагнетиком.

Предел прочности при растяжении 16,6 Мн/м² (1,7 кгс/мм²); относительное удлинение 80-90%; твердость по Бринеллю 38,3-41,2 Мн/м² (3,9-4,2 кгс/мм²). При изгибании прутков олова слышен характерный хруст от взаимного трения кристаллитов.

Чистое олово обладает низкой механической прочностью при комнатной температуре (можно согнуть оловянную палочку, при этом слышится характерный треск, обусловленный трением отдельных кристаллов друг о друга) и поэтому редко используется.

Висмут - металл серебристо-белого цвета с розоватым оттенком. Известно большое количество аллотропных модификаций висмута, которые имеют место при высоком давлении. Существует восемь кристаллографических модификаций висмута. При давлении 2,57 ГПа и температуре +25 °С кристаллическая решетка висмута претерпевает полиморфное превращение из ромбоэдрической в моноклинную с параметрами решетки $a = 0,6674$ нм, $b = 0,6117$ нм, $c = 0,3304$ нм, $\beta = 110,33^\circ$, пространственная группа $C2m$. При давлениях 2,72 ГПа, 4,31 ГПа и около 5 ГПа также происходят полиморфные превращения кристаллической решетки висмута. При давлении 7,74 ГПа висмут имеет кубическую решетку, пространственная группа $Im3m$ с параметром решетки $a = 0,3800$ нм. В интервале давлений 2,3-5,2 ГПа и температур 500-580 °С висмут имеет тетрагональную решетку с параметрами $a = 0,657$ нм, $c = 0,568$ нм. При давлении 30 ГПа также обнаружено полиморфное превращение.

Переход висмута из твердого в жидкое состояние сопровождается увеличением плотности с 9,8 г/см³ до 10,07 г/см³, которая постепенно уменьшается с повышением температуры и при 900 °С составляет 9,2 г/см³. Обратный переход висмута из жидкого в твердое состояние сопровождается увеличением объема на 3,3 %. Повышение плотности при плавлении наблюдается лишь у немногих веществ; другим хорошо известным примером вещества с таким свойством является вода.

Удельное электрическое сопротивление висмута равно 1,2 мкОм·м при +17,5 °С и повышается с ростом температуры. Интересной особенностью является то, что удельное сопротивление при плавлении уменьшается: у твердого висмута (при 269 °С) оно составляет 2,67 мкОм·м, а в жидком состоянии (при 272 °С) - лишь 1,27 мкОм·м.

Температурный коэффициент линейного расширения равен $13,4 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ при 293 К (+20 °С). По сравнению с другими металлами висмут, как и ртуть, обладает низкой теплопроводностью, равной 7,87 Вт/(м·К) при 300 К.

Висмут является диамагнетиком с магнитной восприимчивостью $-1,34 \cdot 10^{-9}$ при 293 К, что делает его самым диамагнитным металлом. Образец висмута, подвешенный на нитке, достаточно заметно отклоняется в сторону от поднесённого сильного магнита. Это явление получило название диамагнитной левитации.

При комнатной температуре висмут хрупкий металл и в изломе имеет грубозернистое строение, но при температуре 150-250 °С проявляет пластические свойства. Монокристаллы висмута пластичны и при

комнатной температуре, и при медленном приложении усилия легко изгибаются. При этом можно ощутить «ступенчатость» процесса и даже услышать лёгкий хруст - это связано с двойникованием, за счёт которого упругое напряжение скачком снимается.

Иттербий довольно капризный металл. На открытом воздухе он окисляется очень медленно, но стоит только его нагреть и поместить в помещение с влажным воздухом, процесс окисления значительно ускорится. Вследствие окисления он превращается в своеобразную смесь карбоната и оксида. Так же при нагревании выше 400 градусов по Цельсию взаимодействует с галогенами. При реакции с азотом, водородом может образовывать соединение иттербия третьей группы. При температуре 21-25 градусов по Цельсию может реагировать и с различными кислотами.

В природных условиях иттербий включает в себя 7 изотопов достаточно стабильного характера. Изотопы иттербия обладают массой от 168 до 176. Сам металл обладает серебристым цветом с переливами. Элемент может находиться в двух кристаллических модификациях. Первая это модификация типа меди с кристаллической решеткой. Вторая – объёмно-центрированная решетка кубической формы. При переходе, к которой должен быть нагрет до 792 градусов по Цельсию. Для того чтобы расплавить иттербий придется нагреть его до 824 градусов по Цельсию. Это не самый большой показатель плавления среди других редкоземельных металлов, но тоже достаточно значительный. Его атомная масса при этом составляет 173,04 грамм на моль.

Для изготовления сплавов после полного расплавления свинца при температуре 500-600 °C вводят один из металлов из группы олово, висмут, иттербий в чистом виде из расчёта 0.01- 0,5 мас.%. Перед заливкой образцов в кокиль расплав дегазируют и с поверхности расплава удаляют шлак, и отливают образцы для исследования свойств.

Образцы для исследования коррозионно-электрохимических свойств имели цилиндрическую форму высотой 100-120мм и диаметром 8-10мм. Исследования проводили в растворе электролита 3%-ного NaCl, потенциостатическим методом на потенциостате ПИ-50.1.1 со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с. В качестве электрода сравнения использовали хлорид-серебряный электрод, а в качестве вспомогательного - платиновый электрод. Потенциодинамические кривые снимали следующим образом: от стационарного потенциала, который снимали после выдержки электрода в растворе 1 час, шли в анодную область до значения тока - 2 мА, затем обратным ходом достигали потенциала коррозии (Е_{кор.}), после чего заходили в глубоко катодную область до значения потенциала E = -0.8 В, и обратным ходом до значения тока, равного нулю. Далее снимали ход анодной кривой до значения тока - 2 мА. Рассчитанные из катодных ветвей поляризационных кривых значения скорости коррозии сплавов обобщены в таблице. Видно, что свинец дополнительно легированный одним элементом из группы олова, висмут, иттербий по коррозионной стойкости в 2-3 раза превосходят чистый свинец.

Введение в расплав свинца одного металла из группы олово, висмут и иттербий способствует образованию на его поверхности защитной пленки, обладающей хорошей прочностью и не имеющей дефектов, что обеспечивает повышение коррозионной стойкости свинца как конструкционного материала в растворе электролита 3%-ного NaCl (таблица).

Результатом изобретения является повышение коррозионной устойчивости свинца в 2-3 раза, что в свою очередь позволяет увеличить в 2-3 раза срок службы изделий из металлического свинца. Повышение коррозионной устойчивости свинца в 2-3 раза позволяет в 2 раза уменьшить толщину изготавливаемого из них изделий, т.е. снизить металлоёмкость единицы готовой продукции и получить значительный экономический эффект.

Таблица

Скорость коррозии свинца, легированного оловом, висмутом, иттербием, в среде электролита 3%-ного NaCl

Химический состав сплавов, мас.%		Скорость коррозии	
Pb, мас.%	Sn, Bi, Yb	$i_{кор.} \cdot 10^2$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/м ² ·час
100,0	-	0,98	18,91
99,99	0,01 Sn	0,53	10,23
99,9	0,1 Sn	0,32	6,18
99,5	0,5 Sn	0,28	5,40
99,99	0,01 Bi	0,84	16,21
99,9	0,1 Bi	0,78	15,05
99,5	0,5 Bi	0,74	14,28
99,99	0,01 Bi	0,91	17,56
99,9	0,1 Bi	0,85	16,40
99,5	0,5 Bi	0,81	15,63

Формула изобретения

Способ повышения коррозионной стойкости свинца, включающий расплавление свинца при температуре 500-600 °C, дегазацию расплава, удаление шлака и разливание изделий, *отличающийся тем*, что

в расплав вводят один металл из группы олово, свинец, иттербий в чистом виде из расчёта 0.01-0.5 мас.%.

Компьютерный набор: Нигораи А.

Заказ	Тираж	Подписное
Национальный патентно-информационный центр РТ 734042, г. Душанбе, ул. Айни, 14а		