

**Автономная некоммерческая общеобразовательная
организация "Физтех-лицей"
(АНОО «Физтех-лицей» им. П.Л. Капицы)**

XX научно-практическая конференция

«Старт в инновации»

Легкоплавкие сплавы

Выполнили:

Горячев Арсений, 10Г

Груханова Софья, 10В

Мельников Александр, 10Б

Хмельков Даниил, 10Б

Руководитель:

Горячев С.В.

Московская область, г. Долгопрудный

2021 г.

Содержание

Оглавление.....	2
Введение.....	3
Описание рассматриваемых металлов.....	4
1.1. Свинец.....	4-5
1.2. Олово.....	5-7
1.3. Висмут.....	7-8
1.4. Кадмий.....	8-9
Выбор исследуемых сплавов.....	9
Эксперимент.....	9-11
Результаты исследования.....	11
Приложение.....	12-15

Введение

Современная химия... насколько же она многогранна и разнообразна. Человечество никогда не устанет её изучать, ведь существует столько разных и, порой, труднообъяснимых вещей, что необходим глубокий анализ и внедрение всех своих знаний в изучение некоторого вопроса, в ходе которого можно столкнуться с подобными ему дилеммами. В нашей работе мы хотим изучить всего один, но кажущийся нам очень любопытным вопрос – вопрос о низкотемпературных сплавах. Согласитесь, если Вы не посвященный в химию человек, вам невольно кажется, что если получить сплав из нескольких металлов в одинаковых пропорциях, то температура плавления этого сплава будет равна среднему арифметическому температур плавлений составляющих компонентов. Впрочем, мы тоже так когда-то думали. Но химия действительно сложна и многогранна, так что на вопрос о том, почему температура плавления некоторых сплавов значительно ниже температуры плавления каждого сплава по отдельности ответить так просто не получится. Единственной подсказкой к происходящему является похожесть составляющих некоторых сплавов. Существует даже целый ряд сплавов с одинаковыми металлами, но в разных пропорциях. Это нам даёт повод для определения цели нашей работы. Мы хотим изучить, какие конкретно металлы таким образом сказываются на феноменально низкой температуре плавления, что заставляет их так себя вести и вообще, есть ли у этих металлов один общий признак, который оказывает решающее влияние. Сплавов довольно много, для изучения каждого потребуются большие затраты и конечно же, некоторые из исследуемых могут оказаться чрезвычайно токсичными, что не позволит нам проводить эксперименты в школьной, не оборудованной для таких исследований лаборатории, а своей подготовленной лабораторией у нас пока нет. Наши исследования довольно сильно ограничиваются этим фактом, ведь действительно, большинство сплавов содержит в себе очень вредные для нашего и окружающих нас в школе здоровья людей металлы. Но есть и другие, и даже вообще безвредные, которые можно спокойно использовать в, например, непрофессиональной пайке, а также малотоксичные сплавы, которые при своих маленьких массах смогут повлиять на здоровья разве что при непосредственной близости. Такие сплавы тоже крайне интересные и зачастую не содержат в себе целый винегрет ингредиентов, а всего 2-3 составляющих. Это нам значительно упрощает задачу, так что мы не будем посвящать всю нашу работу только одному сплаву, а исследуем несколько и выясним, какие металлы и в какой мере сказываются на температуре плавления наших испытуемых.

Цель: изучить влияние металлов на температуру плавления в легкоплавком сплаве.

Задачи:

1. Определить подходящие нам сплавы.
2. Изучить металлы, их структуру и свойства.
3. Провести эксперимент и выяснить характер влияния определённых металлов на температуру плавления.

Описание рассматриваемых металлов

1.1. Свинец

Свинец (лат. Plumbum; обозначается символом Pb) — элемент 14-й группы, шестого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 82 и, таким образом, содержит магическое число протонов. Простое вещество свинец — ковкий, сравнительно легкоплавкий тяжёлый металл серебристо-белого цвета с синеватым отливом. Плотность свинца — 11,35 г/см³. Свинец токсичен. Известен с глубокой древности.

История

Свинец известен с III - II тысячелетия до н.э. в Месопотамии, Египте и других древних странах, где из него изготавливали большие кирпичи (чушки), статуи богов и царей, печати и различные предметы быта. Из свинца делали бронзу, а также таблички для письма острым твердым предметом. В более позднее время римляне стали изготавливать из свинца трубы для водопроводов. В древности свинец сопоставлялся с планетой Сатурн и часто именовался сатурном. В средние века благодаря своему тяжелому весу свинец играл особую роль в алхимических операциях, ему приписывали способность легко превращаться в золото.¹

Получение

Для получения свинца в основном используют руды, содержащие галенит. Сначала методом флотации получают концентрат, содержащий 40—70 процентов свинца. Затем возможно несколько способов переработки концентрата в веркблей (черновой свинец): прежде широко распространённый метод шахтной восстановительной плавки, разработанные в СССР метод кислородно-взвешенной циклонной электротермической плавки свинцово-цинковых продуктов (КИВЦЭТ-ЦС), метод плавки Ванюкова (плавка в жидкой ванне). Для плавки в шахтной (ватержетной) печи предварительно производят агломерационный обжиг концентрата, а затем его загружают в шахтную печь, где происходит восстановление свинца из оксида. Веркблей, содержащий более 90 процентов свинца, подвергается дальнейшему очищению. Сначала для удаления меди применяют зейгерование и последующую обработку серой. Затем щелочным рафинированием удаляют мышьяк и сурьму. Далее выделяют серебро и золото с помощью цинковой пены и отгоняют цинк. Обработкой кальцием и магнием удаляют висмут. В результате содержание примесей падает до менее чем 0,2 %.

Физические свойства:

Один из самых мягких металлов, легко режется ножом. Обычно покрыт более или менее толстой плёнкой оксидов грязно-серого цвета, при разрезании открывается блестящая поверхность, которая на воздухе со временем тускнеет. Плотность - 11,3415 г/см³ (при 20°C). Температура плавления - 327,4°C, температура кипения - 1740°C

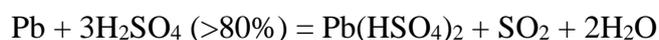
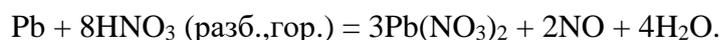
Химические свойства:

¹ <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%B2%D0%B8%D0%BD%D0%B5%D1%86>

При большой температуре свинец образует с галогенами соединения вида PbX_2 , с азотом прямо не реагирует, при нагревании с серой образует сульфид PbS , кислородом окисляется до PbO .

В отсутствие кислорода свинец не реагирует с водой при комнатной температуре, но при действии горячего водяного пара образует оксиды свинца и водород. В ряду напряжений свинец стоит левее водорода, но он не вытесняет водород из разбавленных HCl и H_2SO_4 , из-за перенапряжения выделения H_2 на свинце, а также из-за образования на поверхности металла плёнки труднорастворимых солей, защищающих металл от дальнейшего действия кислот.

В концентрированных серной и соляной кислотах при нагревании свинец растворяется, образуя соответственно $Pb(HSO_4)_2$ и $H_2[PbCl_4]$. Азотная, а также некоторые органические кислоты (например, лимонная) растворяют свинец с получением солей $Pb(II)$. Реагирует свинец и с концентрированными растворами щелочей:



Для свинца наиболее характерны соединения со степенью окисления: +2 и +4.

1.2. Олово

Олово – химический элемент 14 группы периодической системы пятого периода, с атомным номером 50. Обозначается символом Sn (от лат. Stannum). Олово относится к группе лёгких металлов. При нормальных условиях простое вещество олово — пластичный и легкоплавкий блестящий металл серебристо-белого цвета. (рис. 2)

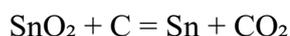
История

Олово было известно человеку уже в IV тысячелетии до н. э. Этот металл был малодоступен и дорог, поэтому изделия из него редко встречаются среди римских и греческих древностей. Об олове есть упоминания в Библии, Четвёртой Книге Моисея. Поскольку бронза являлась наиболее прочным из известных в то время металлов и сплавов, олово было «стратегическим металлом» в течение всего «бронзового века», более 2000 лет (очень приблизительно: XXXV—XI века до н. э.). Чистое олово получено не ранее XII века, о нем упоминает в своих трудах Р. Бэкон. До этого олово всегда содержало переменное количество свинца. Хлорид $SnCl_4$ впервые получил А. Либавий в 1597 г. Аллотропию олова и явление «оловянной чумы» объяснил Э. Коген в 1911 г.²

Получение олова

Основным способом получения олова является восстановление металла из руды, содержащей оксид олова(IV) с помощью угля, алюминия или цинка.

² <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D0%BE>

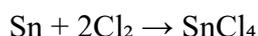


Особо чистое олово получают электрохимическим рафинированием или методом зонной плавки.

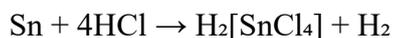
Химические свойства олова

При комнатной температуре олово довольно устойчиво к воздействию воздуха или воды. Это объясняется тем, что на поверхности металла возникает тонкая оксидная пленка. На воздухе олово начинает окисляться только при температуре свыше 150 °С:
$$\text{Sn} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SnO}_2$$

Если олово нагреть, этот элемент будет реагировать с большинством неметаллов, образуя соединения со степенью окисления +4 (она более характерна для этого элемента):

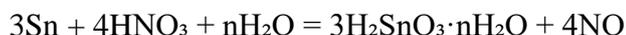


Взаимодействие олова и концентрированной соляной кислоты протекает довольно медленно:



С концентрированной серной кислотой олово реагирует очень медленно, тогда как с разбавленной в реакцию не вступает вообще.

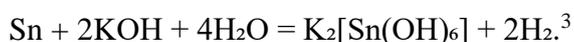
Очень интересна реакция олова с азотной кислотой, которая зависит от концентрации раствора. Реакция протекает с образованием оловянной кислоты, H_2SnO_3 , которая представляет собой белый аморфный порошок:



Если же олово смешать с разбавленной азотной кислотой, этот элемент будет проявлять металлические свойства с образованием нитрата олова:



Нагретое олово нагреть может реагировать со щелочами с выделением водорода:



Применение

— Олово в виде фольги (станиоль) востребовано в производстве конденсаторов, посуды, изделий искусства, органных труб.

— Используется для легирования конструкционных титановых сплавов; для нанесения антикоррозионных покрытий на изделия из железа и иных металлов (лужение).

— Входит в состав материалов, применяющихся для изготовления аккумуляторов.

³ <https://melscience.com/RU-ru/articles/olovo-stepeni-okisleniya-i-reakcii-s-nim/>

— При производстве красок «под золото», красителей для шерсти.

— Искусственные радиоизотопы олова применяются как источник γ -излучения в спектроскопических методах исследования в биологии, химии, материаловедении.

— Двухлористое олово (оловянную соль) используют в аналитической химии, в текстильной индустрии для крашения, в химпроме для органического синтеза и производства полимеров, в нефтепереработке — для обесцвечивания масел, в стекольной отрасли — для обработки стекол.

— Олово борфтористое применяется для изготовления жести, бронзы, других нужных промышленности сплавов; для лужения; ламинирования.⁴

1.3. Висмут

Висмут (Bismuthum, Bi) — химический элемент пятой группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева; ат. номер 83, ат. масса 208, 98. Некоторые соединения В. применяются как леч. препараты. Имеет один устойчивый и несколько радиоактивных изотопов. Содержание в земной коре $2,0 \times 10^{-5}$ вес. %. Основными минералами В. являются висмутовый блеск (Bi_2S_3) и висмутовая охра (Bi_2O_3). Кроме того, В. встречается в самородном состоянии, а также в виде примеси в рудах различных металлов (очень часто в рудах свинца).⁵

История открытия

Висмут был известен человечеству с давних времен, впервые упомянут в письменных источниках в 1450 году как Wismutton или Bisemutum. Долгое время этот металл считался разновидностью сурьмы, свинца или олова. Первые сведения о металлическом висмуте, его добыче и переработке встречаются в трудах крупнейшего металлурга и минералога средневековья Георгия Агриколы, датированных 1529 г. Представление же о висмуте как о самостоятельном химическом элементе сложилось только в XVIII в. Символ Bi впервые ввел в химическую номенклатуру выдающийся шведский химик Йенс Якоб Берцелиус.

О происхождении слова "висмут" существует несколько версий. По одной из них считают, что в основе его лежат немецкие корни "wis" и "mat" (искаженно weisse masse и weisse materia) -белый металл (точнее, белая масса, белая материя). По другой - слово "висмут" - не что иное, как арабское "би исмид", то есть похожий на сурьму.⁶

Нахождение в природе, получение

Содержание висмута в земной коре $2 \cdot 10^{-5}\%$ по массе, в морской воде - $2 \cdot 10^{-5}$ мг/л. Висмутовые руды, содержащие 1% и выше висмута, встречаются редко, обычно его источником служат свинцовые, оловянные и другие руды, где он содержится как примесь. Минералами висмута, входящими в состав таких руд, являются висмут самородный (содержит 98,5-99% Bi), висмутин – Bi_2S_3 , бисмит – Bi_2O_3 и другие.

⁴ <https://pcgroup.ru/blog/olovo-svoystva-interesnye-fakty-primenenie/>

⁵ <https://xn--90aw5c.xn--c1avg/index.php/%d0%92%d0%98%d0%a1%d0%9c%d0%a3%d0%a2>

⁶ <https://masterokblog.ru/?p=65018>

Около 90% всего добываемого висмута извлекается попутно при металлургической переработке свинцово-цинковых, медных, оловянных руд и концентратов. Висмут получают сплавлением сульфида с железом: $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{Fe} = 2\text{Bi} + 3\text{FeS}$,

или последовательным проведением процессов:



Физические свойства:

В отличие от сурьмы, в висмуте металлические свойства явно преобладают над неметаллическими. Ему свойствен сильный металлический блеск и белый розоватого оттенка цвет. Висмут одновременно хрупок и довольно мягок, тяжел (плотность 9,8 г/см³), легкоплавок (температура плавления 271°C). При плавлении висмут уменьшается в объеме (как лед), т.е. твердый висмут легче жидкого. Среди прочих металлов висмут выделяют малая теплопроводность (хуже него тепло проводит только ртуть) и самые сильные диамагнетические свойства.

Природный висмут состоит из одного стабильного изотопа ²⁰⁹Bi.

Химические свойства:

В сухом воздухе висмут не окисляется, во влажной атмосфере постепенно покрывается пленкой оксидов. При нагревании выше 1000°C сгорает с образованием основного оксида Bi_2O_3 . При сплавлении висмута с серой образуется Bi_2S_3 . Взаимодействует с галогенами (наиболее изучены тригалогениды): $2\text{Bi} + 3\text{Hal}_2 = 2\text{BiHal}_3$

Не реагирует с H_2 , C , N_2 , Si .

При взаимодействии висмута с металлами образуются висмутиды, например, висмутид натрия Na_3Bi , висмутид магния Mg_3Bi и др. При действии кислот на такие сплавы висмута образуется висмутин BiH_3 (газ, неуст.).

Со щелочами и разбавленными кислотами висмут не реагирует, с концентрированными образует соли:



1.4. Кадмий

Кадмий — элемент двенадцатой группы, пятого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 48. Обозначается символом Cd (лат. Cadmium). Простое вещество кадмий при нормальных условиях — мягкий ковкий тягучий переходный металл серебристо-белого цвета. Устойчив в сухом воздухе, во влажном на его поверхности образуется плёнка оксида, препятствующая дальнейшему окислению металла. Кадмий и многие его соединения ядовиты. (рис. 3)

История

Открыт немецким профессором Ф. Штроемeyerом в 1817 году. Провизоры Магдебурга при изучении оксида цинка ZnO заподозрили в нём примесь мышьяка. Штроемeyer выделил из ZnO

⁷ http://www.kontren.narod.ru/x_el/info83.htm

коричнево-бурый оксид, восстановил его водородом и получил серебристо-белый металл, который получил название кадмий.

Получение

Единственный минерал, который представляет интерес в получении кадмия — гринокит, так называемая «кадмиевая обманка». Его добывают вместе со сфалеритом при разработке цинковых руд. В ходе переработки кадмий концентрируется в побочных продуктах процесса, откуда его потом извлекают. В настоящее время производится около 20000 тонн кадмия в год.

Физические свойства

Кадмий — серебристо-белый мягкий металл с гексагональной решёткой. Температура плавления — 321 °С, температура кипения — 770 °С. Если кадмиевую палочку изгибать, то можно услышать слабый треск — это трутся друг о друга микрокристаллы металла (так же трещит и пруток олова); любые примеси в металле уничтожают этот эффект. Кадмий твёрже олова, но мягче цинка — его можно резать ножом. При нагревании выше 80 °С кадмий теряет упругость до такой степени, что его можно истолочь в порошок.

Химические свойства

Кадмий расположен в одной группе периодической системы с цинком и ртутью, занимая промежуточное место между ними, поэтому некоторые химические свойства этих элементов сходны. На воздухе кадмий устойчив и не утрачивает металлического блеска. Вступает в реакцию с кислородом лишь при нагревании до 350 °С с образованием оксида кадмия CdO. Сульфиды и оксиды этих элементов практически нерастворимы в воде. С углеродом кадмий не взаимодействует и карбидов не образует. Вступает в реакции с кислотами-не окислителями выделяя водород:
$$\text{Cd} + \text{H}_2\text{SO}_4(20\%) \rightarrow \text{CdSO}_4 + \text{H}_2^8$$

Выбор исследуемых сплавов

Легкоплавкие сплавы — это зачастую эвтектические металлические сплавы, имеющие низкую температуру плавления, не превышающую температуру плавления олова. Для получения легкоплавких сплавов используются: свинец, висмут, олово, кадмий, таллий, ртуть, индий, галлий, рубидий, цинк. Нижний предел температуры плавления известных легкоплавких сплавов принимается температура плавления амальгамы таллия (–61 °С), за верхний предел взята температура плавления чистого олова.

Сплавы щелочных металлов также способны к образованию легкоплавких эвтектик и могут быть отнесены к группе легкоплавких сплавов. Так сплавы системы натрий-калий-цезий имеют рекордно низкую температуру плавления: Советский сплав плавится при –78 °С. Однако, применение этих сплавов затруднено из-за их высокой химической активности.

Всего известно 116 легкоплавких сплавов, и из них наш выбор пал на связку металлов Pb-Bi-Sn-Cd и Pb-Bi-Sn. Почему же именно они? Изучив таблицу со сплавами, мы обнаружили, что при добавлении к выше перечисленным металлам кадмия (Cd) температура плавления значительно уменьшается (с ~100 °С до ~70 °С). Это даёт нам повод

⁸ <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D0%B4%D0%BC%D0%B8%D0%B9>

понять, что Cd действительно один из тех металлов, который формирует температуру плавления сплава, ведь его температура плавления 321,1 °С.

Эксперимент

Теория – хорошо, но и без практики в данном вопросе не обойтись.

Наша цель – узнать зависимость температуры плавления сплава от содержания в нем Cd. В прошлом году мы проводили подобный эксперимент, но мы замещали Cd с помощью Sn, что может свидетельствовать не сугубо свойствам Cd, но и о свойствах Sn.

Дабы внести ясность во влияние на сплав, мы решили изменить партнера Cd по изменениям содержания. Теперь им стал Вi, так как из оставшихся сплавов он наиболее легкоплавкий. Если зависимость будет похожей и с такими же точками излома графика, то это окончательно определит, что влияние на сплав оказывает Cd.

Идея следующая, сделать несколько сплавов, с постоянным содержанием теперь Sn и Pb. (каждого по 25%) Теперь сделаем 4 сплава, по содержанию

10/40, 20/30, 30/20, 40/10 Cd и Вi соответственно.

Подготовка к сплавлению

Первым делом надо рассчитать необходимые массы металлов.

Затем нужно очистить Pb и Вi, т.к. они покрылись оксидной пленкой, чему не было подвержено Sn по причине более качественного хранения, аналогичная ситуация с Cd.

Для очищения Вi используем разбавленную HCl, для очищения Pb используем также разбавленную, но уже СНЗСООН (происходит растворение оксидов, и полученный раствор сливаем).

Сложнее с самим процессом плавления, т.к. с теми ресурсами, что мы имеем в школе, мы либо долго нагреваем это в печи, либо разрушаем школьное имущество.

В итоге, мы нашли решение данной дилеммы.

Плавление происходит в тигеле, погруженного в песочную баню внутри титанового ведёрка.

Подобная конструкция будет нагреваться от газовой горелки. (рис. 4)

В процессе нагревания с помощью специальной ложки помешиваем содержимое, доводим до жидкого состояния. Прекращаем нагревание, включаем термопару, ставим ее в центр сплава.

На компьютере мы видим текущую температуру, когда сплав начинает кристаллизоваться мы видим что-то, похожее на горизонт прямую, что логично, т.к. во время кристаллизации тело не меняет свою температуру.

Результаты эксперимента

В итоге нам удалось получить 4 разных сплава с соответствующим содержанием металлов. Получилась таблица, по которой мы построили график.

10	140
20	104
30	122
40	159

И также не забудем про случай, когда кадмий полностью замещён висмутом – это 94°C. Такой сплав также называют сплавом Розе.

1 колонка - % содержания кадмия в сплаве.

2 колонка – температура плавления (°C).

(рис. 5)

По полученному нами графику можем сказать, что минимальная температура плавления сплава получилась при $x=21$ (103,59 °C). При увеличении x на промежутке 10-21 температура уменьшается, после 21 она вплоть до 100 растёт и останавливается на 321,1°C. До 10 температура плавления растёт с 94 °C. В прошлом году, когда мы меняли концентрацию олова, график получился похожим и его изломы происходили в интересующих нас интервалах. Кадмий в общем повышает температуру плавления, но на промежутке от 10 до 21% содержания он начинает её снижать, что говорит о возможном удачном строении кристаллической решётки. Это доказывает нам, что кадмий обладает удивительными свойствами и объясняет, почему его, например, часто использовали в сплавах для создания предохранителей.

Результаты исследования

В ходе нашего исследования мы выявили один из металлов, который сказывается на температуре плавления сплава – это кадмий (Cd). Этот металл действительно на определённом промежутке своей концентрации понижает температуру сплава, что свидетельствует о его выдающихся свойствах. Недаром он нашёл применение в медицине, в радиотехнике и многом другом. На прилавках магазинов часто можно увидеть «сплав Вуда», который используется в качестве припоя – этот сплав содержит кадмий. В наших домах, в советских приборах предохранители включают в себя сплав именно с кадмием, который значительно понижает температуру плавления и позволяет без труда настроить эту температуру под нужды электроприбора. Мы также встречаемся с кадмием и в медицине, который продолжает активно развиваться в этом направлении. Если понадобится легкоплавкий сплав с кадмием, то лучше использовать его концентрацию от 10 до 21% и вы гарантированно получите нужным результат. Исследовать другие сплавы нам не удалось из-за их высокой химической активности, да и это не особо актуально, так как их применение затруднено из-за выше перечисленной причины.

Приложение

Рисунки:

Рис. 1:



Рис. 2:



Рис. 3:

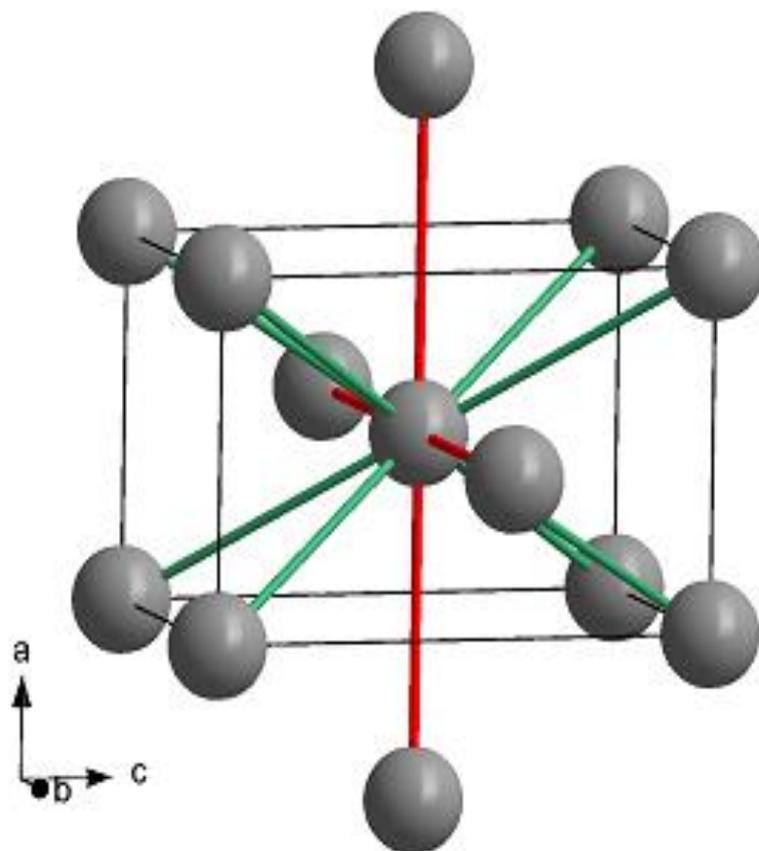
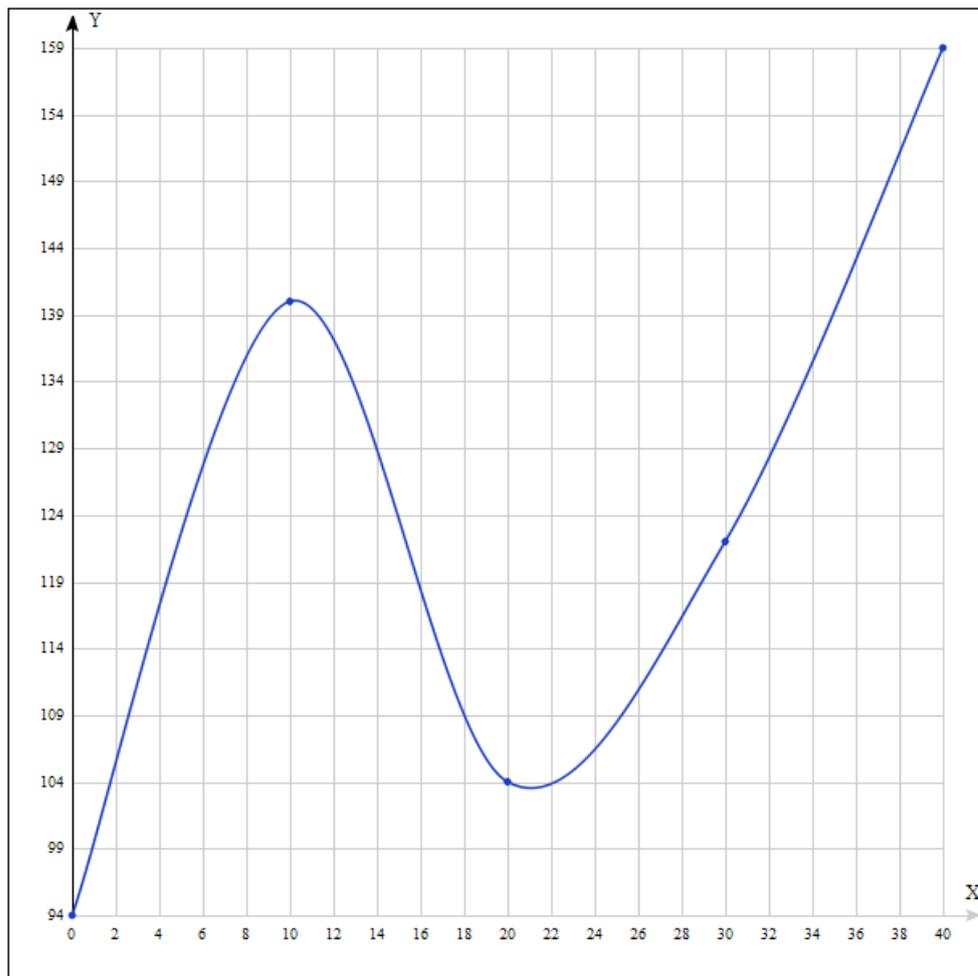


Рис. 4:



Рис. 5:



Литература:

<https://www.sites.google.com/site/himulacom/zvonok-na-urok/11-klass---cetveertyj-god-obucenia/urok-no56-cink>

<https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A6%D0%B8%D0%BD%D0%BA#%D0%9F%D1%80%D0%B8%D0%BC%D0%B5%D0%BD%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5>

https://ido.tsu.ru/schools/chem/data/res/neorg/uchpos/text/g4_7_4.html

https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A6%D0%B8%D0%BD%D0%BA#%D0%A5%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B5_%D1%81%D0%B2%D0%BE%D0%B9%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%B0

<https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B0%D0%BB%D0%BB%D0%B8%D0%B9>

<http://edu.glavsprav.ru/info/ga/>

http://www.kontren.narod.ru/x_el/info31.htm

<https://www.kakprosto.ru/kak-848489-primenenie-galliya#ixzz6n2YZc3wI>

<https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D0%BE>

<https://melscience.com/RU-ru/articles/olovo-stepeni-okisleniya-i-reakcii-s-nim/>

<https://pcgroup.ru/blog/olovo-svoystva-interesnye-fakty-primenenie/>