

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН

ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И.НИКИТИНА

На правах рукописи

БЕРДИЕВ АСАДКУЛ ЭГАМОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ОСОБОЧИСТОГО
И ТЕХНИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ
МЕТАЛЛАМИ, СУРЬМОЙ И ЭЛЕМЕНТАМИ ПОДГРУППЫ
ГЕРМАНИЯ**

Специальность: 02.00.04- физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора технических наук

Научный консультант:

доктор химических наук,

академик АН Республики

Таджикистан, профессор

Ганиев Изатулло Наврузович

Душанбе – 2018

| ОГЛАВЛЕНИЕ | Стр. |
|---|------|
| Введение | 3 |
| ГЛАВА I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСОБОЧИСТОГО И ТЕХНИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ С МЕДЬЮ, КРЕМНИЕМ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ (Обзор литературы). | 11 |
| 1.1. Теплоемкость и термодинамические свойства алюминия, меди, кремния, редкоземельных металлов..... | 11 |
| 1.2. Особенности высокотемпературного окисления алюминиевых сплавов с элементами подгруппы кремния и РЗМ | 20 |
| 1.3. Коррозионно- электрохимические свойства алюминия различной степени чистоты..... | 25 |
| 1.4. Применение и свойства сплавов на основе особочистого алюминия и вторичного сырья | 40 |
| 1.5. Заключение по главе I и постановке задачи | 44 |
| ГЛАВА II. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЁМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВОВ ОСОБОЧИСТОГО И ТЕХНИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, СУРЬМОЙ И ЭЛЕМЕНТАМИ ПОДГРУППЫ ГЕРМАНИЯ | 46 |
| 2.1. Синтез и сертификация сплавов..... | 46 |
| 2.2. Установка и методика измерения теплоёмкости твердых тел в режиме «охлаждения»..... | 50 |
| 2.3. Температурная зависимость теплоемкости и измерение термодинамических функции сплава АК1М2, модифицированного скандием, иттрием, празеодимом и неодимом..... | 53 |
| 2.4. Температурная зависимость теплопроводности и сплава АК7М2, модифицированного элементами подгруппы германия..... | 78 |
| 2.5. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплавов АК12 и АК12М2, модифицированных скандием, иттрием, иттербием и сурьмой..... | 83 |
| 2.6. Заключение по главе II | 106 |

| | |
|---|------------|
| ГЛАВА III. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ ОСОБОЧИСТОГО И ТЕХНИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, СУРЬМОЙ И ЭЛЕМЕНТАМИ ПОДГРУППЫ ГЕРМАНИЯ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ..... | 110 |
| 3.1. Аппаратура и методика исследования кинетики окисления сплавов... | 110 |
| 3.2. Кинетика окисления сплава АК1, модифицированного иттрием и эрбием на основе особочистого алюминия, в твердом состоянии..... | 112 |
| 3.3. Кинетика окисления сплава АК1М2, модифицированных скандием, иттрием, празеодимом и неодимом, в твердом состоянии..... | 114 |
| 3.4. Кинетика окисления твердого сплава АК7М2, модифицированного германием, оловом и свинцом..... | 131 |
| 3.5. Кинетика окисления сплавов АК12 и АК12М2, модифицированных скандием, иттрием, церием, празеодимом, неодимом и сурьмой, в твердом состоянии..... | 146 |
| 3.6. Заключение по главе III | 172 |
| ГЛАВА IV. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ ОСОБОЧИСТОГО И ТЕХНИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, СУРЬМОЙ И ЭЛЕМЕНТАМИ ПОДГРУППЫ ГЕРМАНИЯ | 180 |
| 4.1. Методика исследования электрохимических свойств сплавов | 180 |
| 4.2. Влияние добавок лантана и скандия на анодные характеристики сплава АК1 на основе особо чистого алюминия..... | 182 |
| 4.3. Анодные характеристики сплава АК1М2, модифицированных скандия и иттрия, в среде электролита NaCl..... | 187 |
| 4.4. Анодное поведение сплава АК7М2, модифицированного германием, оловом и свинцом, в среде электролита NaCl..... | 195 |
| 4.5. Потенциодинамическое исследование коррозионно-электрохими- ческого поведения, модифицированного скандием, иттрием и сурьмой сплавов АК12 и АК12М2 в среде электролита NaCl..... | 203 |
| 4.6. Заключение по главе IV..... | 218 |
| ВЫВОДЫ..... | 222 |
| ЛИТЕРАТУРА..... | 226 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ..... | 246 |

Введение

Актуальность исследования. В практике при разработке различных интегральные микросхемы, применяемых в электронике создаются тонкие металлические плёнки на основе сверхчистых металлов с участием второго или третьего компонента. Однако, при использовании чистых металлов как проводникового материала возникает целый ряд эксплуатационных и технологических отклонений, устранение которых возможно, при использовании процесса микролегирования. Однако в процессе использования модифицирующих элементов возникает ряд проблем, незнание которых и пренебрежение ими может привести к отрицательным результатам. К их числу проблем, можно отнести выбора оптимального состава модифицирующего элемента; примесная чистота элементов, которая очень трудноразрешима; применение стабильной технологии с использованием надежной аппаратуры для разработки высокочистотных сплавов, и конечно отсутствие более подробное информации о наличие теоретической базы при выборе и применении нужных композиций [1-4].

Сплавы особочистого алюминия, познание их структурообразования и уникальных свойств позволяют улучшить рабочие характеристики современных приборов, а также являются источником расширения сферы использования особочистого алюминия в различных областях науки, технологии и порой открывают у них особенно, новые свойства. В этом плане работа, связанная с разработкой новых сплавов на основе особочистого алюминия, является актуальной и своевременной [4, 5].

Изучение физико-химических свойства сплавов на основе особочистого и технического алюминия и определения влияния легирующих добавок на его теплофизические свойств сплавов. В качестве таких систем можно отнести системы алюминиево кремниевых сплавов: сплав АК1 (1% кремний) и сплав с медью АК1М2 (2% медь) с участием редкоземельных металлов [4, 5].

Анализируя данные, встречающихся в литературе можно сделать заключение о необходимости модифицирования Al-Si (силуминов) сплавов (AK1, AK1M2, AK7M2, AK12 и AK12M2) с редкоземельными металлами и элементами подгруппы германия, а также исследовать их физико-химических свойств с целью улучшения коррозионной устойчивости данных сплавов. Все это определяет использования их в микроэлектронике как мишеней при напылении токопроводящие дорожки интегральных микросхем и конструкционных материалов для фасонного литья в автотракторном, строительстве, авиастроении, транспорте и других отраслях промышленности.

В настоящей работе обобщены результаты исследования автора, посвященные исследованию влияния добавок редкоземельных металлов, сурьмой и элементов подгруппы германия, на коррозионно-электрохимическое свойства и физико-химические свойств сплавов (AK1, AK1M2, AK7M2, AK12 и AK12M2).

Тема диссертационной работы является неотъемлемой частью «Стратегии Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2007-2015 гг.», а также программы «Внедрения важнейших разработок в промышленное производство Республики Таджикистан на 2010-2015 гг.».

Исходные материалы, синтез сплавов и методы исследования

В качестве исходного материала использовали особочистый алюминий марки А5N (ГОСТ 110669-01) и алюминий марки АВ95 (ГОСТ 110669-01), вторичный алюминий, кремний кристаллический (ГОСТ 25347-82), медь марки МО9995 (ГОСТ 859-2001), лигатура Al+10% La, полученного с использованием лантана марки Ла-ЭО (ГОСТ 48-295-85), промышленная лигатура на основе алюминия с содержанием 2 мас.% скандия; 7 мас.% иттрием марки ИтМ-1(ТУ48-4-208-72); 10 мас.% празеодима марки ПрМ-1(ТУ 48-40-215-72); 10 мас.% неодима - НМ-2 (ТУ48-40-205-72); германий-монокристаллический, стронций марки СтМ1, свинец металлический, олово - монокристаллический, сурьма металлической марки СуМ1.

Взвешивание шихты проводилось на аналитических весах АРВ-200 с точностью $\pm 0.1 \cdot 10^{-4}$ кг, и учёта угара металлов. Сплавы были получены в шахтной печи электрического сопротивления (типа СШОЛ) в тиглях из оксида алюминия при температурах от 750 до 850⁰С из указанных металлов. Во время исследования предварительно поверхности образцы сплавов очищали от образующегося оксида.

Для изучения физико-химических свойств и анодного поведения полученных сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, модифицированных редкоземельными металлами (Sc, Y, Pr, Nd), элементами подгруппы германия и сурьмы, применяли следующие современные приборы и физико-химические методы исследования:

- методы микроструктурного анализа синтезированных сплавов на микроскопе (НЕОРНОТ-31);
- исследование теплофизических характеристик сплавов в режиме «охлаждения»;
- термогравиметрический метод изучения кинетических параметров процессов окисления сплавов кислородом воздуха в твердом состоянии;
- методы ИК-спектроскопии (спектрометре SPECORD-75) и РФА (дифрактометре ДРОН-2,5); продуктов окисления исследованных сплавов термовесы конструкции;
- потенциостатический метод исследования анодных характеристик сплавов в потенциодинамическом режиме (на потенциостате ПИ-50.1.1).

Цель исследования заключается в разработке физико-химических основ синтеза новых составов алюминиево-кремниево-медистых сплавов на основе особо чистого алюминия марки А5N чистотой 99.999% и алюминия технических марок А0, модифицированных редкоземельными металлами, сурьмой и элементами подгруппы германия для использования в микроэлектронике в качестве мишеней при напылении токопроводящих дорожек в интегральных микросхемах, а также как конструкционный материал.

Для достижения поставленной цели, в диссертационной работе решены следующие *задачи*:

- исследована зависимость C_p° , модифицированного РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd), элементами подгруппы германия (Ge, Sn, Pb) и сурьмой сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2 от температуры;

- проведён расчет изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, модифицированного модифицированного РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd), элементами подгруппы германия (Ge, Sn, Pb) и сурьмой в зависимости от температуры и концентрации;

- установлены кинетические параметры процесса высокотемпературного окисления сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, модифицированного РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd), сурьмой и элементами подгруппы германия (Ge, Sn, Pb), кислородом газовой фазы;

- определены продукты окисления сплавов и установлена их роль в формировании механизма окисления сплавов;

- изучено анодное поведение сплавов АК1, АК1М2 на основе особо чистого алюминия марки А5N и сплавов технического алюминия марок АК7М2, АК12 и АК12М2 с РЗМ, элементами подгруппы германия и сурьмой, в среде электролита хлорида натрия различной концентрации;

- определено влияние хлорид-иона на анодное поведение сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, модифицированных РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd), элементами подгруппы германия (Ge, Sn, Pb) и сурьмой.

Научная новизна исследования. На основе экспериментальной работы установлены:

- температурная зависимость C_p° и изменение термодинамических функции сплавов АК1, АК12, АК1М2 (РЗМ) и АК7М2 (Ge, Sn, Pb);

- изменения кинетических и энергетических характеристик процесса окисления сплавов АК1, АК1М2 на основе особочистого алюминия марки

A5N и сплавов АК7М2, АК12, АК12М2 на основе технического алюминия с РЗМ, элементами подгруппы германия и сурьмой в твердом состоянии;

- место модифицирующих элементов в формировании фазового состава продуктов окисления сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, с РЗМ, элементами подгруппы германия и сурьмой, и определена их роль в механизме окисления;

- закономерности изменения анодных характеристик сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2 от содержания РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd), элементами подгруппы германия (Ge, Sn, Pb) и сурьмой, в среде электролита NaCl различной концентрации.

Практическая значимость исследования заключается в разработке оптимального состава сплавов АК1, АК1М2 на основе особочистого алюминия марки А5N и сплавов АК7М2, АК12 и АК12М2 на основе технического алюминия марки А0 с РЗМ, сурьмой и элементами подгруппы германия, отличающихся коррозионной стойкостью и защитой их патентами Республики Таджикистан.

Основные положения, выносимые на защиту:

- температурная зависимость C_p° и изменение термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса), модифицированных РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd), элементами подгруппы германия и сурьмой сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, в зависимости от концентрации и температуры модифицирующего компонента;

- закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик процесса высокотемпературного окисления сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, модифицированных РЗМ, элементами подгруппы германия и сурьмой, в зависимости от концентрации модифицирующего компонента и температуры, в твердом состоянии;

- результаты ИК- спектроскопии и РФА продуктов окисления сплавов системы Al-Si и Al-Si-Cu (2%Cu) с редкоземельными металлами, элементами подгруппы германия и сурьмой при высоких температурах;

- закономерности изменения анодного поведения Al-Si и Al-Si-Cu (2%Cu) сплавов с РЗМ, элементами подгруппы германия и сурьмой от концентрации электролита NaCl.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, нахождении эффективных способов с целью решения поставленных задач; подготовке и проведении исследований в лабораторных условиях; статистической обработке экспериментальных результатов, формулировке основных положений и выводов диссертации.

Степень достоверности и апробация исследования. Степень достоверности работы обеспечена современными методами исследований, качественным соответствием полученных результатов с имеющимися в литературе экспериментальными данными и теоретическими представлениями. Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях, симпозиумах и форумах:

- **международных:** I-Межд. научно-техн. конференции «Генезис, теория и технология литых материалов» (Владимир-Суздаль, 2002); II-Межд. научно-техн. конференции «Современные проблемы машиностроения», (Томск, 2004); Межд. конференции «Современная химическая наука и её прикладные аспекты», Академия наук Республики Таджикистан (Душанбе, 2006); II-Межд. научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке», посвященной 50 - летию ТТУ–ТПИ, Таджикский технический университет (ТТУ) им. М.С.Осими (Душанбе, 2006); V- Межд. научно-практ. конференции «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ», ТТУ им. М.С.Осими (Душанбе, 2011); Межд. конференции «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред», Таджикский национальный университет (ТНУ, Душанбе, 2011); Межд. научно-практ. конференции «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии», ХМИ им. Ж.Абишева (Казахстан, Караганда, 2011); Межд. научно-практ. конференции

«Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред», ТНУ (Душанбе, 2011); XVIII- Межд. конференции «Химическая термодинамика в России» (Самара, 2011); VI- Межд. научно-практ. конференции «Перспективы развития науки и образования», ТТУ им. М.С.Осими (Душанбе, 2012); Межд. научно-техн. конференции «Нефть и газ Западной Сибири», ТюмГНГУ (Тюмень, 2013); Межд. научно-практ. конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения», ТНУ (Душанбе, 2013); Межд. научно-практ. конференции «Новые технологии нефтегазовому региону», ТюмГНГУ (Тюмень, 2015); Межд. конференции, посв. 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази, Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2015); III –Межд. научно-практ. конференции «Технические науки в мире: от теории к практике», (Ростов-на-Дону, 2016);

-республиканских: «16- Сессия Шурои Оли Республики Таджикистан и её историческая значение в развитии науки и образования» (Душанбе, 2002); «Достижения в области металлургии и машиностроения Республики Таджикистан» (Душанбе, 2004); «Актуальные проблемы технологического образования высших, средних специальных и средних учебных заведений», ТТУ им. М.С.Осими (Душанбе, 2009); «Прогрессивные методы производства, посвященной 35-летию кафедры ТММС и И», ТТУ им. М.С.Осими (Душанбе, 2009); «Перспективы развития науки и образования», ТТУ им. М.С.Осими (Душанбе, 2010); «Методы повышения качества и целесообразности процессов производства», посвящённой 20-летию Государственной независимости Республики Таджикистан, 50 летию образования «Механико-технологического факультета», ТТУ им. М.С.Осими (Душанбе, 2011); «Основные задачи материаловедения в машиностроении и методики их преподавания», Таджикский государственный педагогический университет (ТГПУ) им. С.Айни (Душанбе, 2012); «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана», ТНУ (Душанбе, 2013); «Внедрение наукоёмкой техники и

технологий в производство», Технологический университет Таджикистана (ТУТ) (Душанбе, 2013); «Стратегия обеспечения здорового питания в условиях деятельности Республики Таджикистан в ВТО», ТУТ (Душанбе, 2014); «Достижения инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения», ТГПУ им. С.Айни (Душанбе, 2014); «Актуальные проблемы современной науки», Филиал Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» в городе Душанбе (ФНИТУ «МИС и С», Душанбе, 2015); «Проблемы металлургии Таджикистана и пути их решения», ФНИТУ «МИС и С» (Душанбе, 2016), «Перспективы развития естественных наук», Российско-Таджикский (Славянский) университет (Душанбе, 2018).

Публикации. Результаты работы отражены в 75 научных публикациях, из которых 2 монографии, 32 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации: «Известия Самарского научного центра РАН»; «Журнал прикладной химии»; «Известия ВУЗов. Материалы электронной техники»; «Известия вузов. Цветная металлургия»; «Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета)»; «Известия ВУЗов. Химия и химическая технология»; «Металлы»; «Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук»; «Доклады АН Республики Таджикистан»; «Вестник Таджикского технического университета»; «Вестник Технологического университета Таджикистана» и в 36 материалах международных и республиканских конференций, а также получено 5 малых патентов Республики Таджикистан.

Объем и структура исследования. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, обзор литературы, экспериментального материала, выводов, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 256 страницах компьютерного набора, включая 93 таблиц, 100 рисунков и 178 наименование литературных источников.

**ГЛАВА I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСОБОЧИСТОГО И
ТЕХНИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ С МЕДЬЮ,
КРЕМНИЕМ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ (Обзор литературы)**

**1.1. Теплоемкость и термодинамические свойства алюминия, кремния,
меди и редкоземельных металлов [1]**

Алюминий. При нормальном давлении алюминий имеет решетку гранецентрированного куба с периодом $a = 0.40496$ нм до точки плавления (933.61 К) [1, 2] при 298К [3].

На рисунке 1.1 и в таблице 1.1 приведены результаты теплоёмкости алюминия [3, 4]. Пересекая в области θ_D^0 классическое значение $3R$, теплоемкость алюминия несколько сильнее, то есть оно растёт при росте температуры к точке плавления, далее имеет небольшой скачок и $C_p^{\text{ж}}/3R=1.23$. Электронной теплоёмкости алюминия равно $(\gamma_e)=1,35\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K}^2)$ [3].

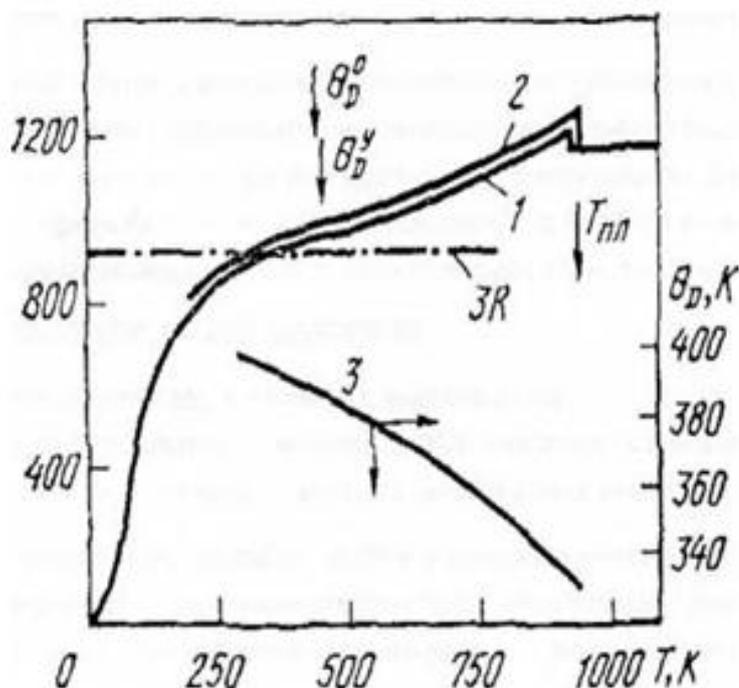


Рисунок 1.1. Температурная зависимость C_p° алюминия: 1 - [4], 2 - [3];

3 - данные [5] о температуре Дебая (θ_D).

На таблице 1.1 приведены литературные данные, для различной степени чистоты алюминия характеризуются погрешностями 1% ниже 400К, 2% в диапазоне $400\text{K} \div T_{\text{пл}}$, и 3% в жидком состоянии (таблица 1.1).

Теплофизические свойства алюминия [2, 6-10]

| T, К | d, г/см ³ | C _p , Дж/(кг·К) | a · 10 ⁶ , м ² /с | λ, Вт, (м · К) | ρ · 10 ⁸ , Ом·м | L/L ₀ |
|--------|----------------------|----------------------------|---|----------------|----------------------------|------------------|
| 50 | - | - | 360 | 1350 | 0,0478/0,047 | - |
| 100 | 2,730 | 484,5 | 231 | 301,2/303 | 0,442/0,440 | - |
| 200 | 2,721 | 801,3 | 111 | 237,6/240 | 1,587/1,584 | 0,81 |
| 300 | 2,689 | 904,8 | 94,7 | 236,8/227 | 2,733/2,733 | 0,90 |
| 400 | 2,680 | 952,1 | 94,5 | 237,1/242 | 3,866/3,875 | 0,93 |
| 500 | 2,671 | 992,9 | 89,7 | 233,7/241 | 4,995/5,020 | 0,95 |
| 600 | 2,662 | 1037,8 | 84,6 | 231,2/229 | 6,130/6,122 | 0,94 |
| 700 | 2,631 | 1091,3 | 79,5 | 225,5/230 | 7,350/7,322 | 0,95 |
| 800 | 2,586 | 1154,7 | 74,7 | 221,3/217 | 8,700/8,614 | 0,976 |
| 900 | 2,557 | 1227,3 | 68,1 | 218,6/212 | 10,18/10,005 | 0,98 |
| 933,61 | 2,549 | 1256,6 | 67,1 | 216,6/207 | 10,74 | 1,0 |
| 933,61 | 2,370 | 1177,5 | 36,3 | 97,2- | -24,77 | 1,10 |
| 1000 | 2,348 | 1175,4 | 37,2 | 100,7- | -25,88 | 1,11 |
| 1200 | 2,286 | 1177,6 | 36,4 | 105,3- | -28,95 | 1,09 |
| 1400 | - | 1177,6 | 43,5 | - | -31,77 | - |
| 1600 | - | 1177,6 | 42,6 | - | -34,40 | - |
| 1800 | - | 1177,6 | 47,7 | - | -36,93 | - |

Кремний. Теплоёмкость является одной из основных теплофизических и термодинамических характеристик, позволяющих определить природу наблюдаемых явлений. В работе [21] получены результаты по исследованию теплоемкости монокристаллического кремния методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Эти результаты были кратко описаны ранее в работах [11-14], в предлагаемом же исследовании они рассматриваются более подробно. Особое внимание уделяется сопоставлению полученных данных, характеризующихся особенностями поведения монокристаллического кремния при нагреве с различными скоростями, со значениями теплоемкости кремния [11, 15].

Для измерений использовался монокристаллический кремний, полученный по методу Чохральского (марки КДБ-0.003) с содержанием кислорода $5.5 \cdot 10^{17}$ ат/см³. Исследование проводилось на микрокалориметре типа ДСМ-2М. Исследуемые образцы представляли собой пластинки мо-

нокристаллического кремния. Эталонным образцом служил корунд из "теплового комплекта" прибора, аттестованный во ВНИФТРИ. Навески (40-50 мг) исследуемого и эталонного вещества взвешивались с точностью $5 \cdot 10^{-6}$ г, температура измерялась с точностью ± 1 К. Методика измерений подробно описана в работе [11, 16]. В результате усреднения трех-четырех измерений каждая точка по C_p° была получена с погрешностью $+(2-4\%)$ в интервале температур 400-850К. Скорости сканирования составляли 4 и 16 К/мин. Полученные результаты совместно с данными, рекомендованными в [11, 15], представлены на рисунке 1.2 и таблице 1.2.

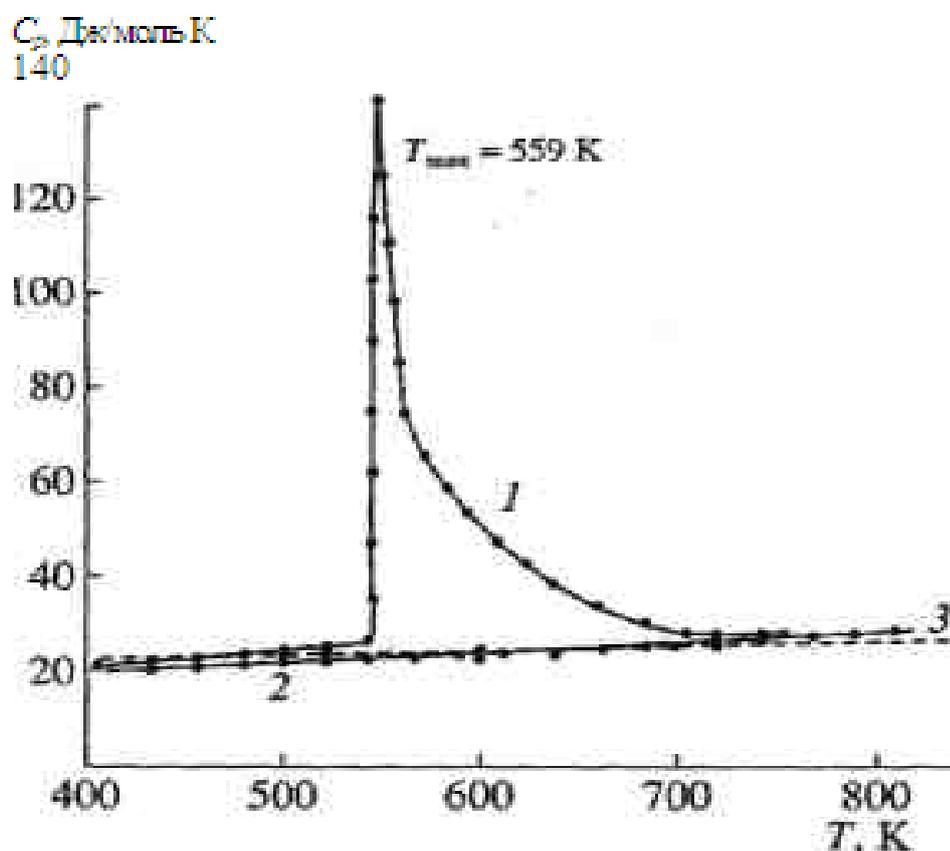


Рисунок 1.2. Теплоемкость монокристаллического кремния в интервале

При медленном нагреве со скоростью 4К/мин обнаруживается аномалия на температурной зависимости теплоёмкости (рис. 1.2, кривая 1), напоминающая λ -образную кривую, которая характерна для фазовых переходов второго рода, где изотермическая энтальпия перехода отсутствует [11, 17]. Однако при фазовом переходе второго рода принято называть изменениями энтальпии и энтропии величины, получаемые интегрированием

аномальной части температурной зависимости теплоемкости в интервале температур начала и конца наблюдаемого структурного превращения

$$\Delta H^{\circ} = [H_{T_n}^{\circ} - H_{T_k}^{\circ}]_{\text{общ.}} - [H_{T_n}^{\circ} - H_{T_k}^{\circ}]_{\text{норм.}} \int_{T_n}^{T_k} \Delta C_p dT, \quad (4)$$

температур 400-850 К: 1,2 - теплоемкость монокристаллического кремния при скоростях нагрева 4 К/мин -(7) и 16К/мин - (2); 3 - теплоемкость кремния согласно рекомендациям [11, 14].

$$\Delta S^{\circ} = [S_{T_n}^{\circ} - H_{T_n}^{\circ}]_{\text{общ.}} - [S_{T_n}^{\circ} - S_{T_k}^{\circ}]_{\text{норм.}} \int_{T_n}^{T_k} \frac{\Delta C_p}{T} dT, \quad (5)$$

где T_n -температура начала превращения; T_k -температура конца превращения.

Неточность определения "нормальной" части теплоемкости путем экстраполяции высокотемпературной и низкотемпературной ветвей к температуре максимума теплоемкости вносит значительную погрешность в вычисляемые по уравнениям (1) и (2) значения $\Delta T_{\text{пр.}}$ и $\Delta S_{\text{пр.}}$. Однако ошибки, связанные с «выделением» нормальной части теплоемкости вследствие их компенсации, не влияют на точность расчета термодинамических функций [17]. Расчёты с использованием графического интегрирования позволили определить

$$\Delta H^{\circ} = 0.92 \text{ кДж/моль}, \Delta S^{\circ} = 1.52 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Таблица 1.2

Значения теплоемкости монокристаллического кремния при скорости нагрева 4 К/мин [21]

| T, К | C _p , Дж/моль·К | T, К | C _p , Дж/моль·К | T, К | C _p , Дж/моль·К |
|------|----------------------------|------|----------------------------|------|----------------------------|
| 350 | 21.33 | 560 | 161.92 | 630 | 39.33 |
| 400 | 22.30 | 570 | 75.31 | 640 | 37.24 |
| 450 | 22.90 | 580 | 64.43 | 650 | 33.89 |
| 500 | 23.50 | 590 | 58.58 | 660 | 33.47 |
| 520 | 24.27 | 600 | 53.56 | 670 | 31.80 |
| 540 | 25.10 | 610 | 48.95 | 680 | 30.96 |
| 550 | 25.94 | 620 | 43.93 | 690 | 29.71 |

Относительно небольшие значения ΔH° и ΔS° свидетельствуют о возможности интерпретировать наблюдаемую на зависимости $C_p^\circ - f(T)$ аномалию как фазовый переход второго рода. Наличие на зависимости $C_p^\circ - f(T)$ протяженной аномалии после максимума, а не до него, как это наблюдается при фазовых переходах второго рода типа магнитных превращений (точки Кюри и Нееля), указывает на то, что в данном случае темп структурного превращения в начальной стадии оказывается более высоким, чем при магнитных превращениях.

При более быстром проведении эксперимента регистрируется монотонная зависимость $C_p^\circ(T)$, (рис. 1.2, кривая 2), которая полностью соответствует температурному поведению теплоёмкости кремния, рекомендованному в [11] для температур выше 298 К (рис. 1, кривая 3).

Определенная на основе полученных результатов температура структурного превращения близка к результатам исследований физико-химических свойств [18-20], а также теоретических расчётов на основе статистической теории растворов и метода псевдопотенциала [21].

Медь. На рисунке 1.3 и в таблице 1.3 представлены результаты теплоемкости меди, исследований достаточно хорошо и обобщенной в справочник [1, 2, 4, 22]. Отметим, что новые данные [22] отличаются от приведенных в таблице 1.2 результатов [3] не более, чем на 0,01%. Как следует из рисунка 1.3, зависимость $C_p^\circ(T)$ насыщается выше θ_D^0 , и небольшой (~30%) обусловлен расчетам [22] C_p°/C_v вблизи точки плавления достигает 20%). При плавлении теплоемкость меди уменьшается скачком примерно на 2% и в жидком состоянии не зависит от температуры. В целом погрешность приводимых значений теплоемкости меди при температурах выше 300 К составляет не более 2%, а в интервале 50-300 К - не более 1%. Коэффициент электронной теплоемкости меди $\gamma_e = 0.688$ мДж/(моль·К²) [3].

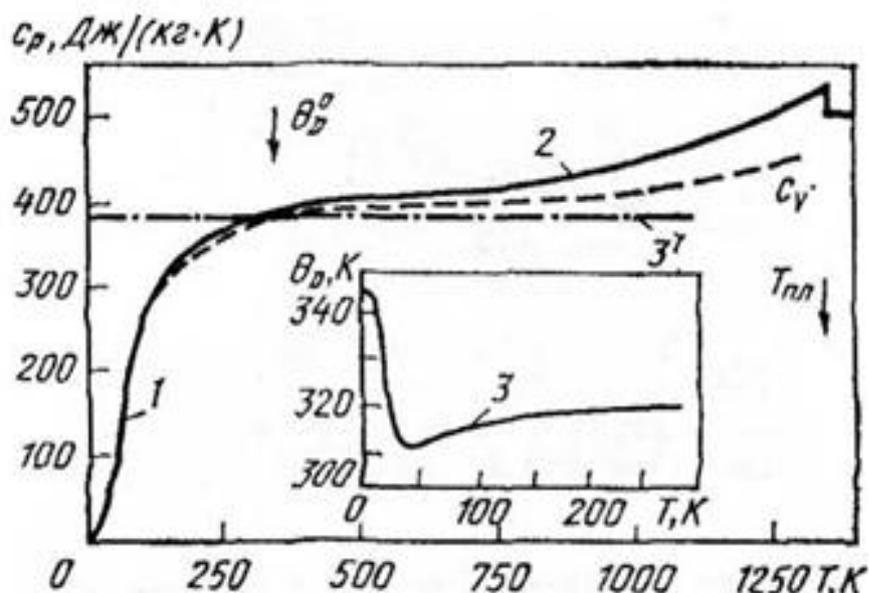


Рисунок 1.3. Температурная зависимость C_p° меди: [23]; 2 - [24]; C_v счет [22];
3 - температура Дебая [25].

Таблица 1.3

Теплофизические свойства меди [1, 4, 7, 22]

| T, K | D, гр/см ³ | C_p° , Дж/кг·K | a, 10 ⁶ м ² /с | λ , Вт / (м·K) | | $\rho \cdot 10^2$, Ом·м | $\frac{L}{L_0} = \frac{\lambda}{\lambda_0}$ | $\frac{C_p}{C_v}$ |
|--------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------------|------------------------|-------|--------------------------|---|-------------------|
| 50 | - | - | - | 1250 | - | 0,0518 | - | 1,001 |
| 100 | - | - | - | 482 | - | 0,348 | - | 1,005 |
| 200 | - | - | 130 | 413 | - | 1,048 | - | 1,01 |
| 300 | 8,933 | 385,0 | 117 | 101,9 | 401*2 | 1,425 | 0,945 | 1,02 |
| 400 | 8,870 | 397,7 | 111 | 391,5 | 393*2 | 2,402 | 0,961 | 1,04 |
| 500 | 8,628 | 408,0 | 107 | 385,4 | 386*2 | 3,090 | 0,976 | 1,05 |
| 600 | 8,779 | 416,9 | 103 | 376,9 | 379*2 | 3,792 | 0,976 | 1,06 |
| 700 | 8,728 | 425,1 | 99,7 | 369,7 | 373*2 | 4,514 | 0,976 | 1,08 |
| 800 | 8,656 | 432,9 | 96,3 | 360,8 | 366*2 | 5,262 | 0,973 | 1,09 |
| 900 | 8,622 | 441,4 | 93,3 | 355,3 | 359,2 | 6,041 | 0,979 | 1,11 |
| 1000 | 8,567 | 451,4 | 90,3 | 349,2 | 352*2 | 6,858 | 0,979 | 1,13 |
| 1100 | 8,509 | 464,3 | 85,5 | 337,6 | 346*2 | 7,717 | 0,972 | 1,15 |
| 1200 | 8,451 | 480,8 | 80,6 | 327,5 | 339*2 | 8,626 | 0,970 | 1,18 |
| 1300 | 8,394 | 506,5 | 75,8 | 322,1 | 332*2 | 9,592 | 0,972 | 1,20 |
| 1357.6 | 8,361* ¹ | 525,2* ¹ | 72,3* ¹ | 317* ¹ | - | 10,171 | 0,970* | - |
| 1357.6 | 8,00 | 513,9* ¹ | 41,2* ¹ | 175* ¹ | - | 21,01 | 1 | - |
| 1400 | 7,98 | 513,9 | 42,7 | 42,7 | - | 21,43 | 1,08* ¹ | - |
| 1600 | 7,96 | 513,9 | 15,2 | 15,2 | - | 23,42 | 1,08 | - |

Скандий. Металлический скандий являясь представителем ряд РЗМ открывает собой некоторых переходных металлов, отличаются кристаллическими и специфическими структурами.

Результаты о величине теплоёмкости скандия при выше 273К исследовали авторами [1, 2, 26] и приведены на рисунке 1.4 и таблице 1.4.

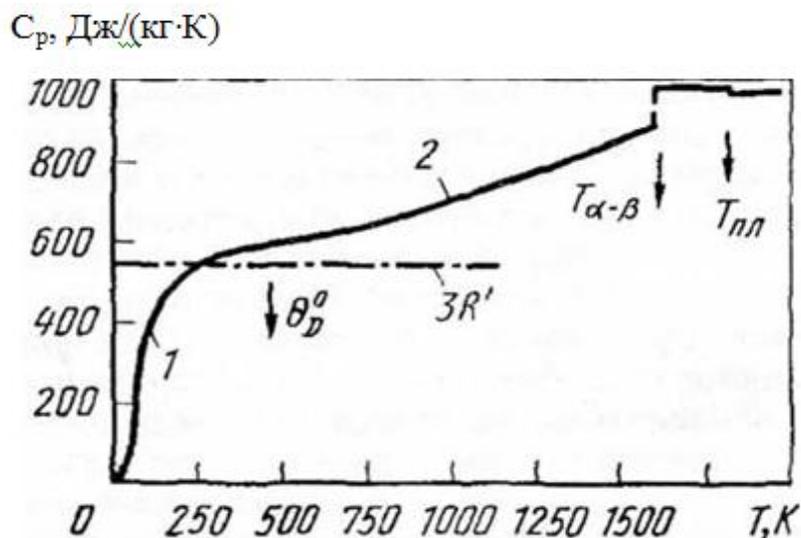


Рисунок 1.4. Температурная зависимость C_p^o скандия: 1-[26]; 2-[2].

Таблица 1.4

Теплофизические свойства скандия [1, 2, 7, 27, 28]

| T, K | $d, \text{г/см}^3$ | $C_p^o, \text{Дж/(кг·К)}$ | $a \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$ | $\lambda, \text{Вт/(м·К)}$ | $\rho \cdot 10^8, \text{Ом·м}$ | L/L_0 |
|---------------|--------------------|---------------------------|-------------------------------------|----------------------------|--------------------------------|---------|
| 100 | - | - | - | - | 12,12 | - |
| 200 | - | - | - | - | 30,13 | - |
| 300 | 2,85 | 571 | 9,40 | 15,78 | 52,10 | 1,13 |
| 400 | 2,89 | 568 | 9,21 | 15,80 | 72,02 | 1,18 |
| 500 | 2,79 | 589 | 9,06 | 16,50 | 91,04 | 1,19 |
| 600 | 2,69 | 622 | 8,91 | 16,70 | 109,04 | 1,17 |
| 700 | 2,59 | 672 | 8,81 | 16,12 | 124,12 | 1,16 |
| 800 | 2,49 | 674 | 8,72 | 16,14 | 138,14 | 1,15 |
| 900 | 2,39 | 696 | 8,65 | 16,18 | 151,15 | 1,14 |
| 1000 | 2,29 | 649 | 8,56 | 17,11 | 163,13 | 1,14 |
| 1200 | 2,76 | 763 | 8,39 | 18,13 | 186,45 | 1,14 |
| 1400 | 2,78 | 821 | 8,41 | 19,22 | 204,41 | 1,12 |
| 1600 | 2,38 | 878 | 8,01 | 19,28 | 218,25 | 1,11 |
| 1610 α | 2,38 | 879 | 8,01 | 20,02 | 219,42 | - |
| 1610 β | - | 978 | - | - | - | - |
| 1610 | - | 985 | 9,2 | 22,0 | - | - |
| 1814s | - | 985 | - | - | - | - |
| 1814l | - | 981 | - | - | - | - |
| 1900 | - | 982 | - | - | - | - |

Теплоемкость скандия выше 1000К заметно увеличивает значение Дюлонга-Пти $C_p^{кл} = 3R$, которые приведена на рисунке 1.4. Следовательно, выше указанной температуры погрешность этих значений составляет ~10%.

Иттрий. При средних и высоких температурах иттрий имеет решетку плотноупакованного гексагонала с периодами $a=0,36482$ нм, $V=19,893$ м³/г, $c=0,57318$ (290 К) и $d=4,469$ г/см³ (297 К), а при 1761 К = $T_{\alpha-\beta}$ решетка иттрия превращается в кубическую [27, 29, 30, 31].

На рисунке 1.5 и в таблице 1.5 представлены результаты теплоемкости иттрия. Определено, что температурная зависимость теплоемкости, пересекая в районе θ_D^0 классическое значение $3R'$, «насыщается» и остается почти постоянной до 800 К. Однако при более высоких температурах вновь растет, почти вдвое превышая значения иттрия в жидком состоянии.

Имеются литературные данные для монокристаллического иттрия, которые обобщены в таблице 1.4. Погрешность данных ниже 700 К составляет ~5%, а при экстраполяции растет до ~10%.

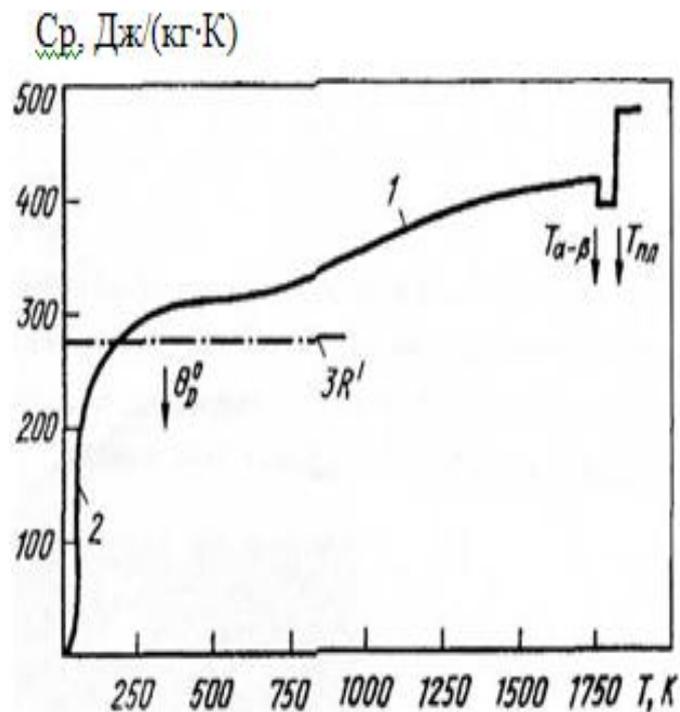


Рисунок 1.5. Температурная зависимость теплоемкости (C_p) иттрия:

1 - [2], 2 - [3].

1.2. Особенности высокотемпературного окисления алюминиевых сплавов с элементами подгруппы кремния и РЗМ

Изучение диаграммы состояния Al-Si сплавов является основой для силуминов, учитывая того, что кремний всегда присутствует в составе данной системы в количестве 3.4-5.0%. Данная диаграмма представлена в простом эвтектическом виде (рис. 1.6) [32-34], где эвтектика (Al-Si) кристаллизуется при 577°C и 12.5% Si [32-34].

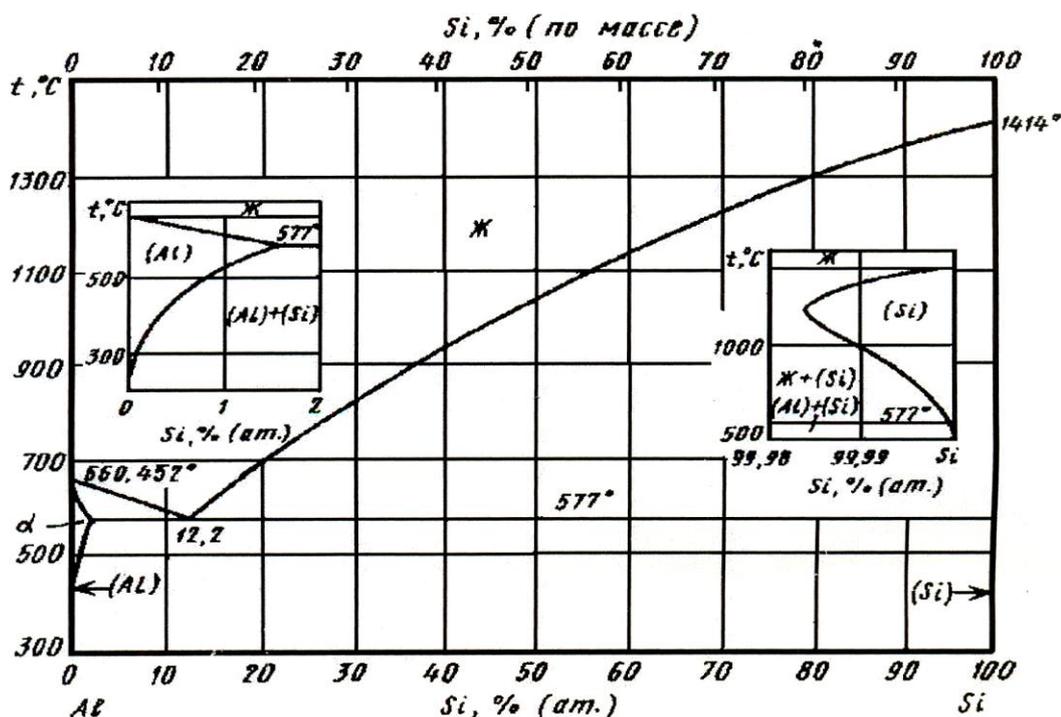


Рисунок 1.6. Диаграмма состояния Al-Si [32-36]

В таблице 1.6 приведена растворимость кремния в твердом алюминиевом растворе, которые сильно зависит от температур [32-36].

Таблица 1.6

Растворимость кремния в твердом алюминиевом растворе [32-36]

| Растворимость Si в Al | Температура, °C | | | | | | | | |
|--------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 577 | 552 | 527 | 477 | 427 | 377 | 327 | 277 | 227 |
| % (по мас.) | 1.64 | 1.33 | 1.15 | 0.73 | 0.44 | 0.28 | 0.14 | 0.07 | 0.04 |
| % (ат.) | 1.59 | 1.28 | 1.08 | 0.67 | 0.47 | 0.27 | 0.14 | 0.07 | 0.04 |

Растворимость с ростом до 16 мас.% кремния при быстрое охлаждение из жидкого состояния и смещение эвтектическую точку до 17 мас.% кремния [32-36].

Окисление жидкого кремния, германия и олова. Окисление кремния исследовано тщательно в связи с его широким применением в полупроводниковой технике. Впервые исследования высокотемпературного окисления кремния были выполнены методом измерения толщины образующейся пленки. В интервале температур 773-1223К установлен параболический закон окисления кремния. Эта зависимость была подтверждена позднее методом измерения давления кислорода в замкнутой системе. При температурах выше 950⁰С для описания кинетических кривых лучше подходит логарифмическое уравнение с энергией активации 26 ккаль/моль. С образования оксидной плёнки процесс окисления характеризуется с минимальным количеством, кислородных вакансий. При температуре 1703К средняя скорость окисления равно $6.685 \cdot 10^{-4}$ кг/м²·с, а эффективная энергия активации окисления составляет 175.21 кДж/моль, что приближается к литературным данным (табл. 1.7) [37-44].

Таблица 1.7

Кинетические и энергетические характеристики процесса окисления жидкого кремния, германия и олова [37-44]

| Элемент | Температура плавления, К | Температура окисления, К | Средняя скорость окисления, К·10 ⁻⁴ , кг/м ² ·с | Эффективная энергия активации, кДж/моль |
|---------|--------------------------|--------------------------|---|---|
| Si | 1683 | 1703 | 6.685 | 175.21 |
| | | 1853 | 18.715 | |
| Ge | 1221 | 1223 | 4.435 | 36.82 |
| | | 1248 | 4.737 | |
| Sn | 232.8 | 873 | 9.012 | 33.5 |
| | | 923 | 20.021 | |

Видно, что эффективная энергия активация процесса окисления олова

при температуре 1221К, составляет 36.82 кДж/моль (табл. 1.6)

Анализ процесса окисления среди металлов IVA подгруппы периодической таблицы показывает, что стройная зависимость кажущаяся энергия активации данных элементов наблюдается от заряда ядра каждого элемента, т.е. с переходом от кремния к олову закономерно уменьшается значения кажущаяся энергии активации процесса (таблица 1.7).

Это свидетельствует с кислородом атмосферой по сравнению о росте металлических свойств олова и его высоком родстве с кремнием и германием [37-44].

Окисление системы алюминий-кремний в жидких сплавах. Для исследования системы алюминий-кремний сплавы были получены в доэвтектической, эвтектической и заэвтектической областях. Установлены зависимость эффективной энергии активации процесса окисления (табл. 1.8) [37, 38,40, 41, 43].

Исследования процесса окисление чистого алюминия проводили при температурах 973К, 1023К и 1073К. Наблюдается в зависимости от времени и повышением температуры рост удельной массы образца (g/S) . В первые 20 минут окисление жидкого алюминия интенсивно протекает, и носит прямолинейный характер. С формированием защитный оксидный пленки, состоящего в основном из Al_2O_3 , процесс окисления затормаживается и характер кривых обладает параболический вид. Окисление жидкого алюминия до 60 мин. не приводит к заметному росту удельной массы. При исследования в температурах 973-1073 К скорость окисления жидкого алюминия составляет от $3.86 \cdot 10^{-4}$ до $7.38 \cdot 10^{-4}$ кг/м²·с, а эффективная энергия активации процесса окисления равно 81.35 кДж/моль [37, 38, 40] .

Скорость процесса окисления с повышением температуры от 973К до 1023К и 1073К увеличивается. Если процесс окисления при 973К с формирования защитного оксидного слоя на сплаве завершается к 30-й минуте, а при 1073К значительно ускоряется, и завершается в течение 15-20 минут.

Для сплава эвтектического состава скорость окисления при 873К, 923К

и 973К равна $9.27 \cdot 10^{-4}$, $13.16 \cdot 10^{-4}$ и $15.23 \cdot 10^{-4}$ кг/м²·с, а эффективная энергия активации процесса окисления составляет 54.24 кДж/моль (табл. 1.8).

Таблица 1.8

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления
жидких сплавов системы Al-Si [38-40]

| Содержание, мас. % | | Температура окисления, <i>K</i> | Средняя скорость окисления, $K \cdot 10^4$ кг/м ² ·с | Эффективная энергия активация (<i>Q</i>), кДж/моль |
|-----------------------|------|------------------------------------|---|--|
| Al | Si | | | |
| 100 | 0 | 973 | 3,86 | 81,35 |
| | | 1023 | 5,53 | |
| | | 1073 | 7,38 | |
| 98 | 2 | 973 | 4,68 | 73,25 |
| | | 1023 | 6,12 | |
| | | 1073 | 8,48 | |
| 96 | 4 | 973 | 4,63 | 65,86 |
| | | 1023 | 6,79 | |
| | | 1073 | 10,05 | |
| 92 | 8 | 923 | 4,66 | 60,21 |
| | | 973 | 7,57 | |
| | | 1073 | 15,13 | |
| 90 | 10 | 923 | 5,51 | 56,75 |
| | | 973 | 7,14 | |
| | | 1073 | 14,07 | |
| 87,4 | 12,6 | 873 | 9,27 | 54,24 |
| | | 923 | 13,16 | |
| | | 973 | 15,23 | |
| 84 | 16 | 923 | 7,23 | 68,67 |
| | | 973 | 10,31 | |
| | | 1023 | 12,54 | |
| | | 1073 | 16,64 | |

В начальном этапе при низких температурах окисления силуминов, содержащих 16 и 25 мас.% кремний заметно растет. В 20-25 минут начинается формирования оксидных плёнок, и заканчивается к 40-50 мину там. Эта протекающими на поверхности расплава сопровождается сложными процессами, при образовании оксидных плёнок. Указанных сплавов свидетельствует о параболическом законе окисления, а также прямолинейная

зависимость $(g/s)^2 - \tau$. В течение первых 15-20 минут взаимодействия сплава с кислородом воздуха эффективная энергия активации окисления равно 68.67 кДж/моль для сплава с 16 мас. % кремния (табл. 1.8) [38, 40-43].

При изучение продуктов окисления алюминиево кремниевых сплавов образуется простые оксиды Al_2O_3 с SiO_2 и сложного оксида Al_2SiO_5 .

Окисление сплавов системы Al-Ge. Окисление сплава, содержащего 2 мас.% германия, исследовалось при температурах 973К, 1023К и 1073К. В течение первых 10-15 минут процесс окисления протекает по линейному закону, затем приобретает параболический вид. Максимальное значение величины равняется 60-65 кг/см². Эффективная энергия активации окисления 64.89 кДж/моль. Значения средней скорости окисления изменяются $3.2 \cdot 10^{-4}$ до $7.2 \cdot 10^{-4}$ кг /м²·с [38, 41].

Авторами [45-47] исследованы процесс окисления сплавов системы Al-Sc, что им было выбран содержания скандия в сплаве, ат. %: 0.006; 0.05; 0.3; 43.0; 50.0; 66.7 и 87.0. Зависимость от состава и температуры плавления данных сплавов исследования проведены в интервале температур 1173К-1673К. В зависимости от состава средняя скорости окисления равно $3.14 \cdot 10^{-4}$ - $2.54 \cdot 10^{-3}$ кг/м²·с, а значение эффективной энергии активации составляет 48.7-352.0 кДж/моль. Показали, что влияния скандия в исследованном составе уменьшают скорость окисления алюминия. Полученные продукты окисления сплавов в основном состоят из Sc_2O_3 , и сложных оксидов Sc_2AlO_3 [45-48].

Результаты об окисления Al-Ln сплавов приведённые в работах [2, 4, 5] свидетельствует, что минимум скорости окисления относится к составам интерметаллических соединений. Константы скорости окислений сплавов, содержащих 21.4; 25.0 и 50.0 ат.% La, составляют $1.12 \cdot 10^{-3}$ - $1.42 \cdot 10^{-3}$; $7.32 \cdot 10^{-4}$ - $1.21 \cdot 10^{-3}$ и $4.72 \cdot 10^{-4}$ - $6.50 \cdot 10^{-4}$ кг/м²·с⁻¹, и значения энергии активации, составляют 151.86; 197.3 и 94.3 кДж/моль.

Значения кажущейся энергии активации кинетики окисления Al-РЗМ сплавов, в твердом состоянии представлены в таблице 1.9.

Характеризующихся высокой температурой плавления в системе Al-Pr минимум скорости окисления, а энергии активации максимум относятся к составам сплавов. Продукты окисления исследованных сплавов, соответствующих составам интерметаллических соединений состоят из C-модификации Pr_2O_2 на сплавах. При исследовании продукты окисления сплавов обнаружены простые оксид Pr_2O_3 [45, 47, 52].

Таблица 1.9

Значение эффективной энергии активации (кДж/моль) процесса окисления порошкообразных сплавов систем Al-PЗМ [45-53].

| Содержание PЗМ в алюминия, ат. % | Эвтектика со стороны алюминия | 21 | 25 | 33 | 50 | 75 | 90 |
|---|-------------------------------------|---------|--------|--------|--------|-------|-------|
| | | Система | | | | | |
| Al-Sc | - | - | 171.05 | 189.49 | 152.08 | - | 159.7 |
| Al-Y | 79.46 | - | 88.31 | 98.87 | 75.43 | - | - |
| Al-La | 51.42 | 65.84 | 64.38 | 72.25 | 63.37 | 63.54 | 56.29 |
| Al-Ce | 26.17 | 58.13 | 66.67 | 41.20 | 25.92 | 24.73 | 20.58 |
| Al-Pr | - | 65.67 | 51.65 | 50.56 | 46.62 | 27.89 | 26.24 |
| Al-Nd | 74.80 | 132.36 | 75.62 | 83.18 | 99.80 | 67.55 | 48.61 |

Увеличения средняя скорости окисления и уменьшения значения кажущейся энергии активации сплавов указывают, что исследованные системы сплавов находятся в ряду: Al-Sc, Al-Y, Al-Nd, Al-La, Al-Pr и Al-Ce [2].

1.3. Коррозионно- электрохимические свойства алюминия различной степени чистоты

Сведения об анодного поведения алюминия марки 99.5%; 99.6%; 99.7%; 99.99%; 99.999%; 99.995% и 99.999% в нейтральных средах и коррозионностойкость связано с его чистотой, что свидетельствует материалы исследования, собранные авторами на протяжении времени 1977-1994 гг [54-56].

Исследования влияние рН среды на анодное поведение алюминия марки А5 в среде 0,5 н растворе NaCl авторов [55, 57]. Потенциодинамические измерения проводили на цилиндрических электродах диаметром 8мм и длиной 100-140мм. Нерабочую часть электрода запрессовывали в фторопласт. Электродом сравнения являлся хлор серебряный, а вспомогательный- платиновый электрод, рН электролита регулировали добавлением 0.1н HCl и 0.1н NaOH. Эти растворы готовили на основе 0.5н NaCl из фиксаналов. Все измерения проводили при комнатной температуре. После предварительной обработки поверхности электрода (тщательная полировка, шлифовка, обезжиривание, промывка и сушка) образцы помещали в электрохимическую ячейку и снимали анодные поляризации кривые в непрерывном режиме, начиная от потенциала- 1.8 В в сторону положительных значений потенциалов, до достижения потенциала питингообразования ($E_{по}$). Измерения проводили на потенциостате П-5827 М. Запись кривых $E = f(i)$ осуществляли при скорости развёртки 5 мВ/с на самописце ЛДП-4-002. В таблице 1.10 приведены результаты исследования [54-57].

Таблица 1.10

Электрохимические характеристики алюминия марки А5 при различных значениях рН раствора 0.5 Н NaCl [54-57]

| Электрохимические параметры | рН | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6.8 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| $-E_{н.п.}$ | 0.90 | 1.9 | 1.65 | 1.65 | 1.60 | 1.76 | 1.70 | 1.77 | 1.71 | 1.70 | 1.66 |
| $-E_{п.п.}$ | 0.80 | 2.4 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.40 | 1.40 |
| $-E_{п.о.}$ | 0.63 | 0.63 | 0.62 | 0.62 | 0.63 | 0.63 | 0.63 | 0.63 | 0.63 | 0.63 | 0.63 |
| $i_{н.п.}$ | 0.08 | 0.26 | 0.40 | 0.44 | 0.40 | 0.40 | 0.24 | 0.34 | 0.40 | 0.66 | 0.46 |
| $i_{п.п.}$ | 0.06 | 0.20 | 0.08 | 0.12 | 0.16 | 0.10 | 0.16 | 0.02 | 0.02 | 0.08 | 0.02 |

Как следует из потенциостатических кривых, в широкой области рН технически чистого алюминия марки А5 потенциал питтингообразования ($E_{п.о.}$) не зависит от рН раствора. Как при рН=1, так и при рН=13, $E_{п.о.}$ остаётся на исходном уровне. В области рН от 2 до 12 минимальное значение плотности тока $i_{н.п.}$ приходится на нейтральную область рН=7; 8 [54-57].

В результатах немецкими исследователями [58] отмечается, что с увеличением продолжительности испытаний на ряде образцов алюминия появляются питтинги, причём количество питтингов невелико, а глубина их значительна; на некоторых образцах А99.5 наблюдалась также небольшая МКК [54-58].

Авторами [59] были проведены исследования возможности защиты алюминия (чистотой 99.5%) от питтинговой коррозии в растворах хлористого аммония и хлорного железа при добавлении в них солей азотнокислого и сернокислого натрия.

Все опыты проводили при температуре 20°C. Продолжительность коррозионных испытаний в растворе хлористого аммония составляла 10 суток, а в растворе хлорного железа - 2 часа. Площадь образцов 8 см. Глубину коррозионных поражений определяли микроскопом МИМ-7. Потенциалы измеряли высокоомным ламповым вольтметром типа ВВ-5684 и записывали, подключая электронный потенциометр ЭГ1П-09М. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме (0.5 В/ч).

Результаты исследований выявили, что агрессивные свойства хлористого аммония и хлорного железа можно подавить введением в эти электролиты азотнокислого натрия. Это видно на поляризационных кривых, полученных в смесях $FeCl_3 + NaNO_3$ и $NH_4Cl + NaNO_3$, при этом стационарный потенциал алюминия смещается на 0,18 В в положительную сторону, а поляризуемость электрода резко возрастает [54-56, 59].

Аналогичные результаты получены при исследовании процесса коррозии следует, что в 0.5 н. раствора хлористого аммония достаточно

ввести 0.5 н. концентрацию азотнокислого натрия, чтобы питтинговая коррозия алюминия полностью прекратилась.

В хлорном железе получены аналогичные результаты, но для этого необходима более высокая концентрация азотнокислого натрия-2.5 н. Если на порядок уменьшить концентрацию хлорного железа (0.05н), то для подавления питтинговой коррозии также требуется на порядок меньшая концентрации азотнокислого натрия (0.25 н.). Так, если скорость общей коррозии в 0.05 н. раствора хлорного железа составляет $0.6 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$ при максимальной глубине питтингов 30 мкм, то при добавлении 0.25 н. NaNO_3 скорость коррозии составляет $0.08 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$, а питтингов не наблюдается [54-56, 59].

Заслуживают интерес результаты исследовании процесса общей коррозии. При прибавлении первых порций азотнокислого натрия (1.5 н.) скорость общей коррозии растёт, а потом начинает падать с увеличением концентрации азотнокислого натрия. Сульфат натрия, добавленный до 2 н. концентрации в раствор хлорного железа, увеличивает общую коррозию и незначительно влияет на питтинговую коррозию. С увеличением концентрации добавляемого сульфата натрия значительно уменьшается количество поражений, а их диаметр резко увеличивается [54-56, 59].

Иная картина предстаёт в случае с хлористым аммонием: общая коррозия падает, а питтинговая растёт до добавления 1.5 н. концентрации сульфата натрия. При добавлении большей концентрации (2 н. и более) сульфата натрия питтинговая коррозия полностью прекращается.

Положительное влияние азотнокислого натрия можно наблюдать на примере изменения электродных потенциалов во времени.

Авторы показали, что нитрат-ионы в хлористом аммонии при соотношении $\text{Cl}^- : \text{NO}_3^-$ - как 1:1 и как 1:5 в хлорном железе способны защитить алюминий от питтинговой коррозии. Ионы SO_4^{2-} в хлористом аммонии $\text{Cl}^- : \text{SO}_4^{2-}$ как 1:4 подавляют питтинговую коррозию алюминия, а в растворе же хлорного железа даже при соотношении 1:12 не эффективны.

Отсюда следует, что коррозию в функционирующих питтингах при добавлении пассивирующего иона можно сильно замедлить (на ~ 90%). Однако полностью подавить процесс в питтингах не удаётся, этого можно добиться посредством катодной поляризации. Максимальную глубину питтингов удаётся снизить в 11 раз при добавлении нитрат-иона.

Таким образом, авторами [55, 59] сделаны следующие выводы:

1. Интенсивная питтинговая коррозия алюминия в растворах хлористого аммония и хлорного железа подавляется нитратом натрия при соотношении $\text{Cl}^- : \text{NO}_3^-$ как 1:1 в NH_4Cl и 1:5 в FeCl_3

2. Сульфат натрия подавляет питтинговую коррозию в растворе хлористого аммония при соотношении $\text{Cl}^- : \text{SO}_4^{2-}$ как 1:4, а в хлорном железе неэффективен.

3. С присутствием нитрат-иона сильно замедляется анодная реакция ионизации алюминия.

4. Установлено, что с помощью нитрат-иона нельзя добиться полного подавления процесса коррозии в действующем питтинге на алюминий.

Алюминий 99.6% чистоты. Исследование коррозионно-электрохимические свойства алюминия марки А6 проводилось в среде электролита 3%-ного NaCl [55, 60]. Установленные анодное поведение различных марок алюминия при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с на приборе Потенциостата ПИ-50.1 в потенциодинамическом режиме обобщены в таблице 1.11.

Таблица 1.11

Результаты анодное поведение различной степени чистоты алюминия в среде электролита 3%-ного NaCl (по х.э.с.) [55,56,60]

| Чистота | Электродные потенциалы, В | | | | | | $i_{\text{кор.}}$ А/м ² | $K \cdot 10^{-3}$ г/м ² ·час |
|---------|---------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------------|--|
| | -E _{ст.} | -E _{реп.} | -E _{п.о.} | -E _{кор.} | $\Delta E_{\text{реп.}}$ | $\Delta E_{\text{пас.}}$ | | |
| А6 | 0.780 | 0.700 | 0.625 | 0.760 | 0.105 | 0.75 | 0,024 | 8.04 |
| А 995 | 0.950 | 0.750 | 0.680 | 0.960 | 0.270 | 0.70 | 0,005 | 1.68 |

Алюминий 99.7 % чистоты. При потенциодинамическом исследовании алюминия технической чистоты марки А7 в 3%-ом растворе NaCl при потенциала развёртки 5, 10 и 20 мВ/с выявлено, что скорость развёртки 5 и 10 мВ/с медленно выявляется интервал активном скоростях развёртки растворения из-за ростом пассивации поверхности алюминия [55, 56, 60].

На рисунке 1.7 представлены потенциодинамические кривые алюминия марки А7 в среде электролита 3%-ного NaCl. Видно, что при максимальной скорости развёртки 20 мВ/с активного растворения алюминия проявляется на потенциодинамических кривых.

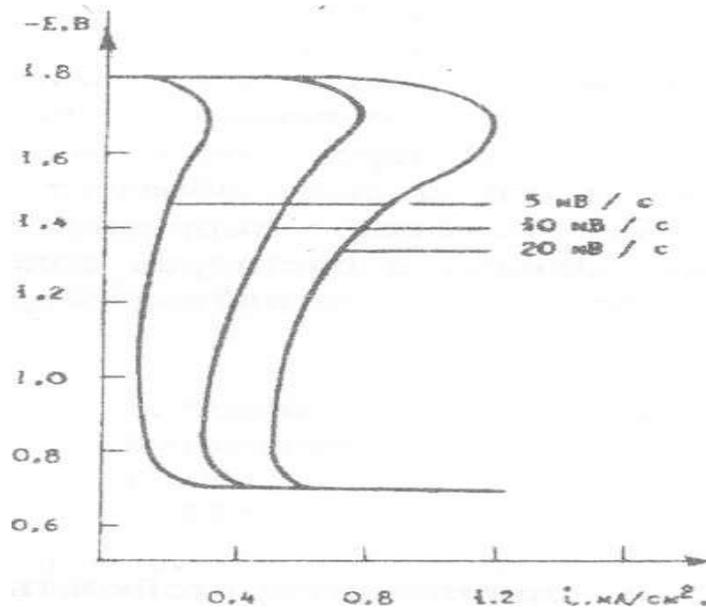


Рисунок 1.7. Потенциодинамические кривые алюминия марки А7 в среде 3%-ного раствора NaCl при разных скоростях развёртки [55, 56, 60].

Результаты исследования различных скоростях развёртки потенциала анодное поведения алюминия марки А7, в среде электролита 3%-ного NaCl (по х.э.с.) приведены в таблице 1.12.

Таким образом, исследовали анодное поведения алюминия чистотой 99.7% в разбавленных электролитах NaCl. Поляризационные кривые снимали при скорости развёртки 1.5 В/час. Ниже в таблицах 1.13 и 1.14 приведены результаты коррозии алюминия марки А7 в обычной воде и для сравнения в

среде электролита 3%-ного NaCl (табл. 1.13), а также влияние перемешивания на глубину питтингов (табл. 1.14) [55-57].

Таблица 1.12

Зависимость электрохимических параметров алюминия марки А7 в среде электролита 3%-ного NaCl от скорости развёртки потенциала [54- 56].

| Скорость развертки потенциала, мВ/с | Электродные потенциалы, В | | | | $i_{н.п.}$ | $i_{п.п.}$ |
|--|---------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------------|------------|
| | $-E_{ст.}$ | $-E_{н.п.}$ | $-E_{п.п.}$ | $-E_{п.о.}$ | мА/см ² | |
| 5 | 1.04 | 1.60 | 1.40 | 0.60 | 0.16 | 0.18 |
| 10 | 1.04 | 1.62 | 1.42 | 0.60 | 0.90 | 0.22 |
| 20 | 1.04 | 1.66 | 1.47 | 0.60 | 1.18 | 0.70 |

Таблица 1.13

Результаты исследования коррозии алюминия марки А7 [55, 56, 62]

| Среда | Потери массы, (мг/см ²) | Плотность питтингов, (см ⁻²) | Наибольшая глубина питтингов, (мКм) |
|--------------------|--|--|---|
| Водопроводная вода | 1.22 | 1.76 | 168 |
| 3%-ный NaCl. | 3.54 | 2.23 | 121 |

Таблица 1.14

Влияние перемешивания на глубину питтингов алюминия А7 [55,56,62]

| Плотность тока, мкА/см ² | Раствор | Плотность питтингов, см ⁻² | Наибольшая глубина питтингов, МКМ. |
|--|--------------|--|---------------------------------------|
| 10 | неперемешан. | 3 | 150 |
| 10 | перемешан. | 5 | 15 |

Таким образом, влияние анодной плотности тока отражено на плотность питтингов и их наибольшую глубину.

Алюминий чистотой 99.99 %. Исследования образования питтингов на монокристаллах с плоскостями (100), (110) и (111) с помощью растрового электронного микроскопа показали следующее, а именно: установлено, что

форма, плотность и рост питтингов совершенно определённо зависят от ориентации поверхности. На плоскостях с большими индексами число питтингов выше. Они расположены более редко, оксидная плёнка на этих плоскостях менее плотная и недостаточно прочно соединена с поверхностью. В хлорид - содержащих растворах питтинги образуются преимущественно на границах зёрен, и при этом образуются связанные системы питтингов. На монокристаллах число питтингов во времени не меняется, а глубина и диаметр питтингов со временем линейно возрастают [54-56, 63].

Американские ученые определяли, что адсорбции иона хлора образует комплекс с металлом, который растворимый в раствор при исследовании коррозии алюминия в среде электролита 3%-ного NaCl [64]. Адсорбция хлорида происходит в тех местах, которые в последующем являются зависит от потенциала электрода и питтингов. Относительная концентрация Cl⁻ в оксидной плёнке увеличивалась с 3 ат.% при потенциале коррозии до 12-13 ат.% вблизи потенциала питтингообразования. Хлорид находился на внешней поверхности плёнки толщиной 15-20 Å [55-56, 64].

Скорость инициирования питтингов 1/r увеличивалась с ростом концентрации Cl⁻ [54-56, 64].

Имеются экспериментальные доказательства образования стехиометрических соединений в процессе хемосорбции анионов на окисленной поверхности алюминия. Для изучения природы этих соединений использовали метод потенциостатической поляризации алюминия в пассивной области в растворе с известной концентрацией агрессивных ионов, при этом измеряли индукционный период зарождения питтинга. Соотношение между индукционным периодом и концентрацией агрессивного аниона позволяет оценить число анионов n, связанных с единичным поверхностным центром во время первичного процесса питтингообразования. Обратная величина периода индукции (1/τ) считается равной скорости возникновения питтингов:

$$1/r = k [Al^{3+}][X^-]^n,$$

где, k - константа скорости, $[Al^{3+}]$ - концентрация ионов алюминия, m и n - соответствующий порядок реакций.

В логарифмической форме уравнение выглядит так:

$$\log(I/r) = \log[Al^{3+}] + n \log[X]$$

и если k и $[Al^{3+}]$ постоянны, то график $\log(I/t)$ от $\log[X]$ представляет порядок реакций относительно X^- ионов. Допускают при этом, что $m \log[Al^{3+}]$ постоянно лишь для специфических реакций с участием галидов, а m - эквивалентно числу ионов металла, составляющих поверхностный реакционный центр [55, 56].

При постоянной концентрации хлорид-иона величина (I/τ) будет пропорциональна константе скорости реакции:

$$I/\tau = A1^{-Ea/RT}$$

при этом график "log(I/τ)-обратная температура" позволяет оценить кажущуюся энергию процесса зарождения питтинга.

На практике питтинги имеют полусферическую форму. Скорость их развития может быть представлена выражением: $i - i_p = a(t-t_i)^B$,

где i -ток растворения, i_p - ток в пассивном состоянии, t -время, t_i - инкубационный период, a и B - постоянные зависящие от природы галоида и геометрии питтинга соответственно. Определение постоянной B в растворах, содержащих Cl^- -ион для Al и его сплавов, позволило получить уравнения, описывающие рост питтинга: $4 \cdot 10^{-4} H NaCl$, $i - i_p = 0.0051(t-t_i)^3$.

Таким образом, определено, что в нейтральных хлоридных электролитах рН среды внутри питтингов, щелей, коррозионных трещин поверхности алюминия достигает значений 3.2-3.5, когда в основном растворе рН = 7.0-7.2 [55-64].

Уменьшение температуры в насыщенной кислородом морской воде при постоянном рН (7.7 и 8.2) приводит к перехода потенциала коррозии в сторону более положительных заряд, такой же эффект наблюдается при одновременном снижении рН и концентрации растворенного кислорода [56, 57].

Результаты экспериментов вышеприведенных авторов указывают, что такие факторы, как рН, температура и концентрация растворенного кислорода в морской воде, могут оказывать влияние, как на потенциал коррозии, так и на скорость восстановления кислорода [54- 66].

Уменьшение концентрации растворенного кислорода в морской воде, с одной стороны, увеличивает инкубационный период питтингообразования щелевой коррозии и снижает скорость развития этих видов коррозии, а с другой, способствует образованию на поверхности металла менее прочного пассивационного слоя, что повышает возможность инициирования локальной коррозии [54- 66].

Снижение рН раствора сокращает продолжительность инкубационного периода питтинговой и щелевой коррозии и ускоряет её развитие, тогда как понижение температуры среды оказывает двойственное влияние: смещает потенциал коррозии в сторону более положительных значений (уменьшает длительность инкубационного периода локальной коррозии) и увеличивает катодное перенапряжение, что уменьшает скорость питтинговой коррозии [54-66].

Алюминий 99.995 %- ой чистоты. Исследовали коррозии высокой степени чистоты алюминия (99.995%) со скоростью потенциала развёртки 2 мВ/с в средах электролита 3; 0.3 и 0.03%-ного NaCl [55, 56, 65].

Анодные поляризационные кривые алюминия (А995) в процесс работы рассматривались от увеличения скорости развёртки потенциалов: 0.5 → 2 → 5 мВ/с. Видно, что электродные потенциалы алюминия ($E_{п.о.}$, $E_{ст.}$ и др.) с увеличением скорости развёртки потенциала сдвигает в область положительных значений (табл. 1.15) [55, 56, 64].

Коррозионно-электрохимические свойства сплавов системы Al-Cu

На диаграмме состояния со стороны алюминия ликвидус и солидус близки к прямым линиям данной системы, поэтому коэффициент распределения может быть использован в интервале 0-33% Cu. Со стороны алюминия образуется эвтектика $Ж \rightarrow Al + CuAl_2$ при 547°C и 33.2% Cu, при

данной температуре растворимость меди в алюминии составляет 5.7 % (по массе) [55, 67].

Таблица 1.15

Электрохимические потенциалы алюминия марки А995
(по х.э.с.) в средах электролита 3; 0.3 и 0.03% NaCl [55, 56]

| NaCl, мас. % | Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В | | | | Скорост коррозии | | |
|-----------------|---|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|---------------------|-----------------------|
| | | | | | А/м ² | | г/м ² ·час |
| | -E _{ст.} | -E _{кор.} | -E _{реп.} | -E _{п.о.} | i _{кор.} | i _{р.п.с.} | К·10 ³ |
| 3 | 0.950 | 0.960 | 0.750 | 0.680 | 0.005 | 0.10 | 1.68 |
| 0.3 | 0.850 | 1.120 | 0.680 | 0.62.0 | 0.006 | 0.07 | 2.01 |
| 0.03 | 0.760 | 1.180 | 0.600 | 0.540 | 0.009 | 0.06 | 3.01 |

Зависимость электродного потенциала по каломельному электроду в растворе NaCl-H₂O₂ от содержания меди приведена на рисунок 1.8.

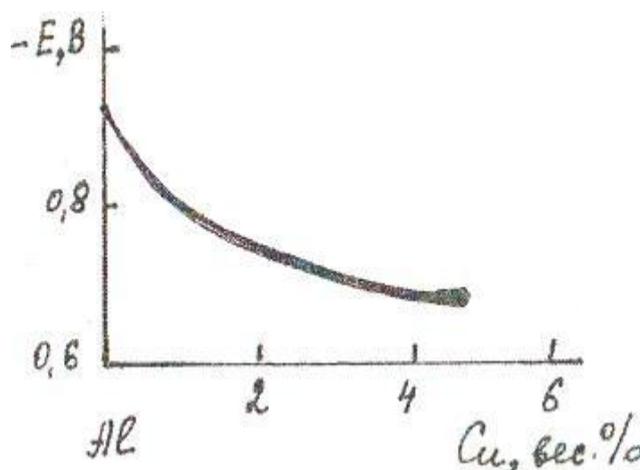


Рисунок 1.8. Зависимость электродного потенциала сплавов Al-Cu от содержания меди в растворе NaCl [55].

Аналогичные результаты получены рядом зарубежных авторов для других растворов. Коррозия значительно увеличивается от двойной или тройной потери массы при введении 3% Cu в алюминий чистотой 99% и до потери в 2000 раз при введении 0.1% Cu в алюминий чистотой 99.998% [32, 55].

Чем выше чистота алюминия, тем более заметен эффект введения первой добавки. Коррозионная стойкость значительно зависит от структуры

сплавов: медь в твёрдом растворе оказывает меньшее влияние, чем в виде фазы CuAl_2 , при условии, что старение не развивается до такой степени, когда сплав становится склонным к МКК или коррозии под напряжением. Особенно резкая коррозионная стойкость литых сплавов, характеризующихся дендритной ликвацией и расположением частиц CuAl_2 между осями дендритов. Добавки меди несколько измельчают зерно литого алюминия, но степень модифицирования невелика. Образование центров кристаллизации в сплавах Al-Cu такое же, как в чистом алюминии [55, 67]. Характер коррозии в Al-Cu сплавах меняется: по мере развития старения преобладает МКК, т.к. обеднённая у границы зерна фаза является по отношению к нему анодом. Только когда процесс выделений полностью завершён, разность потенциалов исчезает, и коррозия вновь приобретает питтинговое качество.

Электродный потенциал сплавов системы Al-Cu определяется в основном содержанием растворенной меди. В стандартном растворе $\text{NaCl-H}_2\text{O}_2$ электродный потенциал относительно х.с.э. составляет от 800 до 950 мВ для промышленного сплава, отожённого при $223 - 323^\circ\text{C}$ для закаленного материала, с содержанием меди в растворе около 5% он составляет 650-750 мВ. Это верхний предел в промышленной практике [55].

Известно, что измерением потенциала можно определить чувствительность к МКК и коррозии, под напряжением электродный потенциал постепенно меняется в процессе износа от величины, присущей закономерному состоянию, до значений, свойственных отожённому материалу.

По сравнению с другими промышленными алюминиевыми сплавами коррозионная стойкость сплавов системы Al-Cu низка. При этом она наилучшая и имеет характер общей коррозии в закалённом и естественно изношенном состоянии, когда вся медь находится в растворе или в зонах ГП1.

Сплавы системы Al-Cu с наименьшим отрицательным потенциалом должны были бы иметь максимальное сопротивление контактной коррозии. И если в чистом алюминии и в большинстве коррозионностойких сплавов

опасная плёнка пассивна, то в сплава Al-Cu медь находится в окисной плёнке, препятствуют полной пассивации.

Авторами [55, 68] исследовано влияние легирования алюминия медью в твёрдом растворе и ближайшей двухфазной области на скорость коррозии сплавов, характеризуемой потерей массы в 3%-ном растворе NaCl. Исходными материалами для приготовления сплавов служили алюминий марки А99 и медь повышенной чистоты для исключения влияния на коррозионные свойства неконтролируемых примесей. Скорость коррозии оценивалась по потере массы образца после выдержки в течение 1, 3 и 6 месяцев в 3%-ном растворе NaCl с добавкой 0.1% H₂O₂.

Изучались анодные и катодные характеристики алюминия и его сплавов [55, 69]. Смещение потенциала питтингообразования алюминия и его сплавов к более положительным значениям достигалось при введении в их состав катодных модифицирующих добавок.

Модифицирование алюминия чистоты 99.5% медью (0.2%) повышало его потенциал питтингообразования в морской воде при температуре 20⁰С, но снижало стойкость алюминия к питтинговой коррозии. Зависимость потенциала питтингообразования алюминиевого сплава в 1Н растворе NaCl от состава приведена в таблице 1.16 [55].

Таблица 1.16

Зависимость потенциала питтингообразования алюминиевого сплава в среде 1 Н раствора NaCl от состава [55, 70].

| Состав сплава, % по массе | E _{п.о.} , В (по н.к.э.) |
|---------------------------|-----------------------------------|
| 99.99% Al | -0.71 |
| 99% Al | -0.68 |
| Al-0.001% Cu | -0.71 |
| Al-0.009% Cu | -0.69 |
| Al-0.052% Cu | -0.68 |
| Al-0.150% Cu | -0.60 |

Распределение меди в структуре сплава Al- 4.5% Cu изучали в литом, гомогенизированном (в 24 ч при температуре 535⁰С с последующей закалкой

в воде с температурой 10°C) и состаренном (20 ч на воздухе при температуре 155°C) после гомогенизации состояний. Проводили коррозионные исследования в насыщенном воздухом 3.5%-ного электролита хлорида натрия [55, 70].

Для объяснения полученных данных измеряли потенциалы коррозии двойных алюминиевых сплавов с 1, 2, 4, 54% (CuAl_2) содержанием меди и без неё. Эти измерения проводились на гомогенизированных образцах в растворе для коррозионных испытаний. В качестве электродов сравнения применяли как Al_2Cu , так и насыщенный каломельный электрод. Полученные результаты этих измерений полностью совпадали [55, 70].

Коррозионно-электрохимические свойства сплавов системы Al-Si

Наиболее известные силумины: АЛ2, АЛ4, АЛ5, АЛ9 и др. Силумин марки АЛ2 (10-13% Si) обладает прочностью 180 МПа при пределе текучести 80 МПа, $\delta=6\%$; твёрдость 55 НВ (кГс/мм^2), жидкотекучесть 420 мм (прутковая проба при 700°), линейная усадка =0,8% [55, 71]. В таблице 1.17 представлены значения коррозионной стойкости литейного сплава АЛ2 и АЛ9 для сравнения в текущей морской воде [55, 72].

Таблица 1.17

Коррозионная стойкость силуминов в текущей морской воде [55, 72]

| Марка | Вид Т.О. | К, мг/год | h, мм | | V, мм/год | |
|-------|----------|-----------|-------|---------|-----------|---------|
| | | | Сред. | Максим. | Сред. | Максим. |
| АЛ2 | - | 0,30 | 0,30 | 0,50 | 2,60 | 4,40 |
| АЛ2* | - | 0,40 | 0,35 | 0,52 | 0,30 | 4,60 |
| АЛ9 | T4 | 0,58 | 0,05 | 0,30 | 0,44 | 2,60 |
| АЛ9 | T5 | 0,30 | 0,10 | 0,20 | 0,44 | 1,75 |

*- образцы с пористостью >3-го балла по шкале ВИАМ.

где к - скорость коррозии, мг/год;

h - глубина коррозионных поражений, мм;

V - скорость коррозии по глубине поражений, мм/год.

Сплавы системы Al-Si имеют низкую коррозионную устойчивость в морской воде. Наибольшим коррозионным разрушениям подвергается сплав АЛ12, у которого максимальная глубина язв достигает 2.2 мм. Малая коррозионная стойкость сплавов системы Al-Si в морской воде объясняется их составом; кремниевая составляющая катодная по отношению к алюминиевой составляющей, к тому же немаловажна роль Fe, образующего с алюминием ИМС $FeAl_3$, которые является активным катодом и существенно увеличивает скорость коррозии [55, 72].

С целью выявления влияния стронция на алюминиево- кремниевых сплавов в нейтральной среде, исследовано коррозионно-электрохимическое свойства данного сплава [55, 73]. В качестве материала-основы рассматривались два состава: Al-Si (7%) и Al-Si (12%). В таблице 1.18 приведены результаты потенциодинамических исследований вышеуказанных составов при скорости развёртки потенциала 5 мВ/с по хлоросеребряному электроду сравнения.

Таблица 1.18

Электрохимические потенциалы алюминиево-кремниевых сплавов в среде 3% раствора NaCl [55, 73]

| Содержания Si, мас. % | Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В | | | Скорост коррозии | |
|-----------------------|--|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| | -E _{св.к.} | -E _{п.п.} | -E _{п.о.} | i _{п.п.} | i _{п.о.} |
| | | | | А/м ² | |
| 7 | 0.710 | 1.10 | 0.620 | 3.6 | 2.5 |
| 12 | 0.705 | 1.08 | 0.635 | 3.8 | 2.6 |

Необходимо также отметить, что интерес к сплавам системы Al-Si оправдан не только тем, что кремний является естественной примесью к алюминиевым сплавам, но ещё и тем, что токоотдача кремния выше, чем у алюминия (3821 А·час/кг). По катодной эффективности кремний уступает ИМС $FeAl_3$ и в меньшей степени влияет на коррозионно- электрохимическое поведение двойного сплава Al-Si [55].

Исследования коррозионно-электрохимического поведения сплавов алюминия с кремнием авторами [55, 74] позволили установить зависимость

коэффициента дифференц-эффекта (КДЭ) от содержания кремния в сплаве. Отрицательный заряд изменяется пропорционально содержанию кремния и составляет для сплава с 1% Si $1.5 \div 3\%$, для 3% Si $-13 \div 45\%$. Для сплава с содержанием кремния 10% он поднимается до $40 \div 70$, соответственно снижается КПИ от 91-95% до 68-75% [55, 75].

1.4. Применение и свойства сплавов на основе особочистого алюминия и вторичного сырья

Среди проводниковых материалов, используемых в электронной технике, алюминий и его сплавы занимают особое место. Это обусловлено тем, что проводники из алюминия имеют низкое удельное электросопротивление, хорошую коррозионную стойкость, хорошую адгезию к диэлектрикам, мало подвержены электродиффузионному разрушению, легко поддаются травлению и ультразвуковой микросварке. Из алюминия и сплавов на его основе изготавливают токоведущие дорожки, омические контакты, однослойные внутрисхемные межсоединения, обкладки конденсаторов, проволоку и другие элементы интегральных схем и полупроводниковых приборов [76-79].

В связи с созданием больших интегральных микросхем и мощных полупроводниковых приборов в последнее время требования к материалам, применяемым в микроэлектронике, значительно повысились. К их числу следует отнести: стойкость к электродиффузионному разрушению; стойкость против коррозии; хорошая адгезия к материалу диэлектрика (подложки); достаточная механическая прочность [76-79].

В последнее время модернизация состава и технологий нанесения тонкопленочных материалов происходит в основном путем повышения их стойкости к электродиффузии. Это связано, прежде всего, с увеличением токовых нагрузок и обусловленное этим электродиффузионное разрушение тонких пленок и проволок в процессе их эксплуатации. При прохождении тока высокой плотности ($>10^{-6}$ А/см²) через проводящий материал происходит направленное движение не только носителей тока электронов, но

и перемещение атомов и ионов. В результате этого в процессе эксплуатации под действием "электронного ветра" происходит интенсивный перенос атомов проводника или примесей, что приводит к истощению и обрыву проводника и выходу из строя приборов [76, 79]. По этой причине основным критерием пригодности металлических пленок и проводников для использования их в электронной технике является стойкость к электромиграционному разрушению, определяемая временем наработки на отказ - временем, по истечении которого проводник выходит из строя. Среднее время наработки на отказ пленок из чистого алюминия при плотности тока -10^{-6} А/см² составляет всего несколько часов [76-78].

Было замечено, что модифицирование высокочистого алюминия некоторыми элементами снижает способность металлизации к электромиграции. Первые экспериментальные результаты о благоприятном влиянии добавок меди на замедление электропереноса тонкопленочных проводников из алюминия интенсировали поиск путей повышения стойкости пленок к электромиграции путем легирования матрицы различными металлами, что привело к созданию ряда проводниковых сплавов на алюминиевой основе. К ним относятся сплавы алюминия с кремнием, применяемые как в СССР, так и за рубежом. Сплавы этой группы содержат до 8.0 мас.% кремния и используются для получения проволоки и получения тонкопленочных проводников [76, 80-82].

Сплавов силуминов были разработаны и применены обусловлены предотвращения растворения кремния в алюминии при очищении пленок. Кроме того, модифицирование кремнием заметно повышает стойкость алюминиевых пленок к электромиграции. В дальнейшем было обнаружено, что пленки из сплавов алюминия с кремнием имеют также ряд существенных недостатков. Так, вследствие низкой температуры плавления эвтектики Al+Si (577°C) в процессе эксплуатации интегральных схем и локального перегрева металлизации происходит появление жидкой фазы, что приводит к растворению кремния из подложки и снижению электрофизических

характеристик проводящей пленки. К недостаткам алюминиево-кремниевых сплавов относятся, также невысокая стойкость пленок к электромиграции и низкая коррозионная стойкость [32, 76].

Более высокую стойкость к электромиграции имеют пленки алюминия, модифицированные медью: добавка меди удлиняет срок службы тонкопленочной алюминиевой металлизации на 1-2 порядка [76, 83, 84]. Однако сплавы алюминия с медью сильно подвержены коррозионным разрушениям, плохо поддаются фотолитографии и характеризуются низкой стабильностью электрофизических свойств. По этим причинам двойные сплавы алюминия с медью имеют весьма ограниченное применение [76, 83, 84].

Исследованиями последних лет выявлено большое количество металлов, модифицирование которыми приводит к значительному повышению электродиффузионной стойкости и технологических характеристик алюминиевых пленок. Такими добавками являются редкоземельные металлы, которые в 10 и более раз повышают стойкость алюминиевой пленки к электромиграции, улучшают другие электрофизические и технологические характеристики тонкопленочных алюминиевых проводников [76, 85].

При выборе модифицирующих элементов для предотвращения электромас-со переноса в тонких пленках следует исходить из влияния добавок на структуру и состояние границ зерен матрицы, подвижность атомов, электрическую проводимость и атомные размеры самих добавок, а также их влияния на электрическую проводимость матрицы. Наиболее благоприятными, на наш взгляд, считаются добавки, которые способствуют измельчению зёрен имеют высокую температуру плавления и низкое значение давления насыщенных паров при рабочих температурах тонкопленочных проводников или образуют с алюминием тугоплавкие интерметаллические соединения. Имеют хорошую электрическую проводимость; выделяются по границам зерен в виде дисперсных частиц, создавая барьеры на пути движения атомов матрицы; снижают коэффициенты

термодиффузии и самодиффузии атомов матрицы; повышают температуру рекристаллизации матрицы [76, 85].

Поиски новых способов получения тонких пленок сложного состава привели к созданию методов распыления материалов, массоперенос в которых осуществляется с сохранением исходного состава распыляемого материала, как в конденсирующемся потоке, так и в получаемой пленке. При применении всех этих методов распыления подвергаются мишени разнообразных конструкций из алюминиевых сплавов [76, 86]. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию технологических возможностей и свойств получаемых пленок, сведения о технологии изготовления распыляемых мишеней, об их вещественном составе в литературе практически отсутствуют. В настоящее время зарубежные фирмы выпускают мишени из более чем 150 составов [76, 87]. Из них только около десяти составов на основе алюминия, модифицированного кремнием или медью, или и кремнием, и медью в количествах от 0.5 до 4.0% (по массе).

Одним из важнейших требований к мишеням является требование к чистоте исходных веществ и сохранение ее в процессе их изготовления, а также требование равномерности химического состава. Зарубежные фирмы стараются обеспечить чистоту исходных материалов на уровне 99.999% [76, 87].

Чистота исходного алюминия марки А995 регламентируется по ГОСТ 11069-74 только по основным, существенным с точки зрения механических свойств алюминия, примесям: железа и кремния не более 0.0015%; меди, цинка и титана - не более 0.006%. Тем не менее, алюминий содержит еще целый ряд неконтролируемых примесей, которые либо не оказывают влияния на механические характеристики конструкционных сплавов, либо очистка от них не оправдывается по экономическим соображениям. К таким примесям относится углерод, содержание которого может быть близко к предельному насыщению, что составляет 0.10% (по массе) при 827°C; 0.07% - при 660°C и 0.02-0.04% - в твердом состоянии [32].

Применение в качестве металлизации интегральных схем алюминевых пленок, сформированных из алюминия ОСЧ-18-4 [32, 76, 88] приводит к значительному повышению стабильности параметров компонентов микросхем, выхода годных и повышения их надежности. Использование высокочистого алюминия по результатам исследований автора [88] приводит к улучшению качественного и количественного состава глубоких центров на поверхности кремния, уменьшению концентрации подвижных ионов в диэлектрических слоях, понижению высоты барьера в диодах Шоттки и повышению пробивного напряжения. Отмечается также, что с применением высокочистого алюминия ОСЧ-18-4, повышается коррозионная и электромиграционная стойкость металлизации интегральных схем.

1.5. Заключение по главе I и постановке задачи

Промышленное значение сплавов Al-Si обусловлено их высокой жидкотекучестью, низкой склонностью к образованию усадусадки при литье, возможностью пайки и сварки. Твердые частички кремния повышают сопротивление износу. Модифицирование сплавов натрием или стронцием (<0.02 %) приводит к измельчению частиц кремния в доэвтектических сплавах. Аналогичным образом фосфор (< 0.01 %) используются в качестве модифицирующей добавки в заэвтектических сплавах.

Система Al-Si при эвтектической температуре твердые растворы алюминия и кремния содержат 1.65%Si и около 0.5%A1 соответственно. В чисто двойных сплавах существование других интерметаллических соединений не определено [32, 89].

В состав некоторые промышленные сплавы содержат Cu и Si, которые используются в качестве легирующих элементов [89]. При литье или сварке сплавов этой системы значительно зависит от состава и максимальна при предельной концентрации твердого раствора, когда количество эвтектики в сплаве максимально.

Несмотря на многообразие составов, и способов изготовления тонкопленочных проводников, известные материалы недостаточно

удовлетворяют требования современной электронной техники. Это объясняется рядом причин, основными из которых являются длительность и трудоемкость экспериментального определения электрофизических характеристик тонких пленок, увеличение токовых нагрузок и уменьшение размера элементов интегральных схем, а также отсутствие фундаментальных теоретических исследований и однозначных критериев подбора и оптимизации состава сплавов.

Считается, что наиболее эффективным компонентом проводниковых сплавов является добавка, отличающаяся размером атомного радиуса от радиуса атомов матрицы, имеющая незначительную растворимость в твердой матрице и кристаллизующаяся в кристаллическую решетку, отличает от кристаллической решетки матрицы. На основе металлохимических свойств анализа алюминия и других металлов было показано, что перечисленным требованиям в наибольшей степени отвечают добавки редкоземельных металлов (РЗМ). Эффективность добавок РЗМ для замедления электродиффузионных разрушений алюминиевых пленок обеспечивается незначительной растворимостью РЗМ в алюминии, различием в кристаллической структуре и размерах атомов РЗМ и алюминия. Добавки РЗМ значительно увеличивают среднее время наработки на отказ алюминиевых пленок. Эффективность добавок РЗМ в алюминий особенно отчетливо проявляется в процессе эксплуатации пленок при высоких плотностях тока ($\geq 10^{-6}$ А/см²).

На основании вышеизложенного принято решение на основе особолистого алюминия и вторичного сырья с постоянным содержанием кремния (1%, 7%, 12%) и меди (2%), модифицированных редкоземельными металлами (скандием, иттрием, празеодимом и неодимом), элементами подгруппы германия и сурьмой провести исследования электрохимического поведения, кинетики процесса окисления и температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплавов.

**ГЛАВА II. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И
ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВОВ
ОСОБОЧИСТОГО И ТЕХНИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ С
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, СУРЬМОЙ И ЭЛЕМЕНТАМИ
ПОДГРУППЫ ГЕРМАНИЯ**

2.1. Синтез и сертификация сплавов

Алюминий и кремний обладают различной природой межатомных взаимодействий. Так, для алюминия характерен металлический тип связей, а структура кристаллического кремния определяется ковалентной связью. При плавлении и значительном перегреве ковалентная связь металлизуется [90]. Этот процесс сопровождается затратой энергии, и для данной системы характерны большие избыточные энтропии смешения и отрицательные отклонения от закона Рауля [91]. Система Al-Si характеризуется асимметрией термодинамических величин, экспериментальные точки которых соответствуют эвтектическому составу [92]. При калориметрических исследованиях установлено, что во всей области составов интегральные теплоты смешения отрицательны, и их максимальное значение составляет 800 кал/г·атом [93].

Сведения об исходных материалах, синтезе и химическом анализе исследуемых сплавов подробно описаны в разделе общая характеристика исследования.

Метод ИК-спектроскопии. Метод инфракрасной спектроскопии позволяет с высокой точностью проводить структурные исследования оксидной пленки и основан на определении специфического поглощения веществами ИК-излучения длин волн. При исследовании вещества с помощью ИК-спектрофотометра поглощение излучения записывают в виде графика, отображающего зависимость степени поглощения от длины волны.

Полосы поглощения, образующиеся в ИК-спектрах обуславливаются переходом между колебательного энергетического уровня в молекулах веществ. Типом связи и массой колеблющихся групп в основном

определяется положением полосы в ИК- спектрах: чем меньше атом элемента, тем сильнее связь и выше частота поглощения данной связи.

ИК-спектры продуктов окисления сплавов снимали на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре UR-20 и спектрометре SPECORD-75, в области 400-4000см⁻¹.

Оксидную пленку тщательно истирали в вибраторе. Навеску 0.002·10⁻⁴ кг перемешивали с бромистым калием марки ЧДА. Таблетку прессовали в специальной вакуумной пресс-форме при непрерывном откачивании под давлением 1500·10³ кг/м² и таблетку вместе с обечайкой помещали в спектрофотометр. Полученные спектры сопоставляли со спектрами стандартных образцов и таким образом определяли фазовый состав оксидной плёнки.

Рентгенофазовый анализ. Целью метода является получение дифракционной картины путём изменения ориентировки кристалл или падающего пучка или же с помощью сплошного спектра. Исследование проводили на дифрактометре ДРОН-2,5 с использованием медного CuK_α – излучения проводили по рекомендации [94, 95] , которые предлагают для неорганических соединений CuK_α – излучение (λ=1,5418А) с никелевым фильтром как наилучшее сочетание. Расчеты производили по двум формулам одновременно [94, 95]:

$$\sin^2 \theta_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 ; \quad (2.1)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} . \quad (2.2)$$

Основные структурные составляющие силуминов – алюминиевый твердый раствор (α-Al) и α-Al+Si- эвтектика. Модифицирующие элементы и примеси (Mg, Cu, Mn, Fe, Zn и др.), обычно присутствующие в промышленных силуминах, как правило, образуют интерметаллические фазы с алюминием и друг с другом (табл. 2.1).

На рисунке 2.1 представлены некоторые варианты микроструктур двойных Al+Si сплавов, сформировавшихся в различных условиях

затвердевания. Структура охлажденного в кокиле сплава с 12% Si состоит из кустообразных полей эвтектики и сильно развитых дендритов алюминиевого твердого раствора, окружающих первичные выделения кремния (рис. 2.1а). Более медленная кристаллизация вызывает огрубение частиц эвтектического кремния, эвтектика теряет свой нормальный облик (рис.2.1б).

Таблица 2.1

Содержание примесей в алюминии различных марок

| Марка алюминия | Общая содержание примесей, мас.% | Содержание примесей, мас.% | | | | |
|----------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| | | Железо | Медь | Кремний | Цинк | Титан |
| A5N | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | - |
| A995 | $5 \cdot 10^{-4}$ | $1.5 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1.5 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ |
| A6 | 0.4 | 0.25 | 0.03 | 0.20 | 0.06 | 0.03 |
| A0 | 0.65 | 0.3 | 0.02 | 0.3 | - | 0.03 |

Таблица 2.1а

Сплавы алюминиевые литейные на основе систем Al-Si и Al-Si-Cu

| Марка (ГОСТ 110669-01) | Массовая доля основных компонентов (Al- остальное), мас.% | | | | |
|------------------------|---|-----------|-----------|----------|-----------|
| | Магний | Кремний | Марганец | Медь | Титан |
| AK5M2 | 0.15-0.75 | 4.5-6.01 | 0.15-0.75 | 2.0-3.0 | 0.06-0.25 |
| AK5M7 | 0.2-0.60 | 4.45-6.25 | - | 6.5-8.0 | - |
| AK6M2 | 0.35-0.55 | 5.4-6.25 | - | 2.0-3.0 | 0.14-0.23 |
| AK7 | 0.25-0.50 | 6.30-8.0 | 0.25-0.50 | - | - |
| AK8M | 0.34-0.53 | 7.35-9.0 | 0.30-0.60 | 1.5-3.0 | 0.15-0.30 |
| AK9 | 0.25-0.45 | 7-12 | 0.35-0.40 | - | - |
| AK9M2 | 0.21-0.84 | 8.0-9.5 | 0.20-0.55 | 0.60-2.0 | 0.05-0.23 |
| AK12 | - | 11.5-12.8 | - | - | - |
| AK12M2 | - | 11-13 | - | 1.6-2.4 | - 0.5-1.0 |

Состав основных компонентов алюминиевых сплавов определяли спектральным методом по стандартным (эталонным) образцам в центральной заводской лаборатории «Алюминиевой компании ГУП «ТалКо»».

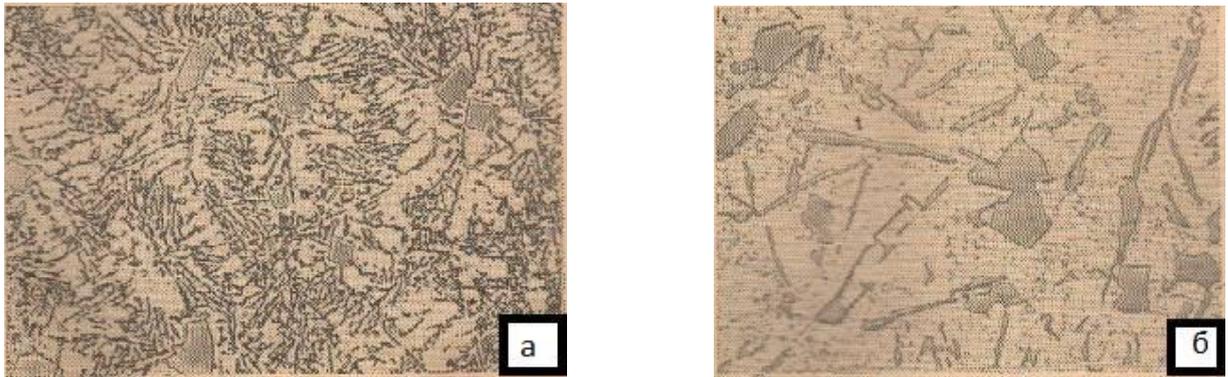


Рисунок 2.1. Микроструктуры (x300) сплава состава Al-Si: а) охлажденного в кокиле; б) медленная кристаллизация.

С уменьшением концентрации сплава АК12 и увеличение содержания сурьмы число иглообразных сечений пластинчатых кристаллов β -фазы в эвтектической структурной составляющей сплава, растёт. Данные кристаллы отличаются от пластинчатых ответвлений эвтектического кремния более четкой огранкой и светлой окраской. Однако при варьировании содержания примесей и режимов травления их окраска может изменяться до темно-коричневой (рис. 2.2).

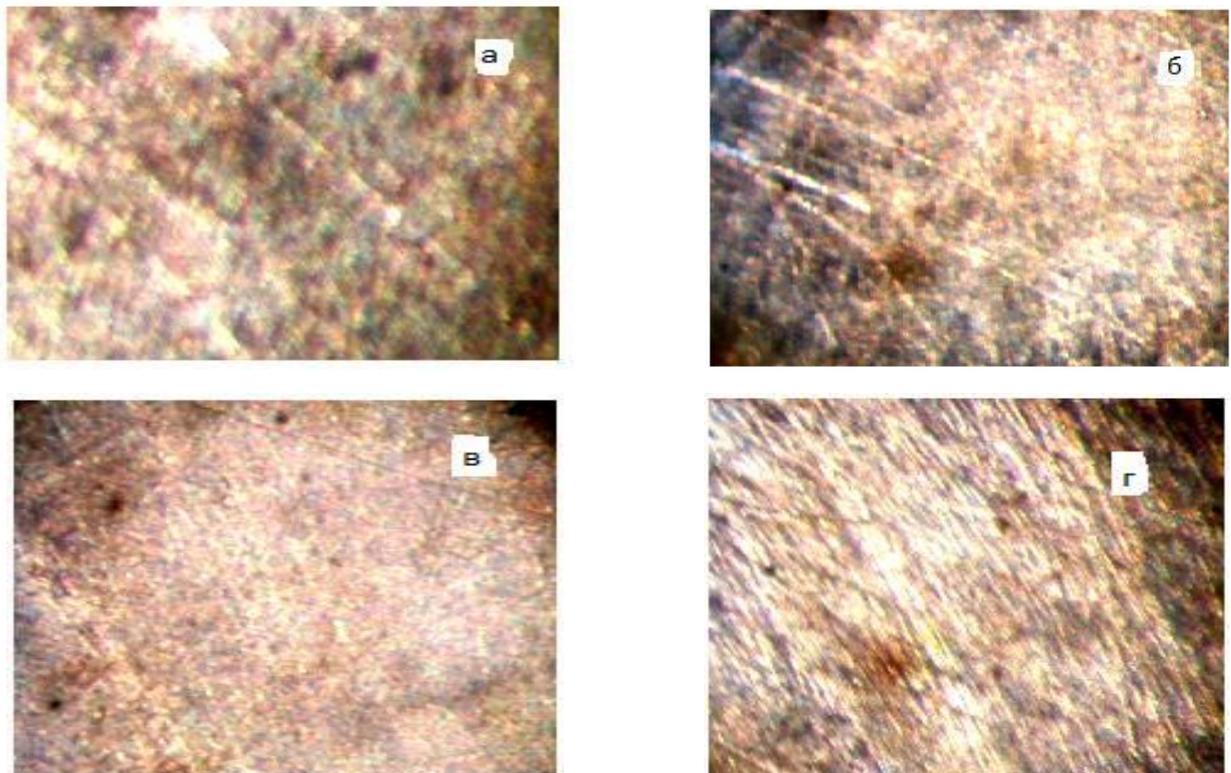


Рисунок 2.2. Микроструктуры (x100) сплава АК12(а), модифицированного сурьмой, мас. %: 0,1 б); 0,5 в); 1,0 г).

2.2. Установка и методика измерения теплоёмкости твердых тел в режиме «охлаждения»

В исследованиях сплавов играют большую роль измерения теплоемкости ее температурной зависимости. В литературе практически отсутствуют экспериментальные данные по теплоемкости многокомпонентных алюминиевых сплавов.

Данный раздел исследования посвящен экспериментальному анализу температурной зависимости C_p^o сплава на основе особочистого алюминия марки АК1М2 (Al+1мас.% Si+2 мас.% Cu) и алюминиевых литейных сплавов марок АК7М2, АК12 и АК12М2, модифицированных редкоземельными металлами, элементами подгруппы германия и сурьмой.

Теплоемкость металлов и сплавов измерялась нами на установке, схема которой представлена на рисунке 2.3.

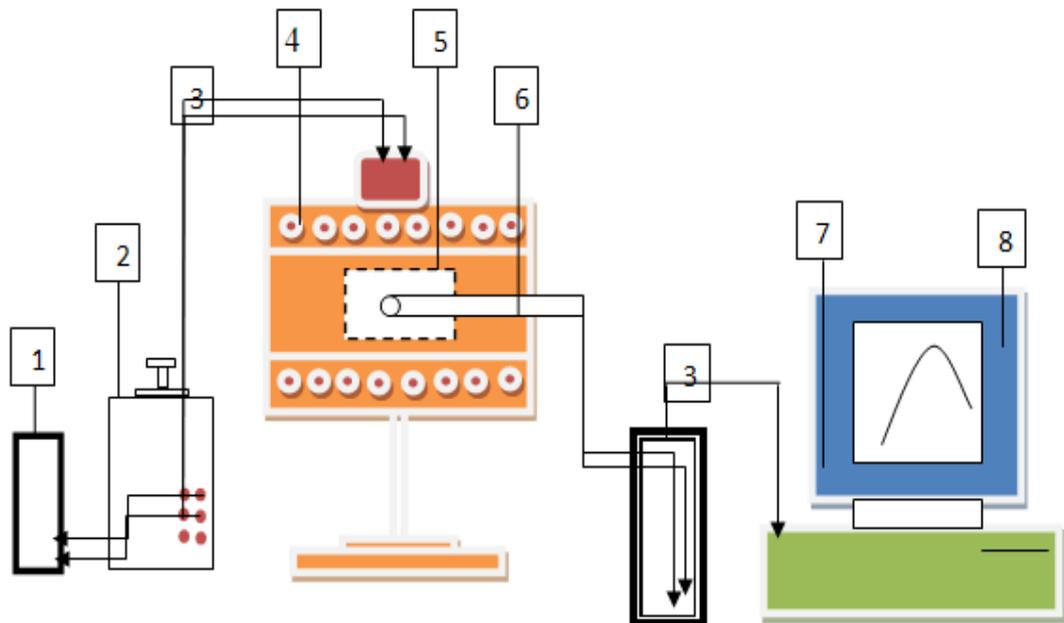


Рисунок 2.3. Схема установки для измерения теплоёмкости металлов и сплавов [3-6, 96].

Работа данной установки основана на методе динамического С-калориметра с адиабатической оболочкой и тепломером [1-6, 96]. Электропечь (4) располагается на скамье, по которой она может двигаться по двум направлениям. Образец (5) (также подвижный) является цилиндром

высотой 30 мм и диаметром 16 мм, с одного края которого просверлен канал для термопары (6). Концы термопары подведены к измерителю Digital Multimeter UT71B7, на котором проводится прямая фиксация результатов измерений на компьютере (8) в виде таблицы. Измерения температуры с точность составляет $0,1^{\circ}\text{C}$.

Печь подключают к сети через автотрансформатор (ЛАТР) (2), устанавливая стандартное напряжение 30 В (Digital Multimeter Di 9208 L1). Начальную температуру фиксируем по показаниям термометра. Образец вдвигаем в печь, нагретую до определённой температуры, затем температуру контролируем по показаниям Digital Multimeter UT71B7. Далее из печи быстро выдвигаем образец.

Начиная с этого момента, отмечаем с помощью компьютера (8) показатели температуры и одновременно через каждые 10с начинаем отсчет времени до охлаждения образца (до температуры ниже 35°C). Результаты измерений обработаны в программе MSExcel.

График зависимости температуры охлаждения (T) образца от времени $T=f(\tau)$, строится по шкале Кельвина, по оси абсцисс откладывая время τ , а по оси ординат - температуру T . При этом использовалась программа SigmaPlot. Необходимо подобрать такую зависимость, при которой значение коэффициента корреляции было не ниже 0,998 [104, 178-181].

Принцип измерения теплоемкости заключается в том, что тепловой поток, проходящий через среднее сечение тепломера, идет на разогрев испытуемого образца и ампулы. Величина теплового потока, проходящего через тепломер, оценивается по перепаду температуры на тепломере и тепловой проводимости тепломера, определенной из независимых градуировочных экспериментов с медным образцом. Температурный диапазон - до 900 К.

Измерение теплоемкости металлов и их сплавов произведено по закону охлаждения Ньютона-Рихмана. Всякое тело, имеющее более высокую температуру, чем окружающая среда, будет охлаждаться. Скорость

охлаждения зависит от величины теплоемкости тела и коэффициента теплоотдачи [97, 98].

Теплоемкость (c_p) неизвестных металлов и сплавов можно определить путём сравнения кривых охлаждения (изменение температуры во времени) исследуемого объекта с реперным веществом (эталоном) идентичной формы. Количество теплоты δQ , теряемое предварительно нагретым телом массы m при его охлаждении на dT градус, будет

$$\delta Q = c_p^0 m dT, \quad (2.3)$$

где c_p^0 - стандартная удельная теплоемкость вещества, при постоянном давлении из которого состоит тело.

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

$$\delta Q_s = -\alpha(T - T_0)S d\tau. \quad (2.4)$$

Коэффициент теплоотдачи α измеряется в Вт/(м²·К). Если рассматривать тепловой поток как вектор, то он направлен перпендикулярно площадке поверхности, через которую протекает α - количество теплоты, отдаваемое с 1 м² поверхности за единицу времени при единичном температурном напоре.

Тепловой поток зависит от вида теплоносителя и его температуры; температуры напора, вида конвекции и режима течения; состояния поверхности и направления обтекания; геометрии тела. Поэтому α – функция процесса теплоотдачи – величина расчетная, а не табличная, и определяется экспериментально.

При выделении тепловой энергии веществом, если температура во всех его точек изменяется одинаково, то будет справедливо равенство:

$$\delta Q = \delta Q_s \text{ и } c_p^0 m dT = -\alpha(T - T_0)S d\tau. \quad (2.5)$$

Выражение (2.5) можно представить в виде:

$$C_p^0 m \frac{dT}{d\tau} = -\alpha(T - T_0)S. \quad (2.6)$$

Допуская, что C_p^0 , α , T и T_0 в малом интервале температур не зависят от координат точек поверхности образца, нагретых до одной температуры и одинаковой температуры окружающей среды, напишем соотношение (2.6) для двух образцов имеет вид:

$$C_{p_1}^0 m_1 S_1 a_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 S_2 a_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2. \quad (2.7)$$

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

$$C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2. \quad (2.8)$$

Следовательно, зная массы образцов m_1 и m_2 , скорости охлаждения эталона $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1$ и образца $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ и удельную теплоемкость $C_{p_1}^0$ эталона, можно вычислить теплоемкость неизвестного вещества $C_{p_2}^0$:

$$C_{p_2}^0 = \frac{C_{p_1}^0 \cdot m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}. \quad (2.9)$$

Для алюминия и меди авторами [99] были получены кривые охлаждения зависимости температуры образцов от времени охлаждения. Полученные результаты адекватно согласуются с литературными данными [1, 97]. В работах [96, 99, 101-102] приведена методика исследования теплоемкости сплавов.

2.3. Температурная зависимость теплоемкости и измерений термодинамических функции сплава АК1М2, модифицированного скандием, иттрием, празеодимом и неодимом [96, 98, 103-105]

Температурная зависимость теплоемкости и измерений термодинамических функции сплава АК1М2 [96, 98, 103-105]. В литературе отсутствуют сведения о теплофизических и термодинамических свойствах сплава АК1М2. Настоящий раздел исследования посвящён анализу

температурной зависимости теплоемкости и изменение термодинамических функции сплава АК1М2 в режиме «охлаждения» в широком интервале температур. Измерения проводились на установке, принцип работы которой описан в разделе 2.2.

Поэтому в разделе 2.3 исследованы температурная зависимость теплоемкости и измерения термодинамических функции сплава АК1М2 в режиме «охлаждения» в широком интервале температур. Измерения проводились на установке, принцип работы которой описан в разделе 2.2.

Экспериментально полученные временные зависимости температуры образцов с достаточно точностью выражены уравнением:

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (2.10)$$

где a, b, p, k – константы, τ - время охлаждения. Дифференцируя уравнение (2.10) по τ , получаем уравнение для скорости охлаждения образцов

$$dT / d\tau = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (2.11)$$

Скорости охлаждения сплавов нами были вычислены по уравнению 2.11 (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Значения a, b, p, k, ab, pk и плотности ρ для исследованных сплавов

[104, 183-186]

| Сплав | a, K | b, c^{-1} | p, K | k, c^{-1} | $(a*b), K/c^{-1}$ | $(p*k), K/c^{-1}$ | $\rho, кг/м^3$ |
|----------|---------|-------------|---------|-------------|-------------------|-------------------|----------------|
| Al (A7) | 477.328 | 0.004 | 384.559 | 0.0001 | 1.4321 | 0.0385 | 2649.94 |
| Al(ОСЧ) | 520.641 | 0.0026 | 358.486 | 0.00007 | 1.3017 | 0.0263 | 2606.17 |
| Cu | 506.634 | 0.0053 | 373.656 | 0.0002 | 2.6346 | 0.0375 | 8922.91 |
| AK1 | 462.832 | 0.0032 | 407.427 | 0.0003 | 1.4347 | 0.0816 | 2623.54 |
| AK1+Cu2% | 534.793 | 0.0034 | 373.597 | 0.0002 | 1.7114 | 0.0375 | 2649.92 |

В ходе исследования полученные уравнением зависимости температуры сплава от времени охлаждения выражены следующим:

$$T = 286,3517 + 211,7488 \cdot \exp(-0,0053\tau) + 420,3545 \cdot \exp(-0,0020\tau). \quad (2.12)$$

Для определения скорости охлаждения образцов во времени

дифференцируем уравнение (2.10) по τ , получая уравнение:

$$dT/d\tau = (0,84 \cdot \exp(-\tau/500)) + (1,12 \cdot \exp(-\tau/189)). \quad (2.13)$$

На рисунке 2.4 представлены температурную зависимость скорости охлаждения сплава АК1М2, вычисляли по формуле (2.13).

Сведения о величине коэффициента теплоотдачи особочистого алюминия марки А5N, Si и Cu в литературе отсутствуют. Авторами [98-100, 103-105] выполнен расчёт температурной зависимости $\alpha(T)$, C_p^o для данных металлов по уравнению:

$$\alpha(T) = \frac{C_p^o(T) m \left(\frac{dT}{d\tau}\right)}{(T - T_0) \cdot S}, \quad (2.14)$$

где: T и T_0 – температура образца и окружающей среды; m и S – масса и площадь поверхности образца; C_p^o – удельная теплоёмкость.

Получены следующие уравнения температурных зависимостей коэффициента теплоотдачи и теплоёмкости для алюминия:

$$\alpha(T) = -11,3039 + 0,0936T - 1,0000 \cdot 10^{-4}T^2 + 4,5508 \cdot 10^{-8}T^3; \quad (2.15)$$

$$C_p^o(T) = 19,7162 + 2,044T - 2,16 \cdot 10^{-5}T^2 + 1,612 \cdot 10^{-7}T^3. \quad (2.16)$$

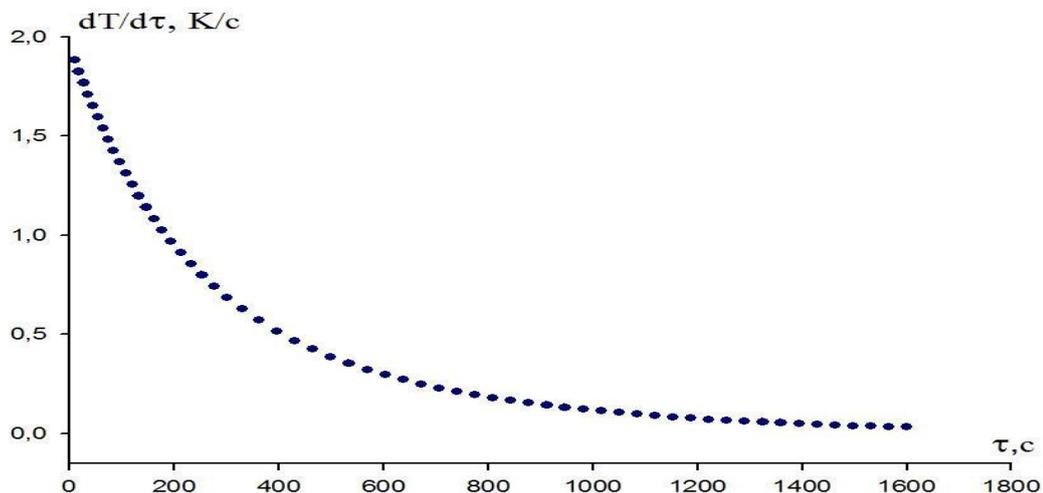


Рисунок 2.4. Зависимость температуры от скорости охлаждения образцов из сплава на основе особочистого алюминия марки АК1М2 [96, 103-105].

В таблице 2.3 приведены рассчитанные значения C_p^o . Вставляя значения C_p^o для чистого алюминия и скорости охлаждения ($dT/d\tau$) для образцов из

сплава на основе особолистого алюминия марки АК1М2, было вычислено значение $\alpha(T)$ для сплава АК1М2, которое выглядит так:

$$|\alpha(T)|_{(AK1M2)} = 8,4799 + 0,0127T + 1,9817 \cdot 10^{-5}T^2 - 1,0021 \cdot 10^{-8}T^3. \quad (2.17)$$

Вычислена температурная зависимость C_p^0 сплава АК1М2, с использованием показателей скорости охлаждения (dT/dt) и $\alpha(T)$ по формуле (2.16), выраженных уравнением (2.18):

$$C_p^{AK1M2} = 636,6712 + 0,3694 T + 1,428 \cdot 10^{-4} T^2 - 1,1913 \cdot 10^{-6} T^3. \quad (2.18)$$

Для сплавов были использованы интегралы от молярной теплоёмкости для расчета зависимости изменений термодинамических функций (ΔH , ΔS и ΔG) от температуры:

$$H^0(T) = H^0(298,15) + \int_{298,15}^T C_p^0 dT \quad S^0(T) - S^0(298,15) = \int_{298,15}^T \frac{C_p^0(T)}{T} dT$$

$$[G^0(T) - G^0(298,15)] = [H^0(T) - H^0(298,15)] - T[S^0(T) - S^0(298,15)] \quad (2.19)$$

По разности энтальпий вещества в данном состоянии и при 0К с точностью до значения при температуре 0К $H(0)$, определено значение $H(T)$.

Таблица 2.3

Зависимость C_p^0 от температуры для сплава АК1М2 и на основе особолистого алюминия марки А5N [96, 98, 103-105]

| Т, К | Алюминий А5N [6] | Сплав АК1М2 [9, 10] |
|------|-------------------|---------------------|
| | C_p^0 , Дж/кг·К | C_p^0 , Дж/кг·К |
| 350 | 853.45 | 915.26 |
| 400 | 900.30 | 932.15 |
| 450 | 948.28 | 955.75 |
| 500 | 996.30 | 975.36 |
| 550 | 1043.39 | 991.40 |
| 600 | 1087.80 | 1012.43 |
| 650 | 1131.40 | 1035.56 |
| 700 | 1172.61 | 1057.47 |
| 750 | 1204.56 | 1085.55 |
| 800 | 1233.42 | 1114.62 |
| 900 | 1253.80 | 1146.50 |

Для температурной зависимости изменение энтальпии (Дж/моль), энтропии (Дж/(моль·К)) и энергии Гиббса (Дж/моль) для сплава АК1М2 на основе особоочистого алюминия марки АК1М2 получены следующие уравнения:

$$H(T) = H(0) + 19,923 T + 0,0105 T^2 - 7,41 \cdot 10^{-6} T^3 + 4,096 \cdot 10^{-9} T^4; \quad (2.20)$$

$$S(T) = 19,923 \ln(T) + 0,020998 T - 1,112 \cdot 10^{-5} T^2 + 5,461 \cdot 10^{-9} T^3; \quad (2.21)$$

$$G(T) = -19,923 T (\ln T - 1) - 0,011 T^2 + 3,71 \cdot 10^{-6} T^3 - 1,365 \cdot 10^{-9} T^4. \quad (2.22)$$

Графические зависимости указанных функций для сплава АК1М2 представлены на рисунках 2.5-2.7. Температурной зависимости энтальпии сплава АК1М2 на основе особоочистого алюминия, отмечается рост энтальпии от температуры (формуле 2.20)(рис. 2.5).

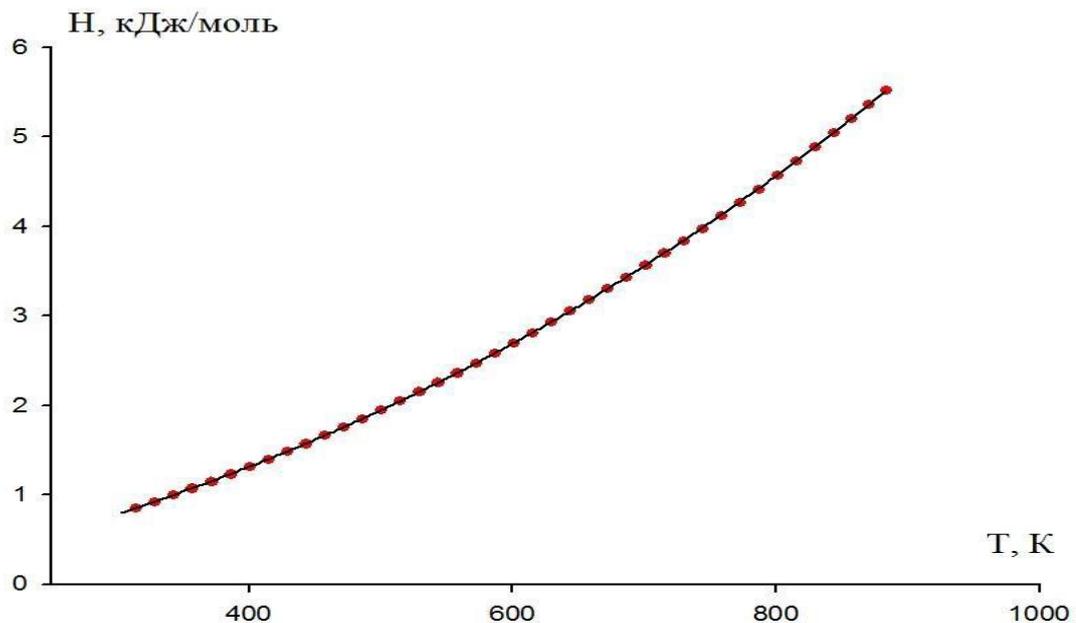


Рисунок 2.5. Зависимость изменение энтальпии от температуры для сплава АК1М2 на основе особоочистого алюминия [96, 98, 103-104]

На рисунке 2.6 представлена температурная зависимость энтропии сплава АК1М2 на основе особоочистого алюминия рассчитана по уравнению (2.21), где отмечается увеличение значений энтропии от увеличения температуры [96, 98, 103-105].

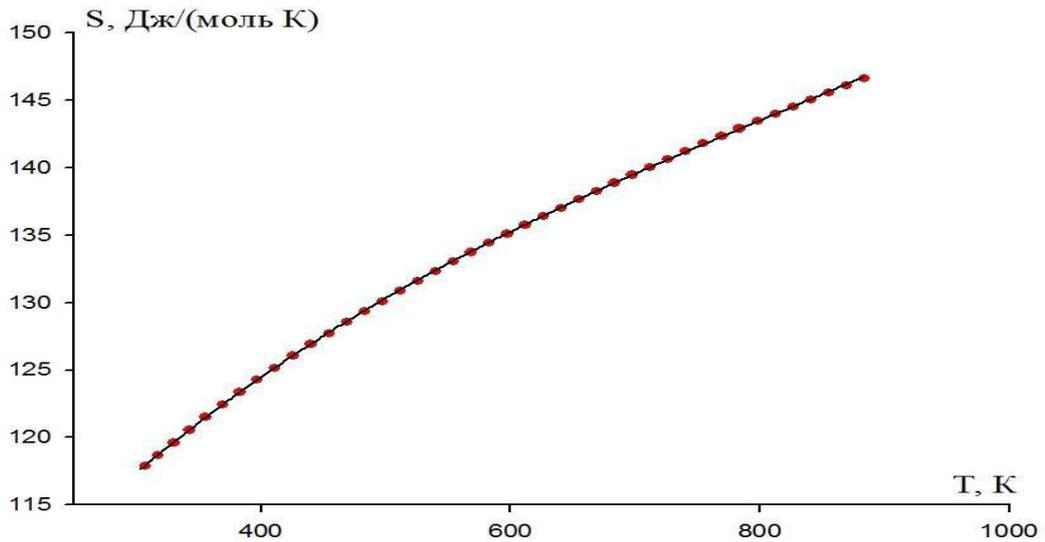


Рисунок 2.6. Зависимость изменение энтропии для сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия от температуры [96, 98,103-105].

На рисунке 2.7 представлена зависимость изменение ΔG для сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия от температуры, которая отражает уменьшение ΔG с ростом температуры (уравнения 2.22) [96, 98,103-105].

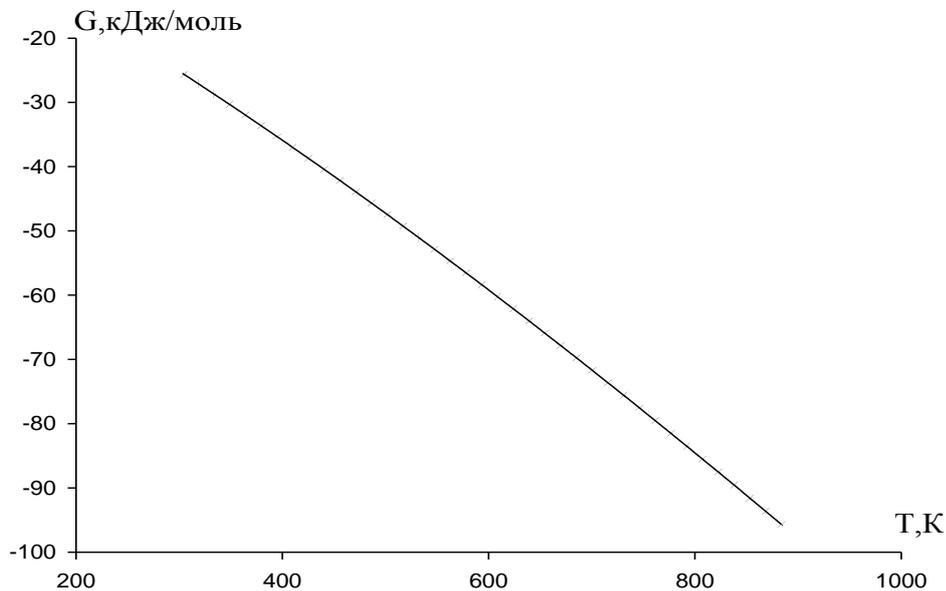


Рисунок 2.7. Зависимость изменение ΔG для сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия от температуры [96, 98,103-105].

Таким образом, при исследовании выявлено, что при повышении температуры C_p° , ΔH и ΔS сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия увеличиваются, а значение ΔG уменьшается.

Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функции сплава АК1М2 на основе особолистого алюминия, модифицированного скандием и иттрием [96, 183-186]. Экспериментально полученные результаты зависимости температуры образца от времени охлаждения достаточно точно выражены уравнением (2.11) [96, 183-186].

Вычислена скорость охлаждения образцов сплавов по уравнением (2.13). В таблице 2.4 приведены значения коэффициентов в уравнении (2.13) [96, 98, 103-105].

Использовали $\alpha(T)$ чистого алюминия для установления теплоемкости сплава АК1М2, модифицированного скандием и иттрием, предполагая, что скандий не выступает в роли модифицирующего компонента [96, 98, 103-105].

Таблица 2.4

Значения a , b , p , k , ab , pk уравнений (2.13) для сплава АК1М2, модифицированного скандием и иттрием [96, 98, 103-105]

| Система | a , К | b , c^{-1} | p , К | k , c^{-1} | $(a \cdot b)$, K/c^{-1} | $(p \cdot k)$, K/c^{-1} |
|---------------|---------|----------------|---------|----------------|----------------------------|----------------------------|
| Al (ОСЧ) | 520,642 | 0,0024 | 358,475 | 0,000069 | 1,310 | 0,0270 |
| AK1M2 | 532,657 | 0,0028 | 373,584 | 0,0003 | 1,720 | 0,0382 |
| AK1M2+0,05 Sc | 570.547 | 0.0027 | 347.670 | 7.75E-04 | 1.486 | 0.0274 |
| AK1M2+ 0,1 Sc | 565.456 | 0.0025 | 350.623 | 8.01E-04 | 1.474 | 0.0290 |
| AK1M2+ 0,5 Sc | 538.458 | 0.0026 | 367.747 | 0.0001 | 1.453 | 0.0375 |
| AK1M2+0,05 Y | 556.353 | 0.0029 | 347.915 | 9.14E-04 | 1.562 | 0.0322 |
| AK1M2+ 0,1 Y | 574.112 | 0.0029 | 343.675 | 8.80E-04 | 1.611 | 0.0312 |
| AK1M2+ 0,5 Y | 602.298 | 0.0023 | 322.365 | 4.98E-04 | 1.627 | 0.0173 |

На основе литературных данных о теплоёмкости особолистого алюминия, были вычислены коэффициенты теплоотдачи для немодифицированного алюминия:

$$|\alpha(T)| = -4.7850 + 0.0418 T + 4.2516 \cdot 10^{-5} T^2 - 5.7191 \cdot 10^{-8} T^3 \quad (2.23)$$

Применяя значения dT/dt и рассчитанные значения коэффициента

теплоотдачи чистого алюминия, выведено уравнение, характеризующее для особочистого алюминия марки А5N зависимость теплоёмкости от температуры [96, 98, 103-105]:

$$C_p^0 = 645.8791 + 0.3574T + 0.0015T^2 - 1.24 \cdot 10^{-6}T^3. \quad (2.24)$$

Затем нами рассчитана C_p^o , модифицированных сплавов по формуле:

$$C_p^o = \frac{|\alpha(T)|S(T-T_0)}{m \left(\frac{dT}{d\tau} \right)}, \quad (2.25)$$

где: T и T_0 - температуры образца и окружающей среды, S и m - соответственно площадь и масса поверхности образца. В таблицы 2.5 приведены зависимость C_p^o от температуры для сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия, модифицированного скандием и иттрием [96, 98, 103-105].

Были рассчитаны величины теплоёмкости для сплава АК1М2 в зависимости от температуры с учётом правила аддитивности Неймана-Коппа.

Удельная теплоёмкость сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия, модифицированного различным количеством скандия и иттрия, рассчитаны по уравнению (2.25), а также значениям $\alpha(T)$ и скорости охлаждения [96, 98, 103-105].

Для расчёта C_p^o сплава АК1М2, скандия и иттрия на основе особочистого алюминия выведены уравнения:

$$C_p^{AK1M2} = 636.6712 + 0.3694T + 1.428 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.1913 \cdot 10^{-6}T^3; \quad (2.26)$$

$$C_p^{Sc} = 489.8333 + 0.3765T + 4.7143 \cdot 10^{-4}T^2 + 3.0556 \cdot 10^{-7}T^3; \quad (R=1.0000) \quad (2.27)$$

$$C_p^Y = 278.2143 + 0.0604T + 1.7857 \cdot 10^{-3}T^2 - 8.6689 \cdot 10^{-19}T^3; \quad (R=0.9999) \quad (2.28)$$

для сплавов АК1М2+Sc (мас.%) получены уравнения:

$$\begin{aligned} 0.05\% \text{ Sc: } C_p &= 636.5971 + 0.3694T - 1.4249 \cdot 10^{-4}T^2 + 1.1909 \cdot 10^{-6}T^3; \\ 0.1\% \text{ Sc: } C_p &= 636.5237 + 0.3694T + 1.4219 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.1904 \cdot 10^{-6}T^3; \\ 0.5\% \text{ Sc: } C_p &= 636.9363 + 0.3694T + 1.3973 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.1869 \cdot 10^{-6}T^3. \end{aligned} \quad (2.29)$$

В таблице 2.5 представлены вычисленные значения c_p^0 для сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия, модифицированного скандием и иттрием через 50 К [96, 98, 103-105].

Из рисунке 4.6 и на таблицы 2.5 видно, что при высоких температурах теплоёмкость сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия, модифицированного скандием и иттрием, выше, чем у немодифицированных сплава АК1М2, а при более низких температурах отмечается обратная картина. При расчетах зависимости изменений ΔH , ΔS и ΔG от температуры применяли уравнения (2.19) [96, 98, 103-105].

Для сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия, модифицированного скандием и иттрием, получены следующие уравнения зависимости изменение энтальпии (Дж/моль) от температуры:

для сплава АК1М2:

$$H(T) = 19,923 T + 0,0105 T^2 - 7,41 \cdot 10^{-6} T^3 + 4,096 \cdot 10^{-9} T^4; \quad (2.30)$$

сплавов со скандием, мас. %:

$$\begin{aligned} 0.05\% \text{ Sc: } & H(T) = 22,64T + 1,788 \cdot 10^{-3} T^2 + 4,898 \cdot 10^{-6} T^3 - 1,2442 \cdot 10^{-9} T^4; \\ 0.1\% \text{ Sc: } & H(T) = 18,2084T + 0,01341 T^2 - 4,621 \cdot 10^{-6} T^3 + 1,3251 \cdot 10^{-9} T^4; \\ 0.5\% \text{ Sc: } & H(T) = 25,238T + 1,826 \cdot 10^{-3} T^2 + 4,621 \cdot 10^{-6} T^3 - 1,203 \cdot 10^{-9} T^4. \end{aligned} \quad (2.31)$$

сплавов с иттрием, мас. %:

$$\begin{aligned} 0.05\% \text{ Y: } & H(T) = 19,311T + 5,475 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,109 \cdot 10^{-6} T^3 - 0,3511 \cdot 10^{-9} T^4; \\ 0.1\% \text{ Y: } & H(T) = 18,308T + 7,4924 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,294 \cdot 10^{-6} T^3 - 0,42796 \cdot 10^{-9} T^4; \\ 0.5\% \text{ Y: } & H(T) = 16,84T + 0,01284T^2 - 2,772 \cdot 10^{-6} T^3 + 0,2015 \cdot 10^{-9} T^4. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Рассчитанные по вышеприведенным уравнениям значения изменений энтальпии сплава АК1М2, модифицированного скандием и иттрием, представлены на рисунке 2.9 [96, 98, 103-105].

Зависимость изменение энтропии от температуры для сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия, модифицированного скандием и иттрием описывается уравнениями: для сплава АК1М2 [96, 98, 103-105]:

$$S(T) = 19,923 \ln(T) + 0,020998T - 1,112 \cdot 10^{-5} T^2 + 5,461 \cdot 10^{-9} T^3; \quad (2.33)$$

Таблица 2.5

Температурная зависимость C_p° (Дж/кг·К) сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия, модифицированного скандием и иттрием [96, 98, 103-105]

| Т, К | Содержание скандия и иттрия в сплаве АК1М2, мас.% | | | | | | |
|------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0.0 | 0.05Sc | 0.1Sc | 0.5Sc | 0.05Y | 0.1Y | 0.5Y |
| 300 | 889,57 | 789,97 | 803,83 | 803,56 | 640,16 | 651,36 | 644,01 |
| 350 | 910,74 | 837,16 | 845,08 | 854,74 | 703,81 | 698,95 | 709,05 |
| 400 | 931 | 884,91 | 888,51 | 901,77 | 763,42 | 749,64 | 768,34 |
| 450 | 950,79 | 932,25 | 932,86 | 944,73 | 818,68 | 801,88 | 822,02 |
| 500 | 970,55 | 978,17 | 976,87 | 983,66 | 869,3 | 854,11 | 870,18 |
| 550 | 990,72 | 1021,7 | 1019,3 | 1018,6 | 914,99 | 904,76 | 912,94 |
| 600 | 1011,8 | 1061,8 | 1058,8 | 1049,7 | 955,45 | 952,29 | 950,4 |
| 650 | 1034,1 | 1097,6 | 1094,3 | 1076,8 | 990,39 | 995,14 | 982,67 |
| 700 | 1058,2 | 1128 | 1124,3 | 1100,2 | 1019,5 | 1031,7 | 1009,9 |
| 750 | 1084,4 | 1152 | 1147,7 | 1119,8 | 1042,6 | 1060,6 | 1032,1 |
| 800 | 1113,3 | 1168,7 | 1163,2 | 1135,6 | 1059,2 | 1080 | 1049,5 |
| 850 | 1145,3 | 1177 | 1169,6 | 1147,8 | 1069,1 | 1088,5 | 1062,1 |
| 900 | 1180,8 | 1176 | 1165,5 | 1156,4 | 1072,1 | 1084,6 | 1070,1 |

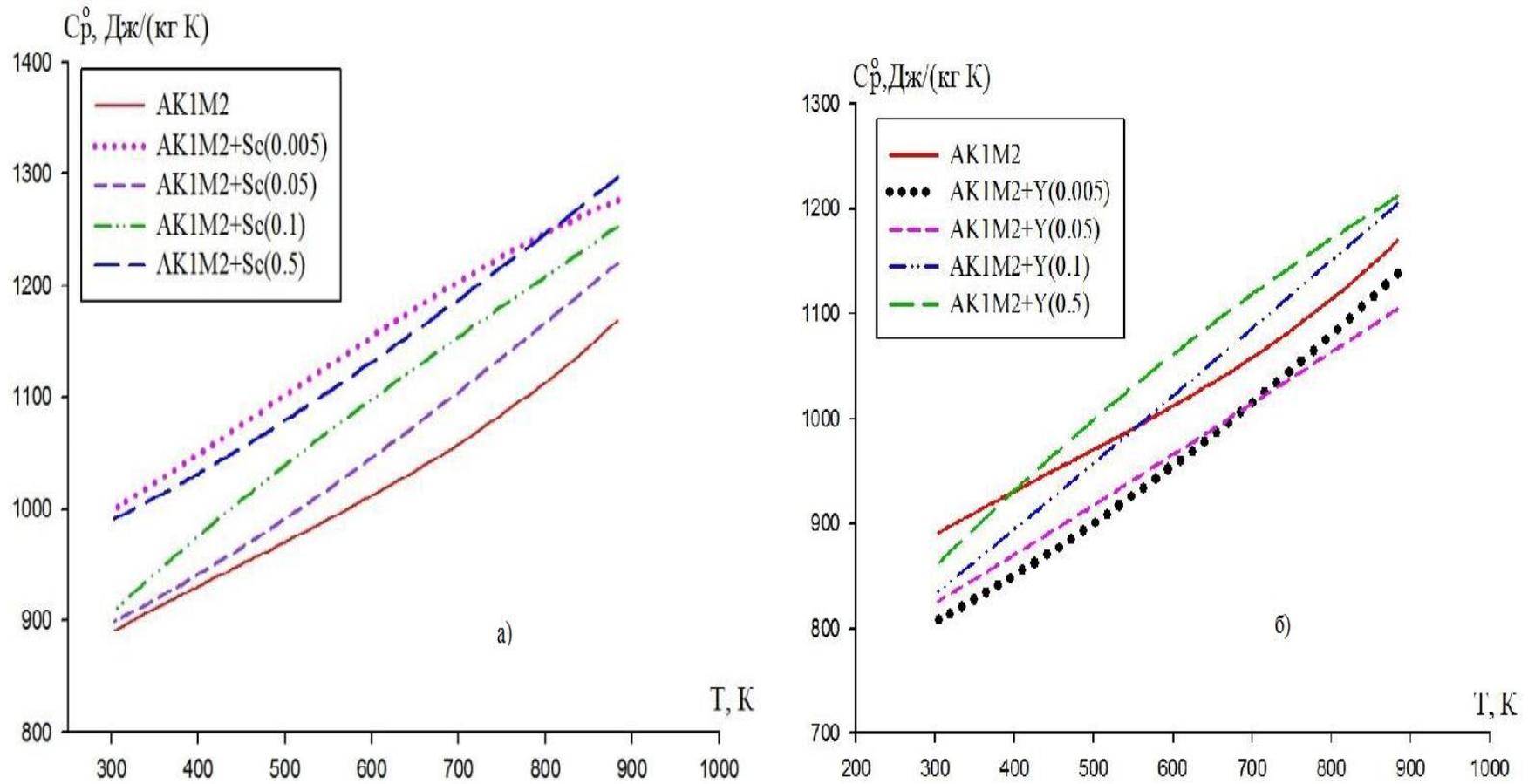


Рисунок 2.5. Температурная зависимость C_p^0 ($\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{К}$) сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия, модифицированного скандием (а) и иттрием (б) [96, 98, 103-105].

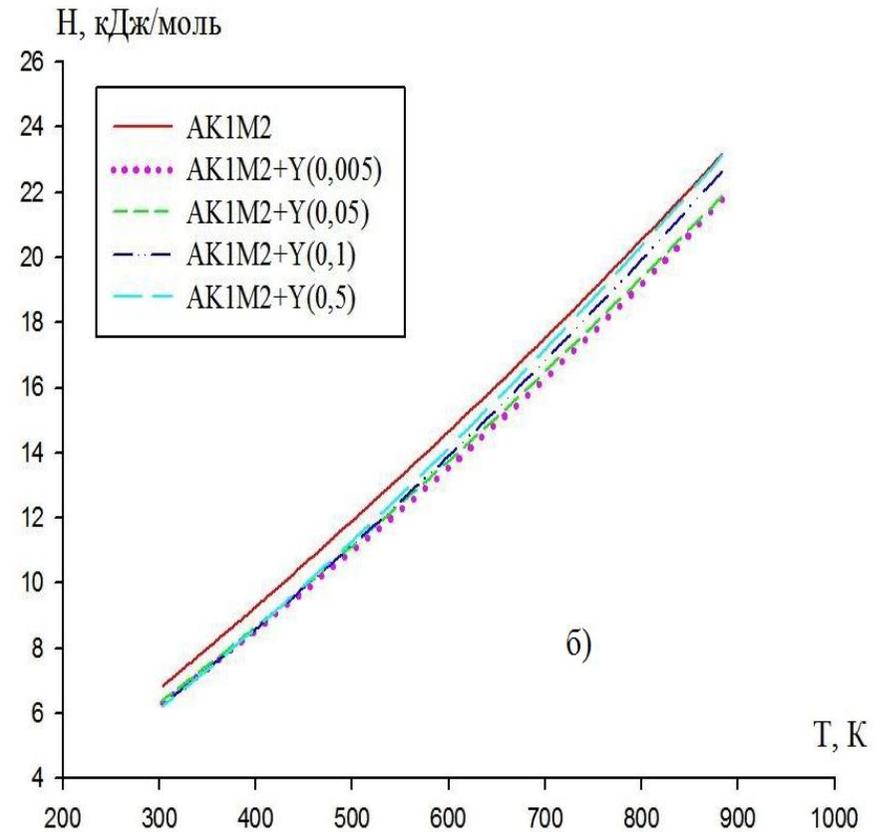
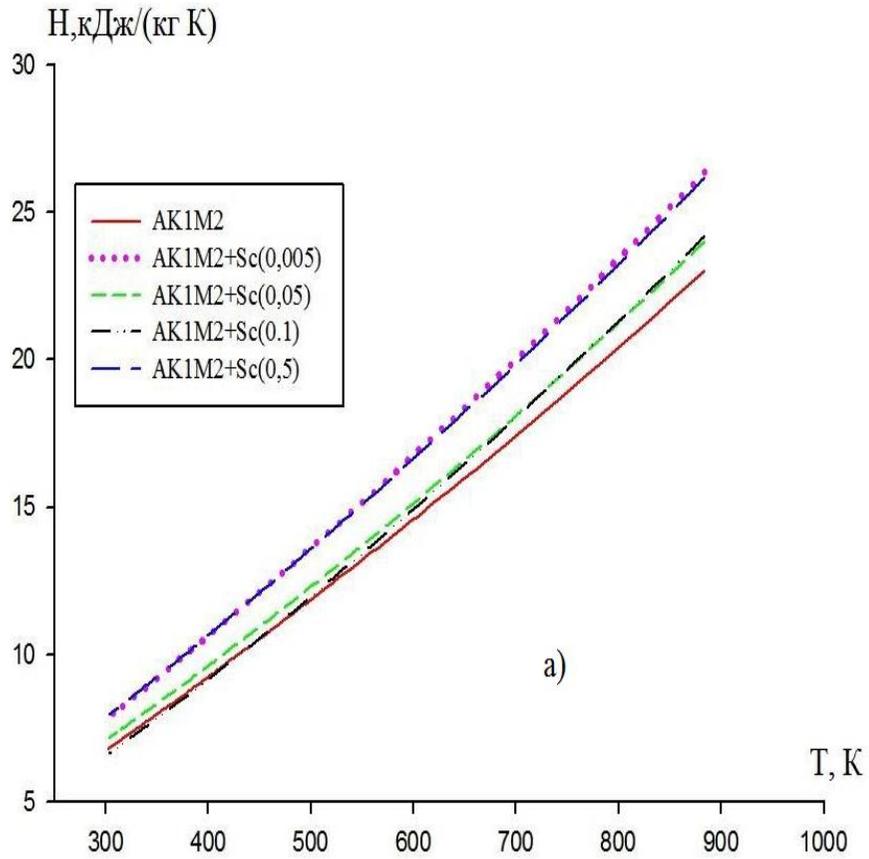


Рисунок 2.9. Температурная зависимость изменений энтальпии (Дж/моль) сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия, модифицированного скандием (а) и иттрием (б) [96, 98, 103-105].

сплавов со скандием, мас. %:

$$\begin{aligned}
 0.05\% \text{ Sc: } S(T) &= 22,64 \ln(T) + 3,576 \cdot 10^{-3} T + 0,7347 \cdot 10^{-5} T^2 - 1,659 \cdot 10^{-9} T^3 \\
 0.1\% \text{ Sc: } S(T) &= 18,208 \ln(T) + 0,02682 T - 0,6931 \cdot 10^{-5} T^2 + 1,767 \cdot 10^{-9} T^3; \\
 0.5\% \text{ Sc: } S(T) &= 25,238 \ln(T) + 3,6513 \cdot 10^{-3} T + 0,6931 \cdot 10^{-5} T^2 - 1,604 \cdot 10^{-9} T^3.
 \end{aligned} \tag{2.34}$$

сплавов с иттрием, мас. %

$$\begin{aligned}
 0.05\% \text{ Y: } S(T) &= 19,311 \ln(T) + 0,011T + 0,166 \cdot 10^{-5} T^2 - 0,468 \cdot 10^{-9} T^3; \\
 0.1\% \text{ Y: } S(T) &= 18,308 \ln(T) + 0,015T + 0,194 \cdot 10^{-5} T^2 - 0,571 \cdot 10^{-9} T^3; \\
 0.5\% \text{ Y: } S(T) &= 16,84 \ln(T) + 0,026 T - 0,416 \cdot 10^{-5} T^2 + 0,269 \cdot 10^{-9} T^3
 \end{aligned} \tag{2.35}$$

Зависимость изменение энтропии от температуры для сплава АК1М2 на основе особолистого алюминия, модифицированного скандием и иттрием, представлена на рисунке 2.10 [96, 98, 103-105], где очевидно с повышением концентрации скандия и иттрия уменьшаются значения энтропии сплавов [96, 98, 103-105].

Зависимость изменение энергии Гиббса от температуры для сплава АК1М2 на основе особолистого алюминия, модифицированного скандием и иттрием, представляется уравнениями:

для сплава АК1М2:

$$G(T)_1 = -19,923T(\ln(T-1)) - 0,0105T^2 + 3,705 \cdot 10^{-6} T^3 - 1,3652 \cdot 10^{-9} T^4 \tag{2.36}$$

сплавов со скандием, мас. % Sc:

$$\begin{aligned}
 0.05\% \text{ Sc: } G(T)_3 &= -22,643 T (\ln(T-1)) - 1,79 \cdot 10^{-3} T^2 - 2,45 \cdot 10^{-6} T^3 + 0,42 \cdot 10^{-9} T^4; \\
 0.1\% \text{ Sc: } G(T) &= -18,208 T (\ln(T-1)) - 0,0134 T^2 + 2,3103 \cdot 10^{-6} T^3 - 0,44 \cdot 10^{-9} T^4; \\
 0.5\% \text{ Sc: } G(T) &= -25,24 T (\ln(T-1)) - 1,83 \cdot 10^{-3} T^2 - 2,31 \cdot 10^{-6} T^3 + 0,401 \cdot 10^{-9} T^4.
 \end{aligned} \tag{2.37}$$

сплавов с иттрием, мас. % Y:

$$\begin{aligned}
 0.05\% \text{ Y: } G(T) &= -19,311T(\ln(T-1)) - 5,48 \cdot 10^{-3} T^2 - 5,545 \cdot 10^{-7} T^3 + 1,17 \cdot 10^{-10} T^4; \\
 0.1\% \text{ Y: } G(T) &= -18,308T(\ln(T-1)) - 7,49 \cdot 10^{-3} T^2 - 6,469 \cdot 10^{-7} T^3 + 1,43 \cdot 10^{-10} T^4; \\
 0.5\% \text{ Y: } G(T) &= -16,838T(\ln(T-1)) - 0,0128T^2 + 1,386 \cdot 10^{-6} T^3 - 6,72 \cdot 10^{-11} T^4
 \end{aligned} \tag{2.38}$$

В таблице 2.6 и на рисунке 2.11 приведена зависимость изменение энергии Гиббса от температуры для сплава АК1М2 на основе особолистого алюминия, модифицированного скандием и иттрием. Видно, что энергия

Гиббса с увеличением доли скандия и иттрия в сплаве, уменьшается [96, 98, 103-105].

Проведено исследование зависимости изменения C_p^0 от температуры для сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия, модифицированного Sc и Y. На их основе определены изменение термодинамических функций (энтальпия (ΔH), энтропия (ΔS) и энергия Гиббса (ΔG)) данных объектов. Выявлено, что при увеличении содержания Sc и Y в сплаве АК1М2 на основе особочистого алюминия при температуре C_p^0 , ΔH , ΔS увеличиваются, а ΔG уменьшается [96, 98, 103-105].

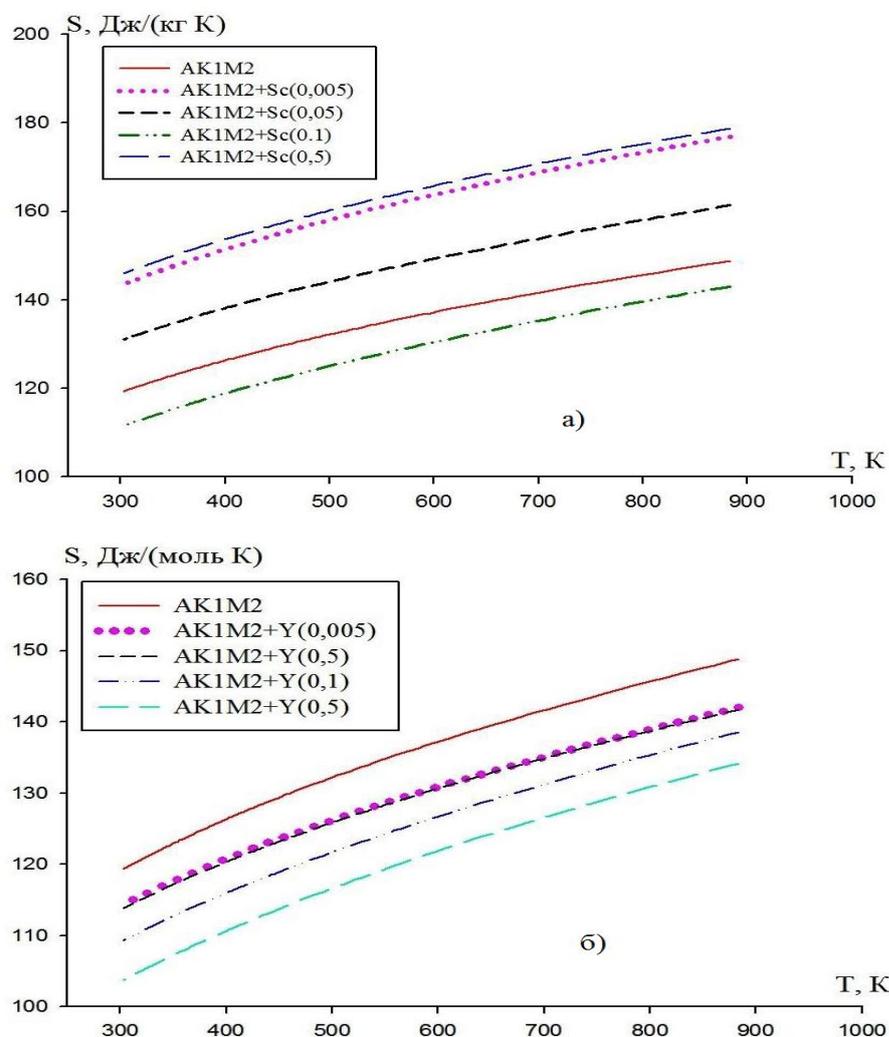


Рисунок 2.10. Температурная зависимость изменение энтропии (Дж/моль·К) для сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия, модифицированного скандием (а) и иттрием (б) [96, 98, 103-105].

Таблица 2.6

Температурная зависимость изменение энергии Гиббса (кДж/моль·К) сплава АК1М2 на основе осочистого алюминия, модифицированного скандием и иттрием [96, 98, 103-105]

| Т, К | Содержание скандия и иттрия в сплаве АК1М2, мас. % | | | | | | |
|------|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0.0 | 0.05Sc | 0.1Sc | 0.5Sc | 0.05Y | 0.1Y | 0.5Y |
| 300 | -28.549 | -22.780 | -26.076 | -17.525 | -9.2235 | -20.023 | -7.331 |
| 350 | -34.514 | -27.575 | -31.488 | -21.378 | -11.366 | -24.193 | -9.1771 |
| 400 | -40.657 | -32.535 | -37.064 | -25.399 | -13.617 | -28.499 | -11.161 |
| 450 | -46.959 | -37.647 | -42.791 | -29.575 | -15.959 | -32.934 | -13.277 |
| 500 | -53.406 | -42.900 | -48.660 | -33.893 | -18.377 | -37.490 | -15.517 |
| 550 | -59.985 | -48.288 | -54.662 | -38.346 | -20.854 | -42.163 | -17.876 |
| 600 | -66.690 | -53.802 | -60.789 | -42.926 | -23.372 | -46.948 | -20.349 |
| 650 | -73.506 | -59.438 | -67.037 | -47.625 | -25.912 | -51.842 | -22.931 |
| 700 | -80.433 | -65.189 | -73.399 | -52.437 | -28.454 | -56.841 | -25.615 |
| 750 | -87.463 | -71.050 | -79.871 | -57.356 | -30.978 | -61.939 | -28.398 |
| 800 | -94.592 | -77.017 | -86.446 | -62.378 | -33.462 | -67.135 | -31.275 |
| 850 | -101.817 | -83.084 | -93.119 | -67.496 | -35.883 | -72.422 | -34.242 |
| 900 | -109.134 | -89.245 | -99.886 | -72.707 | -38.216 | -77.797 | -37.294 |

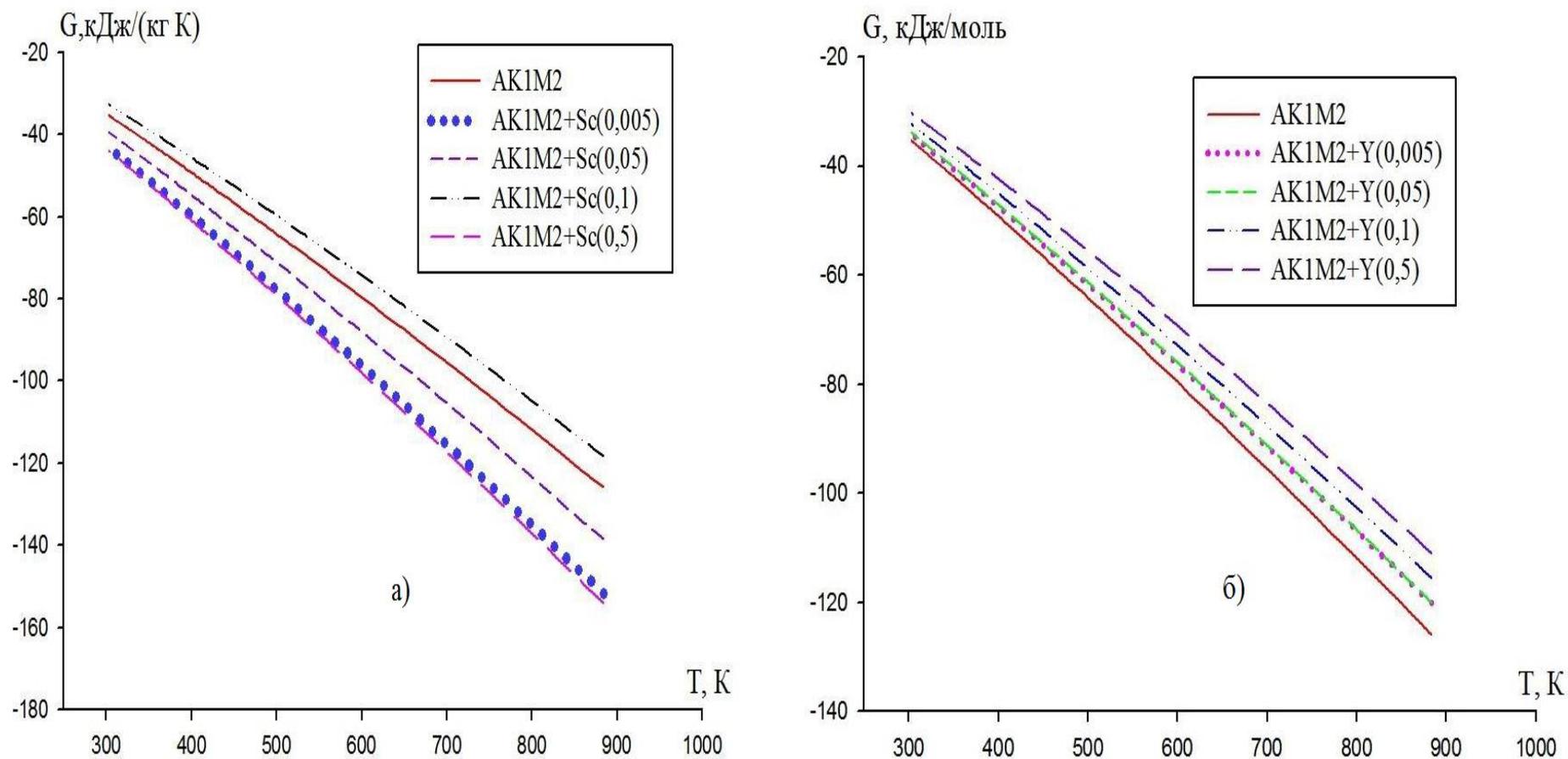


Рисунок 2.11. Температурная зависимость изменение энергии Гиббса (kJ/mole) сплава AK1M2 на основе особочистого алюминия, модифицированного скандием (а) и иттрием (б) [96, 98, 103-105].

Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АК1М2 на основе особолистого алюминия, модифицированного празеодимом и неодимом [96, 98, 103-105]. Измерения теплоемкости и ее температурной зависимости играют большую роль в исследованиях сплавов. В литературе практически отсутствуют экспериментальные данные по теплоемкости многокомпонентных алюминиевых сплавов [96, 98, 103-105].

Данный раздел исследования посвящен экспериментальному анализу температурной зависимости C_p^0 сплава АК1М2 (Al+1мас.% Si+2мас.% Cu), модифицированного празеодимом и неодимом.

Экспериментально полученные временные зависимости температуры образцов описываются уравнением (2.10). Дифференцируя (2.10) по τ , выводим уравнение для скорости охлаждения образцов (2.11) [96, 98, 103-105].

Ранее в исследовании [112] было описано, что величины коэффициента теплоотдачи $\alpha(T)$ для меди, алюминия и цинка сильно отличаются. Поэтому при определении C_p^0 относительным методом для исследованной группы модифицированных сплавов использовали определённые нами $\alpha(T)$, Вт/(м²·К) для сплава Al+2%Cu [102]:

$$|\alpha(T)| = -4.7850 + 0.0418 T + 4.2516 \cdot 10^{-5} T^2 - 5.7191 \cdot 10^{-8} T^3, \quad (2.39)$$

считая, что оно не зависит от концентрации модифицирующего металла. Далее нами вычислена величина C_p^0 исследуемых сплавов по формуле (2.25) [96, 98, 103-105].

Используем (2.25), полученные следующие уравнения температурной зависимости теплоемкости для сплава АК1М2 на основе особолистого алюминия [96, 98, 103-105]:

$$C_p^0 \text{ АК1М2} = 636.6712 + 0.3694T + 1.428 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.1913 \cdot 10^{-6}T^3$$

и сплавов, модифицированных празеодимом и неодимом, мас. %:

$$\text{АК1М2 0.05 Pr: } C_p^0 = 636.0754 + 0.3698T + 1.4387 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.1908 \cdot 10^{-6}T^3;$$

$$\begin{aligned}
 \text{AK1M2 0.1 Pr: } C_p^0 &= 636.374 + 0.3696T + 1.4333 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.1911 \cdot 10^{-6}T^3; \\
 \text{AK1M2 0.5 Pr: } C_p^0 &= 633.4693 + 0.3727T + 1.5056 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.1905 \cdot 10^{-6}T^3; \\
 \text{AK1M2 0.05 Nd: } C_p^0 &= 636.4344 + 0.3693T + 1.4274 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.191 \cdot 10^{-6}T^3; \\
 \text{AK1M2 0.1 Nd: } C_p^0 &= 636.1983 + 0.3691T + 1.427 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.190 \cdot 10^{-6}T^3; \\
 \text{AK1M2 0.5 Nd: } C_p^0 &= 636.4344 + 0.367T + 1.4216 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.1883 \cdot 10^{-6}T^3.
 \end{aligned}
 \tag{2.40}$$

В таблице 2.7 и на рисунке 2.12 приведена температурная зависимость C_p^0 (Дж/кг·К) сплава АК1М2 на основе особолистого алюминия, модифицированного празеодимом и неодимом [96, 98, 103-105].

Таблица 2.7

Зависимость C_p^0 сплава АК1М2 на основе особолистого алюминия, модифицированного празеодимом (верхний ряд) и неодимом (нижний ряд) от температуры [96, 98, 103-105]

| Т, К | $C_p^0 (T), \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ для сплавов | | | |
|------|---|--------------------|-------------------|-------------------|
| | АК1М2 | АК1М2+ 0.05%РЗМ | АК1М2+ 0.1%РЗМ | АК1М2+ 0.5%РЗМ |
| 300 | 889.57 | 766.22 | 766.51 | 763.87 |
| | | 766.53 | 766.24 | 764.00 |
| 400 | 931.00 | 837.19 | 837.51 | 834.65 |
| | | 837.54 | 837.22 | 834.82 |
| 500 | 970.55 | 933.86 | 934.23 | 930.99 |
| | | 934.27 | 933.92 | 931.31 |
| 600 | 1011.80 | 1063.38 | 1063.81 | 1060.04 |
| | | 1063.88 | 1063.49 | 1060.60 |
| 700 | 1058.20 | 1232.88 | 1233.41 | 1228.93 |
| | | 1233.51 | 1233.07 | 1229.84 |
| 800 | 1113.32 | 1449.53 | 1450.17 | 1444.81 |
| | | 1450.31 | 1449.81 | 1446.14 |

Видно, что при низких температурах теплоемкость модифицированных сплавов меньше, чем у исходного сплава, а при высоких температурах больше для всех исследованных концентрациях [96, 98, 103-105].

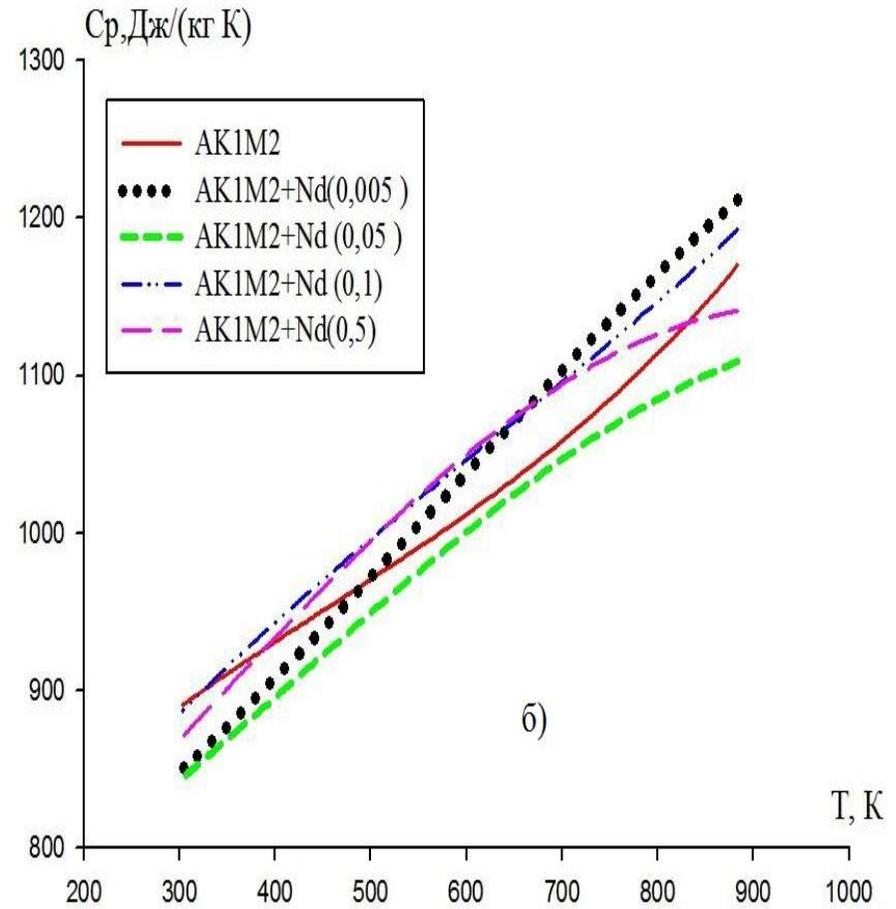
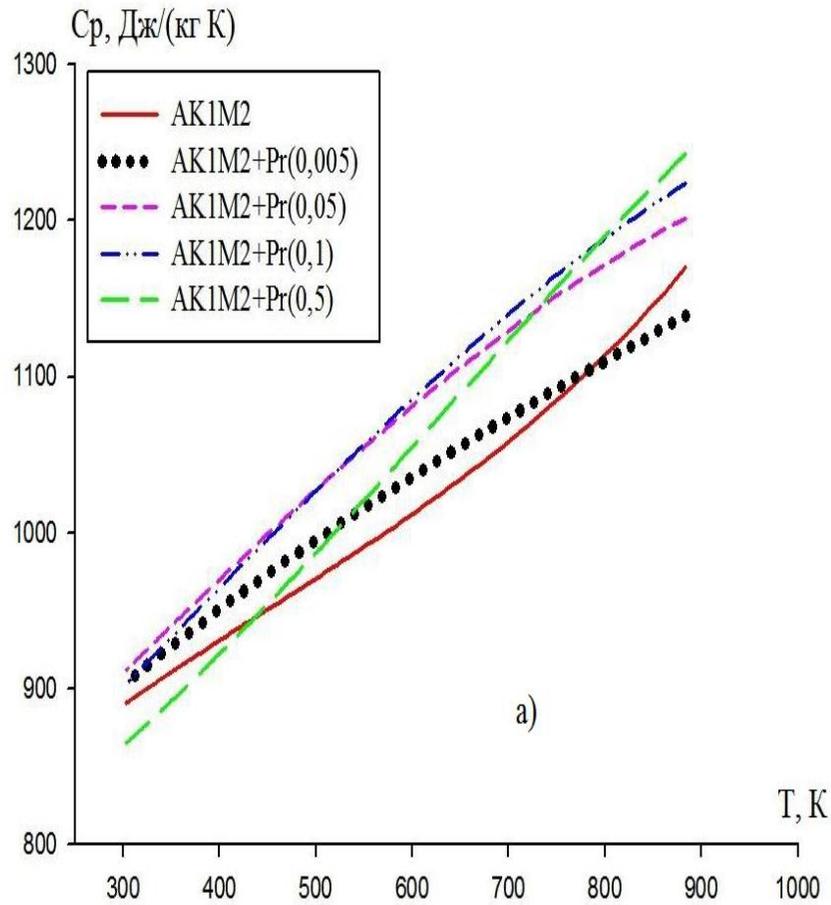


Рисунок 2.12. Зависимость C_p^o сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия, модифицированного празеодимом (а) и неодимом (б) от температуры [96, 98, 103-105].

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали (2.19) интегралы от C_p^0 по ниже приведённым уравнениям [96, 98, 103-105].

Получены следующие уравнения изменений температурной зависимости энтальпии для сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия [96, 98, 103-105]:

$$\text{AK1M2: } H^0(T) - H^0(298.15) = -205150.2783 + (636.6712 \cdot T) + (0.1847 \cdot T^2) - (4.76 \cdot 10^{-5} \cdot T^3) - (2.9782 \cdot 10^{-7} \cdot T^4)$$

сплавов с празеодимом и неодимом, мас. %:

$$\text{AK1M2 0.05 Pr: } H^0(T) - H^0(298.15) = 205000.85 + (636.075 \cdot T) + (0.1849 \cdot T^2) - (4.8 \cdot 10^{-5} \cdot T^3) - (3 \cdot 10^{-7} \cdot T^4);$$

$$\text{AK1M2 0.1 Pr: } H^0(T) - H^0(298.15) = -505075.63 + (636.374 \cdot T) + (0.1848 \cdot T^2) + (4.777 \cdot 10^{-5} \cdot T^3) - (2.977 \cdot 10^{-7} \cdot T^4);$$

$$\text{AK1M2 0.5 Pr: } H^0(T) - H^0(298.15) = -204412.44 + (633.4693 \cdot T) + (0.1863 \cdot T^2) - (5.018 \cdot 10^{-5} \cdot T^3) + (2.97 \cdot 10^{-7} \cdot T^4); \quad (2.41)$$

$$\text{AK1M2 0.05 Nd: } H^0(T) - H^0(298.15) = -205075.294 + (636.434 \cdot T) + (0.184 \cdot T^2) + (4.758 \cdot 10^{-5} \cdot T^3) - (2.9775 \cdot 10^{-7} \cdot T^4);$$

$$\text{AK1M2 0.1 Nd: } H^0(T) - H^0(298.15) = -204997 + (636.198 \cdot T) + (0.1845 \cdot T^2) + (4.756 \cdot 10^{-5} \cdot T^3) - (2.975 \cdot 10^{-7} \cdot T^4);$$

$$\text{AK1M2 0.5 Nd: } H^0(T) - H^0(298.15) = -204662.1497 + (636.434 \cdot T) + (0.18 \cdot T^2) + (4.738 \cdot 10^{-5} \cdot T^3) - (3 \cdot 10^{-7} \cdot T^4).$$

Температурная зависимость изменение энтальпии (кДж/кг) для сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия, модифицированного празеодимом и неодимом, рассчитанные по уравнениям (2.41) приведена в таблице 2.8 и на рисунке 2.13 [96, 98, 103-105].

Изменения температурной зависимости энтальпии сплава АК1М2 на основе особолистого алюминия, модифицированного празеодимом (верхний ряд) и неодимом (нижний ряд) [96, 98, 103-105]

| Т, К | $H^0(T) - H^0(298.15)$. кДж/кг для сплавов | | | |
|------|---|--------------------|-------------------|-------------------|
| | АК1М2 | АК1М2+ 0.05%РЗМ | АК1М2+ 0.1%РЗМ | АК1М2+ 0.5%РЗМ |
| 300 | 1.35 | 1,32 | 1,34 | 1,34 |
| | | 1,34 | 1,34 | 1,31 |
| 400 | 74.49 | 74,40 | 74,47 | 74,39 |
| | | 74,45 | 74,42 | 74,06 |
| 500 | 146.70 | 146,51 | 146,67 | 146,60 |
| | | 146,63 | 146,57 | 145,72 |
| 600 | 215.03 | 214,69 | 215,01 | 215,08 |
| | | 214,93 | 214,85 | 213,35 |
| 700 | 275.84 | 275,28 | 275,84 | 276,20 |
| | | 275,71 | 275,62 | 273,26 |
| 800 | 324.78 | 323,89 | 324,81 | 325,63 |
| | | 324,61 | 324,53 | 321,06 |

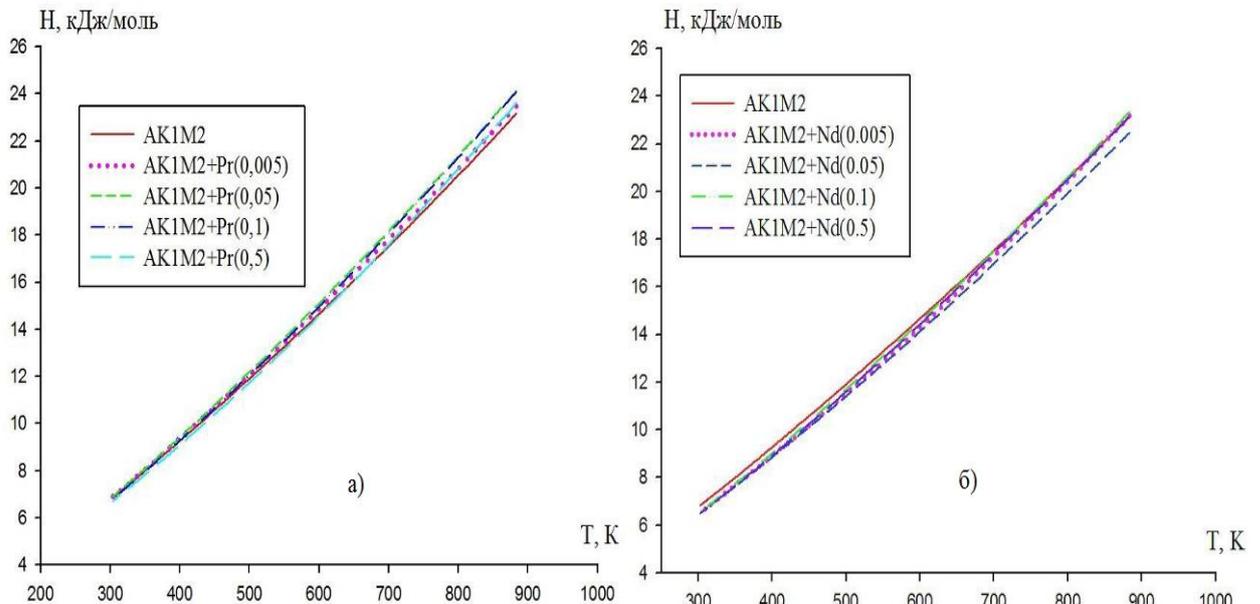


Рисунок 2.13. Температурные зависимости изменение энтальпии сплава АК1М2 на основе особолистого алюминия, модифицированного празеодимом (а) и неодимом (б) [96, 98, 103-105].

Для изменений температурной зависимости энтропии сплава АК1М2 на основе осочистого алюминия с празеодимом и неодимом получены следующие уравнения [96, 98, 103-105]:

для сплава АК1М2:

$$\text{AK1M2: } S^0(T) - S^0(298.15) = -3733.4547 + (636.6712 (\ln T)) + (0.3694 \cdot T) - \\ (7.14 \cdot 10^{-5} \cdot T^2) - (3.971 \cdot 10^{-7} \cdot T^3)$$

сплавов с празеодимом и неодимом, мас. %:

$$\text{AK1M2 0.05 Pr: } S^0(T) - S^0(298.15) = -3730,2313 + (636.0754 (\ln T)) + (0.3698 \cdot T) + \\ (7.2 \cdot 10^{-5} \cdot T^2) - (3.969 \cdot 10^{-7} \cdot T^3);$$

$$\text{AK1M2 0.1 Pr: } S^0(T) - S^0(298.15) = -3731,8463 + (636.374 (\ln T)) + (0.3696 \cdot T) + \\ (7.1665 \cdot 10^{-5} \cdot T^2) - (3.97 \cdot 10^{-7} \cdot T^3);$$

$$\text{AK1M2 0.5 Pr: } S^0(T) - S^0(298.15) = -3716.5475 + (633.469 (\ln T)) + (0.3727 \cdot T) + \\ (7.528 \cdot 10^{-5} \cdot T^2) - (3.9683 \cdot 10^{-7} \cdot T^3); \quad (2.42)$$

$$\text{AK1M2 0.05 Nd: } S^0(T) - S^0(298.15) = -3732.076 + (636.4344 (\ln T)) + (0.3693 \cdot T) - \\ (7.137 \cdot 10^{-5} \cdot T^2) - (3.97 \cdot 10^{-7} \cdot T^3);$$

$$\text{AK1M2 0.1 Nd: } S^0(T) - S^0(298.15) = -3730.678 + (636.1983 (\ln T)) + (0.3691 \cdot T) + \\ (7.135 \cdot 10^{-5} \cdot T^2) - (3.966 \cdot 10^{-7} \cdot T^3);$$

$$\text{AK1M2 0.5 Nd: } S^0(T) - S^0(298.15) = -3729,301 + (636.4344 (\ln T)) + (0.36 \cdot T) + \\ (7.108 \cdot 10^{-5} \cdot T^2) - (3.961 \cdot 10^{-7} \cdot T^3).$$

Значения изменений температурной зависимости энтропии (кДж/кг·К) для сплава АК1М2 на основе осочистого алюминия, модифицированного празеодимом и неодимом, рассчитанные по уравнениям (2.42) приведены в рисунке 2.14 и на таблице 2.9 [96, 98, 103-105].

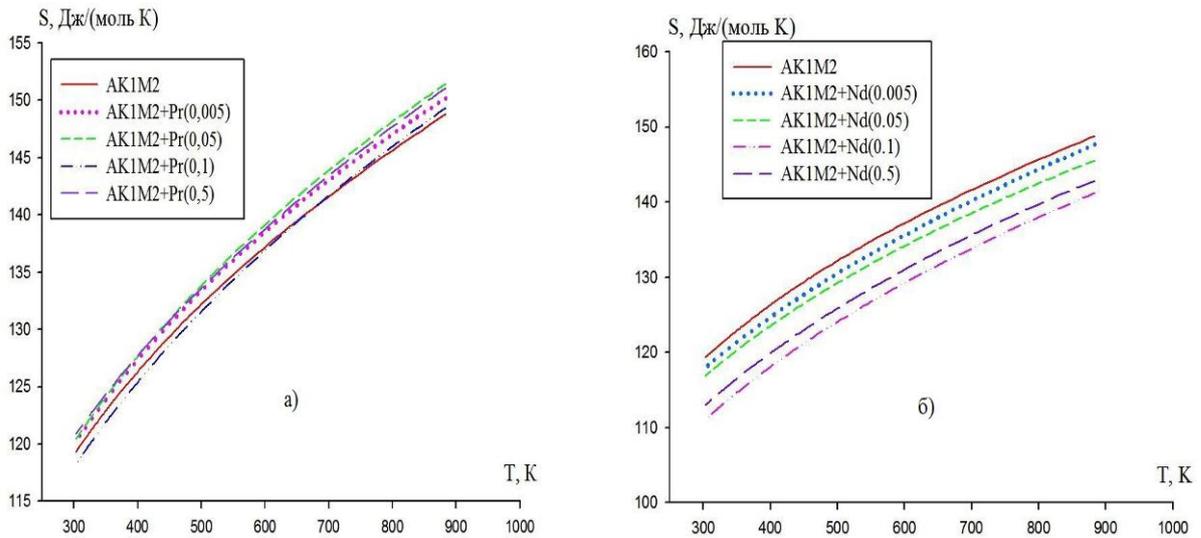


Рисунок 2.14. Температурные зависимости изменение энтропии сплава АК1М2 на основе осочистого алюминия, модифицированного празеодимом (а) и неодимом (б) [96, 98, 103-105].

Таблица 2.9

Изменения температурной зависимости энтропии для сплава АК1М2 на основе осочистого алюминия, модифицированного празеодимом (верхний ряд) и неодимом (нижний ряд) [96, 98, 103-105]

| Т. К | $S^0(T) - S^0(298.15)$. кДж/кг · К для сплавов | | | |
|------|---|---------------------|--------------------|--------------------|
| | АК1М2 | АК1М2+ 0.05% РЗМ | АК1М2+ 0.1% РЗМ | АК1М2+ 0.5% РЗМ |
| 300 | 0.0045 | 0.0045 | 0.0045 | 0.0045 |
| | | 0.0045 | 0.0045 | 0.0044 |
| 400 | 0.21 | 0.21 | 0.21 | 0.21 |
| | | 0.21 | 0.21 | 0.21 |
| 500 | 0.37 | 0.37 | 0.37 | 0.37 |
| | | 0.37 | 0.37 | 0.37 |
| 600 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| | | 0.50 | 0.50 | 0.49 |
| 700 | 0.59 | 0.59 | 0.59 | 0.59 |
| | | 0.59 | 0.59 | 0.60 |
| 800 | 0.66 | 0.66 | 0.66 | 0.66 |
| | | 0.66 | 0.65 | 0.65 |

Температурная зависимость изменение энергия Гиббса для сплава АК1М2 и сплавов, модифицированных празеодимом и неодимом (мас.%), выражена уравнениями:

$$\begin{aligned}
 \text{AK1M2: } G^0(T) - G^0(298.15) &= (-205150.278) + (4369.75 \cdot T) - (0.1847 \cdot T^2) - \\
 &(2.38 \cdot 10^{-5} \cdot T^3) + (9.91 \cdot 10^{-8} \cdot T^4) - (636.671 \cdot T) \cdot (\ln T); \\
 \text{AK1M2 0.05 Pr: } G^0(T) - G^0(298.15) &= (-205000.859) + (4366.3067 \cdot T) - \\
 &(0.1849 \cdot T^2) - (2.4 \cdot 10^{-5} \cdot T^3) + (9.69 \cdot 10^{-8} \cdot T^4) - (636.0754 \cdot T) \cdot (\ln T); \\
 \text{AK1M2 0.1 Pr: } G^0(T) - G^0(298.15) &= (-205075.634) + (4368.22 \cdot T) - \\
 &(0.1848 \cdot T^2) - (2.389 \cdot 10^{-5} \cdot T^3) + (9.93 \cdot 10^{-8} \cdot T^4) - (636.374 \cdot T) \cdot (\ln T); \\
 \text{AK1M2 0.5 Pr: } G^0(T) - G^0(298.15) &= (-204412.442) + (4350 \cdot T) - (0.1863 \cdot T^2) - \\
 &(2.51 \cdot 10^{-5} \cdot T^3) + (9.98 \cdot 10^{-8} \cdot T^4) - (633.4693 \cdot T) \cdot (\ln T); \tag{2.43} \\
 \text{AK1M2 0.05Nd: } G^0(T) - G^0(298.15) &= (-205075.294) + (4368.50 \cdot T) - (0.184 \cdot T^2) - \\
 &(2.379 \cdot 10^{-5} \cdot T^3) + (9.925 \cdot 10^{-8} \cdot T^4) - (636.434 \cdot T) \cdot (\ln T); \\
 \text{AK1M2 0.1Nd: } G^0(T) - G^0(298.15) &= (-204997.633) + (4366.68 \cdot T) - (0.1847 \cdot T^2) - \\
 &(2.379 \cdot 10^{-5} \cdot T^3) + (9.91 \cdot 10^{-8} \cdot T^4) - (636.198 \cdot T) \cdot (\ln T); \\
 \text{AK1M2 0.5Nd: } G^0(T) - G^0(298.15) &= (-204662.149) + (4365.73 \cdot T) - (0.18 \cdot T^2) - \\
 &(2.37 \cdot 10^{-5} \cdot T^3) + (9.61 \cdot 10^{-8} \cdot T^4) - (636.434 \cdot T) \cdot (\ln T).
 \end{aligned}$$

В режиме “охлаждения” исследована температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АК1М2 на основе осочистого алюминия, модифицирующегого празеодимом и неодимом в диапазоне 300 К – 800 К. Описано, как с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а от концентрации модифицированного компонента уменьшаются. Энергия Гиббса сплавов характеризуется обратной зависимостью, т.е. от температуры – уменьшается, от содержания модифицирующего компонента – растёт [96, 98, 103-105].

Температурная зависимость изменений значений энергии Гиббса (кДж/кг·К) для сплава АК1М2 на основе особоочистого алюминия, модифицированного празеодимом и неодимом, рассчитанная по уравнениям (2.43) приведена на рисунке 2.15 [96, 98, 103-105].

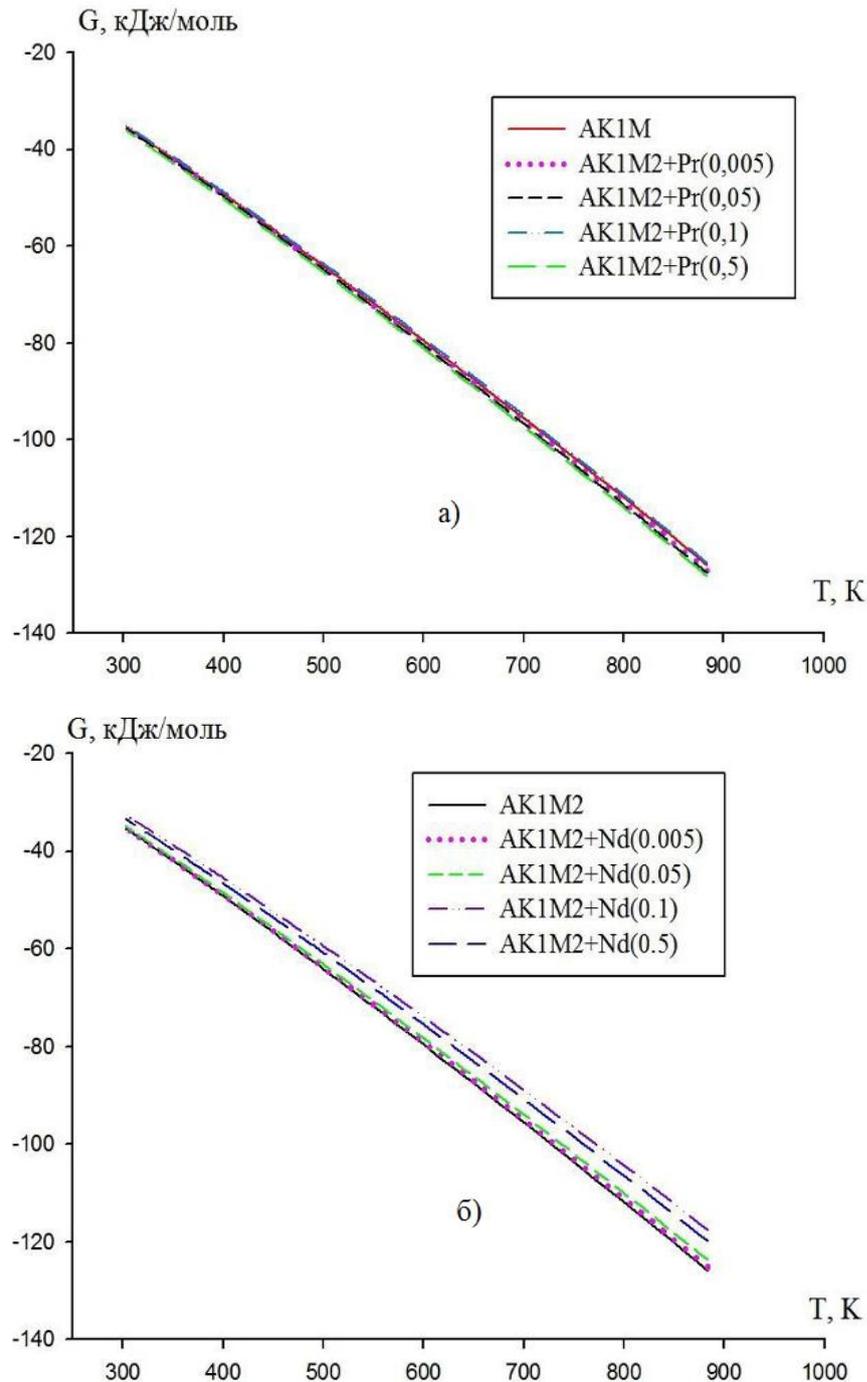


Рисунок 2.15. Температурная зависимость изменение энергии Гиббса сплава АК1М2 на основе особоочистого алюминия, модифицированного празеодимом (а) и неодимом (б) [96, 98, 103-105].

Сплавы, содержащие неодим, характеризуются более высоким значением теплоемкости, энтальпии и энтропии и несколько меньшим энергией Гиббса [96, 98, 103-105].

Уменьшение теплоемкости сплавов объясняется увеличением степени гетерогенности сплавов при модифицировании празеодимом и неодимом, что объясняется их модифицирующим влиянием на характер кристаллизации твердого раствора алюминия [96, 98, 103-105].

2.4. Температурная зависимость теплопроводности сплава АК7М2 на основе вторичного алюминия, модифицированного элементами подгруппы германия [107-109]

и стронцием, Нами использован метод монотонного разогрева, предложенного Е.С. Платуновым для измерения теплопроводности сплава АК7М2 на основе вторичного алюминия, модифицированного элементами подгруппы германия [110]. На рисунке 2.16 представлена схема экспериментальной установки ИТЛ-400, ИТС_р-400 производства Актюбинского завода [107-109].

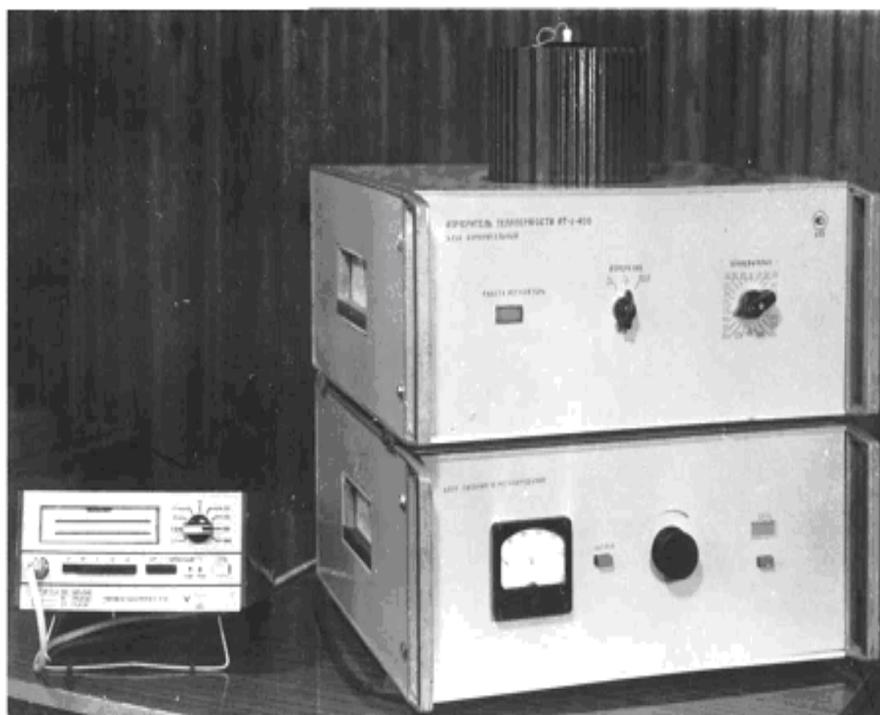


Рисунок 2.16. Схема λ -калориметра с адиабатной оболочкой прибора ИТЛ-400 (внешний вид измерителя) [107, 110]

Исходные данные для количественной оценки доверительной границы погрешности измерения теплопроводности по методу монотонного разогрева [107-109]

| № | Наименование | Величина |
|----|--|----------------------|
| 1 | Высота образца (высота ячеек) h , м | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| 2 | Погрешность измерения высоты ячеек (микрометром) Δh , м | 10^{-6} |
| 3 | Величины перепада температуры на образце ΔT_o , К | 210 |
| 4 | Погрешность измерения величины перепада температуры на образце $\sigma(\Delta T_o)$, К | 3 |
| 5 | Общая теплоемкость образца C_o , Дж/К | 2.925 |
| 6 | Погрешность определения общей теплоемкости образца ΔC_o , Дж/К | 0.03 |
| 7 | Общая теплоемкость стержня C_c , Дж/К | 18.18 |
| 8 | Погрешность определения общей теплоемкости стержня ΔC_c , Дж/К | 0.03 |
| 9 | Скорость разогрева измерительной ячейки v_o , К/с | 0.173 |
| 10 | Погрешность определения скорости разогрева измерительной ячейки Δv_o , К/с | 0.005 |
| 11 | Общая площадь поперечного сечения медных ячеек S , м ² | $1.76 \cdot 10^{-4}$ |
| 12 | Погрешность определения площади поперечного сечения медных ячеек ΔS , м ² | 10^{-3} |
| 13 | Перепад температуры на пластине v_T , К | 80 |
| 14 | Погрешность определения перепада температуры на пластине Δv_T , К | 3 |
| 15 | Общая теплоемкость пластины C_T , Дж/К | 4.47 |
| 16 | Погрешность определения общей теплоемкости пластины ΔC_T , Дж/К | 0.3 |
| 17 | Общая теплоемкость контактной пластины $C_{п}$, Дж/К | 8.94 |
| 18 | Погрешность определения общей теплоемкости контактной пластины $\Delta C_{п}$, Дж/К | 0.3 |
| 19 | Доверительная граница погрешности измерений теплопроводности в относительной форме при $\alpha=0,95$, % | 1.9 |
| 20 | Методическая погрешность, % | 0.2 |
| 21 | Инструментальная погрешность, % | 1.1 |
| 22 | Общая относительная погрешность измерения теплопроводности по методу монотонного разогрева, % | 3.2 |

Метод монотонного теплового режима основывается на закономерностях приближенного анализа нелинейного уравнения теплопроводности. При этом плавный разогрев (охлаждение) тела под **монотонным тепловым режимом** подразумевается в широком диапазоне измерения температуры со слабопеременным полем скоростей внутри образца [177]. Подход является обобщением квазистационарных методов на случай переменных теплофизических параметров [$\lambda=\lambda(t)$; $a=a(t)$; $c_p=c_p(t)$] и скорости нагревания (охлаждения) $b=f(x, \tau)$. Они позволяют в процессе одного опыта определить температурную зависимость исследуемого образца и нередко обозначены как динамические методы [107-109].

Методика измерения теплопроводности образцов подробно приведена в работе [107, 110]. На рисунке 2.17 представлена зависимость теплопроводности добавки элементами подгруппы германия с сплава АК7М2 на основе вторичного алюминия, от концентрации и температуре (298К, 473К и 675К) (табл. 2.11, 2.12) [107-109].

Таблица 2.11

Влияние добавок германия на теплопроводность (λ , Вт/(м·К)) сплава АК7М2 в зависимости от температуры [107-109]

| Температура, К | Содержания германия в сплаве АК7М2, мас. % | | | | |
|-------------------|--|-------|-------|-------|-------|
| | 0.0 | 0.05 | 0.3 | 0.6 | 1.0 |
| 298 | 242.5 | 240.2 | 238.6 | 232.2 | 230.6 |
| 323 | 246.4 | 241.1 | 236.4 | 236.3 | 233.5 |
| 348 | 250.6 | 242.3 | 235.3 | 236.8 | 234.3 |
| 373 | 252.8 | 243.2 | 240.2 | 238.5 | 234.1 |
| 398 | 253.1 | 245.1 | 240.7 | 238.4 | 235.2 |
| 423 | 253.3 | 245.3 | 240.8 | 235.1 | 237.4 |
| 448 | 254.2 | 245.4 | 240.3 | 235.3 | 237.7 |
| 473 | 253.8 | 245.0 | 241.0 | 234.7 | 234.6 |
| 498 | 250.5 | 244.7 | 240.3 | 234.4 | 234.3 |
| 523 | 249.4 | 242.5 | 238.5 | 233.1 | 232.1 |
| 548 | 247.5 | 241.7 | 235.3 | 230.8 | 230.3 |
| 573 | 244.7 | 240.0 | 234.6 | 232.6 | 229.5 |
| 598 | 242.5 | 234.2 | 228.5 | 227.4 | 226.4 |
| 623 | 230.6 | 229.6 | 226.4 | 224.5 | 222.2 |
| 648 | 229.9 | 225.8 | 223.1 | 220.0 | 218.5 |

Таблица 2.12

Температурная зависимость теплопроводности (λ , Вт/(мК)) сплава АК7М2,
модифицированного оловом и свинцом [107-109]

| Температура, <i>K</i> | Содержания олово и свинца в сплаве АК7М2, мас.% | | | | | | | | |
|--------------------------|---|---------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|
| | 0.0 | 0.05Sn | 0.3Sn | 0.6Sn | 1.0Sn | 0.05Pb | 0.3Pb | 0.6Pb | 1.0Pb |
| 298 | 232.19 | 234.17 | 232.20 | 232.13 | 231.19 | 234.21 | 234.13 | 233.15 | 232.19 |
| 323 | 234.18 | 235.13 | 234.16 | 233.18 | 233.113 | 235.20 | 23.15 | 234.17 | 233.18 |
| 348 | 235.20 | 235.21 | 235.13 | 234.16 | 233.20 | 236.17 | 235.17 | 235.13 | 234.14 |
| 373 | 236.16 | 235.17 | 234.21 | 234.15 | 234.17 | 236.19 | 236.12 | 235.18 | 235.12 |
| 398 | 237.12 | 236.19 | 236.15 | 235.20 | 235.12 | 237.12 | 236.14 | 235.20 | 235.14 |
| 423 | 237.14 | 236.20 | 236.14 | 235.18 | 235.10 | 237.14 | 236.08 | 236.12 | 235.12 |
| 448 | 237.12 | 236.18 | 236.14 | 235.16 | 234.11 | 237.12 | 236.12 | 235.17 | 235.12 |
| 473 | 236.21 | 236.12 | 234.16 | 234.21 | 234.12 | 236.21 | 235.19 | 234.18 | 233.20 |
| 498 | 236.18 | 235.16 | 235.12 | 234.14 | 232.12 | 236.17 | 235.12 | 234.14 | 233.14 |
| 523 | 235.15 | 233.20 | 233.10 | 231.19 | 233.14 | 234.16 | 233.10 | 232.12 | 230.20 |
| 548 | 233.12 | 232.12 | 231.09 | 230.12 | 229.16 | 232.12 | 230.09 | 229.20 | 228.18 |
| 573 | 231.21 | 230.112 | 229.14 | 228.12 | 226.14 | 231.12 | 230.12 | 229.12 | 228.12 |
| 598 | 230.16 | 228.14 | 227.16 | 226.19 | 225.16 | 228.09 | 227.12 | 226.20 | 225.16 |
| 623 | 228.20 | 226.12 | 225.13 | 224.14 | 223.20 | 225.12 | 225.20 | 225.12 | 224.14 |
| 648 | 227.12 | 224.18 | 223.20 | 223.12 | 221.16 | 225.16 | 224.20 | 223.20 | 223.12 |
| 673 | 225.20 | 223.12 | 222.16 | 221.18 | 220.19 | 224.18 | 223.12 | 224.18 | 221.18 |

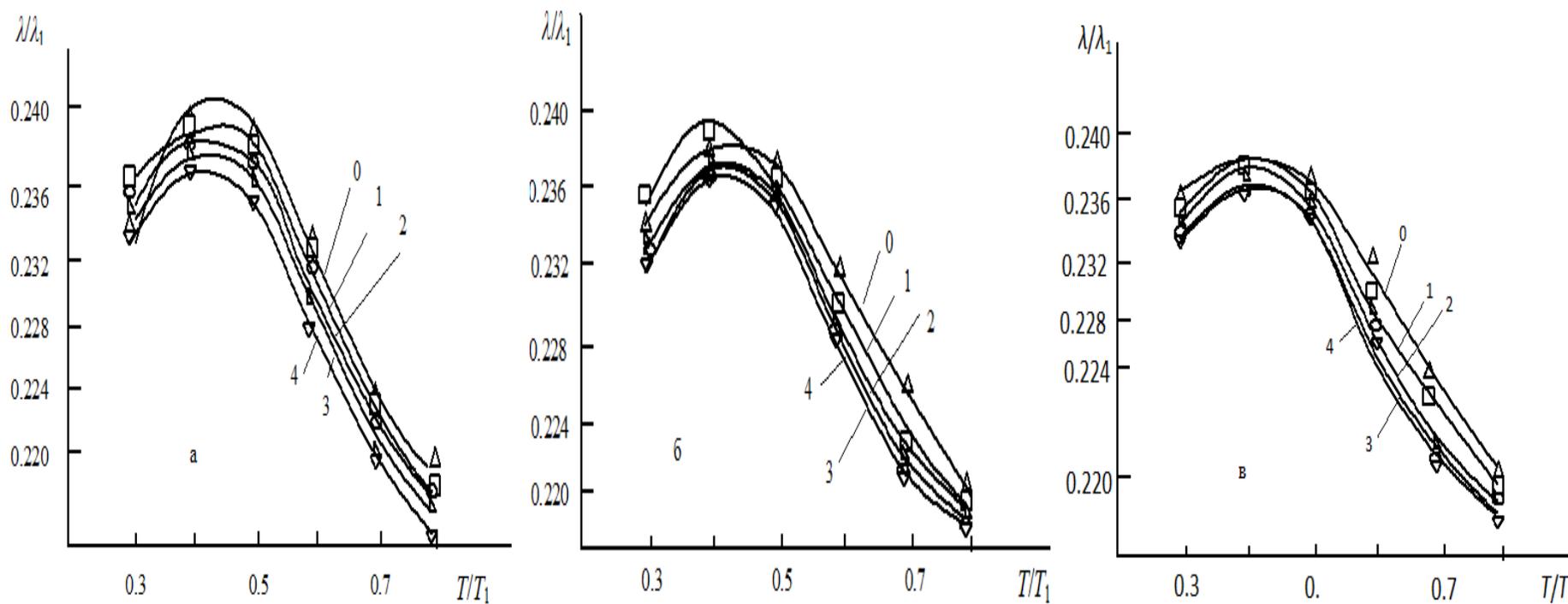


Рисунок 2.17. Зависимость теплопроводности сплава АК7М2 (0) от концентрации германия (а), олова (б) и свинца (в), мас. %: 0.05 (1); 0.3(2); 0.6(3); 1.0(4) [107-109].

**2.5. Температурная зависимость теплоемкости и изменений
термодинамических функций сплавов АК12 и АК12М2,
модифицированных скандием, иттрием, иттербием и сурьмой**
[98,103-105, 111]

Теплоемкость и термодинамические функции сплава АК12.
Исследования температурной зависимости теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АК12 проведены по вышеописанной в разделе 2.2 методике (2.10 и 2.12) [1,100-102, 111].

Показатели зависимости температуры образца от времени охлаждения для сплава АК12 полученные в ходе эксперимента, представлены на рисунке 2.18 и выражены уравнением типа [103-105, 111]:

$$T^{AK12} = 297.4144 + 209.8948 \exp(-0.006184 \tau) + 338.6174 \exp(-2 \cdot 10^{-3} \tau). \quad (2.44)$$

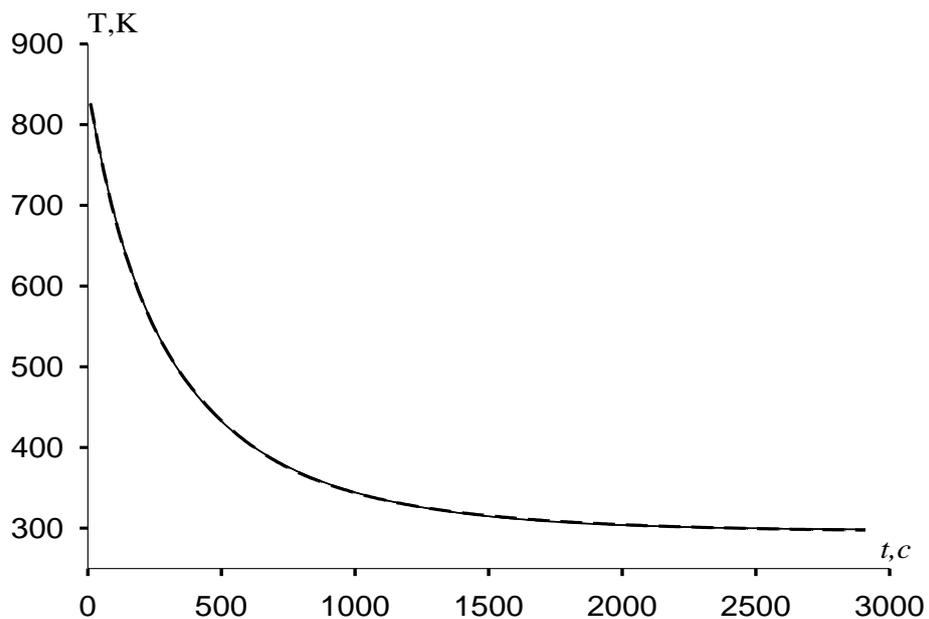


Рисунок 2.18. График зависимости изменений температуры образца (Т) из сплава АК12 от времени охлаждения [111].

Для скорости охлаждения сплава АК12 при дифференцировании уравнения (2.10, 2.11 и 2.46) по τ , предложено уравнение (2.11).

По уравнению (2.11) нами рассчитана скорость охлаждения образцов сплава АК12, что графически представлено на рисунке 2.19 [103-105, 111].

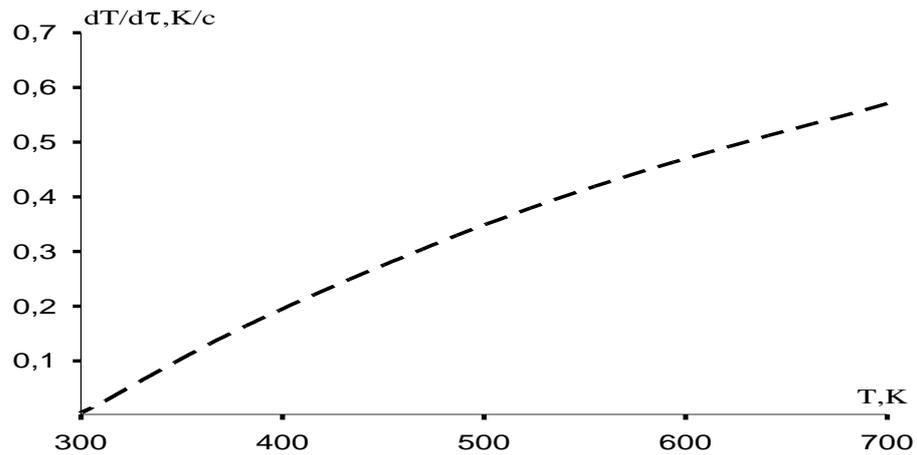


Рисунок 2.19. Температурная зависимость скорости охлаждения из сплава АК12 [111].

Для сплава АК12 с использованием рассчитанных данных по теплоемкости сплава АК12 и экспериментальных величин скорости охлаждения, нами был рассчитан коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ (Вт/К·м²) полученных по формуле (2.14) [98, 103-105, 111].

Для сплава АК12 температурная зависимость коэффициента теплоотдачи имеет вид (рис. 2.20) [98, 103-105, 111]:

$$|\alpha(T)| = -28.182 + 0.2345T - 2.3451 \cdot 10^{-4} T^2 + 1.2444 \cdot 10^{-7} T^3. \quad (2.45)$$

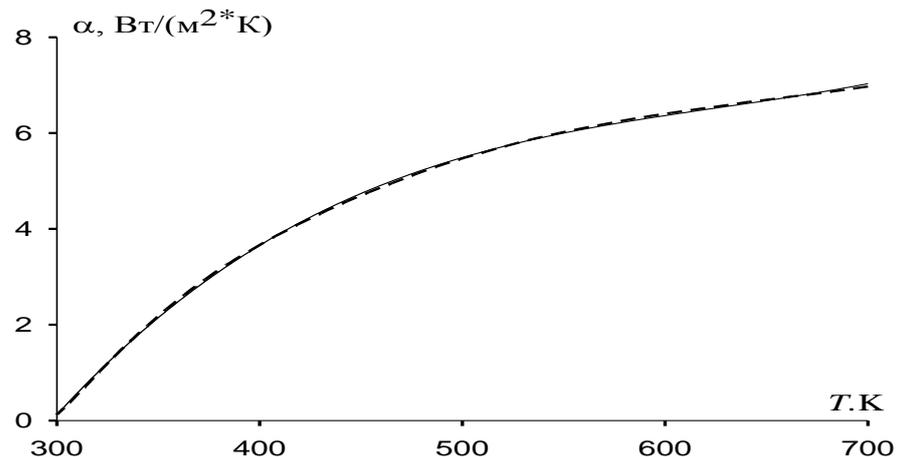


Рисунок 2.20. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АК12: точечная линия – эксперимент; сплошная - вычисленная по формуле (2.45) [111].

Температурная зависимость C_p^0 сплава АК12 приведена на рисунке 2.21. В результате эксперимента учитывая скорость охлаждения образцов для

выявления температурной зависимости C_p^0 сплава АК12 в интервале температур 300-800 К получено уравнение:

$$C_p^{oAK12} = 646.0491 + 1.0066 T - 1.2356 \cdot 10^{-3} T^2 - 8.2498 \cdot 10^{-7} T^3. \quad (2.46)$$

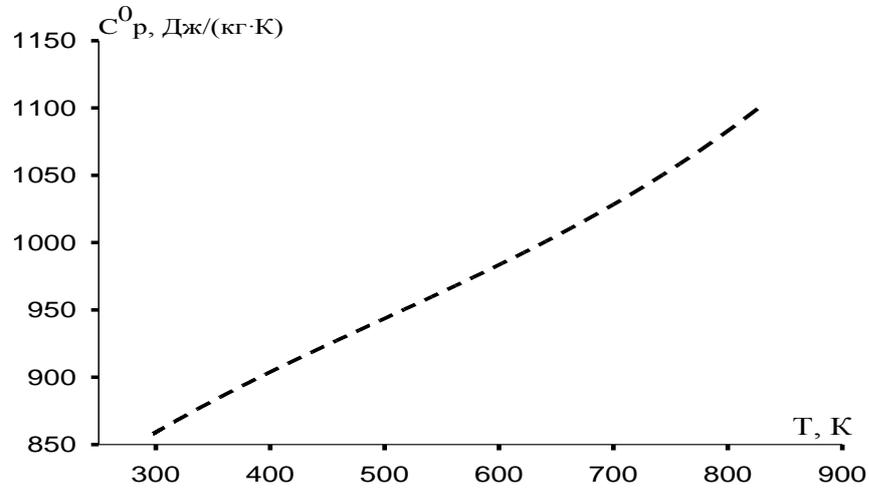


Рисунок 2.21. Температурная зависимость C_p^0 сплава АК12 [194].

Были использованы интегралы от удельной теплоемкости (Дж/моль·К) для вычисления температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса, по уравнению (2.19) [111]:

$$C_p^{oAK12} = 646.0491 + 1.0066 T - 1.2356 \cdot 10^{-3} T^2 - 8.2498 \cdot 10^{-7} T^3. \quad (2.47)$$

Рассчитанные по уравнениям (2.19) значения температурных зависимостей энтальпии (кДж/кг), энтропии (кДж/(кг·К)) и энергии Гиббса (кДж/кг К) для сплава АК12 представлены на рисунках 2.22-2.24 [111].

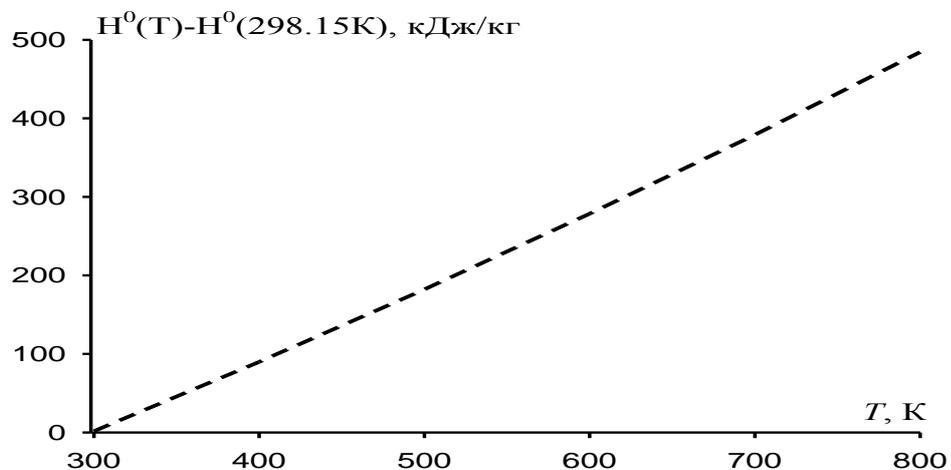


Рисунок 2.22. Температурная зависимость изменение энтальпии сплава АК12: точечная линия – эксперимент [111].

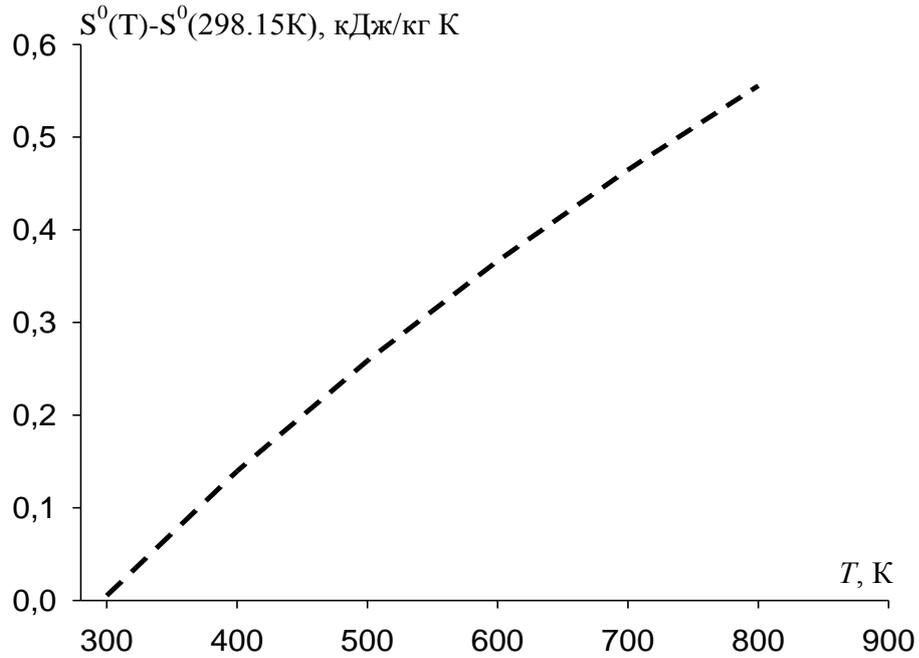


Рисунок 2.23. Температурная зависимость изменение энтропии для сплава АК12: точечная линия – эксперимент [111].

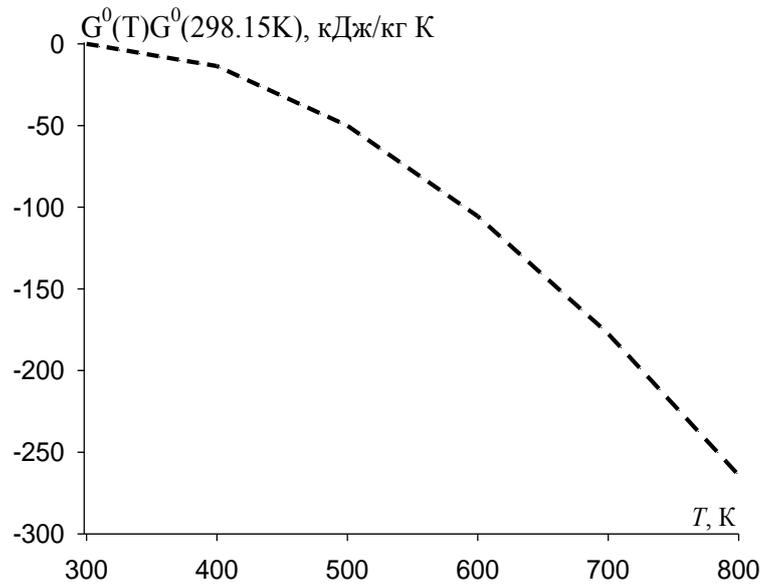


Рисунок 2.24. Температурная зависимость изменение энергии Гиббса для сплава АК12 [111].

Для сплава АК12 выведены следующие уравнения температурной зависимости изменение энтальпии (кДж/кг), энтропии (кДж/(кг·К)) и энергии Гиббса (кДж/кг·К) от температуры [111]:

$$\begin{aligned}
 H^0(T) - H^0(298.15K) = & -228034.584 + (646.0491T) + (0.5033T^2) - \\
 & - (4.12 \cdot 10^{-4} T^3) + (2.06 \cdot 10^{-7} T^4);
 \end{aligned}
 \tag{2.48}$$

$$S^0(T) - S^0(298.15K) = -3933,504 + (646.0491 \ln T) + (1.0066T) - (6.18 \cdot 10^{-4} T^2) + (2.75 \cdot 10^{-7} T^3); \quad (2.49)$$

$$G^0(T) - G^0(298.15K) = (-228034.60 + (4579.554 \cdot T) - (0.5033 \cdot T^2) + (2.06 \cdot 10^{-4} \cdot T^3) - 6.87 \cdot 10^{-8} \cdot T^4) - (646.0491 \cdot T(\ln T)). \quad (2.50)$$

При повышении температуры энтальпия, энтропия сплава АК12 увеличиваются, а энергия Гиббса снижается. Таким образом, полученные уравнения температурной зависимости изменения термодинамических функций отражают данные свойства сплава АК12 с точностью $R_{\text{корр.}} = 0.999$ [111].

Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава АК12, модифицированного скандием, иттрием и иттербием [96, 98, 103-105]. Экспериментально полученные данных зависимости температуры образцов сплава АК12, модифицированного скандием, иттрием и эрбием приведена на рисунке 2.25.

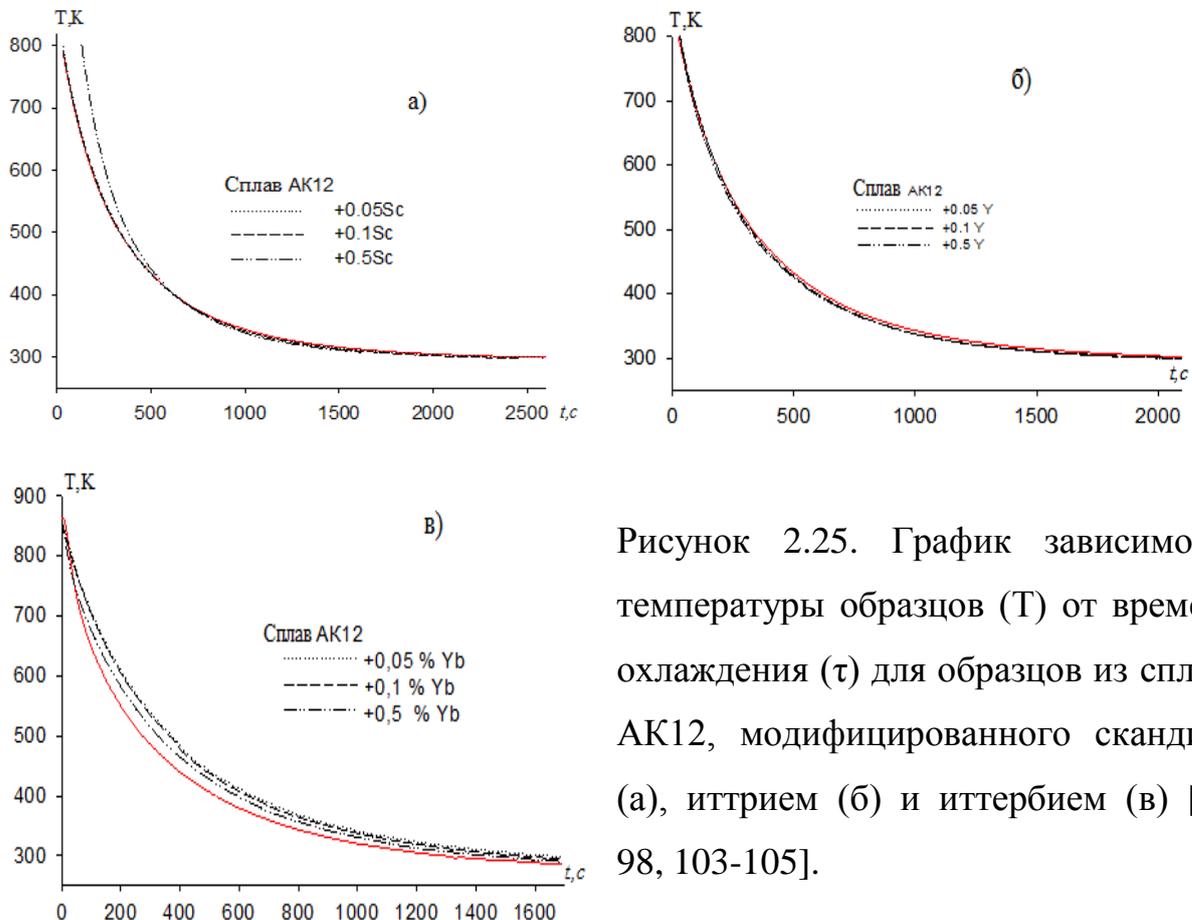


Рисунок 2.25. График зависимости температуры образцов (Т) от времени охлаждения (τ) для образцов из сплава АК12, модифицированного скандием (а), иттрием (б) и иттербием (в) [96, 98, 103-105].

Нами по уравнению (2.9) был рассчитана скорость охлаждения

образцов из сплавов, которые приведены на рисунке 2.26 графически в виде зависимости $dT/d\tau = f(T)$ [98, 103-105, 111].

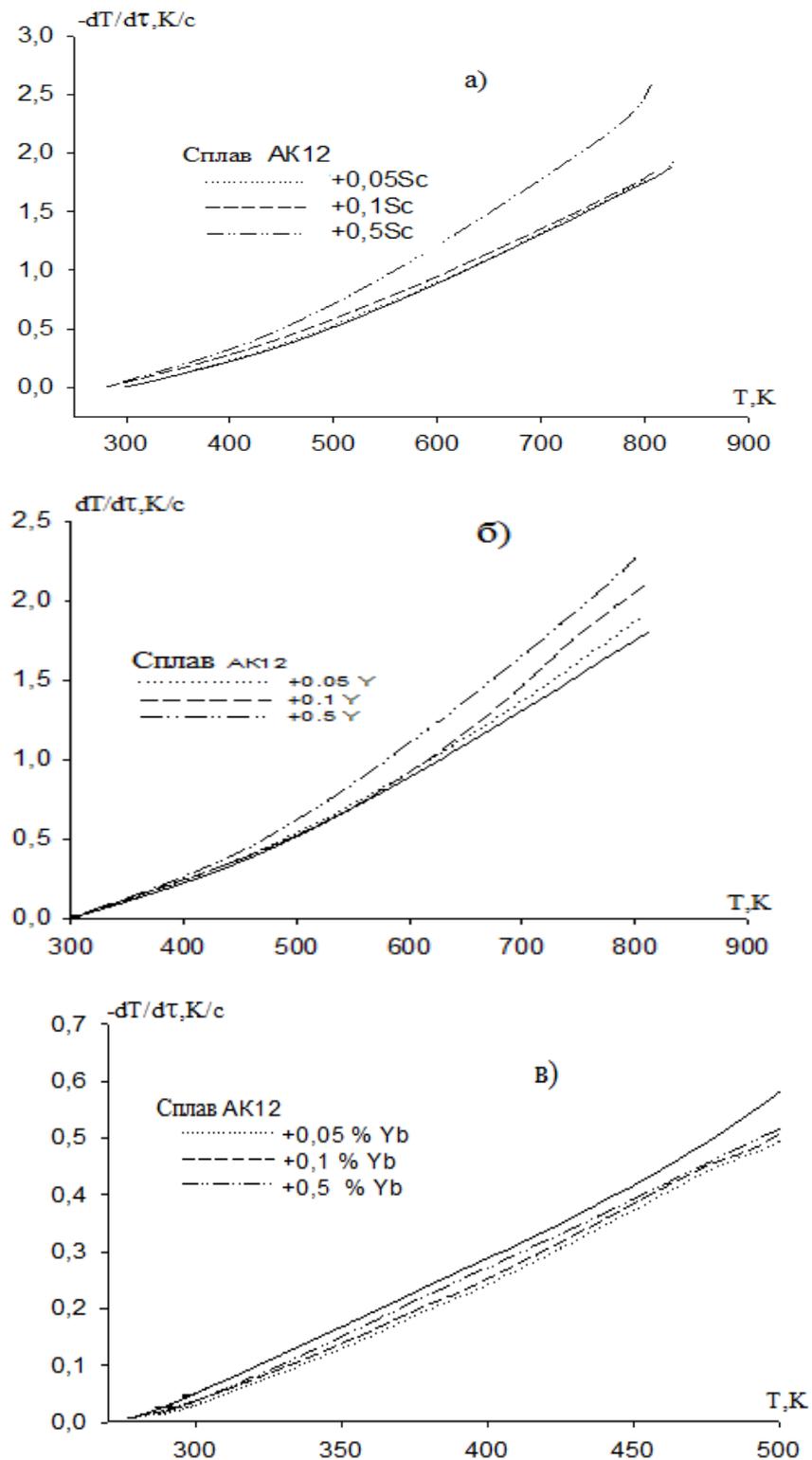


Рисунок 2.26. Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплава АК12, модифицированного скандием (а), иттрием (б) и иттербием (в) [98, 103-105, 111].

Для вычисления C_p^0 сплава АК12, модифицированного скандием, иттрием и иттербием, использованы значения α (Т) для сплава марки АК12 по уравнению (2.16). Зависимость C_p^0 от температуры для сплава АК1М2, модифицированного скандием, иттрием и иттербием, представлена в таблице 2.13 [96, 98, 103-105].

Обработывая полученные экспериментальные и имеющиеся литературные данные по теплоемкости сплава АК12 со скандием, иттрием и иттербием по программе Sigma Plot и используя уравнение (2.42), получили следующие полиномы температурной зависимости C_p^0 для сплава АК12 со скандием, иттрием и иттербием [98, 103-105, 111]:

$$C_p^{0\text{AK12}} = 646.0491 + 1.006T - 1.2356 \cdot 10^{-3} T^2 - 8.2498 \cdot 10^{-7} T^3, \quad R=1.000$$

$$C_p^{0\text{Sc}} = 489.8333 + 0.3765T + 4.7143 \cdot 10^{-4} T^2 + 3.0556 \cdot 10^{-7} T^3, \quad R=1,000 \quad (2.51)$$

$$C_p^{0\text{Y}} = 281.6429 + 0.0384 T + 6.1905 \cdot 10^{-5} T^2 - 5.879 \cdot 10^{-8} T^3, \quad R=1,000$$

Таблица 2.13

Значения коэффициентов в уравнении (2.11) для сплава АК12, модифицированного скандием, иттрием и иттербием [98, 103-105, 111]

| Содержание Sc, Y и Yb в сплаве АК12, мас. % | ΔT_1 , К | τ_1 , с | ΔT_2 , К | τ_2 , с | $\Delta T_1/\tau_1$, К/с | $\Delta T_2/\tau_2$, К/с | ΔT_0 , К |
|---|------------------|--------------|------------------|--------------|---------------------------|---------------------------|------------------|
| 0.0 | 209.89 | 161.68 | 338.62 | 503.78 | 1.30 | 0.67 | 297.41 |
| 0.05 Sc | 203.85 | 158.97 | 351.15 | 478.88 | 1.28 | 0.73 | 297.78 |
| 0.1 Sc | 190.88 | 164.51 | 360.10 | 482.74 | 1.16 | 0.75 | 295.72 |
| 0.5 Sc | 533.73 | 121.03 | 438.51 | 420.24 | 4.41 | 1.04 | 297.58 |
| 0.05 Y | 184.91 | 136.16 | 382.34 | 450.86 | 1.36 | 0.85 | 297.04 |
| 0.1 Y | 159.27 | 99.01 | 412.52 | 425.82 | 1.61 | 0.97 | 298.50 |
| 0.5 Y | 524.51 | 110.12 | 474.65 | 397.93 | 4.76 | 1.19 | 299.29 |
| 0.05 Yb | 184.87 | 182.21 | 386.29 | 514.83 | 1.01 | 0.75 | 284.95 |
| 0.1 Yb | 184.87 | 182.21 | 386.29 | 514.83 | 1.01 | 0.75 | 280.95 |
| 0.5 Yb | 106.07 | 62.89 | 464.56 | 427.94 | 1.69 | 1.09 | 284.22 |

Затем по экспериментально полученным величинам скорости образцов из сплавов и по рассчитанным результатам теплоемкости для сплава АК12 со скандием, иттрием и иттербием вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи (α , Вт/К·м²) (рис. 2.27).

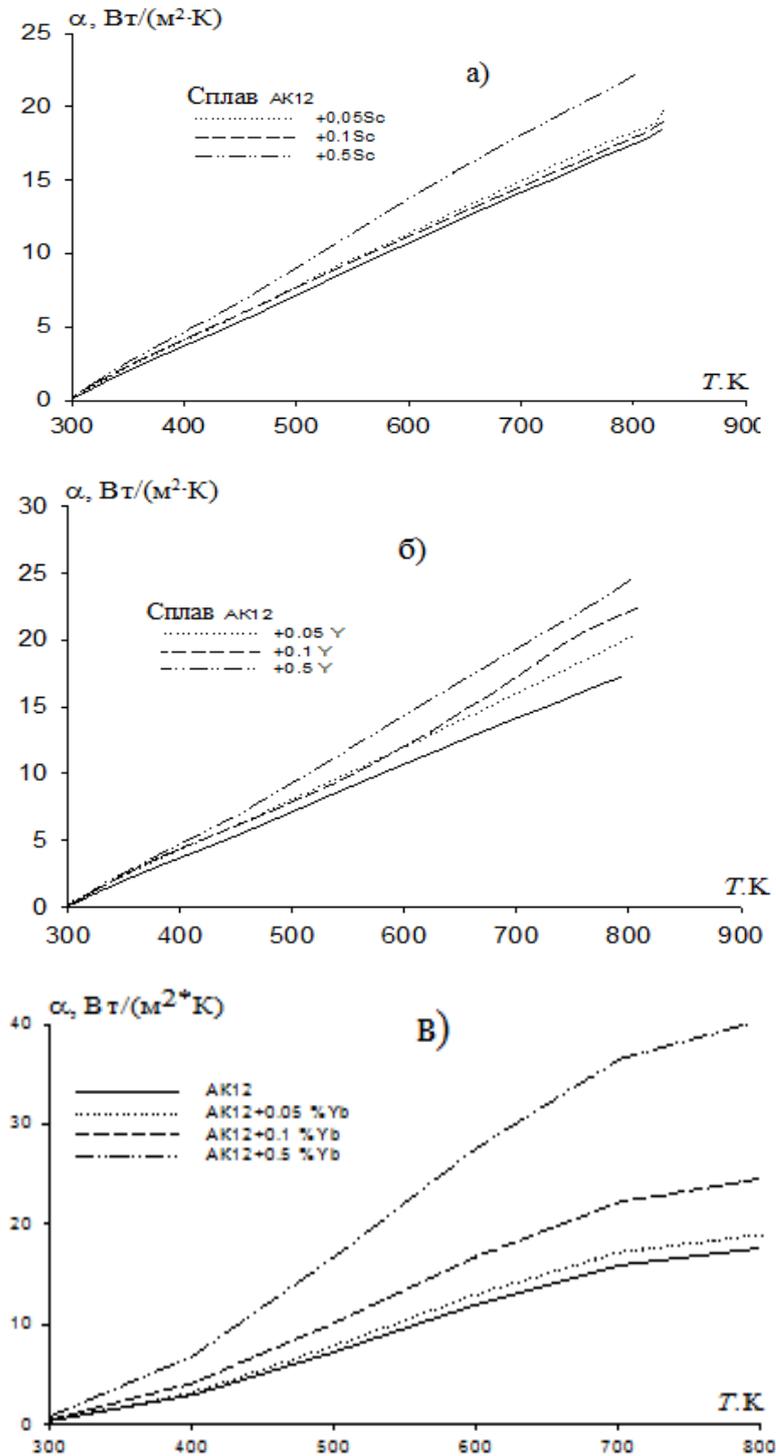


Рисунок 2.27. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АК12, модифицированного скандием (а), иттрием (б) и иттербием (в) [98,103-105, 111].

С использованием правила Наймона Коппа и значения скорости охлаждения, была рассчитана C_p^0 образцов из сплава АК12 с Sc, Y и Yb, мас.% по уравнение (2.46):

сплавы со скандием, мас.‰:

$$\begin{aligned} 0.05\% & : C_p^0 = 645.971 + 1.0063T + 1.2352 \cdot 10^{-3}T^2 - 8.2472 \cdot 10^{-7}T^3; \\ 0.1\% & : C_p^0 = 645.8929 + 1.006T - 1.2348 \cdot 10^{-3}T^2 - 8.2446 \cdot 10^{-7}T^3; \\ 0.5\% & : C_p^0 = 659.3058 + 0.9244T - 1.1 \cdot 10^{-3}T^2 + 7.436 \cdot 10^{-7}T^3. \end{aligned} \quad (2.52)$$

сплавы с иттрием, мас.‰:

$$\begin{aligned} 0.05\% & C_p^0 = 645.8669 + 1.0061T - 1.23 \cdot 10^{-3}T^2 + 8.245 \cdot 10^{-7}T^3; \\ 0.1\% & C_p^0 = 645.6847 + 1.0056T - 1.23 \cdot 10^{-3}T^2 + 8.241 \cdot 10^{-7}T^3; \\ 0.5\% & C_p^0 = 644.2271 + 1.0018T - 1.2291 \cdot 10^{-3}T^2 + 8.2056 \cdot 10^{-7}T^3; \end{aligned} \quad (2.53)$$

сплавы с иттербием, мас.‰:

$$\begin{aligned} 0.05\% & : C_p^0 = 643.6747 + 1.0023T - 1.2276 \cdot 10^{-3}T^2 + 8.1979 \cdot 10^{-7}T^3; \\ 0.1\% & : C_p^0 = 641.3004 + 0.998T - 1.2196 \cdot 10^{-3}T^2 + 6.356 \cdot 10^{-7}T^3; \\ 0.5\% & : C_p^0 = 622.3055 + 0.9634T - 1.1558 \cdot 10^{-3}T^2 + 7.7308 \cdot 10^{-7}T^3. \end{aligned} \quad (2.54)$$

В таблице 2.14 и на рисунке 2.28 приведены результаты, рассчитаны C_p^0 для сплава АК12 со скандием, иттрием и иттербием через 100К [98, 103-105].

Таблица 2.14

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/кг·К) сплава с скандием, иттрием и иттербием [183-186, 194]

| Содержание Sc, Y и Yb в сплаве АК12, мас.‰ | T, К | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
| 0.0 | 0.865 | 0.904 | 0.944 | 0.984 | 1.027 | 1.078 |
| 0.05 Sc | 0.857 | 0.902 | 0.943 | 0.982 | 1.026 | 1.080 |
| 0.1 Sc | 0.857 | 0.901 | 0.942 | 0.981 | 1.024 | 1.079 |
| 0.5 Sc | 0.860 | 0.900 | 0.940 | 0.979 | 1.023 | 1.078 |
| 0.05 Y | 0.858 | 0.903 | 0.945 | 0.985 | 1.031 | 1.086 |
| 0.1 Y | 0.857 | 0.902 | 0.943 | 0.983 | 1.030 | 1.083 |
| 0.5 Y | 0.850 | 0.901 | 0.941 | 0.980 | 1.025 | 1.076 |
| 0.05 Yb | 0.857 | 0.902 | 0.943 | 0.985 | 1.026 | 1.078 |
| 0.1 Yb | 0.853 | 0.898 | 0.938 | 0.979 | 1.023 | 1.075 |
| 0.5 Yb | 0.835 | 0.873 | 0.912 | 0.955 | 0.994 | 1.050 |

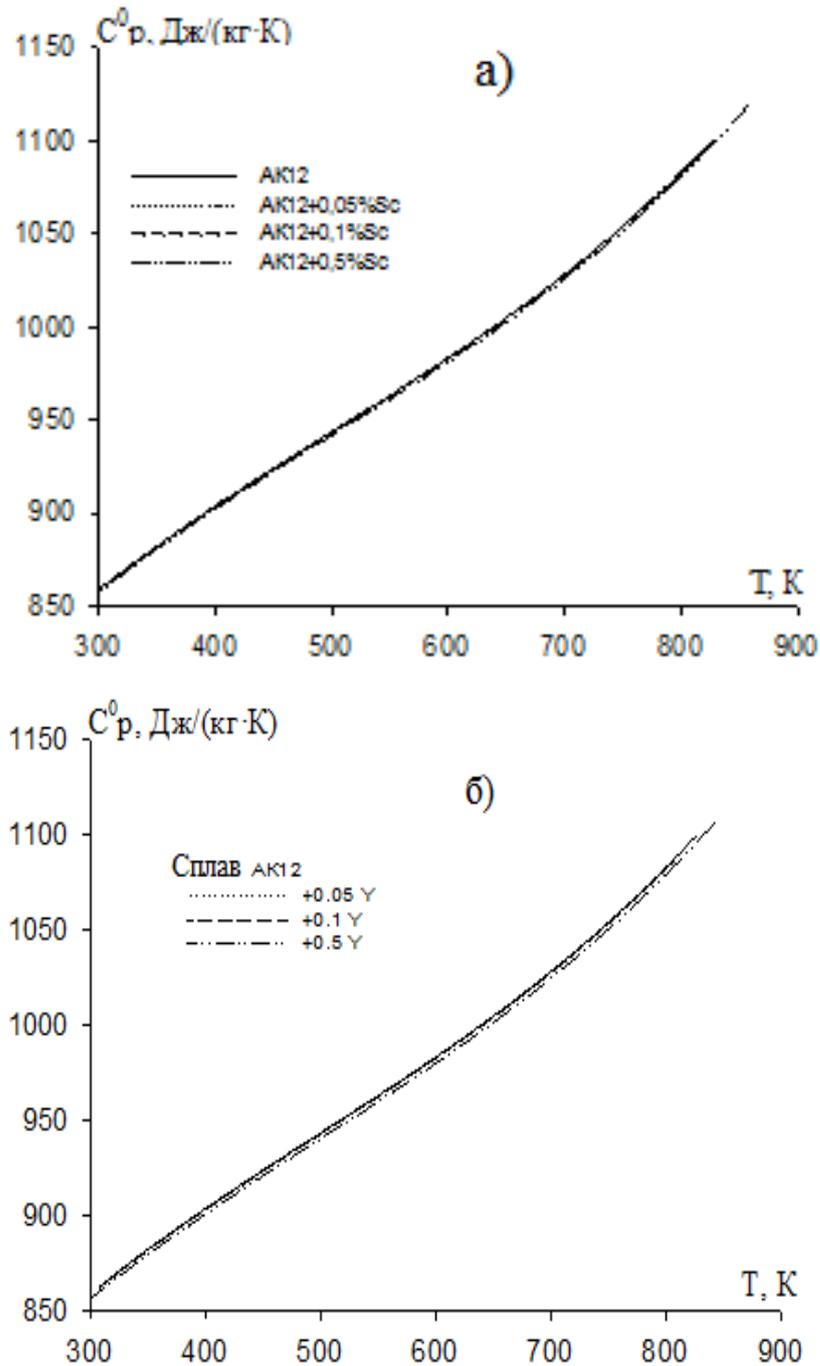


Рисунок 2.28. Температурная зависимость C_p^0 (кДж/кг·К) сплава АК12, модифицированного скандием (а) и иттрием (б) [98,103-105, 111].

С использованием уравнения (4.52) получены следующие полиномы изменений температурных зависимостей энтальпии (кДж/моль) для сплава АК12 с скандием, иттрием и иттербием, мас. % [98,103-105, 111]:
 сплавы со скандием, мас. %:

$$0.05\% \text{Sc} \quad H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = -227741.8883 + (645.268 T) + (0.5017 T^2) - \\ - (4.11 \cdot 10^{-4} T^3) + (2.06 \cdot 10^{-7} T^4);$$

$$0.1\% \text{Sc} \quad H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = -228051.6517 + (646.3583 T) + (0.50155 T^2) - \\ - (4.1 \cdot 10^{-4} T^3) + (2.05 \cdot 10^{-7} T^4); \quad (2.55)$$

$$0.5\% \text{Sc} \quad H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = -229499.8116 + (659.6058 T) + (0.4622 T^2) - \\ - (3.67 \cdot 10^{-4} T^3) + (1.86 \cdot 10^{-7} T^4).$$

сплавы с иттрием, мас. %:

$$0.05\% \quad H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = -228046.383 + (645.8669 T) + (0.50305 T^2) - \\ - (4.11 \cdot 10^{-4} T^3) + (2.06 \cdot 10^{-7} T^4);$$

$$0.1\% \quad H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = -22796.8612 + (645.6847 T) + (0.5028 T^2) - \\ - (4.11 \cdot 10^{-4} T^3) + (2.06 \cdot 10^{-7} T^4); \quad (2.56)$$

$$0.5\% \quad H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = -227361.565 + (644.2271 T) + (0.500935 T^2) - \\ - (4.1 \cdot 10^{-4} T^3) + (2.05 \cdot 10^{-7} T^4).$$

сплавы с иттербием, мас. %:

$$0.05\% \quad H^0(T) - H(298.15 \text{ K}) = -227214.0035 + 643.6747 T + 0.50115 T^2 - \\ - 4.09 \cdot 10^{-4} T^3 + 2.05 \cdot 10^{-7} T^4; \quad (2.57)$$

$$0.1\% \quad H^0(T) - H(298.15 \text{ K}) = -226393.4528 + 641.3004 T + 0.499 T^2 - \\ - 4.07 \cdot 10^{-4} T^3 + 2.04 \cdot 10^{-7} T^4;$$

$$0.5\% \quad H^0(T) - H(298.15 \text{ K}) = -219639.3672 + 622.6055 T + 0.481 T^2 - \\ - 3.85 \cdot 10^{-4} T^3 + 1.93 \cdot 10^{-7} T^4.$$

На рисунке 2.29 и в таблице 2.15 приведена температурная зависимость изменения энтальпии сплава АК12, модифицированного скандием, иттрием и иттербием через 100К [98,103-105, 111].

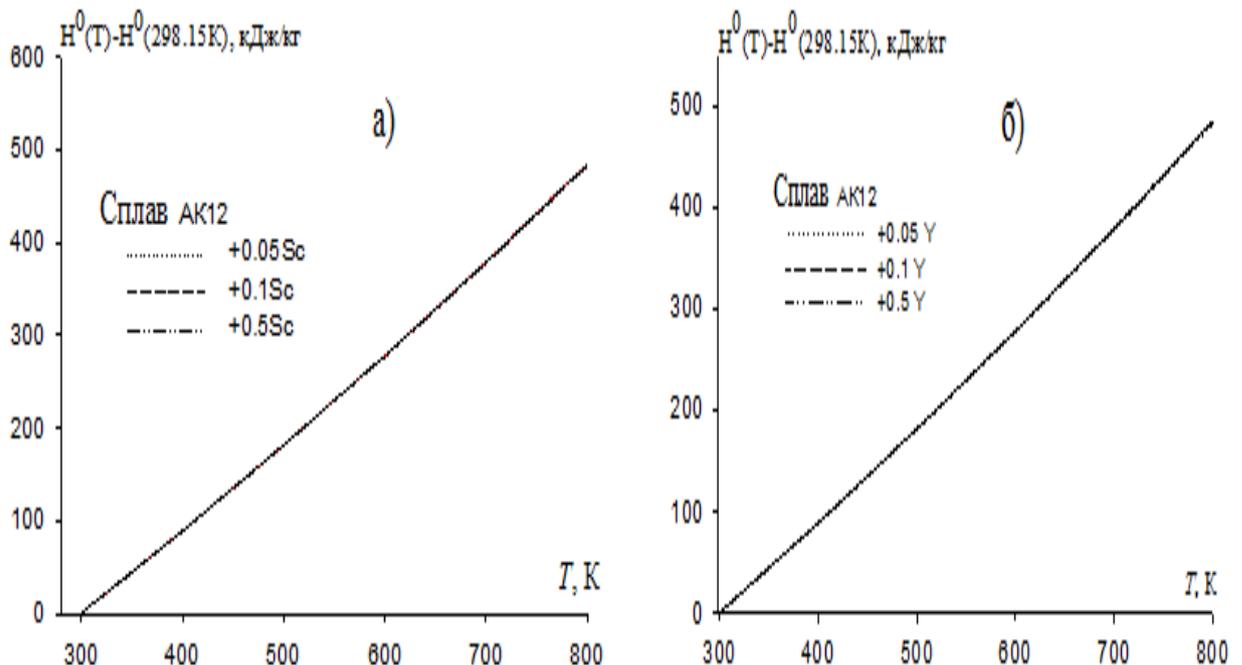


Рисунок 2.29. Температурная зависимость изменений энтальпии (кДж/кг) АК12, модифицированного скандием (а) и иттрием (б) [98,103-105, 111].

Температурная зависимость изменений энтальпии (кДж/кг) сплава АК12 модифицированного скандием, иттрием и иттербием [98,103-105, 111]

| Содержание Sc, Y и Yb в сплаве АК12, мас. % | $H^0(T) - H^0(298.15K)$, кДж/кг для сплавов | | | | | |
|--|--|-------|--------|--------|---------|--------|
| | Т, К | | | | | |
| | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
| 0.0 | 1.62 | 89.81 | 182.19 | 278.48 | 378.96 | 484.35 |
| 0.05 Sc | 1.56 | 89.60 | 181.81 | 277.95 | 378.26 | 483.50 |
| 0.1 Sc | 1.58 | 89.74 | 182.07 | 278.32 | 378.74 | 484.07 |
| 0.5 Sc | 1.57 | 89.56 | 181.60 | 277.48 | 377.47 | 482.27 |
| 0.05 Y | 1.55 | 89.75 | 182.14 | 278.49 | 379.04 | 484.54 |
| 0.1 Y | 1.58 | 89.78 | 182.19 | 278.58 | 379.21 | 484.82 |
| 0.5 Y | 1.58 | 89.48 | 181.54 | 277.52 | 377.64 | 482.66 |
| 0.05 Yb | 1.61 | 89.51 | 181.60 | 277.62 | 377.855 | 483.02 |
| 0.1 Yb | 1.57 | 89.14 | 180.88 | 276.55 | 376.40 | 481.18 |
| 0.5 Yb | 1.57 | 86.65 | 175.87 | 269.01 | 366.29 | 468.43 |

Используя уравнение (2.19) для изменение температурных зависимостей энтропии сплава АК12 со скандием, иттрием и иттербием, получены следующие уравнения, мас. %:

сплавы со скандием, мас. %:

$$\begin{aligned}
 0.05\% \quad & S^0(T) - S^0(298.15K) = -3928.233 + (645.268 \ln T) + (1.0034T) - \\
 & - (6.16 \cdot 10^{-4} T^2) + (2.74 \cdot 10^{-7} T^3); \\
 0.1\% \quad & S^0(T) - S^0(298.15K) = -3934.3469 + (646.3583 \ln T) + (1.0031T) - \\
 & - (6.15 \cdot 10^{-4} T^2) + (2.74 \cdot 10^{-7} T^3); \\
 0.5\% \quad & S^0(T) - S^0(298.15K) = -3991.459 + (659.6058 \ln T) + (0.9244T) - \\
 & - (5.50 \cdot 10^{-4} T^2) + (2.48 \cdot 10^{-7} T^3);
 \end{aligned} \tag{2.58}$$

сплавы с иттрием, мас. %:

$$\begin{aligned}
 0.05\% \quad & S^0(T) - S^0(298.15K) = -3932.477 + (645.8669 \ln T) + (1.0061T) - \\
 & - (6.16 \cdot 10^{-4} T^2) + (2.75 \cdot 10^{-7} T^3);
 \end{aligned} \tag{2.59}$$

$$\begin{aligned}
 0.1\% \quad & S^0(T) - S^0(298.15K) = -3931.2809 + (645.6847 \ln T) + (1.0056T) - \\
 & - (6.15 \cdot 10^{-4} T^2) + (2.75 \cdot 10^{-7} T^3);
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 0.5\% \quad & S^0(T) - S^0(298.15K) = -3921.459 + (644.2271 \ln T) + (1.00187T) - \\
 & - (6.15 \cdot 10^{-4} T^2) + (2.74 \cdot 10^{-7} T^3).
 \end{aligned} \tag{2.60}$$

иттербием, мас. %

$$\begin{aligned}
 0.05\% \quad S^0(T) - S^0(298.15K) &= -3918.809 + (643.6747 \ln T) + (1.0023T) - \\
 &- (6.14 \cdot 10^{-4} T^2) + (2.73 \cdot 10^{-7} T^3); \\
 0.1\% \quad S^0(T) - S^0(298.15K) &= -3903.8671 + (641.3004 \ln T) + (0.998T) - \\
 &- (6.1 \cdot 10^{-4} T^2) + (2.72 \cdot 10^{-7} T^3); \\
 0.5\% \quad S^0(T) - S^0(298.15K) &= -3788.154 + (622.3055 \ln T) + (0.9634T) - \\
 &- (5.78 \cdot 10^{-4} T^2) + (2.58 \cdot 10^{-7} T^3).
 \end{aligned} \tag{2.60}$$

На рисунке 2.30 и в таблице 2.16 приведены результаты расчета температурной зависимости изменения энтропии для сплавов по уравнениям (2.58-2.60) через 100К.

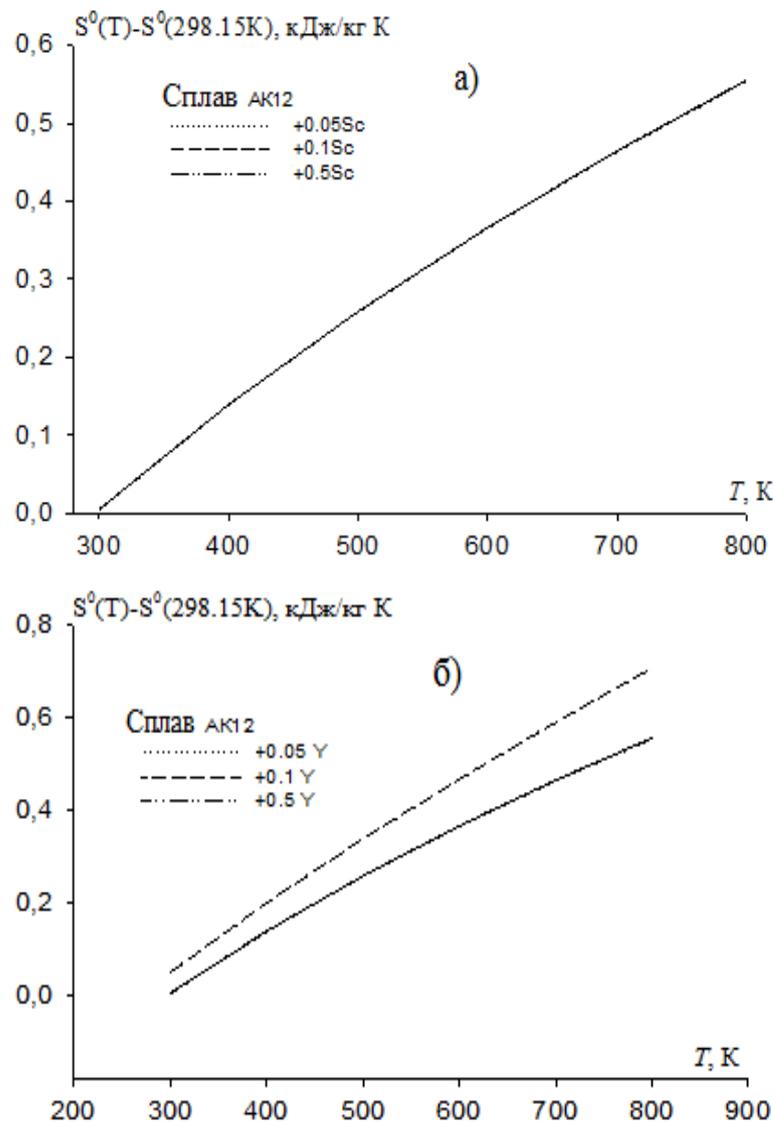


Рисунок 2.30. Температурная зависимость изменений энтропии (кДж/кг·К) сплава АК12, модифицированного скандием (а) и иттрием (б)

[98, 103-105, 111].

Расчитанные значения изменений энтропии для сплава АК12 со скандием, иттрием и иттербием [98, 103-105, 111]

| Содержание Sc, Y и Yb в сплаве АК12, мас. % | $S^0(T) - S^0(298.15K)$, кДж/кг·К для сплавов | | | | | |
|---|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| | T, К | | | | | |
| | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
| 0.0 | 0.0048 | 0.1393 | 0.2585 | 0.3626 | 0.4646 | 0.5543 |
| 0.05 Sc | 0.0051 | 0.1394 | 0.2582 | 0.3656 | 0.4638 | 0.5544 |
| 0.1 Sc | 0.0052 | 0.1393 | 0.2585 | 0.3662 | 0.4646 | 0.5554 |
| 0.5 Sc | 0.0025 | 0.1394 | 0.2582 | 0.3645 | 0.4634 | 0.5593 |
| 0.05 Y | 0.0052 | 0.1352 | 0.2587 | 0.3664 | 0.4648 | 0.5557 |
| 0.1 Y | 0.0500 | 0.2004 | 0.3381 | 0.4669 | 0.5889 | 0.7059 |
| 0.5 Y | 0.0052 | 0.1393 | 0.2582 | 0.3645 | 0.4636 | 0.5514 |
| 0.05 Yb | 0.0053 | 0.1390 | 0.2579 | 0.3652 | 0.4632 | 0.5535 |
| 0.1 Yb | 0.0058 | 0.1390 | 0.2573 | 0.3641 | 0.4621 | 0.5522 |
| 0.5 Yb | 0.0035 | 0.1347 | 0.2498 | 0.3553 | 0.4485 | 0.5356 |

Используя уравнение (2.19) для сплава АК12 со скандием, иттрием и иттербием, были получены следующие полиномы температурной зависимости изменений энергии Гиббса, мас. %:

сплавы со скандием, мас. %:

$$0.05\% \quad : G^0(T) - G^0(298.15K) = (-227741.888 + (4573.50107 \cdot T) - (0.5017 \cdot T^2) + (2.05 \cdot 10^{-4} \cdot T^3) - 6.82 \cdot 10^{-8} \cdot T^4) - (645.268 \cdot T(\ln T));$$

$$0.1\% \quad : G^0(T) - G^0(298.15K) = (-228051.6517 + (4580.705182 \cdot T) - (0.50155 \cdot T^2) + (2.05 \cdot 10^{-4} \cdot T^3) - 6.84 \cdot 10^{-8} \cdot T^4) - (646.3583 \cdot T(\ln T)); \quad (2.61)$$

$$0.5\% \quad : G^0(T) - G^0(298.15K) = (-229499 + (4651.065004 \cdot T) - (0.4622 \cdot T^2) + (1.83 \cdot 10^{-4} \cdot T^3) - 6.2 \cdot 10^{-8} \cdot T^4) - (659.6058 \cdot T(\ln T));$$

сплавы с иттрием, мас. %:

$$0.05\% \quad G^0(T) - G^0(298.15K) = (-228046.383 + (4578.3437 \cdot T) - (0.5030 \cdot T^2) + (2.05 \cdot 10^{-4} \cdot T^3) - 6.87 \cdot 10^{-8} \cdot T^4) - (645.8689 \cdot T(\ln T));$$

$$0.1\% \quad G^0(T) - G^0(298.15K) = (-227967.8612 + (4576.9655 \cdot T) - (0.5028 \cdot T^2) + (2.05 \cdot 10^{-4} \cdot T^3) - 6.87 \cdot 10^{-8} \cdot T^4) - (645.6847 \cdot T(\ln T)); \quad (2.62)$$

$$0.1 \% \quad G^0(T) - G^0(298.15 K) = (-227361.565 + (4566.0645 \cdot T) - (0.50093 \cdot T^2) + (2.05 \cdot 10^{-4} \cdot T^3) - 6.84 \cdot 10^{-8} \cdot T^4) - (644.2271 \cdot T(\ln T)).$$

сплавы с иттербием, мас. %:

$$0.05 \% \text{ Yb} \quad G^0(T) - G^0(298.15 K) = (-227214 + (4562.4841 \cdot T) - (0.5011 \cdot T^2) + (2.05 \cdot 10^{-4} \cdot T^3) - 6.83 \cdot 10^{-8} \cdot T^4) - (643.6747 \cdot T(\ln T));$$

$$0.1 \% \text{ Yb} \quad G^0(T) - G^0(298.15 K) = (-226393.4528 + (4545.1649 \cdot T) - (0.499 \cdot T^2) + (2.03 \cdot 10^{-4} \cdot T^3) - 6.7 \cdot 10^{-8} \cdot T^4) - (641.3004 \cdot T(\ln T)); \quad (2.63)$$

$$0.5 \% \text{ Yb} \quad G^0(T) - G^0(298.15 K) = (-21639.3672 + (4410.4598 \cdot T) - (0.4817 \cdot T^2) + (1.93 \cdot 10^{-4} \cdot T^3) - 6.44 \cdot 10^{-8} \cdot T^4) - (622.3055 \cdot T(\ln T)).$$

В таблице 2.17 и на рисунке 2.31 приведены результаты вычисления температурной зависимости изменения $G(T)$ через 50К для сплава АК12 со скандием, иттрием и иттербием [98, 103-105, 111].

Таблица 2.17

Температурная зависимость изменений $G(T)$ для сплава АК12, с скандием, иттрием и иттербием

| Содержание Sc, Y и Yb в сплаве АК12, мас. % | $G^0(T) - G^0(298.15)$, кДж/кг для сплавов | | | | | |
|---|---|--------|---------|---------|---------|---------|
| | Т, К | | | | | |
| | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
| 0.0 | -0.063 | -13.63 | -50.09 | -105.53 | -177.42 | -264.04 |
| 0.05 Sc | -0.004 | -13.68 | -50.12 | -105.49 | -177.29 | -263.82 |
| 0.1 Sc | -0.004 | -13.70 | -50.17 | -105.59 | -177.47 | -264.06 |
| 0.5 Sc | -0.013 | -13.71 | -50.11 | -105.43 | -177.14 | -263.53 |
| 0.05 Y | -0.007 | -13.72 | -50.22 | -105.77 | -177.68 | -264.41 |
| 0.1 Y | -0.005 | -13.71 | -50.19 | -105.69 | -177.59 | -264.29 |
| 0.5 Y | -0.004 | -13.66 | -50.023 | -105.29 | -176.95 | -263.30 |
| 0.05 Yb | -0.004 | -13.65 | -49.99 | -105.23 | -176.86 | -263.15 |
| 0.1 Yb | -0.175 | -13.84 | -50.14 | -105.29 | -176.81 | -262.97 |
| 0.5 Yb | -0.015 | -13.25 | -48.44 | -101.96 | -171.35 | -255.03 |

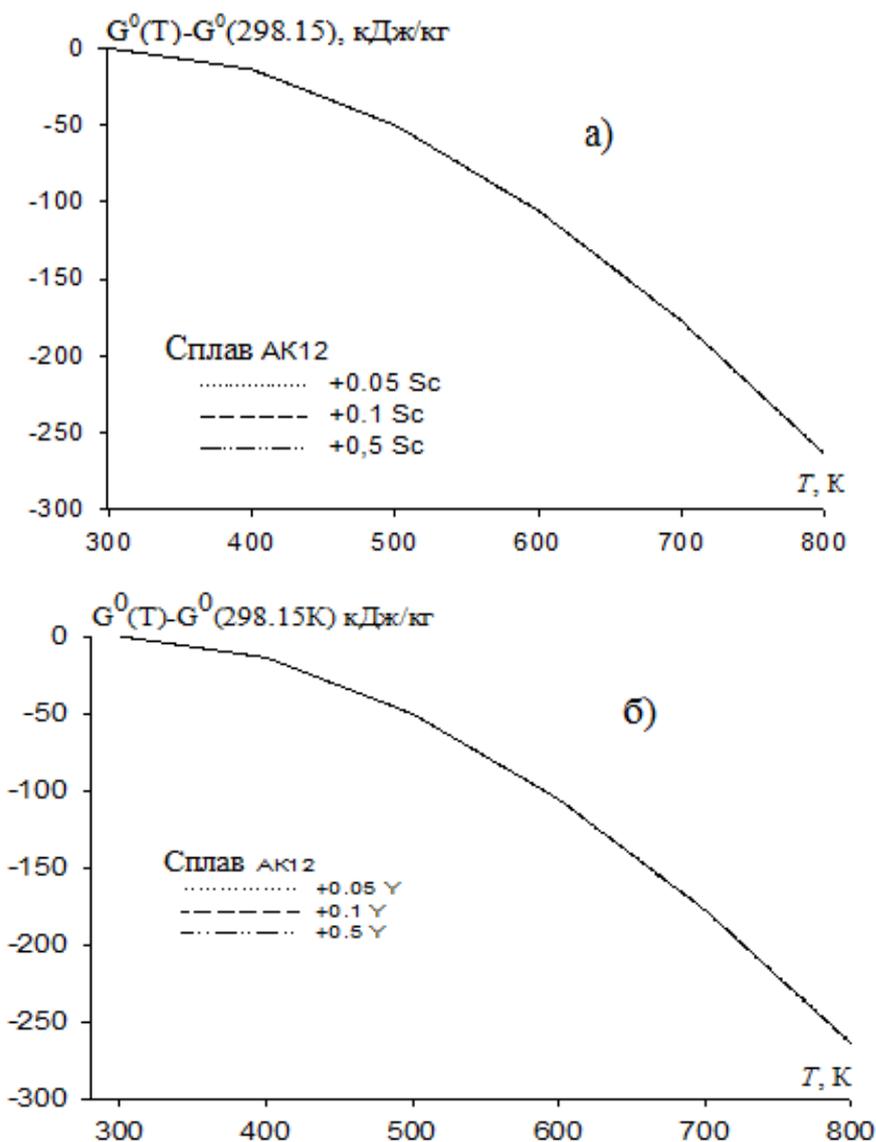


Рисунок 2.31. Температурная зависимость изменений энергии Гиббса для сплава АК12 с скандием (а) и иттрием (б) [111].

Проведенные исследования показали, что с ростом температуры и содержания скандия, энтальпия, энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса незначительно уменьшаются. Теплоёмкость сплавов с температурой растёт, а от содержания скандия уменьшается [111].

Теплоемкость и изменения термодинамических функций сплава АК12, с сурьмой [111]. Исследования проводились в интервале температур 293-873К. Экспериментально полученные результаты зависимости температуры образцов из сплава АК12 с сурьмой, представлены на рисунке 2.32 [111].

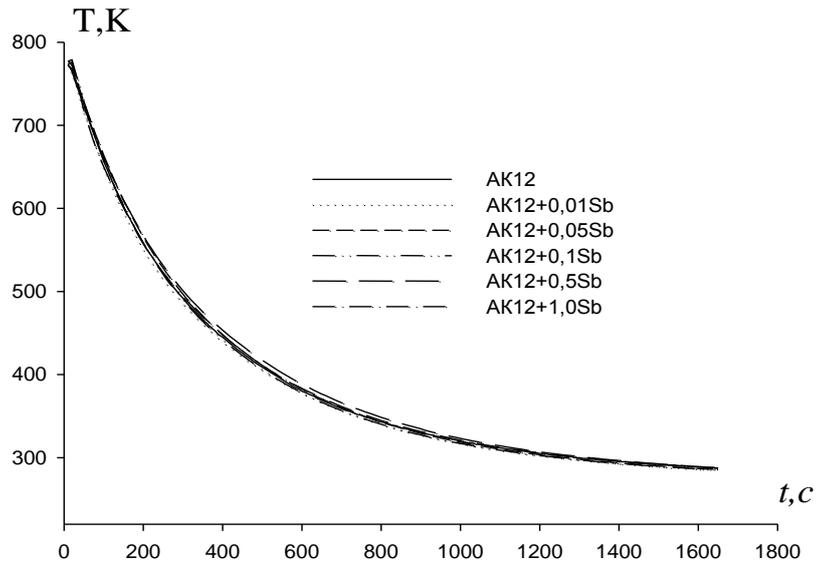


Рисунок 2.32. График зависимости температуры образцов от времени охлаждения для образцов из сплава АК12 с сурьмой [111].

Дифференцируя полученные результаты зависимости температуры охлаждения образцов из сплавов от времени, выводим уравнение (2.11) для определения скорости охлаждения сплава АК12 с сурьмой и вычисляем скорости охлаждения образцов из сплавов. Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (4.9) для исследованных сплавов приведены в таблице 2.18 [111].

Для вычисления C_p^0 сплава АК12, модифицированного сурьмой, были использованы $\alpha(T)$ для указанного сплава по уравнению 2.45 [111].

Таблица 2.18

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.11) для сплава АК12 с сурьмой [111]

| Содержание Sb в сплаве АК12, мас. % | a , К | $b \cdot 10^{-3}$, c^{-1} | p , К | k , c^{-1} | ab , Kc^{-1} | pk , Kc^{-1} |
|-------------------------------------|---------|------------------------------|---------|---------------------|------------------|------------------|
| - | 457.12 | 3.32 | 333.46 | $9.4 \cdot 10^{-5}$ | 1.52 | 0.04 |
| 0.01 | 432.21 | 3.60 | 353.30 | $1.3 \cdot 10^{-4}$ | 1.54 | 0.048 |
| 0.05 | 475.87 | 3.10 | 318.10 | $6.8 \cdot 10^{-5}$ | 1.48 | 0.023 |
| 0.1 | 462.71 | 3.43 | 335.98 | $1.1 \cdot 10^{-4}$ | 1.58 | 0.032 |
| 0.5 | 464.45 | 2.96 | 420.20 | $6.9 \cdot 10^{-5}$ | 1.36 | 0.027 |
| 1.0 | 462.18 | 3.14 | 321.80 | $6.7 \cdot 10^{-5}$ | 1.45 | 0.024 |

Для сплава АК12 и сплавов с сурьмой, (мас.%) используя значения коэффициента теплоотдачи (α), вычислено экспериментальное значение C_p^0 :

$$\begin{aligned}
 0.01\% \text{ Sb } C_p^0 &= 641.6577 + 0.6703T - 7.2255 \cdot 10^{-4}T^2 + 6.5475 \cdot 10^{-7}T^3; \\
 0.05\% \text{ Sb } C_p^0 &= 641.568 + 0.6702T - 7.2241 \cdot 10^{-4}T^2 + 6.5462 \cdot 10^{-7}T^3; \\
 0.1\% \text{ Sb } C_p^0 &= 641.2539 + 0.6698T - 7.2192 \cdot 10^{-4}T^2 + 6.5415 \cdot 10^{-7}T^3; \\
 0.5\% \text{ Sb } C_p^0 &= 639.4591 + 0.6673T - 7.1912 \cdot 10^{-4}T^2 + 6.5148 \cdot 10^{-7}T^3; \\
 1.0\% \text{ Sb } C_p^0 &= 637.2156 + 0.6641T - 7.1562 \cdot 10^{-4}T^2 + 6.4813 \cdot 10^{-7}T^3.
 \end{aligned}
 \tag{2.64}$$

В таблице 2.19 и на рисунке 2.33 представлены результаты значения C_p^0 для спла АК12 с сурьмой через 50К [111].

Использовали интегралы от молярной теплоемкости для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (2.19) [111].

Таблица 2.19

Температурная зависимость C_p^0 (Дж/кг·К) сплава АК12 с сурьмой [111]

| Т, К | Содержание сурьмы в сплаве АК12, мас.% | | | | | |
|------|--|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0.0 | 0.01 | 0.05 | 0.1 | 0.5 | 1.0 |
| 300 | 794.32 | 794.87 | 794.52 | 793.61 | 791.86 | 788.23 |
| 350 | 814.82 | 814.75 | 814.87 | 814.69 | 811.30 | 808.63 |
| 400 | 835.19 | 835.38 | 834.90 | 834.78 | 832.18 | 828.22 |
| 450 | 855.73 | 855.21 | 855.89 | 855.48 | 852.58 | 849.79 |
| 500 | 877.17 | 877.09 | 876.12 | 876.21 | 873.41 | 870.62 |
| 550 | 898.64 | 898.62 | 898.41 | 898.89 | 896.10 | 892.12 |
| 600 | 924.08 | 924.15 | 924.18 | 923.20 | 920.60 | 917.18 |
| 650 | 950.80 | 950.71 | 950.31 | 950.29 | 947.58 | 943.79 |
| 700 | 980.89 | 980.88 | 980.29 | 979.32 | 976.40 | 972.21 |
| 750 | 1013.49 | 1013.38 | 1013.21 | 1012.59 | 1009.38 | 1005.48 |
| 800 | 1049.89 | 1049.61 | 1049.30 | 1048.90 | 1045.88 | 1041.08 |

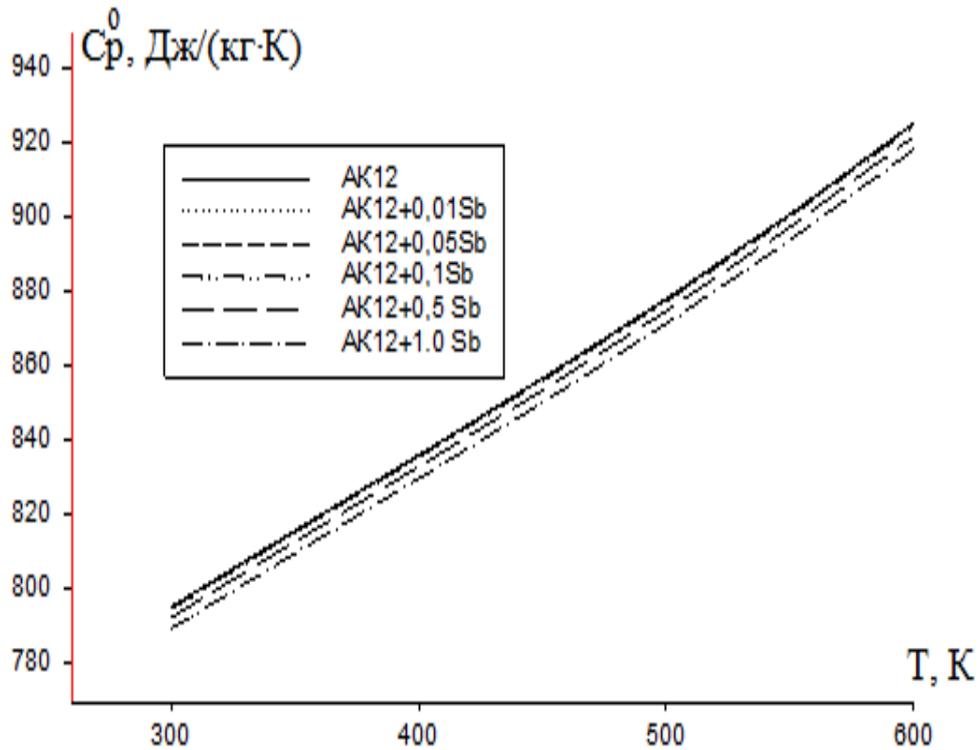


Рисунок 2.33. Температурная зависимость C_p^0 (Дж/кг·К) сплава АК12 с сурьмой [111].

Получены следующие уравнения температурных зависимостей изменений энтальпии (Дж/моль) для сплава АК12 [111]:

$$H^0(T) - H^0(298.15K) = -228034.584 + (646.0491T) + (0.5033T^2) - (4.12 \cdot 10^{-4}T^3) + (2.06 \cdot 10^{-7}T^4); \quad (2.48)$$

и сплавов с сурьмой, мас. %:

$$0.01\% \text{Sb } H(T) = H(0) + 17.14017T + 0.00905T^2 - 6.5316 \cdot 10^{-4}T^3 + 4.439 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$0.05\% \text{Sb } H(T) = H(0) + 17.3993T + 0.00905T^2 - 6.5303 \cdot 10^{-4}T^3 + 4.4382 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$0.1\% \text{Sb } H(T) = H(0) + 17.4485T + 0.0091T^2 - 6.5476 \cdot 10^{-4}T^3 + 4.4497 \cdot 10^{-9}T^4; \quad (2.65)$$

$$0.5\% \text{Sb } H(T) = H(0) + 17.828T + 0.0093T^2 - 6.683 \cdot 10^{-4}T^3 + 4.0543 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$0.5\% \text{Sb } H(T) = H(0) + 17.8738T + 0.0093T^2 - 6.691 \cdot 10^{-4}T^3 + 4.545 \cdot 10^{-9}T^4.$$

На таблице 2.20 и рисунке 2.34 приведены результаты расчёта изменения энтальпии сплава АК12 с сурьмой через 50К [111].

Температурная зависимость изменение энтальпии (Дж/моль) сплава АК12,
с сурьмой [111]

| Т, К | Содержание сурьмы в сплаве АК12, мас.% | | | | | |
|------|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0.0 | 0.01 | 0.05 | 0.1 | 0.5 | 1.0 |
| 300 | 4,88 | 4,89 | 4,89 | 4,90 | 5,12 | 5,15 |
| 350 | 5,86 | 5,86 | 5,87 | 6,10 | 6,25 | 6,27 |
| 400 | 7,19 | 7,18 | 7,19 | 7,22 | 7,40 | 7,42 |
| 450 | 8,28 | 8,29 | 8,34 | 8,37 | 8,57 | 8,59 |
| 500 | 9,33 | 9,50 | 9,51 | 9,55 | 9,79 | 9,80 |
| 550 | 10,69 | 10,72 | 10,72 | 10,76 | 10,96 | 11,03 |
| 600 | 11,88 | 11,95 | 11,95 | 11,97 | 12,29 | 12,31 |
| 650 | 13,19 | 13,22 | 13,22 | 13,27 | 13,59 | 13,62 |
| 700 | 14,49 | 14,53 | 14,54 | 14,59 | 14,93 | 14,95 |
| 750 | 15,79 | 15,88 | 15,87 | 15,94 | 16,32 | 16,34 |
| 800 | 17,20 | 17,26 | 17,28 | 17,34 | 17,75 | 17,78 |
| 850 | 18,71 | 18,73 | 18,72 | 18,80 | 19,24 | 19,27 |

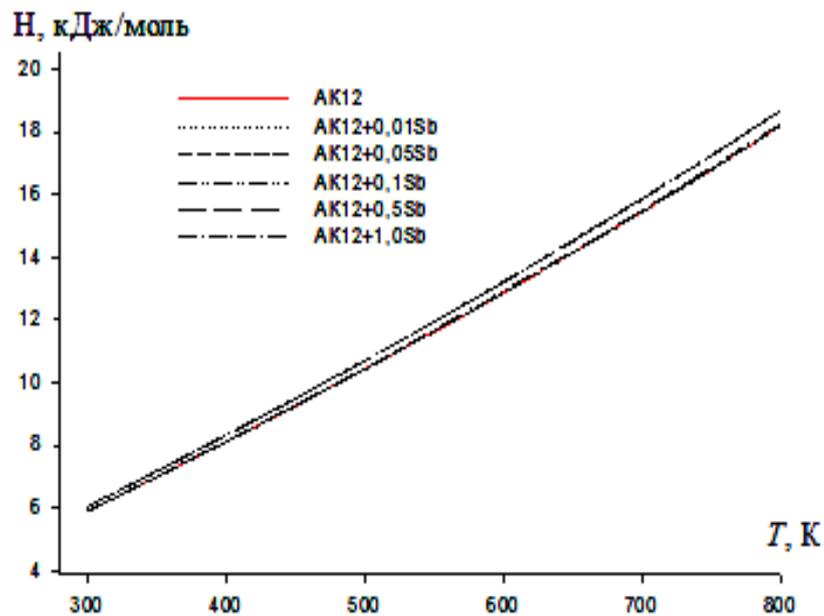


Рисунок 2.34. Температурная зависимость изменений энтальпии для сплава АК12, с сурьмой [111].

Для температурной зависимости изменений энтропии сплава АК12 получены следующие полиномы:

$$S^0(T) - S^0(298.15 \text{ K}) = -3933.504 + (646.0491 \ln T) + (1.0066 T) - (6.18 \cdot 10^{-4} T^2) + (2.75 \cdot 10^{-7} T^3); \quad (2.49)$$

и сплава АК12 с сурьмой, мас. %:

$$0.01\% \text{ Sb } S(T) = 17.1017 \ln T + 0.0181 T - 9.7975 \cdot 10^{-6} T^2 + 5.9186 \cdot 10^{-9} T^3;$$

$$0.05\% \text{ Sb } S(T) = 17.3993 \ln T + 0.0181 T - 9.7955 \cdot 10^{-6} T^2 + 5.9176 \cdot 10^{-9} T^3;$$

$$0.1\% \text{ Sb } S(T) = 17.4485 \ln T + 0.0181 T - 9.8215 \cdot 10^{-6} T^2 + 5.933 \cdot 10^{-9} T^3; \quad (2.66)$$

$$0.5\% \text{ Sb } S(T) = 17.828 \ln T + 0.0186 T - 1.024 \cdot 10^{-5} T^2 + 6.0543 \cdot 10^{-9} T^3;$$

$$0.5\% \text{ Sb } S(T) = 17.8738 \ln T + 0.0186 T - 1.0036 \cdot 10^{-6} T^2 + 6.06 \cdot 10^{-9} T^3.$$

В таблице 2.21 и на рисунке 2.35 приведены результаты расчета изменения энтропии по уравнениям (2.49) и (2.66) через 50К [111].

Таблица 2.21

Температурная зависимость изменений энтропии (Дж/моль·К)
для сплава АК12 с сурьмой [111]

| Т, К | Содержание сурьмы в сплаве АК12, мас. % | | | | | |
|------|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0.0 | 0.01 | 0.05 | 0.1 | 0.5 | 1.0 |
| 300 | 102.89 | 102.83 | 102.80 | 103.29 | 106.12 | 105.78 |
| 350 | 106.40 | 106.42 | 106.36 | 106.68 | 105.59 | 109.28 |
| 400 | 109.32 | 109.34 | 109.35 | 109.66 | 108.51 | 112.42 |
| 450 | 112.11 | 112.12 | 112.12 | 112.38 | 112.09 | 115.14 |
| 500 | 114.48 | 114.53 | 114.49 | 114.90 | 114.86 | 117.69 |
| 550 | 116.80 | 116.81 | 116.82 | 116.17 | 117.38 | 119.98 |
| 600 | 118.89 | 118.98 | 118.96 | 119.31 | 119.75 | 122.24 |
| 650 | 120.93 | 120.96 | 120.97 | 121.35 | 121.95 | 124.34 |
| 700 | 122.92 | 122.95 | 122.90 | 123.30 | 123.84 | 126.32 |
| 750 | 124.73 | 124.80 | 124.81 | 125.19 | 125.96 | 128.24 |
| 800 | 126.60 | 126.61 | 126.59 | 126.87 | 127.94 | 130.09 |
| 850 | 128.34 | 128.38 | 128.35 | 128.76 | 129.79 | 131.87 |

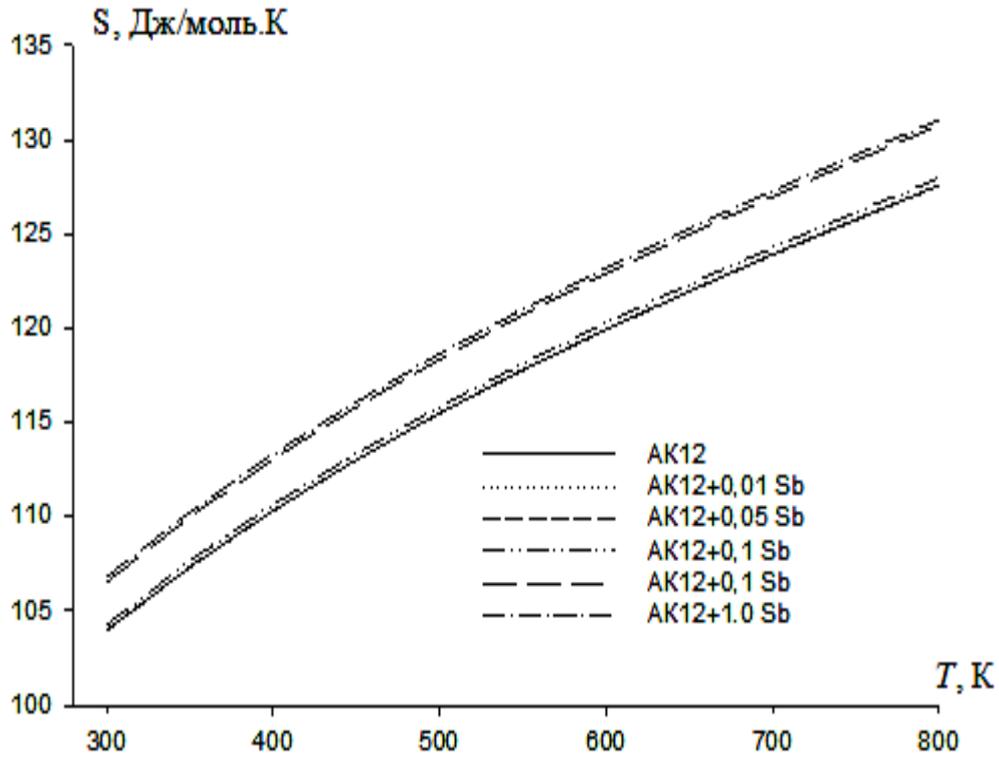


Рисунок 2.35. Кривые температурной зависимости изменение энтропии (Дж/моль·К) для сплава АК12 с сурьмой [111].

Выведены для температурной зависимости изменение энергии Гиббса для сплава АК12, следующие уравнения [111].

$$G^0(T) - G^0(298.15K) = (-228034.60 + (4579.554 \cdot T) - (0.5033 \cdot T^2) + (2.06 \cdot 10^{-4} \cdot T^3) - 6.87 \cdot 10^{-8} \cdot T^4) - (646.0491 \cdot T(\ln T)); \quad (2.50)$$

сплавы с сурьмой, мас. %:

$$0.01\% \text{Sb } G(T) = -17.4017 T(\ln T - 1) - 0.00905 T^2 + 3.2662 \cdot 10^{-6} T^3 - 1.4796 \cdot 10^{-9} T^4;$$

$$0.01\% \text{Sb } G(T) = -17.3993 T(\ln T - 1) - 0.00905 T^2 - 3 \cdot 10^{-6} T^3 - 1.4796 \cdot 10^{-9} T^4; \quad (2.67)$$

$$0.1\% \text{Sb } G(T) = -17.4485 T(\ln T - 1) - 0.0091 T^2 - 3.2739 \cdot 10^{-6} T^3 - 1.4833 \cdot 10^{-9} T^4;$$

$$0.5\% \text{ Sb } G(T) = -17.828 T(\ln T - 1) - 0.0093 T^2 - 3.341 \cdot 10^{-6} T^3 - 1.5136 \cdot 10^{-9} T^4;$$

$$1.0\% \text{ Sb } G(T) = -17.8738 T(\ln T - 1) - 0.0093 T^2 - 3.345 \cdot 10^{-6} T^3 - 1.5115 \cdot 10^{-9} T^4.$$

В таблице 2.22 и на рисунке 2.36 представлены результаты расчета температурной зависимости $G(T)$ для сплава АК12 с сурьмой через 25К [111].

Температурная зависимость энергии Гиббса (кДж/мол)
сплава АК12 с сурьмой [111]

| Т, К | Содержание сурьмы в сплаве АК12, мас.% | | | | | |
|------|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0.0 | 0.01 | 0.05 | 0.1 | 0.5 | 1.0 |
| 300 | -24.25 | -24.20 | -24.17 | -24.35 | -24.78 | -24.79 |
| 350 | -29.45 | -29.47 | -29.48 | -29.66 | -30.33 | -30.42 |
| 400 | -35.12 | -35.09 | -35.10 | -35.12 | -35.83 | -36.02 |
| 450 | -40.56 | -40.52 | -40.61 | -40.72 | -41.56 | -41.73 |
| 500 | -46.39 | -46.38 | -46.18 | -46.43 | -47.48 | -47.48 |
| 550 | -52.10 | -52.11 | -52.09 | -52.18 | -53.46 | -53.45 |
| 600 | -58.02 | -58.05 | -58.12 | -58.23 | -59.52 | -59.64 |
| 650 | -64.19 | -64.15 | -64.21 | -64.30 | -65.74 | -65.85 |
| 700 | -70.18 | -70.36 | -70.37 | -70.46 | -72.02 | -72.23 |
| 750 | -76.47 | -76.61 | -76.62 | -76.73 | -78.44 | -78.64 |
| 800 | -82.75 | -83.01 | -82.84 | -83.08 | -84.77 | -85.11 |
| 850 | -89.17 | -89.43 | -89.44 | -89.55 | -91.52 | -91.72 |

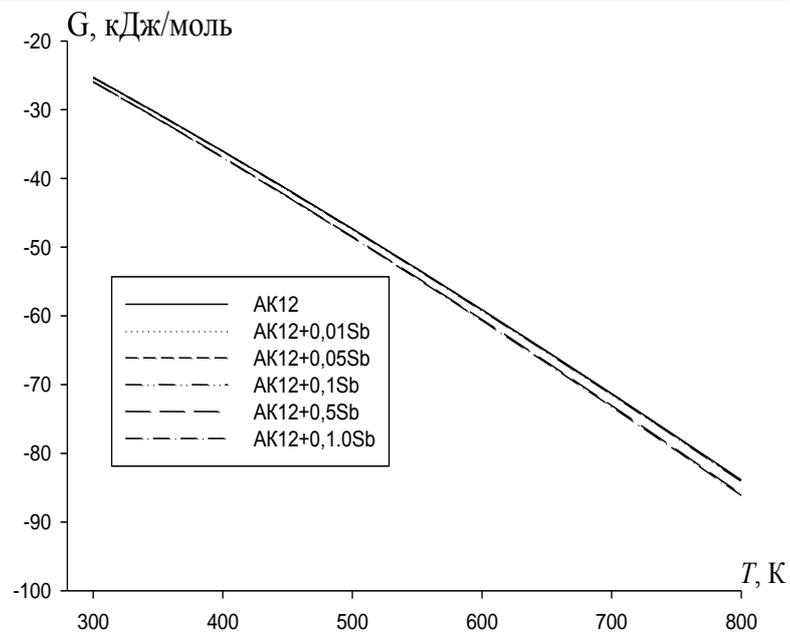


Рисунок 2.36. Температурная зависимость изменений энергии Гиббса для сплава АК12 с сурьмой [194].

В таблице 2.18 и на рисунке 2.33 показано, что с ростом содержания сурьмы C_p° сплавов уменьшается, а с повышением температуры увеличивается. Коэффициент теплоотдачи для сплава АК12 с ростом содержания сурьмы уменьшается, а от температуры увеличивается [194].

2.6. Заключение по главе II

К теплофизическим свойствам веществ принято относить широкий спектр характеристик, изменения которых связаны с изменением температуры веществ. Традиционно к теплофизическим свойствам относятся такие свойства, как теплоемкость, теплопроводность и т.д.

Теплофизические свойства и термодинамические функции сплавов являются важнейшими физическими характеристиками, определяющими закономерности поведения данных сплавов при различных внешних воздействиях. К сожалению, до настоящего времени такие сведения отсутствует как для сплавов АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, так и для более сложных по составу сплавов.

Таким образом, в работе [101] впервые усовершенствована экспериментальная установка для измерения удельной теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения». Установка позволяет провести измерение твердых свойства сплавов в широком диапазоне температур с высокой точностью, а также с автоматической компьютерной фиксацией результатов измерений и их обработкой.

В таблицах 2.23, 2.24 представлены значения коэффициентов в уравнении (2.13, 2.31, 2.41) скорости охлаждения сплавов во времени, температурной зависимости удельной теплоемкости, изменения термодинамические функций сплавов АК1М2, АК12 и АК12М2, модифицированных редкоземельными металлами и сурьмой. Полученные экспериментальные измерения C_p° для сплавов АК1М2, АК12 и АК12М2 достаточно подробно описаны в разделе 2.2. Используя интегралы от молярной C_p° сплавов, рассчитаны изменения термодинамических функций: энтальпия, энтропия и энергия Гиббса для указанных сплавов.

Таблица 2.23

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.11) для сплава АК1М2, модифицированного редкоземельными металлами [98, 103-105]

| Сплав системы | a , К | b , c^{-1} | p , К | k , c^{-1} | $a \cdot b$, К/ c^{-1} | $p \cdot k$, К/ c^{-1} |
|----------------|---------|----------------|---------|----------------|------------------------------|------------------------------|
| Al (ОСЧ) | 520,642 | 0,0024 | 358,475 | 0,000069 | 1,310 | 0,0270 |
| АК1М2 | 534,780 | 0,0028 | 373,584 | 0,0003 | 1,720 | 0,0382 |
| АК1М2+0,05 Sc | 571.658 | 0.0027 | 347.670 | 7.75E-04 | 1.486 | 0.0274 |
| АК1М2+ 0,1 Sc | 566.548 | 0.0025 | 350.623 | 8.01E-04 | 1.474 | 0.0290 |
| АК1М2+ 0,5 Sc | 537.757 | 0.0026 | 367.747 | 0.0001 | 1.453 | 0.0375 |
| АК1М2+0,05 Y | 556.380 | 0.0028 | 346.887 | 9.14E-04 | 1.486 | 0.0319 |
| АК1М2+ 0,1 Y | 574.205 | 0.0027 | 342.656 | 8.80E-04 | 1.584 | 0.0309 |
| АК1М2+ 0,5 Y | 601.306 | 0.0024 | 321.286 | 4.98E-04 | 1.631 | 0.0182 |
| АК1М2+Pr 0.005 | 598.254 | 0.0029 | 351.098 | 9.80E-03 | 1.687 | 0.031 |
| АК1М2+Pr 0.05 | 597.452 | 0.0068 | 322.584 | 5.00E-03 | 1.603 | 0.019 |
| АК1М2+Pr 0.1 | 593.894 | 0.0079 | 324.324 | 4.58E-03 | 1.487 | 0.015 |
| АК1М2+Pr 0.5 | 568.451 | 0.0088 | 342.721 | 7.65E-03 | 1.623 | 0.018 |
| АК1М2+Nd 0.005 | 568.648 | 0.0029 | 350.871 | 9.26E-03 | 1.653 | 0.041 |
| АК1М2+Nd 0.05 | 618.659 | 0.0082 | 331.191 | 6.19E-03 | 1.668 | 0.032 |
| АК1М2+Nd 0.1 | 607.183 | 0.0042 | 344.261 | 8.22E-03 | 1.758 | 0.031 |
| АК1М2+Nd 0.5 | 581.357 | 0.0032 | 340.614 | 8.18E-03 | 1.631 | 0.020 |

Таблица 2.24

Температурная зависимость C_p° сплава АК1М2 со Sc (Y, Pr, Nd) [98, 103-105]

| Т, К | Сплав АК1М2 | Сплав АК1М2 +0,5 Sc | Сплав АК1М2 +0,5 Y | Сплав АК1М2 +0,5 Pr | Сплав АК1М2 +0,5 Nd | РЗМ | | | |
|------|----------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|-----|-----|-----|
| | | | | | | Sc | Y | Pr | Nd |
| | | | | | | Теплоемкость, Дж/(кг·К) | | | |
| 300 | 885 | 806 | 650 | 690 | 770 | 570 | 299 | 185 | 191 |
| 600 | 1015 | 1055 | 957 | 970 | 1065 | 612 | 323 | 226 | 224 |
| 900 | 1187 | 1164 | 1075 | 1175 | 1582 | 670 | 330 | 270 | 272 |

В таблицах 2.25-2.28 обобщены результаты исследования температурной зависимости C_p° и термодинамических функций сплавов АК1М2 и АК12 со скандием, иттрием, празеодимом, неодимом и иттербием на примере сплавов, содержащих 0.5 мас.% РЗМ.

Температурная зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава АК1М2 со Sc (Y, Pr, Nd) [98, 103-105]

| Т, К | АК1М2 | АК1М2 + 0.5 Sc | АК1М2 + 0.5 Y | АК1М2 + 0.5 Pr | АК1М2 + 0.5 Nd |
|--------------------------------|---------------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| | Энтальпия, Дж/моль | | | | |
| 300 | 6.665 | 5.076 | 3.331 | 3.752 | 4.192 |
| 600 | 14.415 | 12.795 | 9.928 | 10.691 | 10.780 |
| 900 | 23.367 | 21.858 | 18.383 | 19.109 | 17.582 |
| Энтропия, Дж/моль·К | | | | | |
| 300 | 117.354 | 75.350 | 35.467 | 42.812 | 62.567 |
| 600 | 135.223 | 92.880 | 50.594 | 58.417 | 77.468 |
| 900 | 147.231 | 105.104 | 61.885 | 69.997 | 88.621 |
| Энергия Гиббса, Дж/моль | | | | | |
| 300 | -28.594 | -17.523 | -7.331 | -9.182 | -14.694 |
| 600 | -66.687 | -42.935 | -20.348 | -24.485 | -35.754 |
| 900 | -109.143 | -72.721 | -37.294 | -43.801 | -60.812 |

Из данных таблиц 2.24, 2.25 можно отметить, что при переходе от сплавов со Sc к сплавам с Y, теплоёмкость, ΔH и ΔS уменьшаются, а к сплавам с неодимом – увеличивается. Энергия Гиббса от порядкового номера РЗМ имеет обратную зависимость, что согласуется с литературными данными теплоёмкости для чистых РЗМ (табл. 2.24, 2.26). Термодинамические функции (энтальпия, энтропия) сплавов при переходе от исходного сплава к сплавам с иттрием уменьшаются, далее от празеодимом к неодиму растёт. Энергия Гиббса в указанном ряду характеризуется обратной зависимостью (табл. 2.27).

Таблица 2.26

Температурная зависимость C_p° сплава АК12 со Sc (Y, Yb) [183-186]

| Т, К | Сплав АК12 | Сплав АК12 +0,5 Sc | Сплав АК12 +0,5 Y | Сплав АК12 + 0,5 Yb | РЗМ [1] | | |
|------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|---------|-----|-----|
| | Теплоемкость, Дж/(кг·К) | | | | Sc | Y | Yb |
| 300 | 865 | 860 | 850 | 835 | 570 | 299 | 205 |
| 600 | 984 | 979 | 980 | 955 | 612 | 323 | 224 |
| 800 | 1078 | 1078 | 1076 | 1050 | 670 | 330 | 275 |

Температурная зависимость изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава АК12 со Sc (Y, Pr, Yb) [98, 103-105]

| Т, К | АК12 | АК12 + 0.5 Sc | АК12 + 0.5 Y | АК12 + 0.5 Yb |
|-------------------------|--------------------|------------------|-----------------|------------------|
| | Энтальпия, Дж/моль | | | |
| 300 | 1.602 | 1.507 | 1.508 | 1.507 |
| 600 | 278.84 | 277.54 | 277.25 | 269.12 |
| 800 | 484.53 | 482.72 | 482.56 | 468.34 |
| Энтропия, Дж/моль·К | | | | |
| 300 | 0.0051 | 0.0032 | 0.0047 | 0.0043 |
| 600 | 0.3567 | 0.3589 | 0.3587 | 0.3485 |
| 800 | 0.5456 | 0.5482 | 0.5476 | 0.5325 |
| Энергия Гиббса, Дж/моль | | | | |
| 300 | -0.063 | -0.013 | -0.004 | -0.015 |
| 600 | -105.53 | -105.43 | -105.29 | -101.96 |
| 800 | -264.04 | -263.53 | -263.30 | -255.03 |

Из показателей таблиц 2.26, 2.27 видно, что при переходе от сплавов со скандием к сплавам с иттрием, теплоёмкость, энтальпия и энтропия увеличиваются, к сплавам же с иттербием – уменьшается, а энергия Гиббса от порядкового номера РЗМ имеет обратную зависимость (табл. 2.27).

В целом результаты исследования теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов АК1М2, АК12 и АК12М2 с РЗМ выявили, что самым минимальным значением теплоемкости обладает сплав АК1М2 с иттрием, а максимальные относятся к модифицированным неодимом сплавам. С ростом температуры удельная теплоемкость, энтальпия, энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются.

ГЛАВА III. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ ОСОБОЧИСТОГО И ТЕХНИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, СУРЬМОЙ И ЭЛЕМЕНТАМИ ПОДГРУППЫ ГЕРМАНИЯ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

3.1. Аппаратура и методика исследования кинетики окисления металлов

В настоящее время по объёмам производства и потребления алюминий и его сплавы занимают второе место после стали. Производство алюминия и его сплавов в последние годы развивается опережающими темпами. Это связано с уникальными свойствами алюминия, среди которых в первую очередь следует отметить высокую прочность в сочетании с малой плотностью, достаточную коррозионную стойкость, хорошую способность к формоизменению путём литья, давления и резки; способность к нанесению защитных и декоративных покрытий, сварке, пайке и т.д.[113].

Синтез сплавов подробно описан в разделе 2.1. Процесс окисления полученных модифицированных сплавов исследован методом термогравиметрии на установке, изображённой на рисунке 3.1 [37, 96, 107].

Изменение веса фиксировали по растяжение пружины с помощью катетометра КМ-8. В опытах использовались тигли из оксида алюминия диаметром 18-20мм, высотой 25-26мм. Тигли перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1000-1200⁰С в окислительной среде до постоянного веса. Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой (5), горячий конец которой находился на уровне поверхности исследуемого сплава. Термопара помещалась в чехол из оксида алюминия. Нагрузку печи регулировали тиристором, что позволило поддерживать заданную температуру с точностью ± 50 С. В качестве регистрирующего прибора температуры использовали потенциометр ПП-63. По окончании опытов систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность, затем образовавшуюся оксидную плёнку снимали с поверхности образца и изучали её методом рентгенофазового анализа.

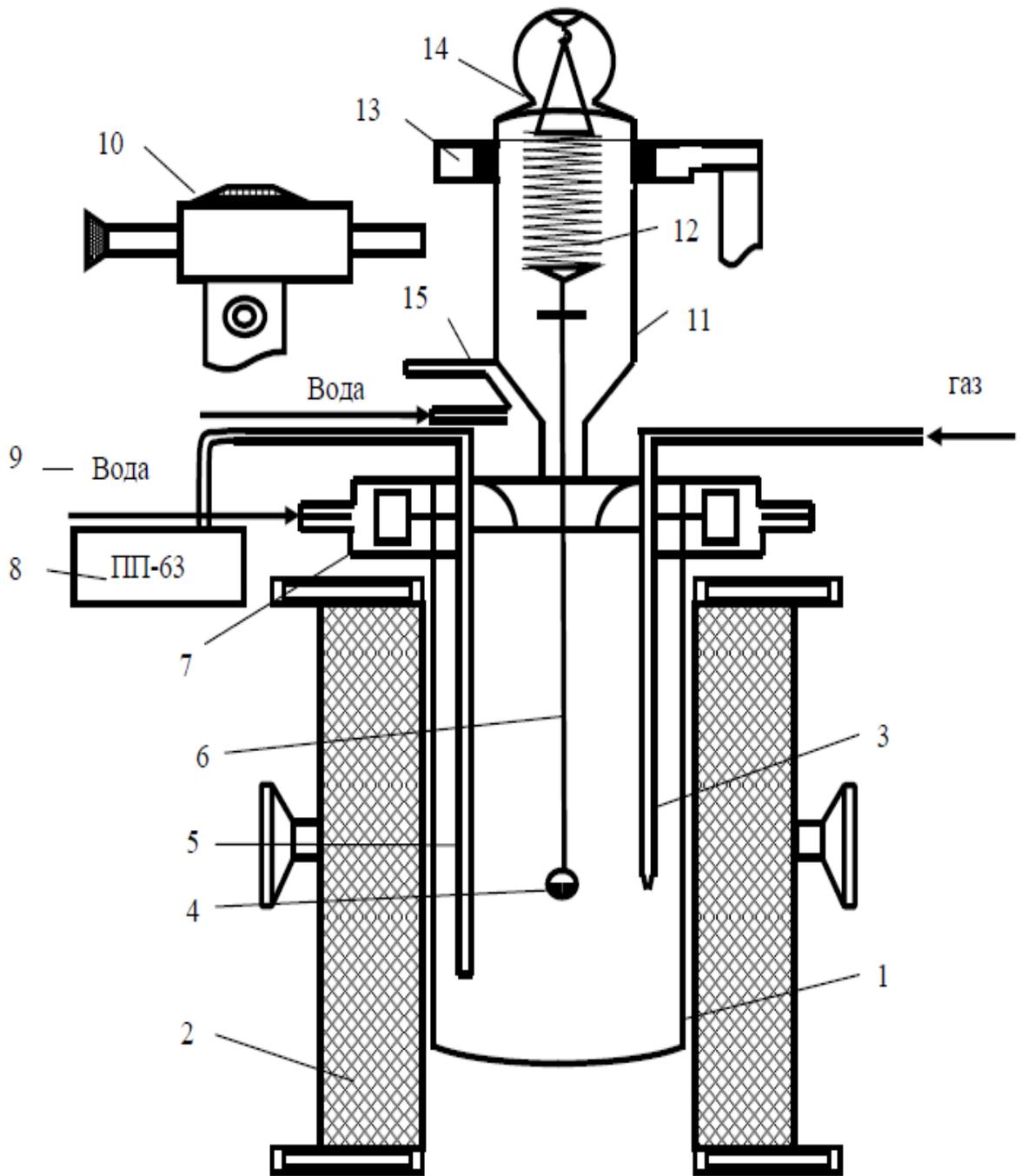


Рисунок 3.1. Схема установки для изучения кинетики окисления металлов сплавов: 1-печь Таммана; 2-чехол из оксида алюминия; 3-газопроводящая трубка; 4-тигель; 5-термопара; 6-платиновая нить; 7-водоохлаждаемая крышка; 8-потенциометр; 9-вода; 10-катетометр; 11-чехол из молибденового стекла; 12-пружина из молибденовой проволоки; 13- подставка; 14-крышка; 15-трон и холодильник.

Из исходной формулы константы скорости окисления (K) рассчитана погрешность эксперимента может быть:

$$K = g / s \cdot t \quad (3.1)$$

в которой: g - масса металла, s - поверхность, t - время (мин).

Относительная ошибка в оценке складывается из суммы относительных ошибок:

$$\Delta K / K = \Delta g / g = (\Delta s / s)^2 + \Delta t / t \quad (3.2)$$

С помощью катетометра КМ-8, имеющего пределы измерения 0.0-0.5 м вычисление поверхности реагирования производилось. При точности измерений ± 0.000030 м и с учётом шероховатости погрешность составляет $\pm 1.9\%$. Следующий член $\Delta t/t$ мал по величине:

$$\Delta t/t = 1/3600 \cdot 100 = 0.027\% \quad (3.3)$$

и может при расчётах не учитываться.

Температура замерялась платино –платинородиевой термопарой, горячий спай которой находится на уровне поверхности расплава. Измерения температуры проводили с точность $\pm 2^0$. Ошибка в измерениях рассчитали по уравнение:

$$\Delta T/T = 2 \cdot 100/900 = 0.22\% \quad (3.4)$$

Вычисленная относительная ошибка эксперимента по уравнению (3.2) составляет:

$$\Delta g/g = (2.71)^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9.62\%. \quad (3.5)$$

Для исследование фазового состава образующихся плёнок нами проводилось методом инфракрасной спектроскопии. ИК- спектры снимались на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре UR-20 в области 400-4000 см^{-1} .

3.2. Кинетика окисления сплава АК1 на основе осочистого алюминия с иттрием и эрбием, в твердом состоянии [96, 114]

Исследование процесса окисления Al-Si сплавов с иттрием и эрбием, в твердом состоянии. Термогравиметрическими методами исследования проводили по выше описанной методике. Окисление сплавов определённого размера произведено кислородом воздуха в шахтных печах. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления определены по изменению

массы образца во времени. Скорость процесс окисления сплавов определена по касательным, проведенным к нескольким точкам кривых окисления. По тангенсу угла наклона зависимости $\lg K-1/T$ вычислена эффективная энергия активации сплавов. В таблице 3.1 приведены результаты этих исследований для сплава АК1, на основе осочистого алюминия, модифицированного иттрием и эрбием. [96, 114].

Таблица 3.1

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК1 на основе осочистого алюминия, модифицированного иттрием и эрбием, в твердом состоянии [96, 114]

| Содержания иттрия и эрбия в сплаве АК1, мас.% | Температура окисления, К | Средняя скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ | Эффективная энергия активации, кДж/моль. |
|---|--------------------------|--|--|
| 0.0 | 773 | 4.63 | 105.4 |
| | 873 | 5.32 | |
| 0.005Y | 773 | 4.47 | 117.8 |
| | 873 | 5.12 | |
| 0.05Y | 773 | 4.03 | 127.0 |
| | 873 | 4.05 | |
| 0.1Y | 773 | 3.75 | 139.1 |
| | 873 | 4.25 | |
| 0.5Y | 773 | 3.10 | 167.2 |
| | 873 | 3.96 | |
| 0.005Er | 823 | 3.34 | 102.2 |
| | 873 | 4.10 | |
| 0.01Er | 823 | 3.18 | 140.2 |
| | 873 | 3.75 | |
| 0.05Er | 823 | 3.08 | 144.3 |
| | 873 | 3.32 | |
| 0.1Er | 823 | 2.12 | 153.2 |
| | 873 | 2.25 | |
| 0.5Er | 823 | 2.05 | 186.5 |
| | 873 | 2.24 | |

С увеличением температуры скорость окисления растёт. Обратная закономерность наблюдается с повышением концентрации модифицированного компонента [96, 114].

Сплавы АК1, модифицированные иттрием и эрбием имеют меньшую среднюю скорость окисления, чем исходный сплав АК1, при одинаковой температуре. Подтверждением этому является увеличение эффективной энергии активации (ЭЭА) сплавов, приведённые в таблице 3.1 [96, 114]. ЭЭА исходного сплава АК1 равно 105.4 кДж/моль, а для модифицированных сплавов АК1+Y оно равно 167.2 кДж/моль и 186.5 кДж/моль для сплава АК1+Er, соответственно. Видно, что сплавы с добавками эрбия имеют большую эффективную энергию активации по сравнению с иттербием. Скорость окисления сплава АК1, модифицированного более 0.5 мас.% эрбием, почти в два раза меньше, чем других сплавов [96, 114].

Уменьшение скорости окисления модифицированных сплавов связано с образованием на их поверхности оксидных плёнок составов Al_2O_3 , SiO_2 и оксидов более сложного состава с хорошими защитными характеристиками [96, 114]. Наблюдается единая закономерность процесса окисления сплавов АК1, модифицированных эрбием и иттербием при одинаковой температуре и содержания добавки [96, 114].

3.3. Влияния скандия, иттрия, празеодима и неодима на кинетику окисления сплава АК1М2 в твердом состоянии [96, 115-122]

Окисление сплава АК1М2, модифицированного скандием [96, 115, 116].

Скандий, первый переходный металл в таблице Д.И. Менделеева, представляет определённый интерес как легирующий элемент, придающий уникальные свойства сплавам. При комнатной температуре на воздухе при длительном хранении с образованием на его поверхности защитной пленки скандий практически не окисляется [123]. Среди редкоземельных металлов скандий наиболее стоек к окислению при нагревании вплоть до температуры 1173К [124]. Термогравиметрическим методом исследованно кинетики процесса окисления сплава АК1М2, со скандием с использованием

установки, принцип работы которой описан в разделе 3.1 и в работах [37, 96, 107]. Исследования кинетику окисления сплава АК1М2, содержащего 2.0 мас.% меди, модифицированного скандием в твердом состоянии, были синтезированы серии сплавов с содержанием скандия 0.005; 0.05; 0.1 и 0.5 мас.%. Сплавы были синтезированы из особоочистого алюминия марки А5N (99.999% Al) и кремния монокристаллического [96, 115, 116].

Исследование проведено при температурах 723, 773 и 823 К. На начальных стадиях на поверхности сплава АК1М2 образуется защитная оксидная пленка, которая, по-видимому, не обладает достаточными защитными свойствами, о чем свидетельствует увеличение скорости окисления (рис.3.2а). В исследованных интервалах температур значение средняя скорости процесса окисления сплава АК1М2, составляет $2.09 \cdot 10^{-4}$, $2.18 \cdot 10^{-4}$ и $2.45 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно (табл.3.2) [96, 115, 116].

Сплав, содержащий 0.005 мас.% скандия, по сравнению с исходным сплавом характеризуется повышенной окисляемостью. С ростом скорости окисления сопровождается уменьшением эффективной энергии активации. Если значение энергии активации исходного сплава равна 114.93 кДж/моль, то значение этого параметра для сплава с содержащего 0.005 мас.% скандием, составляет 103.30 кДж/моль [96, 115, 116].

Окисление сплава АК1М2, модифицированного 0.05 мас.% скандием, изучали при 723К, 773К и 823К. По кривых процесса окисления для сплава АК1М2 видно, что максимальная величина $\Delta g/s$ при окислении равняется 28 $\text{мг}/\text{см}^2$, минимальная- 16.2 $\text{мг}/\text{см}^2$. По тангенсу угла наклона прямой линии зависимости скорости процесса окисления сплава от обратной температуры вычислена его эффективная энергия активации окисления, которая составляет 84.45 кДж/моль (табл.3.2) [96, 115, 116].

На рисунке 3.3 приведены графики изохроны окисления скандия с сплава АК1М2. Видно, что с увеличением концентрации скандия в сплаве скорость его окисления растёт, как при 10 минутной выдержке сплавов в окислительной атмосфере (кривая 1), так и при 20-минутной выдержке (кривая 2) (20-

минутной) в окислительной атмосфере. Об этом свидетельствует уменьшение эффективной энергии активации с ростом концентрации скандия в сплаве. Данная закономерность наиболее четко проявляется при 723К [96, 115, 116].

Как следует из данных таблицы 3.2, дальнейшее увеличение содержания скандия до 0.5% способствует уменьшению скорости окисления сплава АК1М2, что сопровождается ростом эффективной энергии активации [96, 115, 116].

Таблица 3.2

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК1М2, модифицированного скандием, в твердом состоянии [96, 115, 116]

| Содержание скандия в сплаве АК1М2, мас. % | Температура окисления, К | Средняя скорость окисления, $\text{К} \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ | Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль. |
|---|--------------------------|--|--|
| 0.0 | 723 | 2.09 | 114.93 |
| | 773 | 2.18 | |
| | 823 | 2.45 | |
| 0.005 | 723 | 2.23 | 103.30 |
| | 773 | 2.40 | |
| | 823 | 3.07 | |
| 0.05 | 723 | 2.30 | 84.45 |
| | 773 | 2.57 | |
| | 823 | 3.82 | |
| 0.1 | 723 | 3.07 | 52.81 |
| | 773 | 3.40 | |
| | 823 | 3.90 | |
| 0.5 | 723 | 2.43 | 86.26 |
| | 773 | 2.81 | |
| | 823 | 2.98 | |

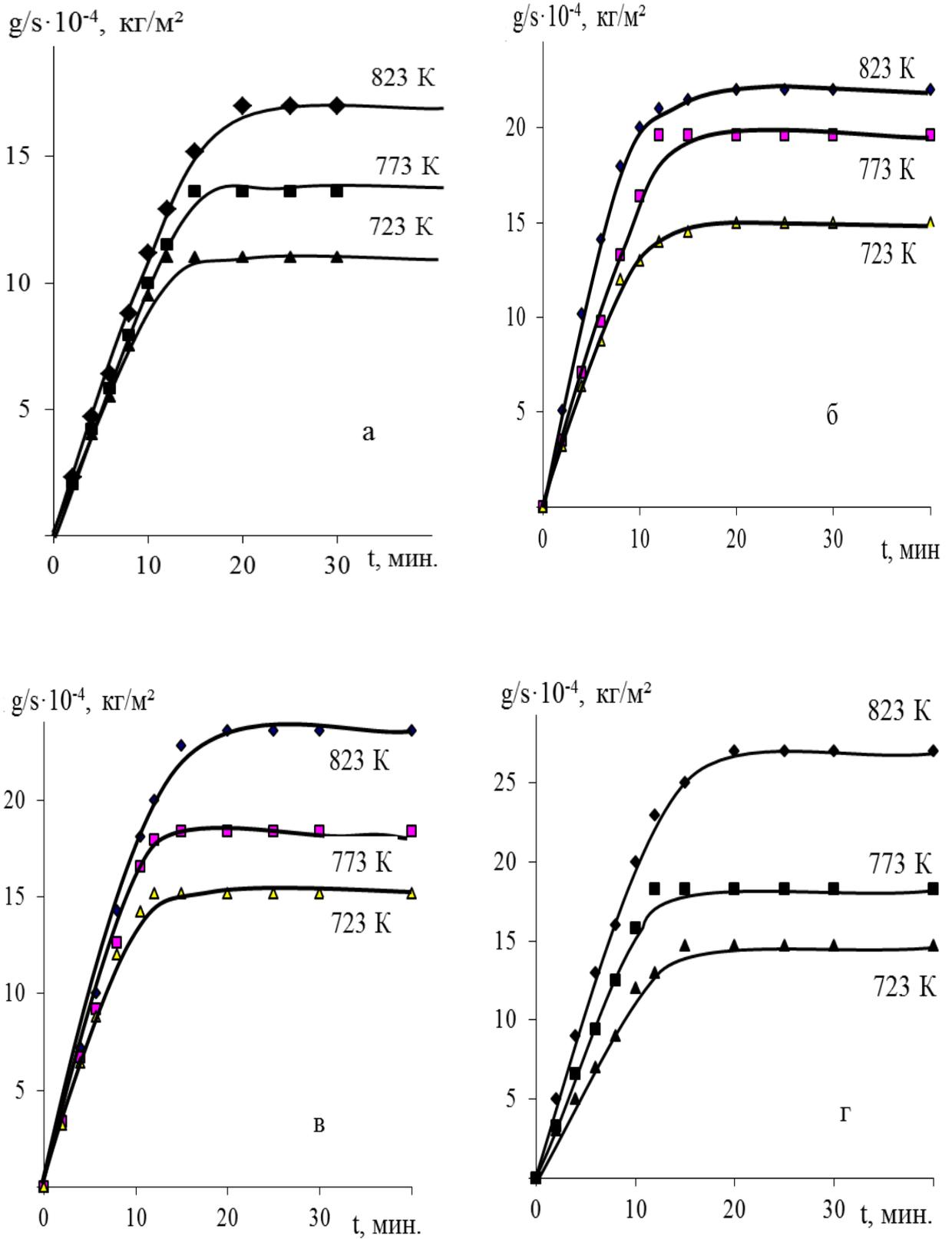


Рисунок 3.2. Кинетические кривые окисления сплава АК1М2(а) со скандием (мас.%), в твердом состоянии: 0.05 (б); 0.1 (в); 0.5(г) [96, 115, 116].

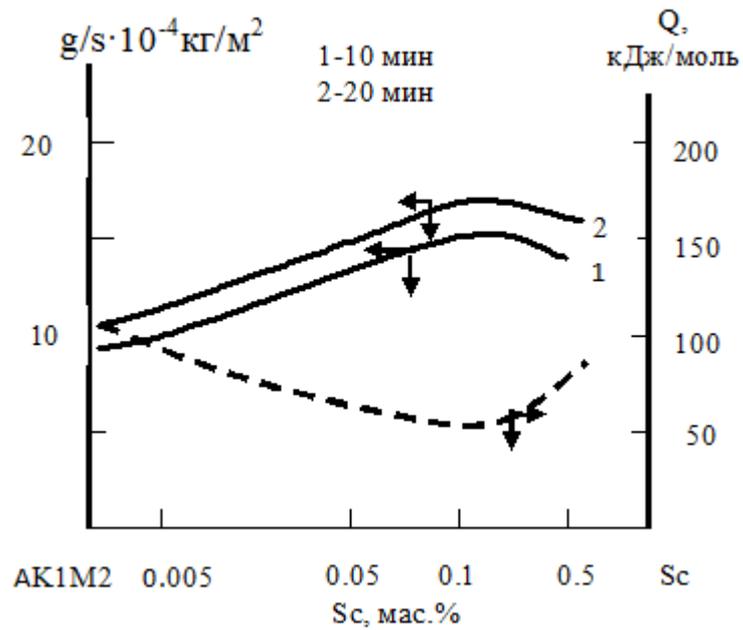


Рисунок 3.3. Изохроны окисления сплава АК1М2 со скандием при 723К [96, 115, 116].

Следовательно, допустимо модифицирование сплава АК1М2 в пределах от 0.005 до 0.05 мас.% скандием. Сплав АК1М2 с содержанием 0.005 мас.% скандия имеет наименьшую скорость окисления среди изученных составов данной серии. [96, 115, 116].

Сплав АК1М2 со скандием значительно менее склонен к окислению, чем легированный другими редкоземельными металлами, что связано как с относительно невысокой активностью скандия, так и с достаточно защитным действием пленки его оксида. Составы оксидных плёнок, образующихся в процессе окисления сплавов, определены методом ИК - спектрометрии на приборе марки UR-20. Полосы поглощения при $590-630\text{см}^{-1}$ на ИК-спектрах сплава АК1М2, содержащего 0.5 мас.% скандия, идентифицированы к связям $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при 425 см^{-1} , скорее, относится к двойному оксиду состава ScAlO_3 . Полосы поглощения при $525, 635, 1090\text{см}^{-1}$ относятся к Sc_2O_3 [96, 115, 116].

Проведённые исследования показали, что наибольшую устойчивость к окислению имеют сплавы АК1М2, с малыми (в пределах 0.005-0.1 мас.%) добавками скандия [96, 115, 116].

Окисление сплава АК1М2, модифицированного иттрием [104, 145, 146]. В связи с расширением сфер применения алюминия и его сплавов в практику синтеза новых материалов привлекаются ранее малоизученные легирующие металлы, к числу которых можно отнести редкоземельные, обладающие рядом уникальных свойств. Кинетика окисления алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами изучена авторами [48, 49, 117, 118] и утверждено, что добавки РЗМ уменьшают окисляемость алюминия [96, 117, 118].

В таблицах 3.3-3.5 приведены результаты исследования процесса окисления сплава АК1М2 с добавками иттрия (в интервале 0.005 до 0.05 мас.%), в твердом состоянии. Исследование проведено при температурах 723, 773 и 823 К [96, 117, 118].

Из рисунках 3.4 и 3.5 видно, что сплав АК1М2 с добавками иттрия (0.005 мас.%), проявляет меньшую устойчивость к окислению по сравнению с немодифицированным. С ростом концентрации иттрия (до 0.5 мас.%) в сплаве наблюдается плавное повышение скорости его окисления (табл. 3.1). Средняя скорость окисления сплава АК1М2 с содержащего 0.005 мас.% Y при температуре 723 К равняется $2.22 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, а для сплава с содержанием 0.5 мас.% иттрия она снижается и составляет $1.56 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (табл. 3.3) [96, 117, 118].

Можно проследить изменения средняя скорости окисления сплава АК1М2 с иттрием зависимость от концентрации модифицирующего компонента по кривой изменения удельного веса от времени (рис.3.4 и 3.5).

Как видно из рисунке 3.4 в начальном периоде наблюдается ускоренное протекание процесса окисления сплава. Скорость процесса окисления через 15-20 минут замедляется в результате образования оксидного слоя, препятствующего доступу кислорода к поверхности реагирования [96, 117, 118].

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК1М2 с иттрием, в твердом состоянии [96, 117, 118]

| Содержание иттрия в сплаве АК1М2, мас.% | Температура окисления, К | Средняя скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ | Эффективная энергии активации окисления, кДж/моль. |
|---|--------------------------|--|--|
| 0.0 | 723 | 2.13 | 114.93 |
| | 773 | 2.20 | |
| | 823 | 2.50 | |
| 0.005 | 723 | 2.22 | 95.70 |
| | 773 | 2.50 | |
| | 823 | 2.67 | |
| 0.05 | 723 | 2.50 | 84.11 |
| | 773 | 2.67 | |
| | 823 | 2.83 | |
| 0.1 | 723 | 1.90 | 114.92 |
| | 773 | 2.08 | |
| | 823 | 2.22 | |
| 0.5 | 723 | 1.56 | 135.32 |
| | 773 | 1.98 | |
| | 823 | 2.13 | |

Квадратичные кривые окисления сплава АК1М2 с добавками иттрия подчиняются уравнению $Y=K\tau^n$, в котором n меняется от 2 до 5 в зависимости от состава окисляемого сплава. Из данных, приведённых в таблице 3.4 и изображённых на рисунке 3.5 нелинейной зависимости $(\text{g/s})^2$ - τ (табл. 3.4) можно установить, что характер процесса окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости [96, 117, 118].

Зависимости $\lg K - 1/T$ для сплавов АК1М2 с различным содержанием иттрия прямолинейный характер (рисунок 3.6) указывает, что с увеличением температуры скорость процесса окисления сплавов увеличивается [96, 117, 118].

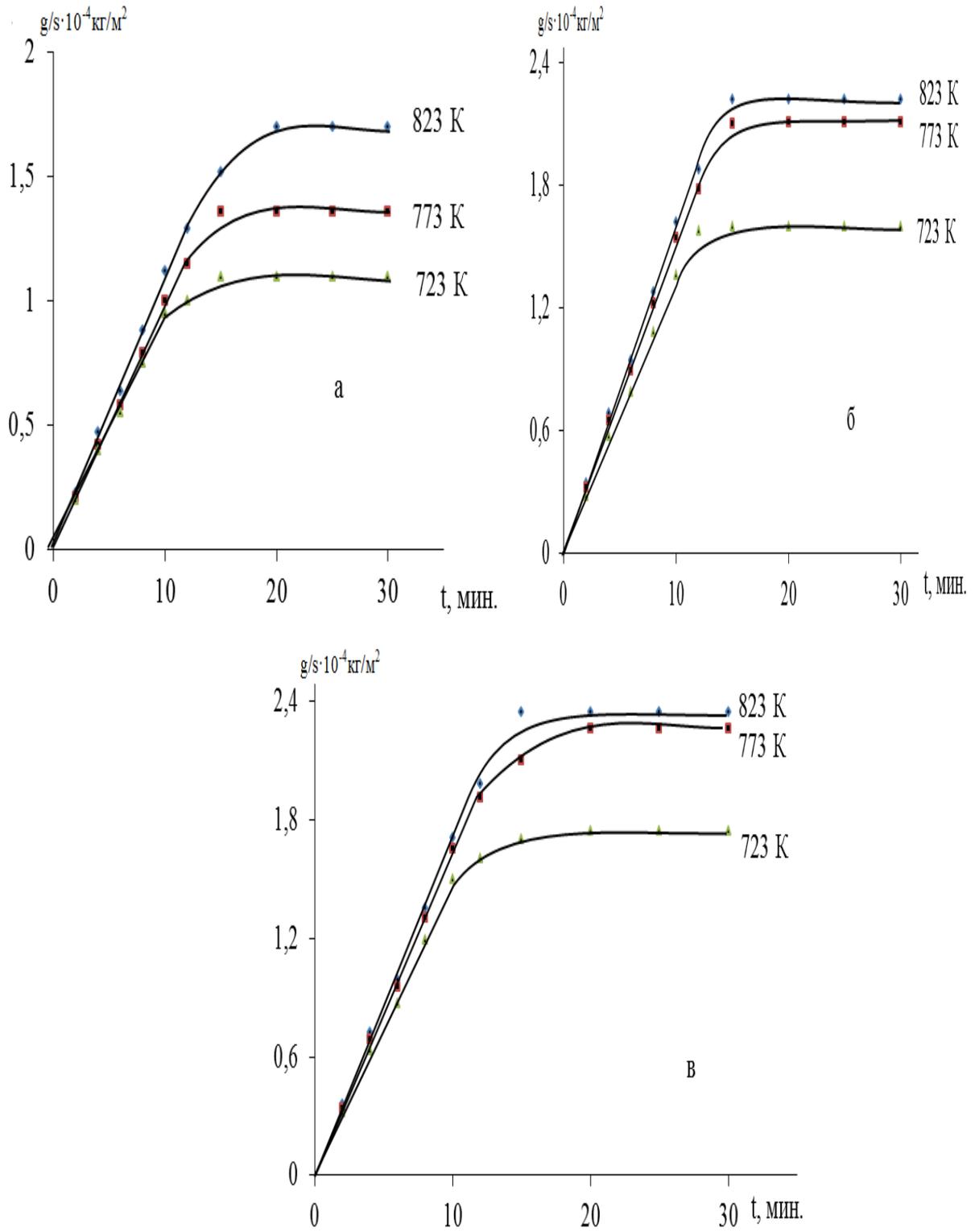


Рисунок 3.4. Кинетические кривые окисления сплава АК1М2(а) модифицированного иттрием, в твердом состоянии (мас.%): 0.005 (б); 0.05 (в) [96, 117, 118].

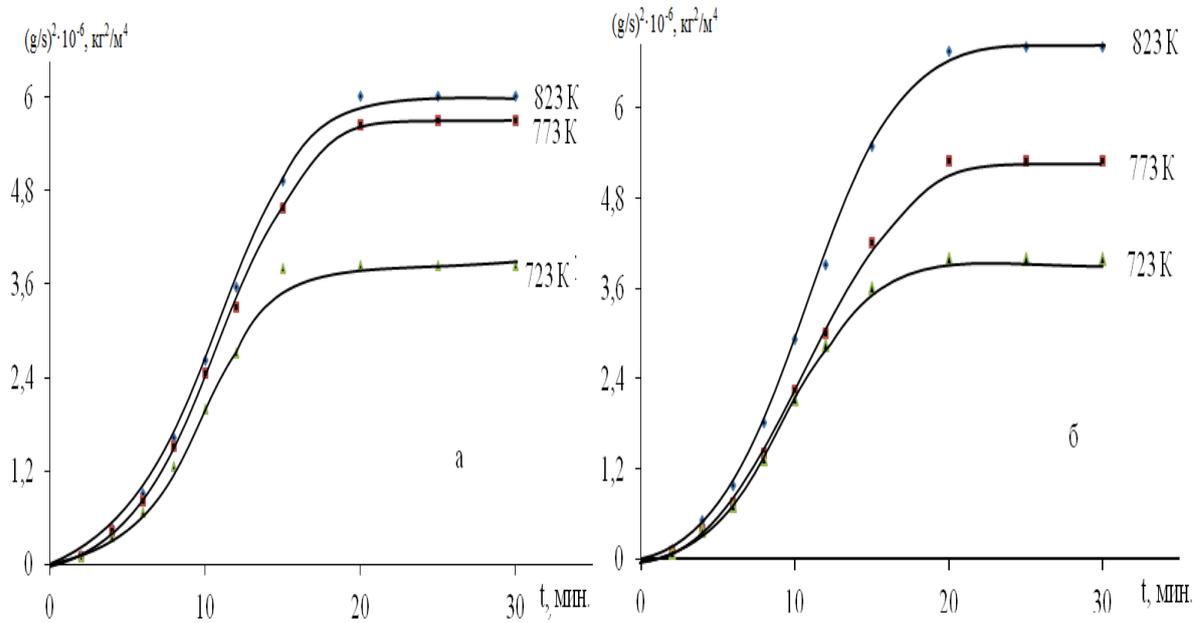


Рисунок 3.5. Квадратичные кинетические кривые окисления сплава АК1М2 с иттрием (мас.%), в твердом состоянии: 0.1(а), 0.5(б) [96, 117, 118].

Таблица 3.4

Результаты обработки кинетических кривых окисления сплава АК1М2, модифицированного иттрием [96, 117, 118].

| Содержание иттрия в сплаве АК1М2, мас.% | Температура окисления К | Полиномы кривых окисления | Коэффициент корреляции, R |
|---|-------------------------|--|---------------------------|
| 0.0 | 723 | $y = 7E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0049x^2 + 0,0959x$ | 0.998 |
| | 773 | $y = 9E-06x^4 - 0,0005x^3 + 0,0058x^2 + 0,0828x$ | 0.996 |
| | 823 | $y = 6E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0016x^2 + 0,0981x$ | 0.993 |
| 0.1 | 723 | $y = 1E-06x^5 - 6E-05x^4 - 0,0008x^3 + 0,0403x^2 - 0,0781x$ | 0.992 |
| | 773 | $y = 3E-06x^5 - 0,0001x^4 + 0,0014x^3 + 0,0238x^2 - 0,0186x$ | 0.999 |
| | 823 | $y = 5E-05x^4 - 0,0035x^3 + 0,0748x^2 - 0,1717x$ | 0.997 |
| 0.5 | 723 | $y = 6E-07x^5 + 3E-06x^4 - 0,0021x^3 + 0,0506x^2 - 0,0955x$ | 0.996 |
| | 773 | $y = 3E-06x^5 - 0,0002x^4 + 0,002x^3 + 0,0148x^2 + 0,0053x$ | 0.999 |
| | 823 | $y = 3E-06x^5 - 0,0002x^4 + 0,002x^3 + 0,0148x^2 + 0,0053x$ | 0.999 |

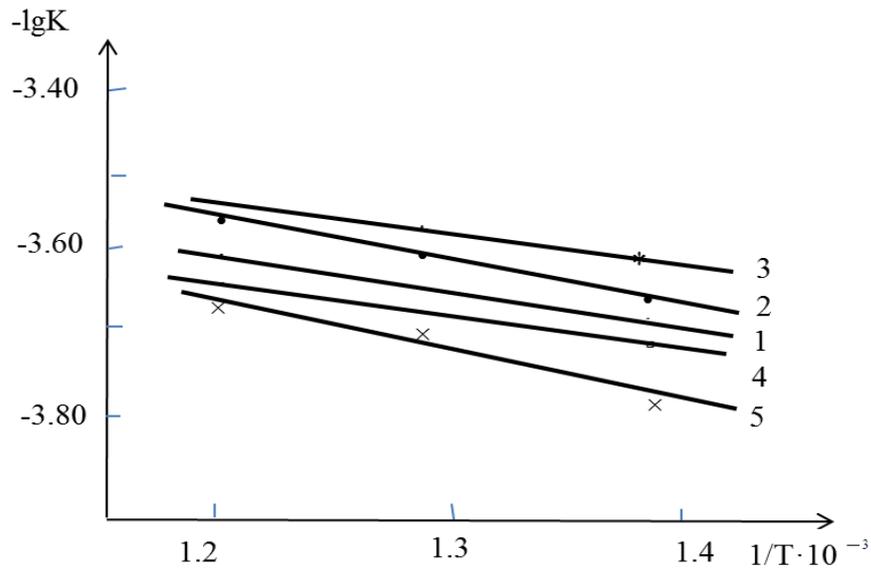


Рисунок 3.6. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава АК1М2(1), модифицированного иттрием, мас. %: 0.005(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5) [96, 117, 118].

Кривые, относящиеся к сплавам, содержащим 0.1 и 0.5 мас. % иттрия, располагаются ниже кривой сплава АК1М2.

Окисление сплава АК1М2, модифицированного празеодимом [96, 120, 121]. В период развития промышленного производства, внедрения новых технологий и повышения требований к долговечности и надежности конструкционных материалов необходимо уделять особое внимание применения и вопросам оптимизации процессов производства сплавов [96, 120, 121].

Результаты исследования окисления сплава АК1М2 с празеодимом (от 0.005 до 0.5% по массе) в твердом состоянии приведены в таблице 3.5 [96, 120, 121].

Исследование проведено при температурах 723, 773 и 823 К в атмосфере воздуха. В пределах указанных температур средняя скорость окисления сплава, содержащего 0.005 мас. % празеодима изменяются от $2.23 \cdot 10^{-4}$ до $2.95 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (рис.3.7б). Эффективная энергия активации сплава АК1М2 данного состава составляет 76.65 кДж/моль [104, 148, 149].

Кинетические кривые процесса окисления сплава АК1М2 с празеодимом (0.05 мас. % Pr), которые подчиняются гиперболическому

закону приведена на рисунке 3.7в. Средняя скорость окисления сплава равна $2.21 \cdot 10^{-4}$, $2.40 \cdot 10^{-4}$ и $2.52 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно при указанных температурах. Эффективная энергия активации при этом равна 84.72 кДж/моль [96, 120, 121].

Таблица 3.5

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК1М2 с празеодимом, в твёрдом состоянии [96, 120, 121]

| Содержание празеодима в сплаве АК1М2, мас.% | Температура окисления, К | Средняя скорость окисления, $\text{К} \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ | Эффективная энергии активации окисления, кДж/моль |
|---|--------------------------|--|---|
| 0.0 | 723 | 2.09 | 114.93 |
| | 773 | 2.18 | |
| | 823 | 2.45 | |
| 0.005 | 723 | 2.23 | 76.65 |
| | 773 | 2.52 | |
| | 823 | 2.95 | |
| 0.05 | 723 | 2.21 | 84.72 |
| | 773 | 2.40 | |
| | 823 | 2.52 | |
| 0.1 | 723 | 2.10 | 121.71 |
| | 773 | 2.20 | |
| | 823 | 2.51 | |
| 0.5 | 723 | 2.08 | 153.05 |
| | 773 | 2.15 | |
| | 823 | 2.06 | |

Как видно, зависимость $(g/s)^2 - t$ не является прямолинейной, что свидетельствует о неперболическом законе окисления сплавов. По углу наклона кинетических кривых рассчитана средняя скорость окисления (К). ЭЭА процесса окисления вычислена из зависимости $\lg K - 1/T$. Скорость окисления реакции с увеличением температуры растёт [96, 120, 121].

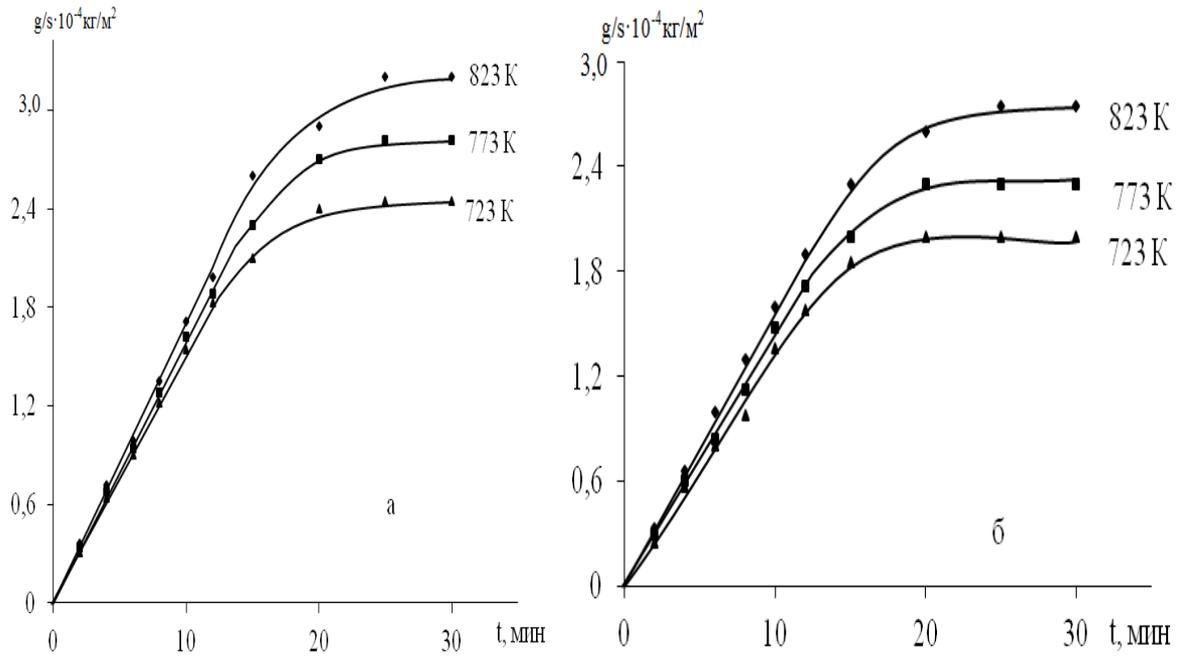


Рисунок 3.7. Кинетические кривые окисления сплава АК1М2 с празеодимом (мас.%), в твердом состоянии: 0.005(а); 0.05(б) [96, 120, 121].

На рисунке 3.8 приведены квадратичные кинетические кривые окисления сплава АК1М2 с 0.1 и 0.5 мас.% празеодимом в координатах $(\frac{g}{s})^2 - t$.

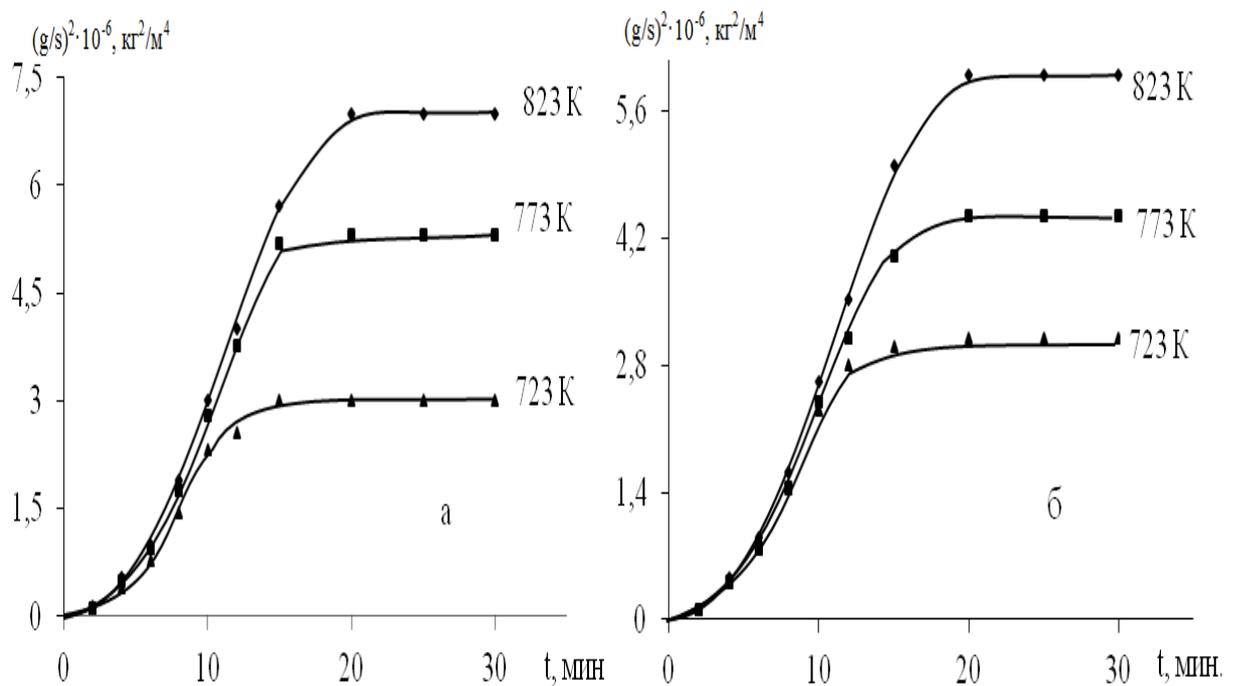


Рисунок 3.8. Квадратичные кинетические кривые окисления сплава АК1М2 с празеодимом, в твердом состоянии: 0.1(а); 0.5(б) [96, 120, 121].

За одинаковое время и изменение массы образца окисления кривые имеют параболический вид, отнесённое к единице поверхности, равно 1-7.4 кг/м². Вместе с тем имеется определённое различие в характере окисления в зависимости от состава образцов [96, 120, 121].

На рисунке 3.9 представлены изохроны окисления сплава АК1М2, в зависимости от содержания празеодима. С увеличением концентрации празеодима более 0.1 мас.%, как при 10- минутной выдержке сплавов в окислительной атмосфере (кривая 1), так и при 20-минутной выдержке (кривая 2) скорость окисления уменьшается. Эта закономерность, о чём также свидетельствует увеличение эффективной энергии активации с ростом концентрации празеодима, более чётко выражается при 823 К [96, 120, 121].

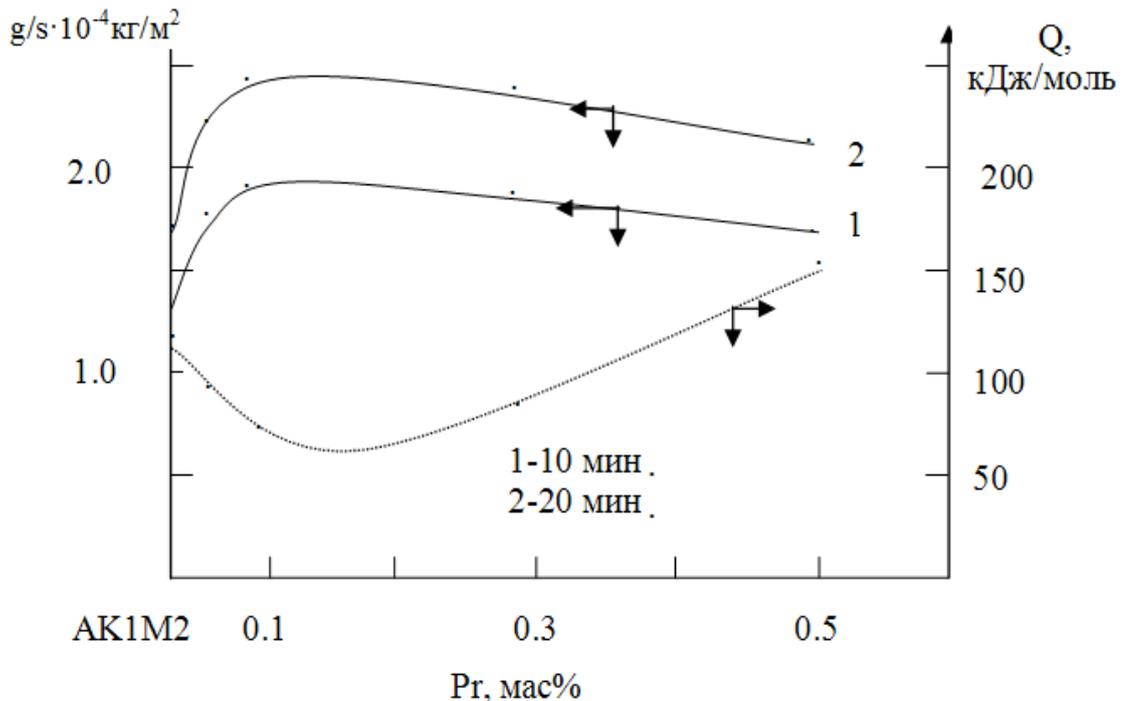


Рисунок 3.9. Изохроны окисления сплава АК1М2 с празеодимом при 823 К [104, 148, 149].

Сплав АК1М2, модифицированный более 0.1 мас.% празеодимом, значительно менее склонен к окислению, чем с другими редкоземельными металлами. Это связано как с относительно невысокой активностью празеодима, так и с хорошим защитным действием плёнки его оксида [96, 120, 121].

В время процесса окисления сплава АК1М2 с 0.5 мас.% празеодима образующихся ИК-спектры оксидов, имеет полоса поглощения при 590-630 см^{-1} , которая идентифицирована нами к связям в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полоса поглощения при 425 см^{-1} , которую можно отнести к оксиду PrAlO_3 , также в продуктах окисления сплавов присутствуют полосы поглощения при 525, 635, 1090 см^{-1} , которые нами отнесены к оксиду Pr_2O_3 [96, 120, 121].

Окисление сплава АК1М2, модифицированного неодимом [96, 122]. При комнатной температуре, металлический неодим окисляется и с ростом температуры до 473К окисление медленно возрастает, а также температуре, превышающей 523К, скорость окисления резко возрастает. Окислению неодима на воздухе как при комнатной температуре, так и при нагревании до 673 К образуется С-форма Nd_2O_3 [96, 122].

Проведено исследование процесса окисления сплава АК1М2, содержащего добавки неодима (0.005, 0.05, 0.1 и 0.5 мас.%), в твердом состоянии в атмосфере воздуха при температурах 723, 773, и 823 К. Результаты исследования приведены в таблице 3.6 и графически изображены на рисунках 3.10 и 3.11 [96, 122].

На рисунке 3.10 приведены кинетические кривые окисления сплава АК1М2(а) с 0.005(б) и 0.05 мас.%(в) неодимом, в твердом состоянии. Как видно, с увеличением температуры скорость процесса окисления увеличивается. Значения удельного веса за единицу времени более высокие у сплаву, содержащему 0.005 мас.% неодима (рис.3.10б) [96, 122].

Влияние 0.1 мас.% неодима на процесс окисления сплава АК1М2, содержащего неодима, в начальной стадии протекает интенсивно вследствие отсутствия оксидной пленки у поверхности реагирования (рис.3.11а). В результате образования оксидной пленки дальнейшее протекание процесса затормаживается, так как уменьшается площадь реагирования. В данном случае, по-видимому, образовавшаяся пленка достаточно плотная и исключает доступ кислорода (табл. 3.6) [96, 122].

Экспериментальные данные (табл. 3.6) показывают, что с ростом концентрации легирующей добавки неодима скорость процесса окисления модифицированных сплавов АК1М2 уменьшается и, соответственно, их устойчивость возрастает. При одинаковой температуре $T=823$ К сплав с содержанием 0.005 мас.% неодима имеет среднюю скорость окисления, равную $v = 2.60 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, а сплав с концентрацией 0.5 мас.% неодима - $v = 2.18 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ [96, 122].

Таблица 3.6

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК1М2 с неодимом, в твёрдом состоянии [96, 122]

| Содержание неодима в сплаве АК1М2, мас. % | Температура окисления, К | Средняя скорость окисления, $\text{К} \cdot 10^{-4}, \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ | Эффективная энергия активации окисления кДж/моль. |
|---|--------------------------|--|---|
| 0.0 | 723 | 2.20 | 114.93 |
| | 773 | 2.27 | |
| | 823 | 2.57 | |
| 0.005 | 723 | 2.06 | 77.55 |
| | 773 | 2.45 | |
| | 823 | 2.60 | |
| 0.05 | 723 | 1.30 | 94.76 |
| | 773 | 1.71 | |
| | 823 | 2.48 | |
| 0.1 | 723 | 1.02 | 124.12 |
| | 773 | 1.42 | |
| | 823 | 2.31 | |
| 0.5 | 723 | 0.94 | 145.41 |
| | 773 | 1.05 | |
| | 823 | 2.18 | |

Эффективная энергия активации окисления этих сплавов равны 77.55 и 145.1 кДж/моль, соответственно. Добавки неодима в пределах 0.005-0.5 мас.% уменьшают окисляемость алюминиевого сплава АК12М2 [96, 122].

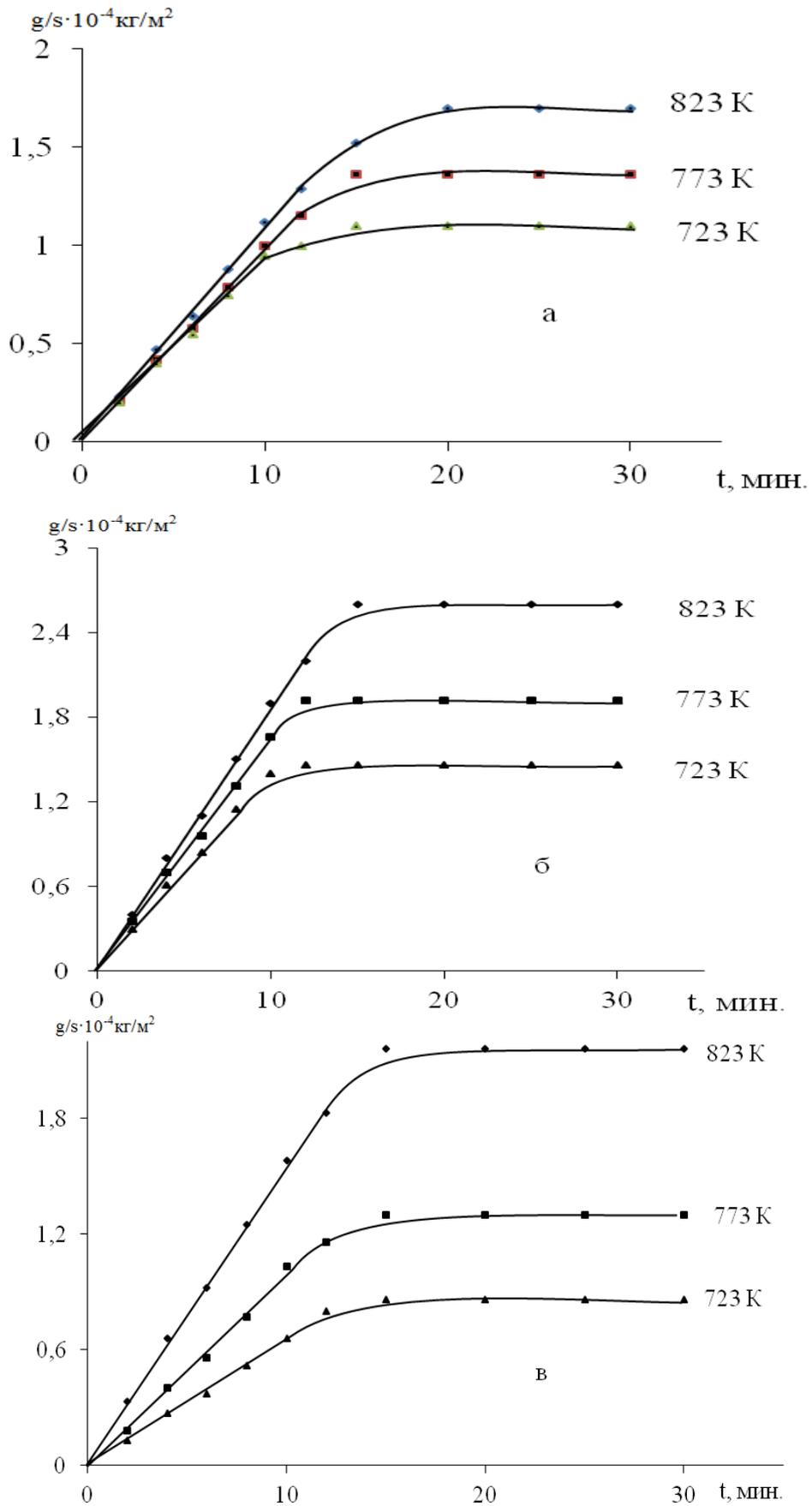


Рисунок 3.10. Кинетические кривые окисления сплава АК1М2(а) с неодимом (мас.%), в твердом состоянии: 0.005(б); 0.05(в) [96, 122].

Квадратичные кинетические кривые окисления модифицированного 0.1 мас.% неодимом сплава АК1М2 представлены на рисунке 3.11а. Показатели средней скорости окисления данного сплава, при температурах 723, 773 и 823 К составляют $1.02 \cdot 10^{-4} \text{ К} \cdot \text{М}^{-2} \cdot \text{С}^{-1}$, $1.42 \cdot 10^{-4} \text{ К} \cdot \text{М}^{-2} \cdot \text{С}^{-1}$ и $2.31 \cdot 10^{-4} \text{ К} \cdot \text{М}^{-2} \cdot \text{С}^{-1}$. Вычисленное значение эффективной энергии активации для данного состава равно 124.12 кДж/моль (таблица 3.6) [96, 122].

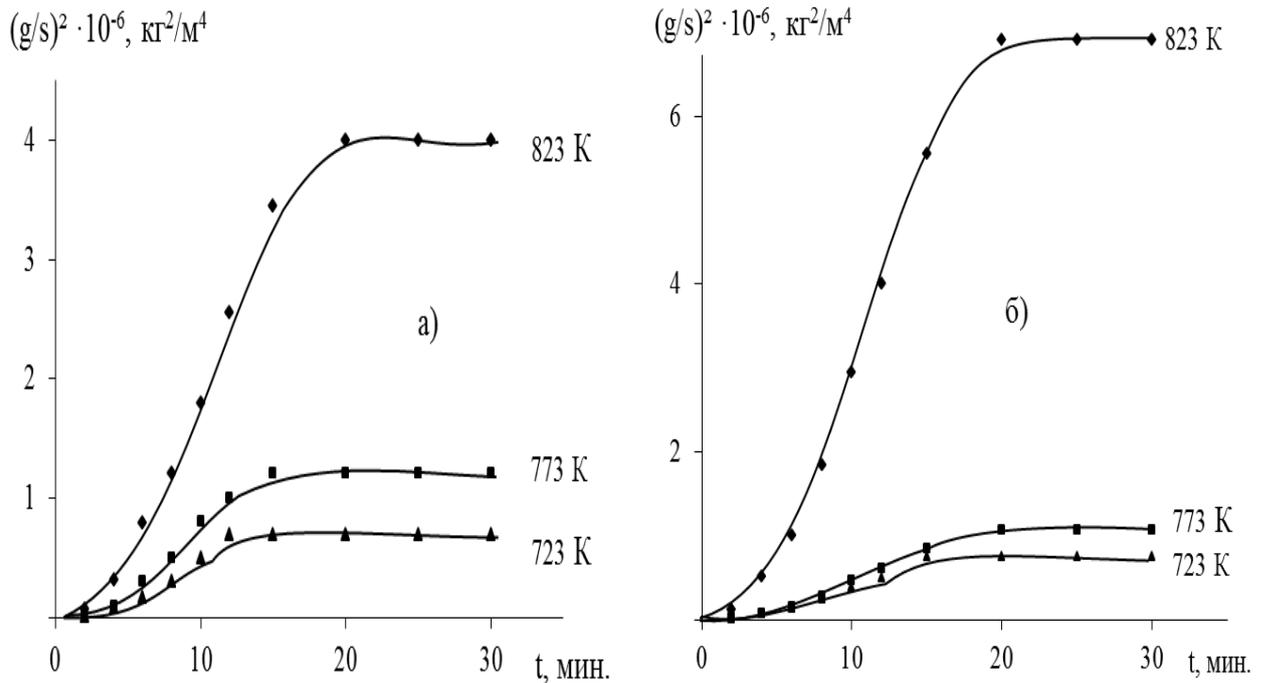


Рисунок 3.11. Квадратичные кинетические кривые окисления сплава АК1М2 с неодимом (мас.%), в твердом состоянии: 0.1(а); 0.5(б) [96, 122].

В ИК-спектрах продуктов окисления сплава АК12М2, модифицированного неодимом обнаружены полосы поглощения при частотах 455, 470, 598, 680, 640, 685, 790, см^{-1} , которые относятся к связям Al-O, Al=O и O=Al-O-Al=O. Эти полосы поглощения чаще всего встречаются в оксидах сплавов алюминия, содержащих минимальное количество неодима (0.005-0.05 мас.%). Частоты 805, 785, 646, 614, 465, 400, 1090, 1385, 1495 см^{-1} , по-видимому, относятся к оксидам сложного состава с участием редкоземельных металлов (NdAlO_3) [96, 122].

Полученные результаты по определению состава оксидных плёнок при окислении изученных нами сплавов, модифицированных РЗМ позволяют предлагать следующий общий механизм образования оксидов, который Характерный и для других сплавов с участием редкоземельных металлов [96, 122]. Степень присутствия второго компонента в формировании оксидной пленки зависит от активности металла. Такие металлы, как алюминий и медь, относятся к подобной группе и образуют при малых их концентрациях в сплаве гетерогенные по структуре плёнки, а после определённого предела концентрации они играют основную роль в образования оксидной пленки [96, 122].

Процесс образования оксидов у поверхности сплавов сложный, многофакторный. Скорость процесса зависит от активности исходных компонентов и продуктов их взаимодействия, от внешних факторов – температуры, состава среды и т. д. Возможности протекания процесса и образование различных продуктов окисления определяются термодинамическими характеристиками компонентов рассматриваемых систем. Высокие значения энергии Гиббса, энтальпии образования и химического потенциала оксидов алюминия и редкоземельных металлов способствуют протеканию предложенного механизма процесса окисления исследованных нами сплавов. Можно предположить, что доминирующей фазой в продуктах окисления будет Al_2O_3 [96, 122].

3.4. Кинетика окисления сплава АК7М2, модифицированного германием, оловом и свинцом, в твердом состоянии [107, 123-125, 126]

Окисления сплава АК7М2, модифицированного германием [107, 123-125]. Алюминий и кремний обладают различной природой межатомных взаимодействий. Так, для алюминия характерен металлический тип связей, а структура кристаллического кремния определяется ковалентной связью, которая при плавлении и значительном перегреве металлизуется [90]. Данный процесс сопровождается затратой энергии, поэтому для него характерны большие избыточные энтропии смешения и отрицательные

отклонения от закона Рауля [91]. Система Al-Si характеризуется асимметрией термодинамических величин, экспериментальные точки которых соответствуют эвтектическому составу [92]. Во все составах интегральные теплоты, на калориметрических исследованиях установлено, что смешения отрицательны, а их максимальное значение составляет 800 кал/г·атом [93].

Сплав АК7М2 успешно применяется для отливки изделий с повышенными физико-механическими и литейными характеристиками. Сплавы на основе АК7М2 нашли широкое применение при производстве изделий шахтного электрооборудования, деталей электродвигателей, электрических автоклавов, генераторов и газовой аппаратуры для автомобильных и тракторных двигателей [107, 123-125].

В таблицах 3.7 и 3.8 приведены результаты исследования процесса окисления сплава АК7М2, модифицированного германием. Содержание германия в сплавах изменяется в пределах от 0.05 до 1.0 мас.%. На рисунках 3.12 и 3.13 приведены графики зависимости скорости процесса окисления сплавов АК7М2 в зависимости от содержания модификатора германия [107, 123-125].

Кинетические кривые окисления модифицированного германием сплава АК7М2, приведены на рисунке 3.12 в координатах $(g/S) - \tau$, протекает по параболическому закону. По углу наклона прямых рассчитана средняя скорость окисления (К). Эффективная энергия активации окисления (Е) вычислена из зависимости логарифма скорости реакции окисления от обратной температуры $lgK - 1/T$. С увеличением температуры скорость окисления растёт [107, 123-125].

Кинетика окисления сплава АК7М2, модифицированного германием, в твердом состоянии изучалась при температурах 773К, 798К и 823К. На рисунке 3.12 приведены результаты кривые процессы окисления, характеризующие изменение массы во времени. За одинаковое время окисления кривые имеют параболический вид, и изменение массы образца, отнесенное к единице поверхности, составляет 9.8-12.0 мг/см² [107, 123-125].

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК7М2 с германием, в твердом состоянии [107, 123-125]

| Содержание германия в сплаве АК7М2, мас. % | Температура окисления, K | Средняя скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $K \cdot M^{-2} \cdot C^{-1}$ | Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль |
|--|----------------------------|--|---|
| 0.0 | 773 | 4.48 | 13.80 |
| | 798 | 5.28 | |
| | 823 | 5.75 | |
| 0.05 | 773 | 2.00 | 73.35 |
| | 798 | 2.35 | |
| | 823 | 2.57 | |
| 0.3 | 773 | 2.36 | 64.36 |
| | 798 | 2.49 | |
| | 823 | 2.73 | |
| 0.6 | 773 | 2.58 | 31.52 |
| | 798 | 2.61 | |
| | 823 | 2.69 | |
| 1.0 | 773 | 2.65 | 25.75 |
| | 798 | 2.76 | |
| | 823 | 2.85 | |

Из экспериментальных данных (табл. 3.7 и рис.3.12) видно, что с ростом температуры наблюдается усиление скорости процессы окисления сплавов. Для образца сплава с содержанием 0.3 мас.% германия наблюдается постепенное снижение скорости процессы окисления и после 15 минута она становится близкой к нулю. При этом наиболее ярко проявляется роль защитной оксидной плёнки, образующейся у поверхности реагирования сплава. По мере появления оксидной плёнки скорость окисления сплава уменьшается и по достижению определённой прочности процесс прекращается. Из экспериментальных данных (табл. 3.7 и рис.3.12) видно,

что с повышением температуры наблюдается усиление скорости окисления сплавов [107, 123-125].

Для образца сплава с содержанием 0.3 мас.% германия наблюдается постепенное снижение скорости процесса окисления и после 15 минута она становится близкой к нулю. При этом наиболее ярко проявляется роль защитной оксидной плёнки, образующейся у поверхности реагирования сплава. По мере появления оксидной плёнки скорость окисления сплава уменьшается и по достижению определённой прочности процесс прекращается [107, 123-125].

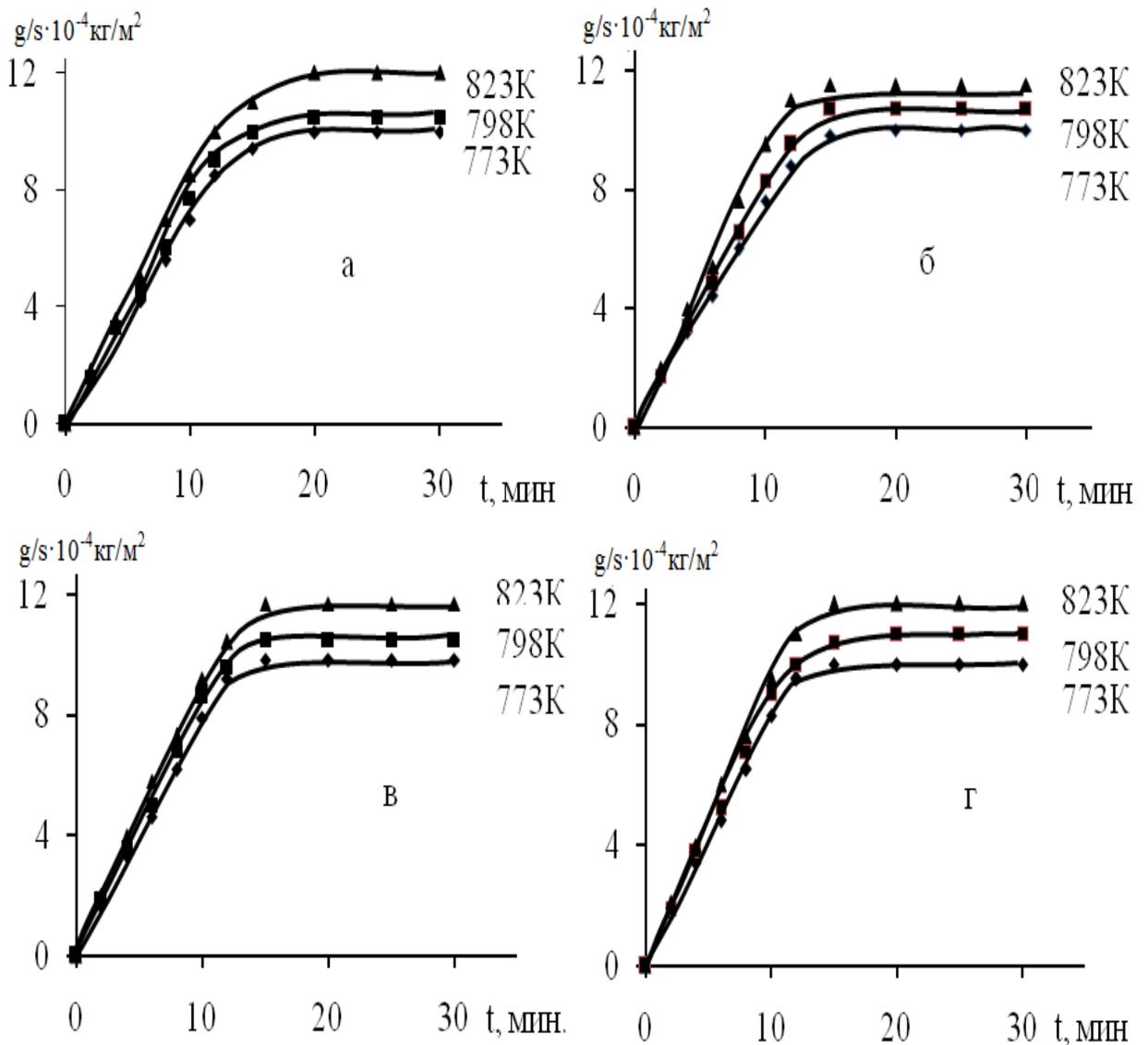


Рисунок 3.12. Кинетические кривые окисления сплава АК7М2(а) с германием (мас.%), в твердом состоянии: 0.3 (б); 0.6 (в); 1.0(г) [107, 123-125].

С соответствующие температуре 823К, изохроны окисления сплавов, приведены на рисунке 3.13. Общая тенденция к увеличению скорости окисления кривых, отмечается по мере роста содержания германия в сплаве, а также проявляется минимум эффективной энергии активации для сплава, содержащего 0.05 мас.% германия. Отчетливо прослеживается тенденция с увеличением содержания германия в сплаве приводить к уменьшению эффективной энергии активации [107, 123-125].

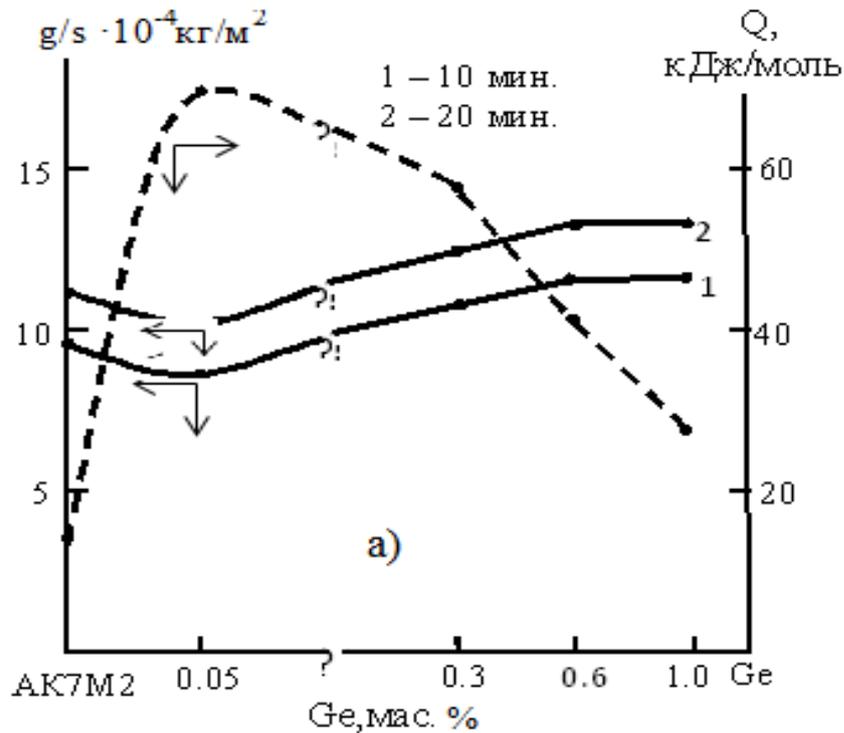


Рисунок 3.13. Изохроны окисления сплава АК7М2 с германием при 823К [107, 123-125].

Изучение состава и строения продуктов окисления сплавов проведено разными физико-химическими методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. В таблице 3.8 приведены данные ИК-спектров продуктов окисления сплава АК7М2 с германием. В продуктах окисления сплавов доминирующей фазой является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что подтверждается наличием полосы поглощения при 427, 465, 500, 615, 650, 775, 1100 см^{-1} . Обнаружены полосы поглощения в ИК-спектрах продуктов окисления указанных сплавов, которые относятся к оксидам SiO_2 и GeO_2 . С увеличением содержания германия в сплавах доля оксида германия

возрастает и его роль в формировании защитной пленки, что очевидно на изохроне окисления [107, 123-125].

Таблица 3.8

Фазовый состав продуктов окисления сплава АК7М2с германием
[107, 123-125]

| Содержание германия в сплаве АК7М2, мас. % | Частоты | |
|--|--|--|
| | Частоты ИК- спектров, см ⁻¹ | Фазовый состав продуктов окисления сплавов по данным РФА |
| 0.0 | 465, 505, 670, 775, 1095 | γ - Al ₂ O ₃ |
| | 470, 590, 730, 960, 1035, 1060 | SiO ₂ |
| 0.3 | 460, 610, 650, 1100, 700, | γ - Al ₂ O ₃ |
| | 470, 590, 730, 960, 1035, 1060 | SiO ₂ |
| 0.6 | 522, 530, 555, 600, 640, 732 | GeO ₂ |
| | 460, 610, 1100, | γ - Al ₂ O ₃ |
| | 470, 590, 730, 960, 1035, 1060 | SiO ₂ |
| 1.0 | 522, 530, 555, 600, 640, 732 | GeO ₂ |
| | 460, 600, 1100, | γ - Al ₂ O ₃ |
| | 470, 590, 730, 960, 1035, 1060 | SiO ₂ |
| | 522, 530, 555, 600, 640, 732 | GeO ₂ |

Окисления сплава АК7М2, модифицированного оловом [107,126].

Получения алюминиевых сплавов с различными свойствами алюминия, модифицирует с другими металлами. В качестве модифицирующих элементов широко применяют кремний, медь, магний, а в последнее время и литий, но пока в ограниченных масштабах. Кроме этих элементов, известно еще около двух десятков легирующих добавок [107,126].

Все применяемые в промышленности сплавы можно также разделить по системам, в которых основные легирующие компоненты будут определять типичные для данной системы физические и химические свойства. По существу общность свойства сплавов одной системы будет определяться общностью фазового состава. Кроме основных определяющих элементов, в

сплавы одной системы могут входить различные добавки других элементов, но не изменяют структуры их основной природы [107,126].

Была синтезирована серия сплавов с содержанием олова от 0.05 до 1.0 мас.% для исследования кинетику окисления сплава АК7М2, модифицированного оловом, в твердом состоянии [107,126].

Исследовано взаимодействие сплава АК7М2 с оловом, в твердом состоянии с кислородом воздуха в интервале 773 К, 798 К и 823 К термогравиметрическим методом. На рисунках 3.14-3.16 и таблице 3.9, приведены рассчитанные значения эффективной энергии активации процесса окисления, [107,126].

Таблица 3.9

Влияние добавок олова на кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК7М2 в твердом состоянии [107, 126]

| Содержание олова в сплаве АК7М2, мас.% | Температура окисления, К | Средняя скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ | Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль |
|--|--------------------------|--|---|
| 0.05 | 773 | 3.70 | 13.75 |
| | 798 | 4.05 | |
| | 823 | 4.40 | |
| 0.3 | 773 | 3.60 | 13.90 |
| | 798 | 4.05 | |
| | 823 | 4.10 | |
| 0.6 | 773 | 3.30 | 15.24 |
| | 798 | 3.75 | |
| | 823 | 4.10 | |
| 1.0 | 773 | 2.90 | 18.15 |
| | 798 | 3.12 | |
| | 823 | 3.30 | |

В начальном этапе образования оксидной плёнки окисления сплава АК7М2, в твердом состоянии во времени и температуры является более растянутым. Средняя скорость (v) процесс окисления сплава, рассчитанная по формуле $K=g/s \cdot \Delta t$ незначительно возрастает. Её значения равны $v = 4.48 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $v = 5.28 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $v = 5.75 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при температурах 773 , 798 и 823 К, соответственно. Вычисления по тангенсу угла наклона прямой зависимости эффективная энергия активации окисления составляет 13.80 кДж/моль (табл. 3.9) [115, 155].

Результаты процесса окисления сплава АК7М2 с оловом (0.05 мас.% Sn), при температурах 773К, 798К и 823 К приведена на рисунке 3.14а. Окисления начинается по истечению 15-20 минут с образованием защитной пленки и заканчивается в течение 40 минут. Рассчитанные значения скорости окисления сплава равны $v = 3.70 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $v = 4.05 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $v = 4.40 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при соответствующих температурах 773, 798 и 823 К. Эффективная энергия активации процесса окисления составляет 13.75 кДж/моль [107, 126].

Окисления сплава АК7М2, содержащего 0.3 мас.% олова протекает практически по прямолинейному закону, а затем по параболическому (рис. 3.14 б). С формирования плотного слоя оксида процесс окисления протекает по диффузионному механизму. Средняя скорость окисления исследуемого сплава повышается с ростом температуры и составляет $v = 3.60 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 773К, $v = 4.10 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, при 823К. Эффективная энергия активации процесса окисления составляет 13.90 кДж/моль [107, 126].

Кинетические кривые процесса окисления сплава, содержащего 0.6 мас.% олова изучены при температурах 773К, 798К и 823К и приведены на рисунке 3.15а. Процесс окисления протекает в диффузионными области и возрастает с ростом температуры, соответственно -9.0 мг/см^2 при 773 К и -12.5 мг/см^2 достигается при 773К (рис.3.14). Окисление сплава подчиняется

параболическому закону с энергией активации 15.24 кДж/моль (табл. 3.9) [107, 126].

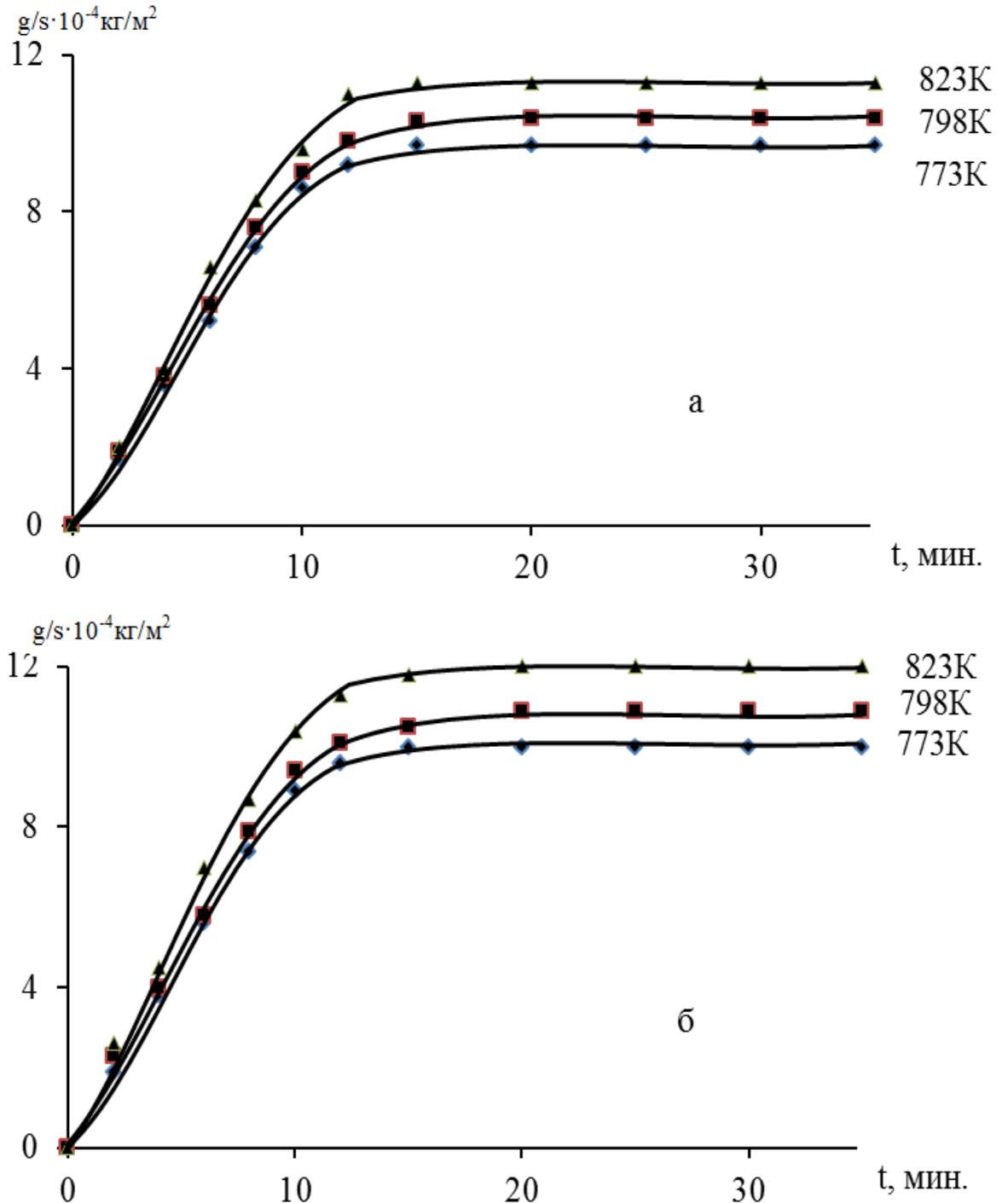


Рисунок 3.14. Кинетические кривые окисления твердого сплава АК7М2 с оловом (мас.%), в твердом состоянии: 0.05 (а); 0.3 (б) [107, 126].

В начальном этапе (в течение 10-15 минут) окисления сплавов протекает интенсивно с заметной скоростью (рисунке 3.15 б). Значения средней скорости процесса окисления сплава АК7М2 с 1.0 мас.% олова постепенно возрастает от $2.90 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $3.12 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ до $3.30 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при

соответствующих температурах, равных 773, 798 и 823 К. Эффективной энергии активации составляет 18.15 кДж/моль [107, 126].

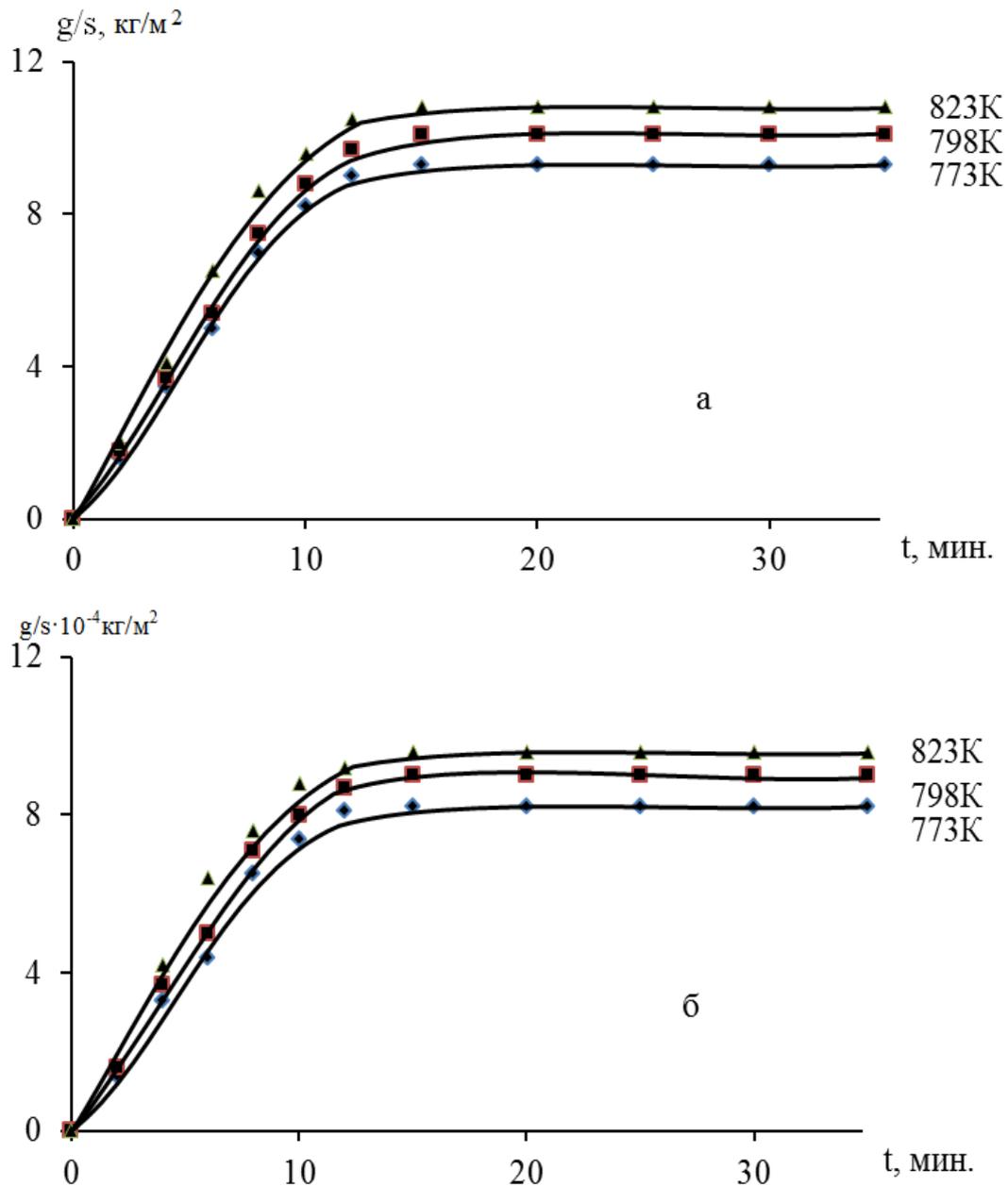


Рисунок 3.15. Кинетические кривые окисления сплава АК7М2, модифицированного оловом (мас.%), в твердом состоянии: 0.6(а); 1.0(б) [107, 126].

Зависимость для сплава АК7М2, содержащего 0.05; 0.3; 0.6; 1.0 мас.% олова имеет линейный характер и представлена на рисунке 2.7. Этот факт указывает на соответствие окисления исследованных сплавов гиперболическому закону [107, 126].

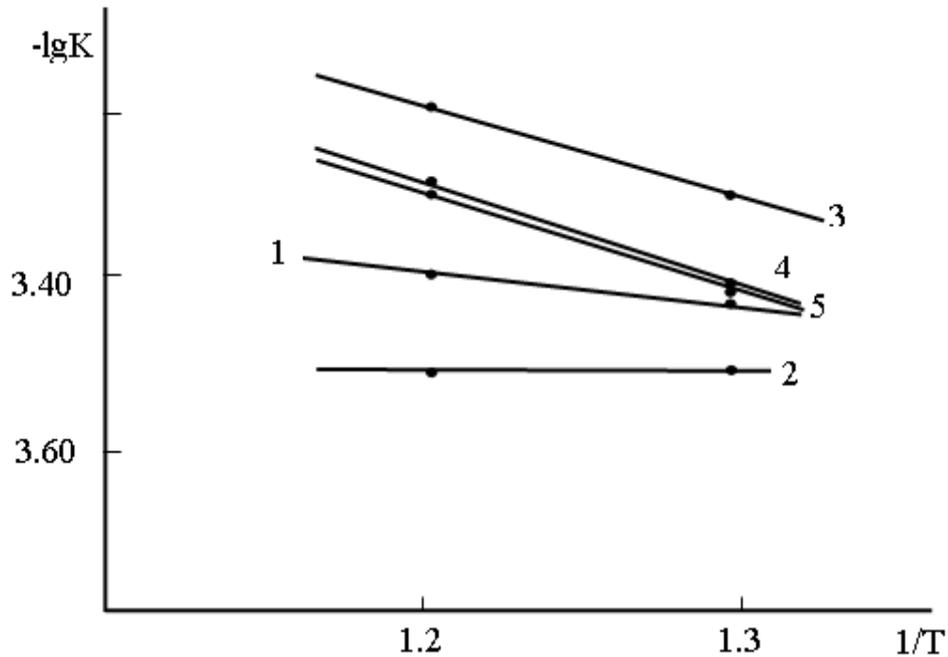


Рисунок 3.16. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава АК7М2 (1), модифицированного оловом, мас. %: 0.05(2), 0.3(3), 0.6(4), 1.0(5) [107,127].

В таблице 3.9 приведены экспериментальные сведения о влиянии добавок олова на кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК7М2, в твердом состоянии. Добавление олова к сплаву приводит к увеличению кажущейся энергии активации их окисления. При одинаковых температурах средняя скорость окисления сплава АК7М2 с оловом несколько меньше, чем у исходного сплава АК7М2.

Окисления сплава АК7М2, модифицированного свинцом [107,127]. При обычных условиях кристаллическая структура бинарных сплавов системы Al-Si состоит из твердого раствора Si в Al (α -Al) и твердого раствора Al в Si. Кристаллы Si в этой системе принято называть просто кристаллами Si из-за очень низкой растворимости Al в Si [32, 128]. Твердый раствор на основе Al представляет собой сравнительно мягкую и пластичную фазу. Кристаллы кремния характеризуется высокой твердостью и хрупок, поэтому кремний выполняет функцию фазы упрочняется в бинарных состоянии.

Исследование проведено при температурах 773К и 823Кв атмосфере воздуха (рис. 3.17-3.20, табл. 3.10) [107,127]. Средняя скорость окисления сплава АК7М2, содержащего 0.005% свинца составляет изменяется от

$v_1=3.90 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $v_2 = 4.20 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $v_3 = 4.28 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при соответствующих температурах $T_1=773 \text{ К}$, $T_2=798 \text{ К}$ и $T_3=823 \text{ К}$ (рис.3.17б). Эффективная энергия активации окисления, составляет $15,50 \text{ кДж/моль}$ [107, 127].

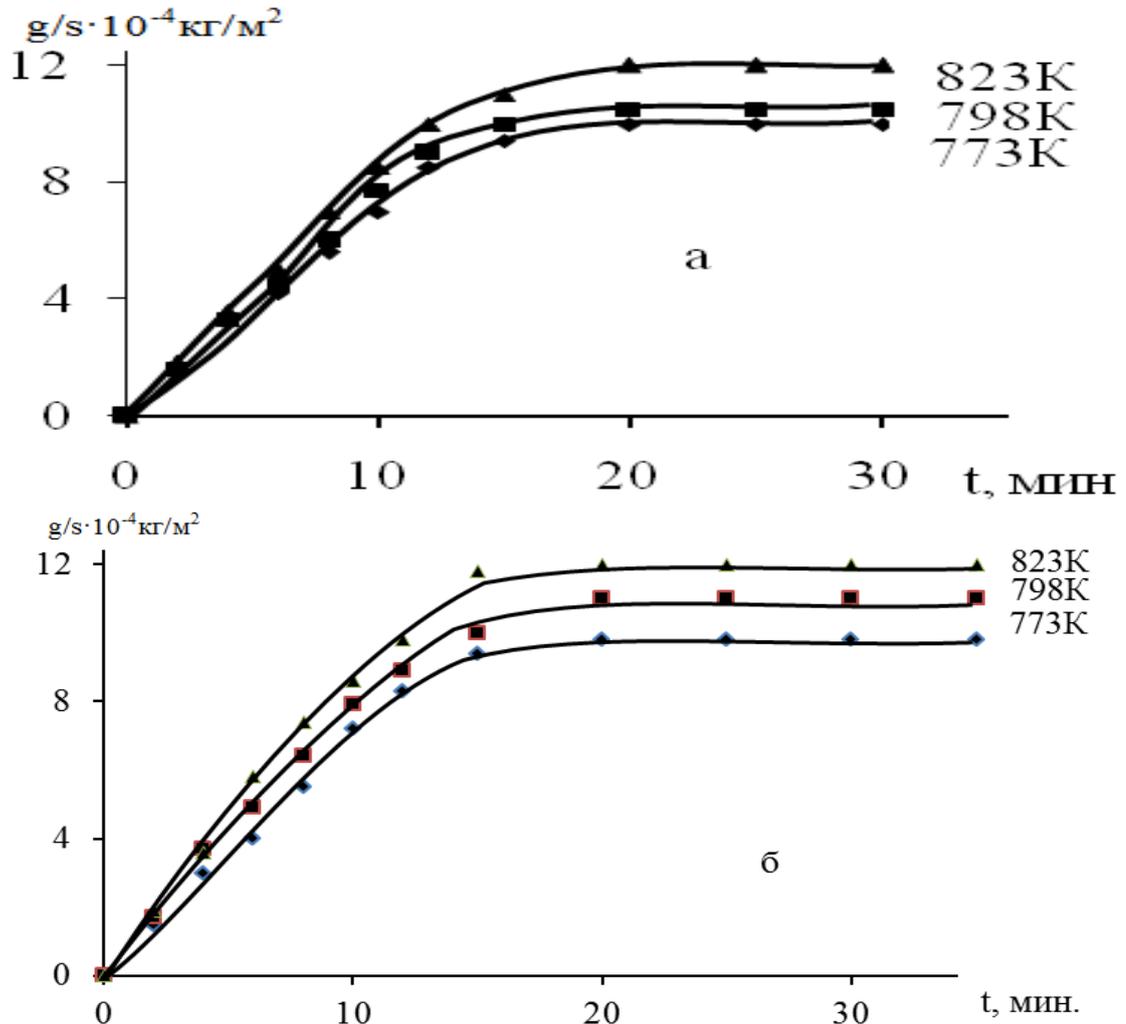


Рисунок 3.17. Кинетические кривые окисления сплава

AK7M2(а) со свинцом (мас.%), в твердом состоянии: 0.05(б) [107, 127].

На рисунке 3.18а представлены результаты процесса окисления сплава AK7M2 с 0.3 мас.% свинца. Процесс проведен при исследуемых температурах, а кинетические кривые подчиняются параболическому закону. Средняя скорость окисления составляет $v_1=3.48 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $v_2=3.50 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $v_3=3.65 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при соответствующих температурах. Эффективная энергия активации, составляет 19.35 кДж/моль [107, 127].

Кинетические кривые процесса окисления сплава АК7М2, содержащего свинца 0.6 мас.%, полученные при температурах $T_1=773$ К, $T_2=798$ К и $T_3=823$ К, приведены на рисунке 3.18б. При этих температурах значения средней скорости окисления данного сплава составляет $v_1=3.20 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹, $v_2=3.45 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ и $v_3=3.70 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹. Эффективной энергии активации составляет 21.40 кДж/моль (табл.3.10) [107, 127].

Таблица 3.10

Влияния добавок свинца на кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК7М2 в твердом состоянии [107, 127]

| Содержание свинца в сплаве АК7М2, мас. % | Температура окисления, К | Средняя скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$, кг·м ⁻² ·с ⁻¹ | Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль |
|--|--------------------------|---|---|
| 0.00 | 773 | 4.48 | 13.80 |
| | 798 | 5.28 | |
| | 823 | 5.75 | |
| 0.05 | 773 | 3.90 | 15.50 |
| | 798 | 4.20 | |
| | 823 | 4.28 | |
| 0.3 | 773 | 3.48 | 19.35 |
| | 798 | 3.50 | |
| | 823 | 3.65 | |
| 0.6 | 773 | 3.20 | 21.40 |
| | 798 | 3.45 | |
| | 823 | 3.70 | |
| 1.0 | 773 | 3.05 | 25.48 |
| | 798 | 3.20 | |
| | 823 | 3.40 | |

Кинетические кривые окисления сплава АК7М2, содержащего 1.0 мас.% свинца, полученные при температурах $T_1=773$ К и $T_3=823$ К представлены на рисунке 3.18в. Процесс окисление сплава заканчивается в течение 15-20-ти минут и протекает по параболическому закону с диффузионными

затруднениями. Средняя скорость окисления при соответствующих температурах равны $v_1=3.05 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $v_2= 3.40 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Эффективная энергия активации достигает величину 25.48 кДж/моль (табл.3.10) [107, 127].

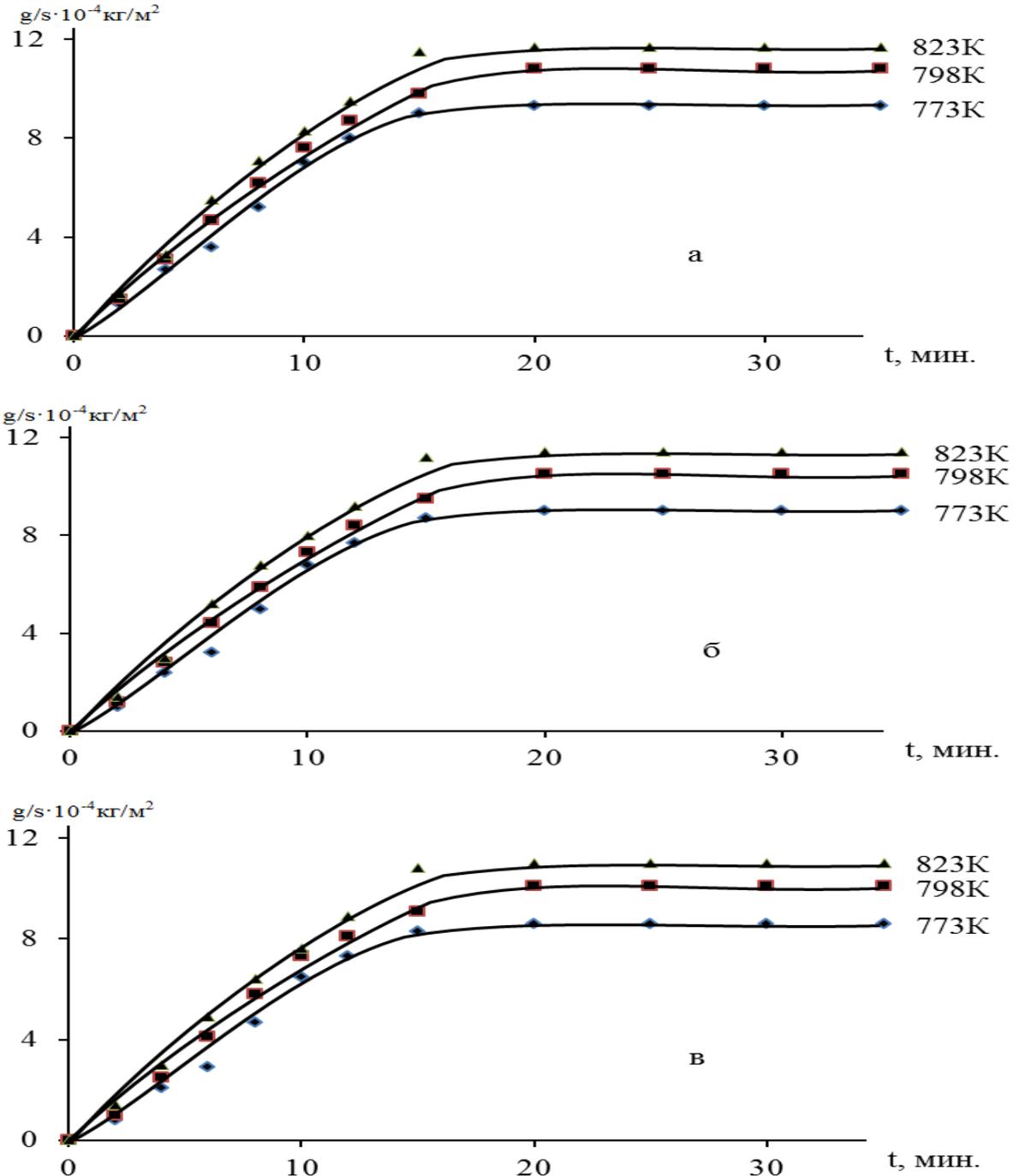


Рисунок 3.18. Кинетические кривые окисления сплава АК7М2

со свинцом (мас.%) в твердом состоянии: 0.3 (а); 0.6(б); 1.0(в) [107, 127].

Логарифмическая зависимость процесса окисления сплава АК7М2, содержащего 0.05; 0.3; 0.6; 1.0 мас.% свинца, которая имеет прямолинейный

характер и соответствует параболическому закону приведена на рисунке 3.19 [107, 127].

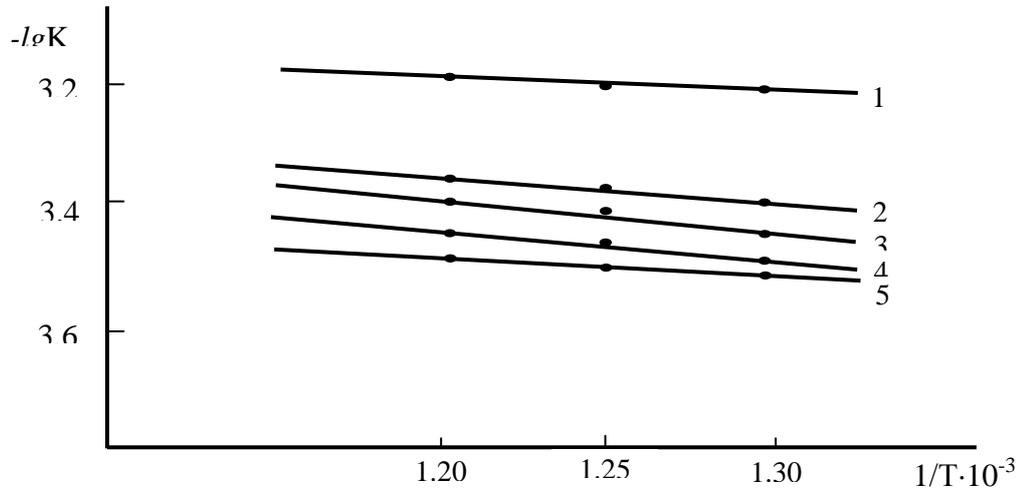


Рисунок 3.19. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава АК7М2 (1), модифицированного свинцом, мас. %: 0.05(2); 0.3(3); 0.6(4); 1.0(5) [107, 127].

Изохроны процесса окисления сплавов, модифицированных свинцом (рис. 3.20) показывают уменьшение скорости окисления сплавов с увеличением концентрации свинца в них при 10 минутной выдержке сплавов в окислительной атмосфере (кривая 1), так и при 20-минутной выдержке (кривая 2). Данная закономерность более ярко проявляется при 823 К и увеличением эффективной энергии активации с ростом концентрации свинца [107, 127].

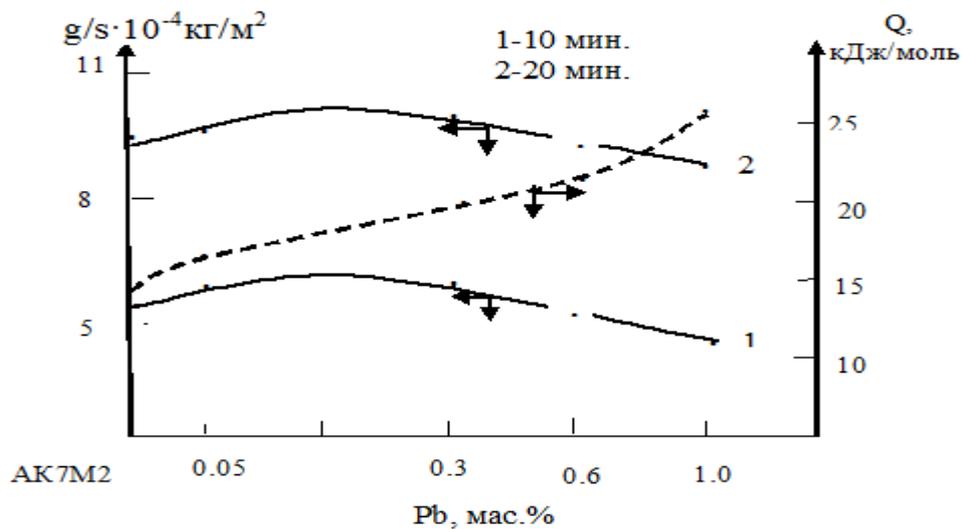


Рисунок 3.20. Изохроны окисления сплава АК7М2, модифицированного свинцом, при 823К [107,127].

3.5. Кинетика окисления сплавов АК12 и АК12М2, модифицированных скандием, иттрием, церием, празеодимом, неодимом и сурьмой, в твердом состоянии

Окисление сплава АК12, модифицированного скандием [129-132]. Сплав АК12 и различные его модификации используются для литья отливок сложной конфигурации со средней прочностью. Основной фазой данного сплава является алюминиево-кремниевая эвтектика с грубой игольчатой структурой. Для улучшения структуры, т.е. её модификации, широко применяют щёлочноземельные, а иногда и редкоземельные металлы [106].

Сведения о влиянии скандия на коррозионную устойчивость силуминов при обычных условиях и при высоких температурах в литературе отсутствуют. Нами было проведено высокотемпературное окисление сплава АК12, со скандием, кислородом воздуха из газовой фазы [129-132].

Проведено исследование кинетики процесса окисления сплавов АК12 с содержанием скандия от 0.005 до 0.5 мас.% термogrавиметрическим методом. Схема установки описана в разделе 3.1 [96, 107, 119, 129-132].

На рисунке 3.21 приведены кинетические кривые окисления сплавов АК12 с скандием, при разных температурах в координатах (g/s)- t. Процесс окисления протекает по параболическому закону и по углу наклона прямых была рассчитана скорость окисления (K). Из зависимости логарифма скорости реакции процесса окисления от температуры вычислена эффективная энергия активации окисления [129-132].

Кинетических кривых (рис.3.21а) имеет параболический характер свидетельствует, что процесс взаимодействия сплава с газовой фазой лимитируется диффузионными процессами диффузионными процессами. С ростом температуры скорость окисления сплавов увеличивается от $2.65 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 723 К до $3.40 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при температуре 823 К. Эффективная энергия активации окисления составляет 139.75 кДж/моль (табл.3.11) [129-132].

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК12 с скандием, в твердом состоянии [129-132]

| Содержание скандия в сплаве АК12, мас. % | Температура окисления <i>K</i> | Средняя скорость окисления $K \cdot 10^{-4}, \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ | Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль |
|--|-----------------------------------|---|---|
| 0.0 | 723 | 2.65 | 139.75 |
| | 773 | 3.10 | |
| | 823 | 3.40 | |
| 0.005 | 723 | 2.50 | 142.41 |
| | 773 | 2.85 | |
| | 823 | 3.32 | |
| 0.05 | 723 | 2.42 | 149.15 |
| | 773 | 2.70 | |
| | 823 | 3.22 | |
| 0.1 | 723 | 2.29 | 155.35 |
| | 773 | 2.55 | |
| | 823 | 3.12 | |
| 0.5 | 723 | 2.10 | 166.46 |
| | 773 | 2.45 | |
| | 823 | 2.91 | |

Кинетические кривые окисления скандия (0.05 мас.%) с сплава АК12, при температурах $T_1 = 723\text{K}$, $T_2 = 773\text{K}$ и $T_3 = 823\text{K}$, представлены на рисунке 3.21б и имеет линейный характер, а затем протекает по параболическому закону. На их основе можно утверждать, что первоначально окисление происходит с образованием рыхлой пленки, а по истечению указанного времени процесс окисления протекает с диффузионными затруднениями. Средняя скорость окисления составляет $v_1 = 2.42 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $v_2 = 2.70 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $v_3 = 3.22 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при соответствующих температурах. Эффективная энергия активации процесса окисления исследуемого сплава составляет величину 149.15 кДж/моль (табл. 3.11) [129-132].

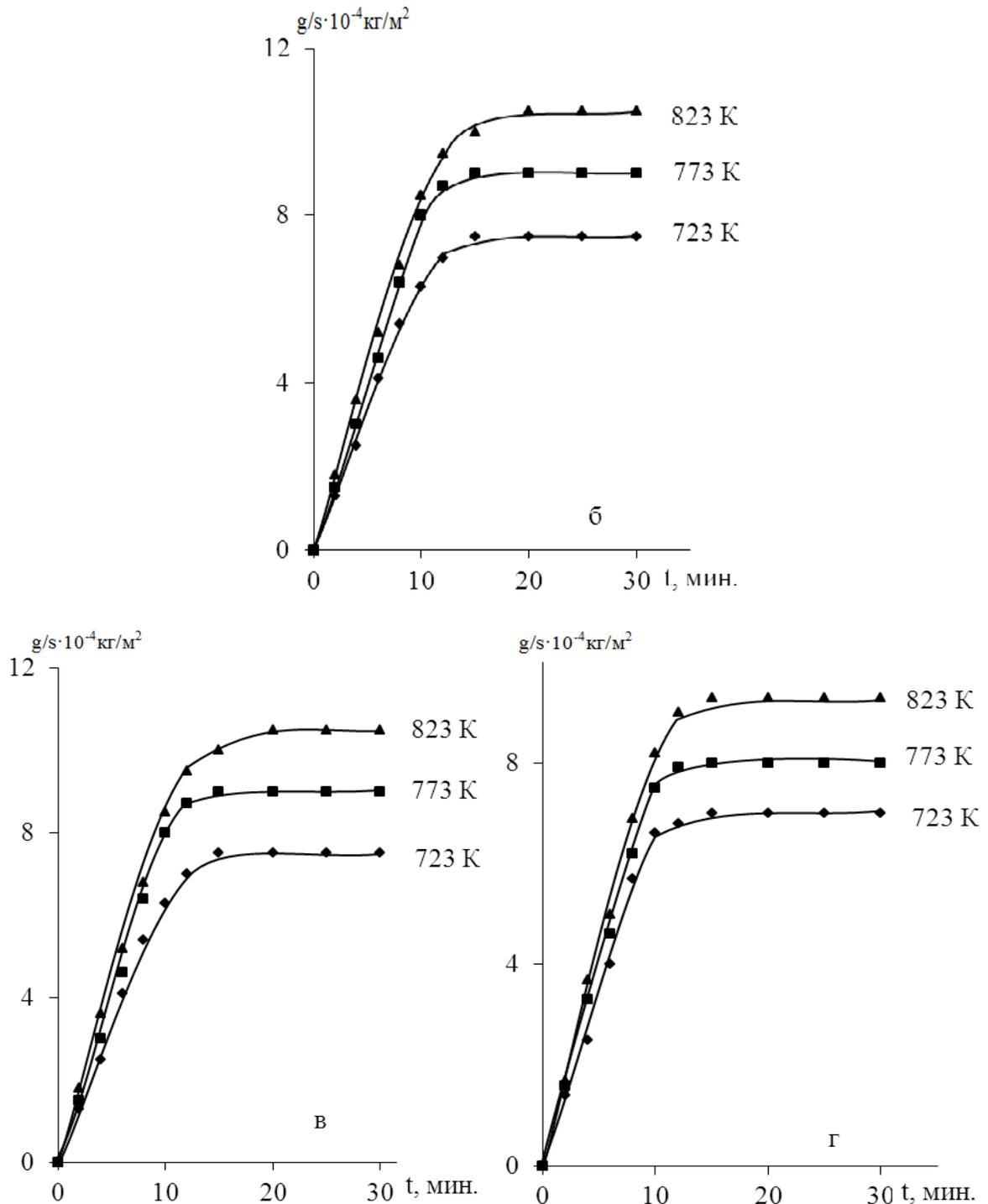


Рисунок 3.21. Кинетические кривые окисления сплава АК12(а)

с скандием, мас.‰: 0.05(б); 0.1(в); 0.5(г) [129-132].

Кривые кинетики окисления сплава АК12 с 0.1 мас.‰ скандия (рис. 3.21в) изучены при температурах $T_1=723\text{K}$, $T_2=773\text{K}$, $T_3=823\text{K}$. Процесс окисления протекает с большими диффузионными затруднениями. С ростом температуры в указанных интервалах интенсивность процесса нарастает от 7.5 мг/см^2 при $T_1=723\text{K}$ до 10.5 мг/см^2 при $T_2=823\text{K}$. Окисление сплава АК12,

со скандия подчиняется параболическому закону с энергией активации 155.35 кДж/моль (табл. 3.11) [129-132].

На рисунке 3.21г приведены кинетические кривые процесса окисления сплава АК12, содержащего 0.5 мас.% скандия, полученные при температурах $T_1=773$ К, $T_2=773$ К и $T_3=823$ К. Процесс окисления сплава заканчивается за 15- минуте и протекает по параболическому закону с диффузионными затруднениями. Средняя скорость окисления равняется $v_1=2.10 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹; $v_2=2.45 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ и $v_3=2.91 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹, при указанных температурах. Эффективная энергия активации составляет величину 166.46 кДж/моль .

На рисунке 3.22 представлены изохроны окисления сплава АК12 с скандием со времени 10 минут (кривая 1) и 20-минут (кривая 2) выдержке сплавов в окислительной атмосфере (кривая 1). С ростом концентрации скандия скорость окисления сплава уменьшается. Подтверждением тому является увлечение эффективной энергии активации [129-132].

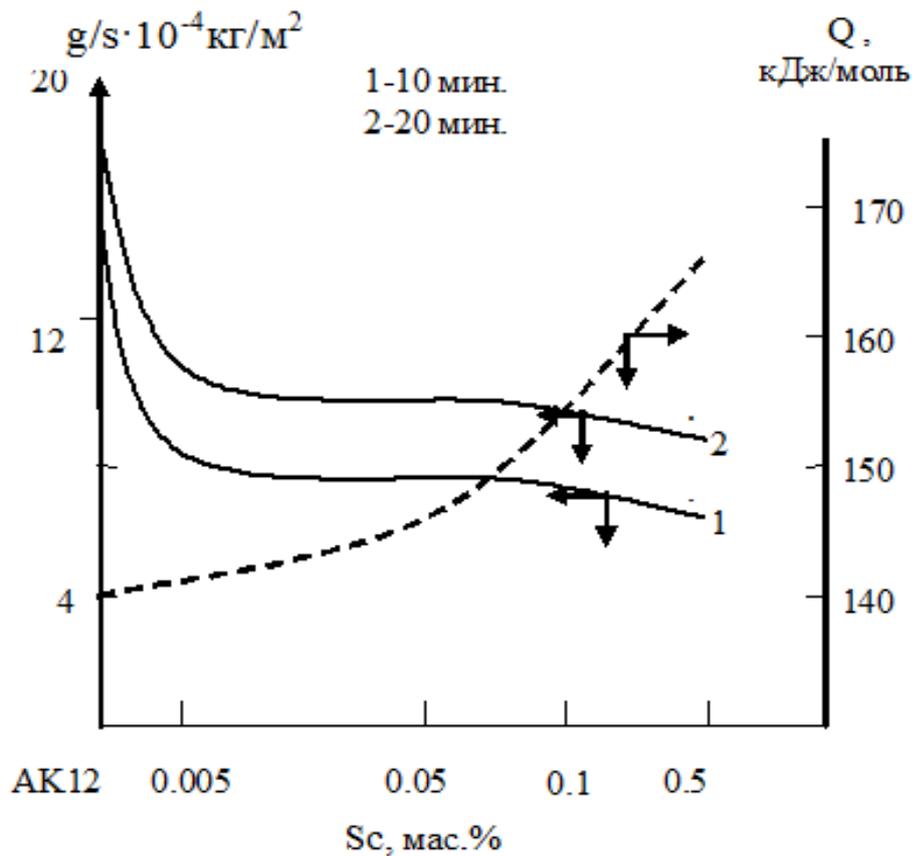


Рисунок 3.22. Изохроны окисления сплава АК12 с скандием [129-132].

Модифицированного скандием сплава АК12, характеризуется минимальным значением параметров окисления, чем сплавов АК12 с другими редкоземельными металлами. Это связано, с одной стороны, с относительно невысокой активностью скандия, а с другой оба компонента данной системы при окислении образуют оксидные пленки, которые отличаются хорошими защитными способностями [129-132].

Оксидная плёнка сплава АК12, со скандием 0.005 мас.%, характеризуется полосами поглощения при $590-630\text{ см}^{-1}$, которые идентифицированы нами как $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кроме того, имеется полоса поглощения при 425 см^{-1} , которая не относится к Al_2O_3 ни к Sc_2O_3 , а скорее всего, соответствует оксиду ScAlO_3 . Продукты окисления сплава, содержащего 0.5 мас.% скандия, большей частью состоят из оксида скандия ($525, 635, 1090\text{ см}^{-1}$) [129-132].

Таким образом, выявлено, что сплава АК12, модифицированного скандием уменьшают скорость окисления в твердом состоянии, что объясняется образованием более плотной оксидной плёнки [129-132].

Окисление сплава АК12, модифицированного иттрием [133]. Для улучшения важных эксплуатационных характеристик – жаропрочность и устойчивость к окислению многих сталей и сплавов используется иттрий, как модифицирующая добавка. В целом, жаропрочность алюминиевых сплавов повышается при добавке иттрия.

Результаты исследования кинетики окисления сплава АК12 с иттрием представлены на рисунке 3.23 и в таблице 3.12 [133].

В таблице 3.12 представлены кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК12, содержащего иттрием от 0.005 до 0.5 мас.%, в твердом состоянии при температурах 723К, 773К и 823К. Установлено, что влияние иттрия в количестве 0.005 мас.% отрицательно влияет на окисляемость исходного сплава [133].

На рисунке 3.23а приведены кривые процесса сплава АК12, модифицированного 0.005 мас.% иттрием, при температурах $T_1=723\text{К}$, $T_2=773\text{К}$ и

$T_3=823\text{K}$. Через 10-12 мин выдержки сплава начинается образование защитной пленки заканчивается к 15 минутам. Значения средней скорости окисления для соответствующих температур составляют $v_1=1.73 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $v_2=2.35 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $v_3=2.42 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при соответствующих температурах. Эффективная энергия активации окисления составляет 112.32 кДж/моль (табл. 3.12) [133].

Таблица 3.12

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК12, модифицированного иттрием, в твердом состоянии [133]

| Содержание иттрия в сплаве АК12, мас. % | Температура окисления K | Средняя скорость окисления $K \cdot 10^{-4}, \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ | Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль |
|---|---------------------------|--|---|
| 0.0 | 723 | 2.65 | 139.75 |
| | 773 | 3.10 | |
| | 823 | 3.40 | |
| 0.005 | 723 | 1.73 | 112.32 |
| | 773 | 2.35 | |
| | 823 | 2.42 | |
| 0.05 | 723 | 2.08 | 93.35 |
| | 773 | 2.21 | |
| | 823 | 2.32 | |
| 0.1 | 723 | 2.46 | 76.40 |
| | 773 | 2.65 | |
| | 823 | 3.42 | |
| 0.5 | 723 | 2.63 | 38.22 |
| | 773 | 2.80 | |
| | 823 | 3.54 | |

Кинетические кривые окисления сплава АК12, содержащего 0.05 мас. % иттрия (рисунок 3.23б) получены при температурах $T_1=723\text{K}$, $T_2=773\text{K}$ и $T_3=823\text{K}$. Процесс в течение первых 10-15 мин имеет линейный, а затем

приобретают параболический характер. Первоначально окисление происходило с образованием рыхлой пленки, далее образование оксидов протекало с диффузионными затруднениями. Средняя скорость окисления равна $v_1 = 2.08 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при $T_1 = 723 \text{ К}$ и $v_3 = 2.32 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при $T_3 = 823 \text{ К}$. Эффективная энергия активации окисления составляет величину 95,35 кДж/моль (табл. 3.12) [133].

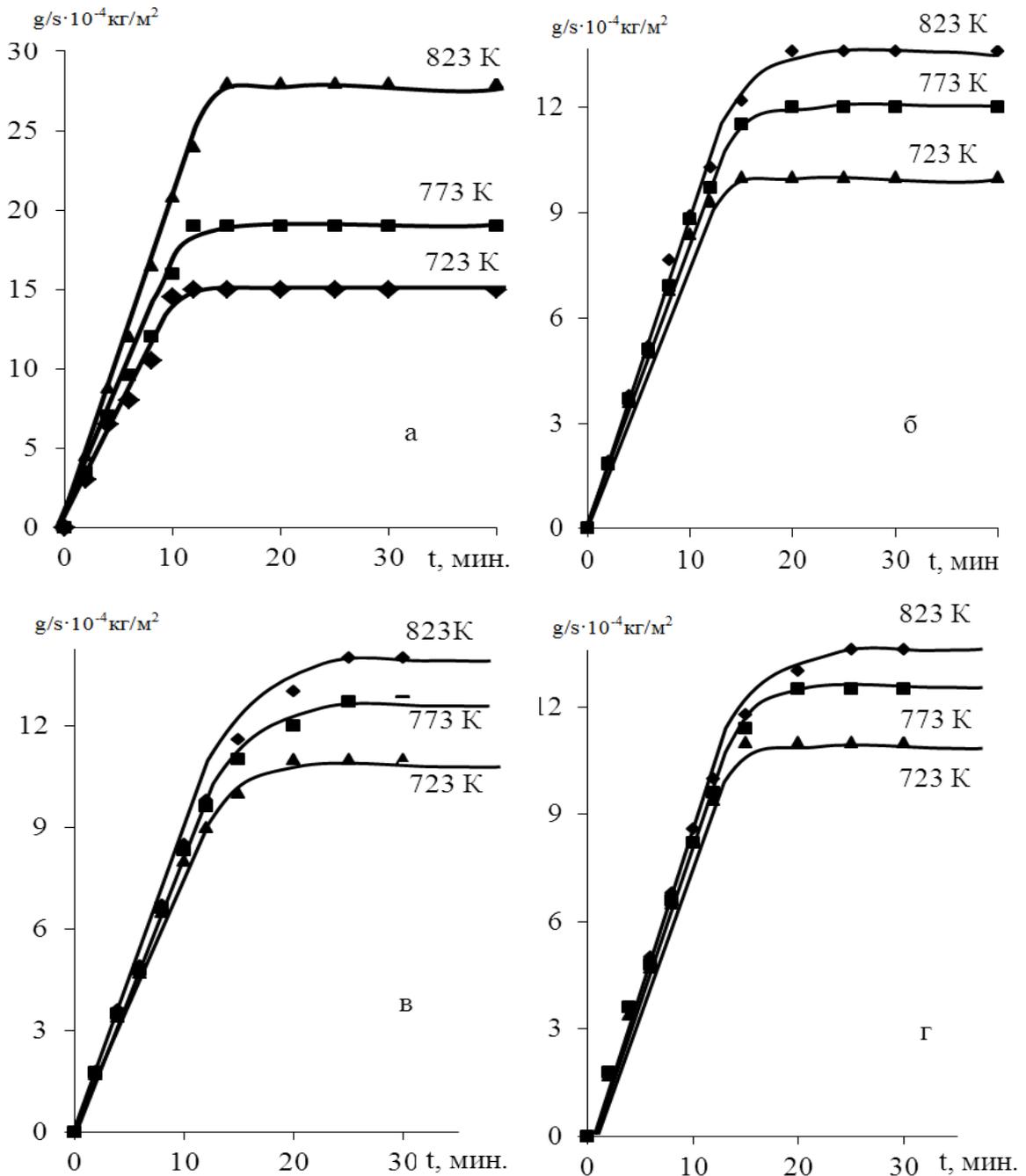


Рисунок 3.23. Кинетические кривые окисления сплава АК12(а) с иттрием (мас.%), в твердом состоянии: 0.05(б); 0.1(в); 0.5(г) [163].

Кинетические кривые окисления сплава АК12, содержащего 0.1 мас.%

иттрия (рисунке 3.23в) получены при температурах 773 К, 773 К и 823 К. Окисление сплава протекает протекает за 15 минут по параболическому закону с диффузионными затруднениями. Средняя скорость окисления изменяется от $2.46 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ до $3.42 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 723К и 823К, соответственно. Эффективная энергия активации достигает 76.40 кДж/моль (табл.3.12) [133].

Кривые кинетики процесса окисления сплава, содержащего 0.5 мас.% иттрия (рис.3.23г) при температурах 723 К, 773 К и 823 К протекает с большими диффузионными затруднениями. Интенсивность процесса нарастает с повышением температуры и равна – 10.05 мг/см^2 при 723 К и - 13.5 мг/см^2 при температуре 823К. Окисление сплава подчиняется параболическому закону с эффективной энергии активации 38.22 кДж/моль (табл. 3.12) [133].

Окисление сплава АК12 с церием [134]. Термогравиметрическим методом проведено изучение окисления сплава АК12 с разным составом церия (от 0.005 до 0.5% мас.). Результаты представлены в таблица 3.13 [96, 107, 1119, 134].

Кинетические кривые процесса окисления сплава АК12, содержащего 0.005 мас.% церия (рис.3.24а) в 5-10 минут при температурах 723К, 773К и 823К характеризуются значительными скоростями окисления и линейной зависимостью от времени. Дальнейшее окисление приводит к увеличению защитной способности оксидной плёнки и кривые плавно переходят в параболу. Процесс окисления сплава АК12+0.005 мас.% церия заканчивается через 15-20 минут выдержки. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК12 с церием в твердом состоянии обобщены в таблице 3.13 [134].

Кинетические кривые окисления сплаву АК12, содержащего 0.05 мас.% церия, представлены на рисунке 3.24б. Процесс окисления сплава полностью прекращается через 20 минут в результате нарастание толщины и

уплотнение оксидной плёнки. Скорость окисления с увеличением концентрации церия и температуры увеличивается (табл. 3.13) [134].

Таблица 3.13

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК12 с церием, в твердом состоянии [134]

| Содержание церия в сплаве АК12, мас.% | Температура окисления K | Средняя скорость окисления $K \cdot 10^{-4}, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ | Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль |
|---------------------------------------|------------------------------|--|---|
| 0.0 | 723 | 2.65 | 139.75 |
| | 773 | 3.10 | |
| | 823 | 3.40 | |
| 0.005 | 723 | 2.21 | 126.35 |
| | 773 | 2.62 | |
| | 823 | 3.34 | |
| 0.05 | 723 | 2.25 | 91.35 |
| | 773 | 2.65 | |
| | 823 | 3.43 | |
| 0.1 | 723 | 2.55 | 51.25 |
| | 773 | 3.40 | |
| | 823 | 3.51 | |
| 0.5 | 723 | 3.36 | 22.26 |
| | 773 | 3.55 | |
| | 823 | 3.65 | |

Кинетические кривые окисления сплава АК12, содержащего 0.1 мас.% церия, полученные при температурах 723К, 773К и 823К (табл.3.13), показывают, что с повышением температуры наблюдается рост интенсивности окисления сплава (рис. 3.25а). Эффективная энергия активации процесса окисления сплава, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K - 1/T$ составляет 51.25 кДж/моль (рис.3.26, табл.3.13) [134].

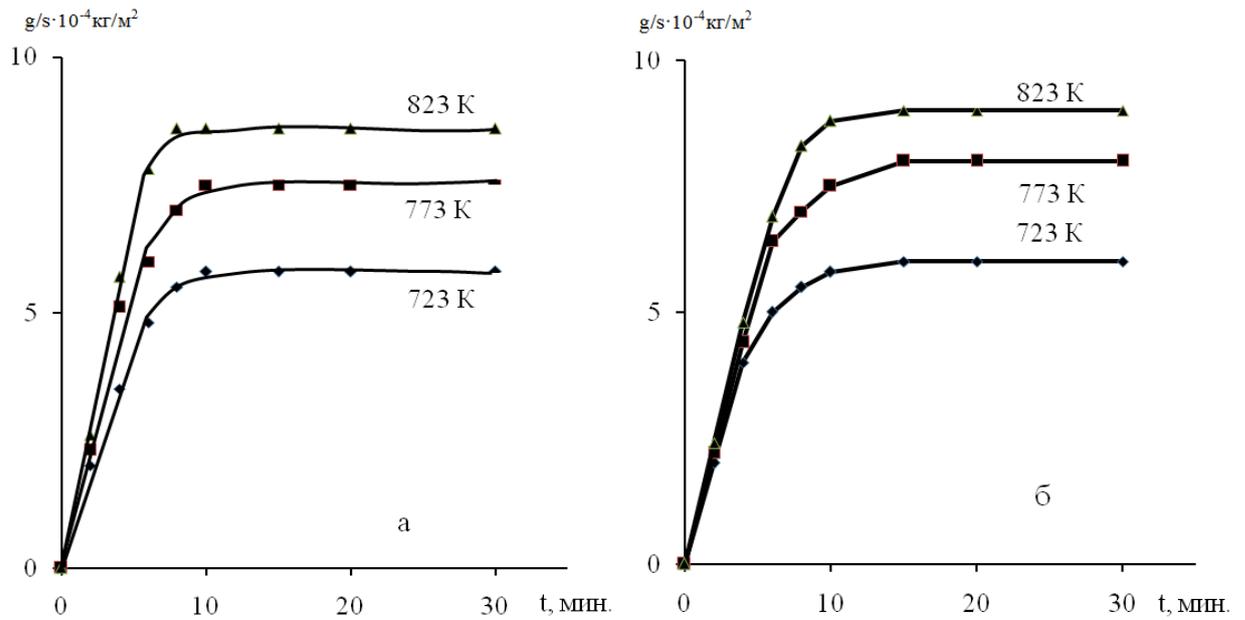


Рисунок 3.24. Кинетические кривые окисления сплава АК12, содержащего церий (мас.%) в твердом состоянии: 0.005(а); 0.05(б) [164].

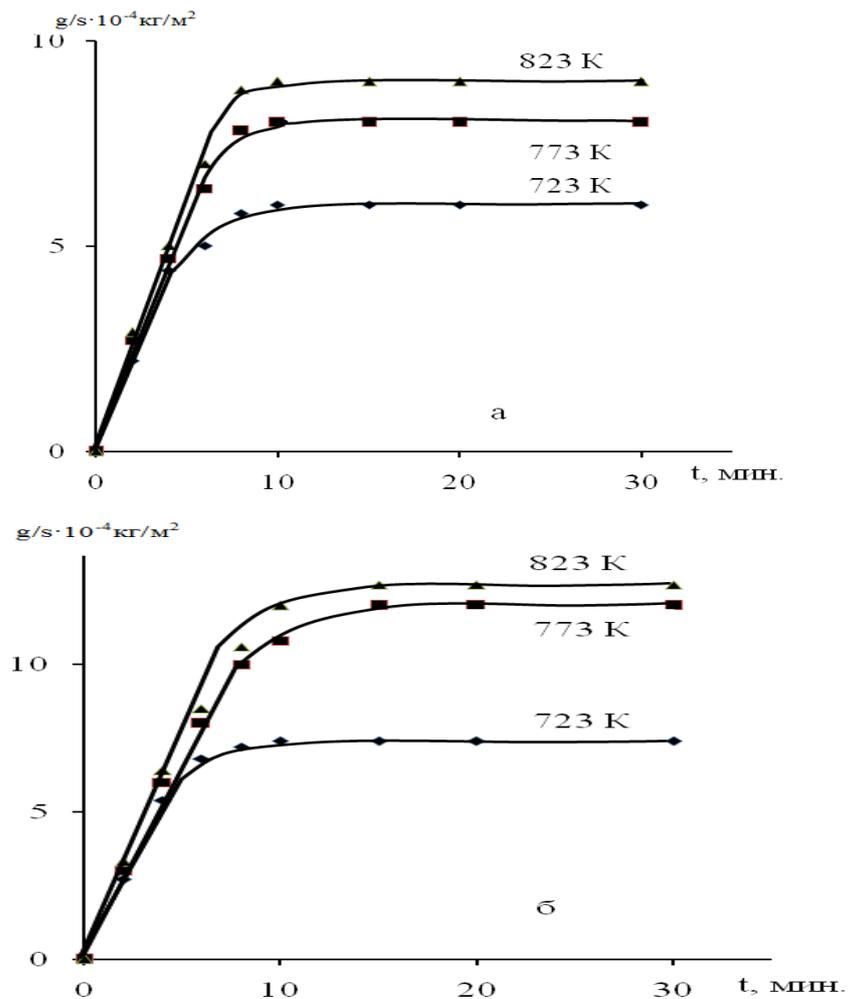


Рисунок 3.25. Кинетические кривые окисления сплава АК12 с церием (мас.%), в твердом состоянии: 0.1(а); 0.5(б) [134].

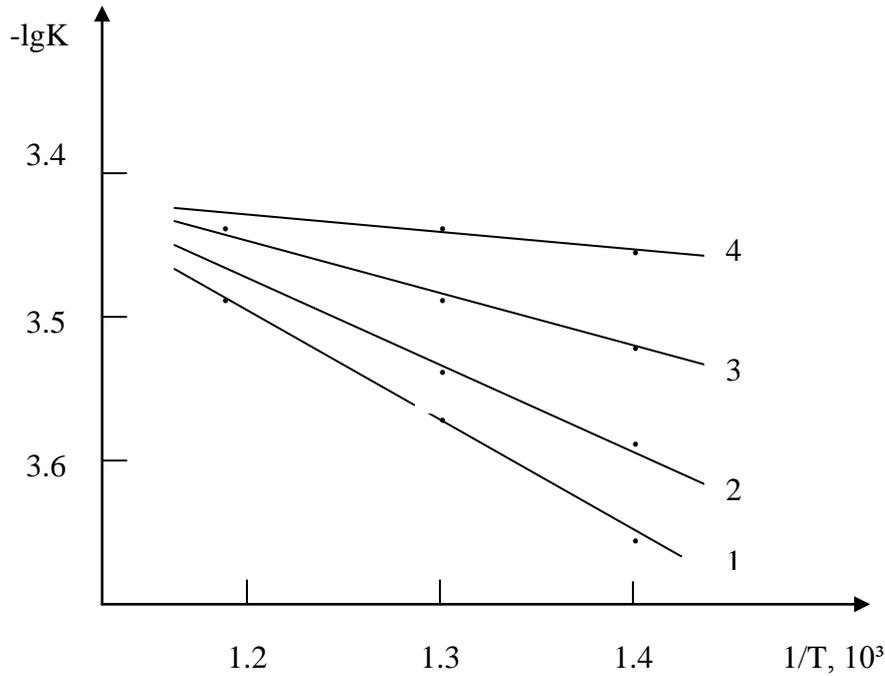


Рисунок 3.26. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава АК12, модифицированных церием, мас. %: 1-0.005; 2-0.05; 3-0.1; 4-0.5

Повышение концентрации церия (от 0.005 до 0.5 мас.%) в сплаве АК12 приводит к увеличению средней скорости и соответственно уменьшению эффективной энергии активации окисления по сравнению с малолегированными сплавами (рис. 3.25б). Так, скорость процесса окисления сплава АК12, содержащего 0.005 мас.% церия при температурах 723К и 723К изменяются от $2.21 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ до $3.34 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ с энергией активации 126.35 кДж/моль. При тех температурах скорость окисления сплава, содержащего 0.5 мас.% церия характеризуется величинами $3.36 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ÷ $3.65 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ с эффективной энергией активации, равной 22.26 кДж/моль (табл.3.13) [134].

Состав продуктов окисления сплава АК12 с церием определены методами ИКС и химическим анализом (табл. 3.14) [134].

Церий с кислородом воздуха образует два оксида следующих составов – CeO_2 и Ce_2O_3 . Оксид состава Ce_2O_3 на воздухе не устойчив. Оксид церия (IV) устойчив в воздухе в интервале температур до 2873К [134]. В чистом состоянии CeO_2 белого цвета, однако при сильном нагревании приобретает

желтоватую окраску. Окмиды церия не образует с оксидом алюминия химические соединения определённого состава. Твёрдые растворы образуются в этой системе при нагреве вплоть до температуры 1943К, а при более высоких – образуются следующие химические соединения- CeAlO_3 и $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ [133, 135, 136].

Таблица 3.14

Фазовый состав продуктов окисления сплава АК12 с церием, поданным ИКС [164]

| Содержание церия в сплаве АК12, мас.% | Частоты ИКС, см^{-1} | Фазовый состав продуктов окисления сплавов |
|---------------------------------------|---|---|
| 0.0 | 460, 610, 650, 1100 700, 800, 1160 | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Al_2SiO_5 |
| 0.005 | 460, 610, 790, 1100 700, 800, 1160 | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Al_2SiO_5 |
| 0.05 | 460, 610, 790, 1100 700, 800, 1160 1455, 2830, 2845 | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Al_2SiO_5 CeO_2 |
| 0.10 | 470, 610, 650, 1090, 700, 800, 1160 1450, 2810 | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Al_2SiO_5 CeO_2 |
| 0.50 | 470, 610, 650 700, 800, 1160 1460, 2825, 2850 | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Al_2SiO_5 CeO_2 |

При окислении сплавов в условиях наших опытов ($T < 1943$) образующаяся оксидная плёнка может состоять из смеси оксидов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al_2SiO_5 и CeO_2 [164]. Увеличение содержания церия в сплаве приводит к незначительному росту доли последней фазы. При окислении выше указанных сплавов основными фазами оксидной плёнки являются $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Al_2SiO_5 [115, 164].

Окисление сплава АК12, модифицированного празеодимом [137]. В связи с поиском новых материалов для нужд техники в последнее время интенсивно ведутся исследовательские работы в этой области. По

значимости коррозионные свойства сплавов играют важную роль после механических свойств. С точки зрения металловедения свойства сплавов во многом зависят от их состава [137].

В таблице 3.15 приведены результаты исследования процесса окисления сплава АК12 модифицированного празеодимом (от 0.005 до 0.50 % мас.) Исследование проведенное при температурах 723 К, 773 К и 823 К показало, что кинетические кривые имеют параболический характер [168].

Таблица 3.15

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК12 с празеодимом, в твердом состоянии [137]

| Содержание празеодим в сплаве АК12, мас.% | Температура окисления <i>K</i> | Средняя скорость окисления $K \cdot 10^{-4}, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ | Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль |
|---|-----------------------------------|--|---|
| 0.005 | 723 | 2.45 | 116.25 |
| | 773 | 3.30 | |
| | 823 | 3.41 | |
| 0.05 | 723 | 2.43 | 83.36 |
| | 773 | 3.50 | |
| | 823 | 3.55 | |
| 0.10 | 723 | 2.41 | 50.11 |
| | 773 | 3.35 | |
| | 823 | 3.54 | |
| 0.50 | 723 | 2.41 | 19.23 |
| | 773 | 3.31 | |
| | 823 | 3.50 | |

Для сплава АК12, содержащего 0.005 мас.% празеодима наблюдается незначительный рост скорости окисления с повышением температуры и во времени. Однако, рост удельной массы образца к 15 минутам выдержки приобретает постоянное значение, равное $12.5 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^2$ при 823К. В течение данного времени кинетический кривой имеет линейный характер. По истечению 15 минут кривой окисление плавно переходит в параболу по мере

увеличения защитной способности оксидной плёнки. Процесс окисления сплава АК12 с 0.005 мас.% празеодима заканчивался к 15-20 мин (рис. 3.27а) [137].

Кинетика окисления сплава АК12, содержащего 0.05 мас.% празеодима характеризуется интенсивным увеличением удельной массы в течение 5-10 10 минут выдержки. С образованием оксидной плёнки скорость процесса затормаживается (рис.3.27 б) [137].

Кинетические кривые процесса окисления сплавов, содержащих 0.10 и 0.50 мас.% празеодима, при указанных температурах имеют линейный вид в течение 10 -15 мин от начала окисления. По истечению этого времени процесс окисления явно замедляется. Сплава с содержанием 0.5 мас.% празеодима менее устойчив и подвергается окислению с большей скоростью (рис. 3.28а и 3.28б) [137].

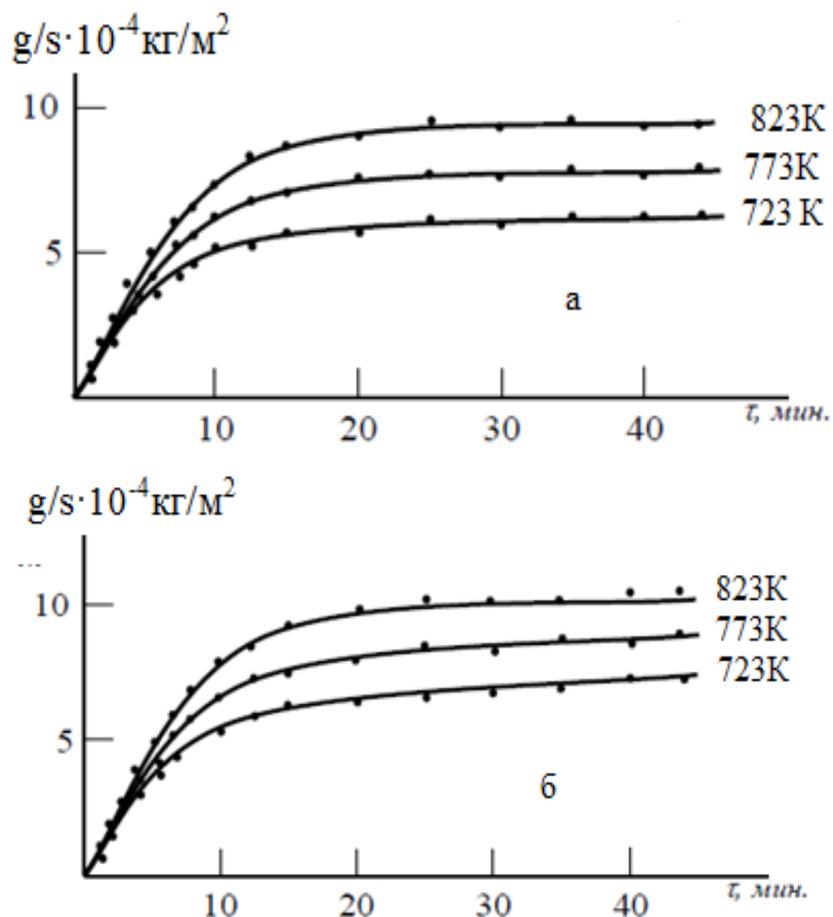


Рисунок 3.27. Кинетические кривые окисления сплава АК12, содержащего празеодим, мас. %: 0.005(а); 0.05(б), в твердом состоянии [137].

Можно заключить, что увеличение концентрации модификатора празеодима и повышение температуры оказывают отрицательное влияние на устойчивость сплава АК12 к окислению, о чём свидетельствует уменьшение величины эффективной энергии активации исследованных сплавов (от 116.25 до 19.23 кДж/моль) (табл 3.15) [137].

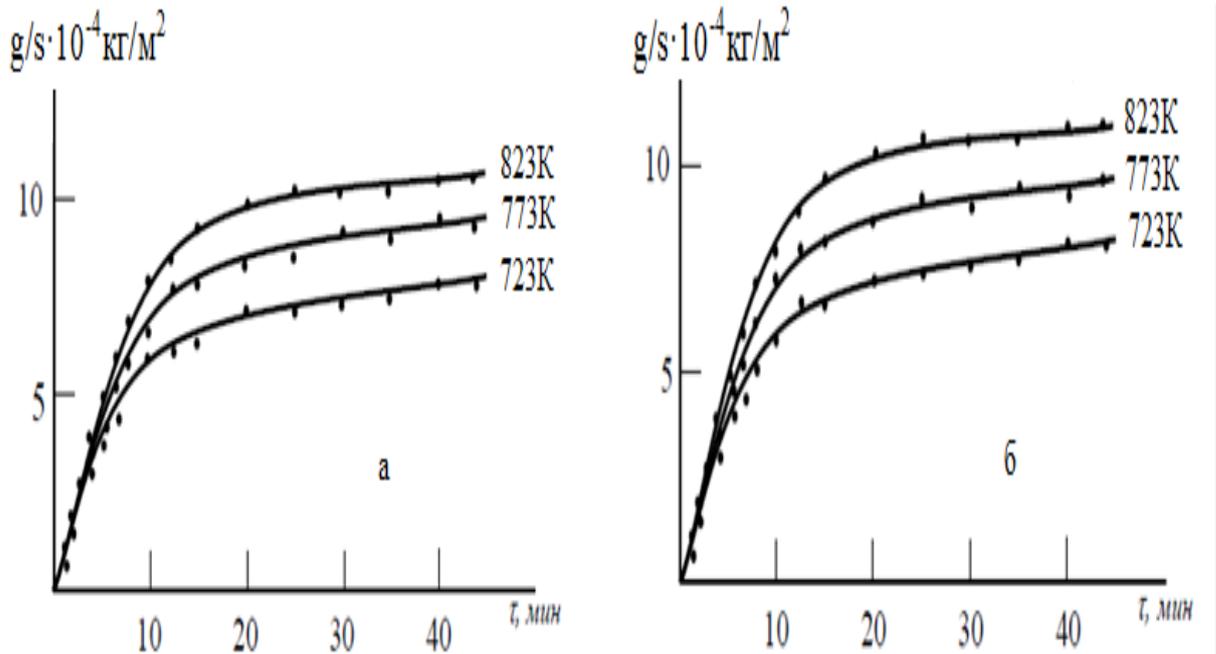


Рисунок 3.28. Кинетические кривые окисления сплава АК12, содержащего празеодим, мас. %: 0.1(а); 0.5(б), в твердом состоянии [137].

Окисление сплава АК12, со неодимом [132, 138, 139]. Сплав АК12 и различные его модификации используются для литья отливок сложной конфигурации со средней прочностью. В таблицах 3.16 и 3.17 приведен химический состав исследованных сплавов.

Результаты исследования процесса окисления сплава АК12 с неодимом (от 0.005 до 0.5 % мас.) приведены в таблице 3.16. Исследование проведено при температурах 723К, 773К и 823К [132, 138, 139].

Кинетические кривые процесса окисления изученных сплавов приведены на рисунках 3.29 и 3.30.

Процесс окисления сплава АК12 с 0.005 мас.% неодимом (рис. 3.29б) при указанных температурах протекает в течение 12-15 минут по линейному и с образованием плотной оксидной пленки переходит в параболический.

Формирование защитной оксидной поверхности заканчивается к 30 минутам. Максимальная величина привеса $\Delta g/S$ при окисления равняется 2.6 кг/м^2 , минимальная -1.5 кг/м^2 . Эффективная энергия активации окисления составляет 140.11 кДж/моль (табл. 3.16) [132, 138, 139].

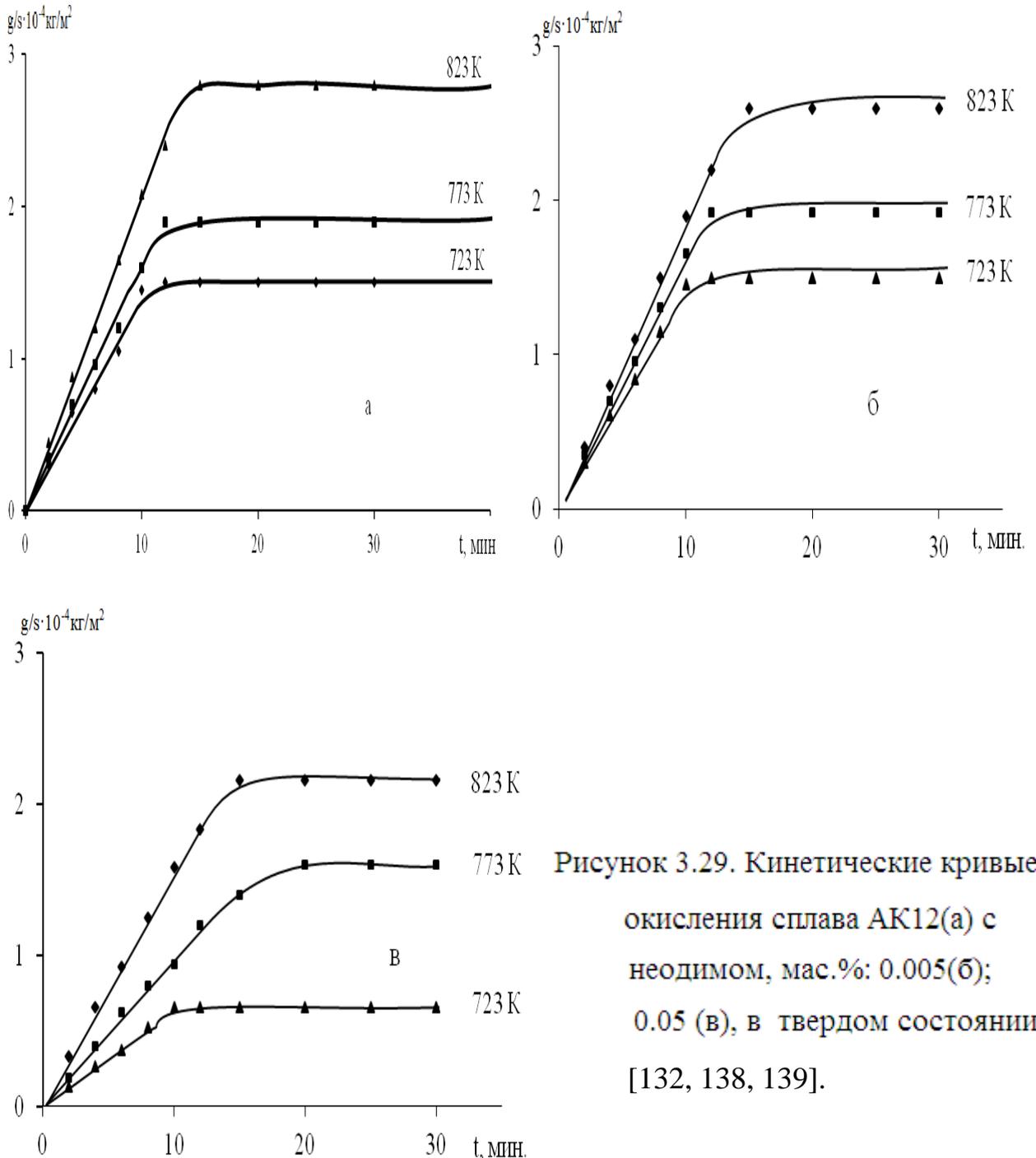


Рисунок 3.29. Кинетические кривые окисления сплава АК12(а) с неодимом, мас. %: 0.005(б); 0.05 (в), в твердом состоянии [132, 138, 139].

Для сплава АК12 с содержанием 0.05 мас. % неодима (рис. 3.29в) средняя скорость окисления изменяются от $2.42 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ до $3.10 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в указанном интервале температур. Эффективная энергия активации окисления составляет 152.4 кДж/моль (табл. 3.16) [132, 138, 139].

Кинетические кривые процесса окисления сплава АК12, содержащего 0.10 мас.% неодима, в твердом состоянии подчиняются гиперболическому закону (рис. 3.30а). Процесс окисления заканчивается за 25-30 минут и протекает с диффузионными затруднениями. Максимальное значение величины $\Delta g/S$ равняется $4 \cdot 10^{-2}$ кг/м² при температуре 823К. Эффективная энергия активации окисления составляет 177.62 кДж/моль (табл. 3.16) [132, 138, 139].

Таблица 3.16

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК12 с неодимом, в твердом состоянии [132, 138, 139]

| Содержание неодима в сплаве АК12, мас. % | Температура окисления <i>K</i> | Средняя скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, кг·м ⁻² ·с ⁻¹ | Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль |
|--|-----------------------------------|---|---|
| 0.0 | 723 | 2.65 | 139.75 |
| | 773 | 3.10 | |
| | 823 | 3.40 | |
| 0.005 | 723 | 2.50 | 140.11 |
| | 773 | 3.03 | |
| | 823 | 3.25 | |
| 0.05 | 723 | 2.42 | 152.24 |
| | 773 | 2.80 | |
| | 823 | 3.10 | |
| 0.10 | 723 | 2.22 | 177.62 |
| | 773 | 2.65 | |
| | 823 | 2.74 | |
| 0.50 | 723 | 2.10 | 192.16 |
| | 773 | 2.18 | |
| | 823 | 2.60 | |

Кинетические кривые процесса окисления сплава АК12, содержащего 0.50 мас.% неодима, в твердом состоянии подчиняется гиперболическому

закону (рис. 3.30б). Кривые окисления по сравнению с предыдущим составом характеризуются относительно низкими скоростями окисления. Эффективная энергия активации окисления составляет 192.16 кДж/моль [132, 138, 139].

Кривые зависимости $(g/s)^2-t$ (рис. 3.30) и аналитических зависимостей $Y=Kt^n$, где $n=2\div 4$ (табл.3.17) подтверждают гиперболический характер кинетики окисления сплава [161, 170, 171].

График кинетики процесса окисления сплавов в координатах $\lg K-1/T$ изображаются прямыми линиями (рис.3.31). По углу наклона рассчитаны значения эффективной энергии активации процесса окисления сплавов (табл.3.16). Максимальной скоростью окисления среди модифицированных сплавов обладает сплав АК12 с 0.005 мас.% неодимом (рис.3.29б), что соответствует энергии активации 139.8 кДж/моль (таб.3.15) [161, 170, 171].

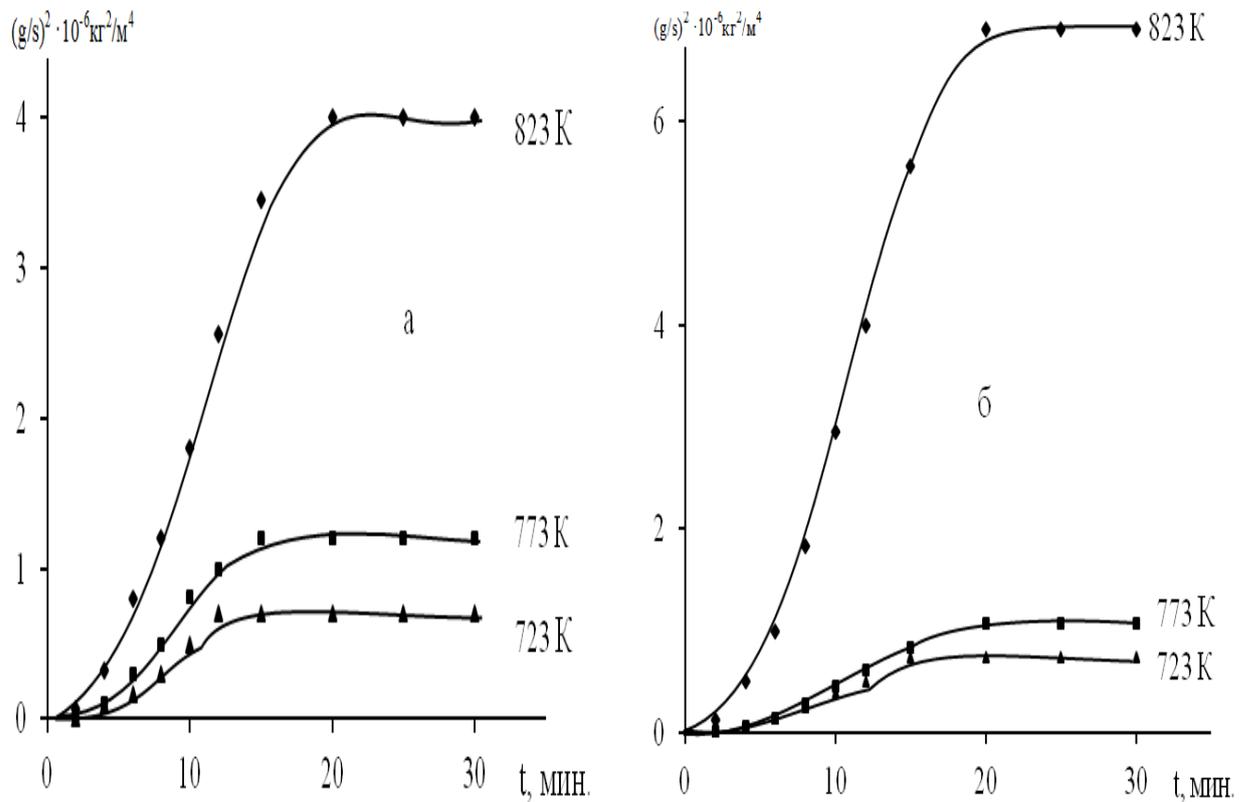


Рисунок 3.30. Квадратичные кривые окисления сплава АК12 с неодимом, мас. %: 0.1(а); 0.5(б), в твердом состоянии [132, 138, 139].

Результаты обработки кривых окисления сплава АК12 с неодимом,
в твёрдом состоянии [132, 138, 139]

| Содержание неодима в сплаве АК12, мас.% | Температура окисления, К | Полиномы кривых окисления сплавов | Коэффициента корреляции, R^2 , % |
|---|--------------------------|---|------------------------------------|
| 0.0 | 723 | $y=0,000x^4-0,003x^3 + 0,008x^2 + 2,248x$ | 0.993 |
| | 773 | $y=2E-05x^4-0,001x^3 - 0,038x^2 +1,988x$ | 0.983 |
| | 823 | $y=0,000x^4+0,000x^3 - 0,068x^2 +1,904x$ | 0.978 |
| 0.10 | 723 | $y= - 0,002x^3 + 0,051x^2 - 0,102x$ | 0.996 |
| | 773 | $y= - 0,001x^3 + 0,022x^2 - 0,041x$ | 0.993 |
| | 823 | $y= - 0,000x^3 + 0,014x^2 - 0,024x$ | 0.974 |
| 0.50 | 723 | $y= - 0,003x^3 + 0,083x^2 - 0,193x$ | 0.997 |
| | 773 | $y= - 0,000x^3 + 0,012x^2 - 0,029x$ | 0.997 |
| | 823 | $y= -1E-05x^4-0,000x^3+0,012x^2 - 0,028x$ | 0.974 |

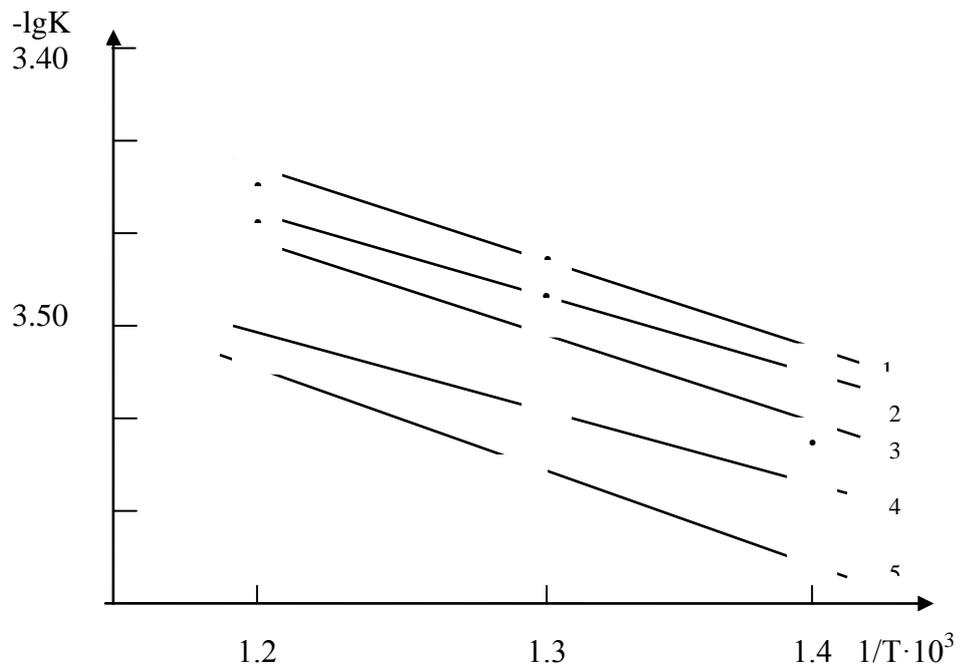


Рисунок 3.31. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава АК12 (1) с неодимом, мас. %: 0.005(2), 0.05(3), 0.1(4), 0.5(5), в твердом состоянии [132, 138, 139].

Окисление сплава АК12 с сурьмой, в твердом состоянии [140-142]. Взаимодействие сплава АК12 с сурьмой исследованно при температурах 723К, 773К и 823К, в твёрдом состоянии. Результаты изучения процесса окисления сплава АК12, модифицированного сурьмой (0.01 до 1.0 мас.%), в твердом состоянии при температурах 723К, 773К и 823К представлены в таблицах 3.18 и 3.19 [140-142].

Кинетические кривые процесса окисления, характеризующие зависимость изменение массы от времени, указывают, что наблюдаемого за единицы времени окисления изменение прибыл массы образцов сплавов, отнесённое к единице поверхности, составляет 1.15-2.80 кг/м² (рисунках 3.32 и 3.33). Наблюдается определённое различие в процессе окисления в зависимости от состава образцов [140-142].

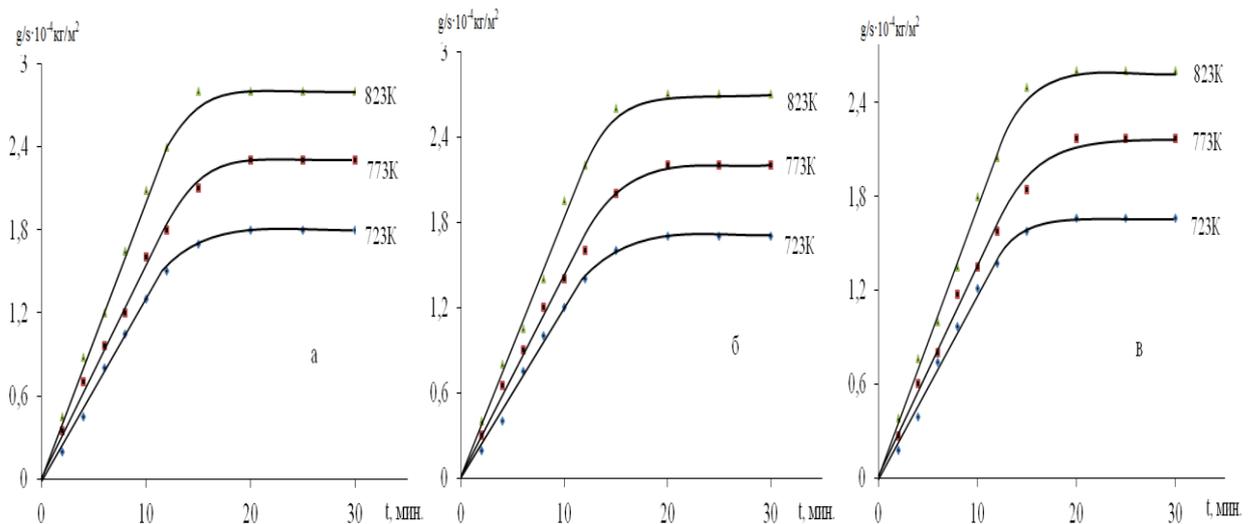


Рисунок 3.32. Кинетические кривые окисления сплава АК12(а) с сурьмой, мас. %: 0.01(б); 0.05(в), в твердом состоянии [140-142].

С ростом температуры скорость окисления образцов повышается (табл. 3.18). Механизмы протекания процесса окисления сплавов АК12, модифицированного сурьмой отличаются в зависимости от концентрации добавки. Для сплава АК12 с 1.0 мас.% сурьмы в течение 15 минут выдержки наблюдается понижение скорости процесса окисления, и после она становится близкой к нулю. Появление плотной оксидной плёнки и энергетические барьеры лимитирующего приводят к прекращению процесса

окисления [140-142].

Таблица 3.18

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления
сплава АК12 с сурьмой [140-142]

| Содержание сурьмы в сплаве АК12, мас. % | Температура окисления <i>K</i> | Средняя скорость окисления $K \cdot 10^{-4}, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ | Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль |
|---|-----------------------------------|--|---|
| 0.00 | 723 | 2.65 | 139.75 |
| | 773 | 3.10 | |
| | 823 | 3.40 | |
| 0.01 | 723 | 2.48 | 142.08 |
| | 773 | 2.71 | |
| | 823 | 3.18 | |
| 0.05 | 723 | 2.29 | 151.17 |
| | 773 | 2.59 | |
| | 823 | 3.00 | |
| 0.10 | 723 | 2.19 | 164.38 |
| | 773 | 2.48 | |
| | 823 | 2.77 | |
| 0.50 | 723 | 2.05 | 172.45 |
| | 773 | 2.35 | |
| | 823 | 2.66 | |
| 1.00 | 723 | 1.86 | 185.73 |
| | 773 | 2.14 | |
| | 823 | 2.46 | |

Кривые подчиняются уравнению $y=Kt^n$, в котором n меняется от 2 до 5 в зависимости от состава окисляемого сплава представлены на рисунке 3.33 и в таблице 3.19. Судя по нелинейной зависимости и полученным данным, может резюмировать, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости [140-142].

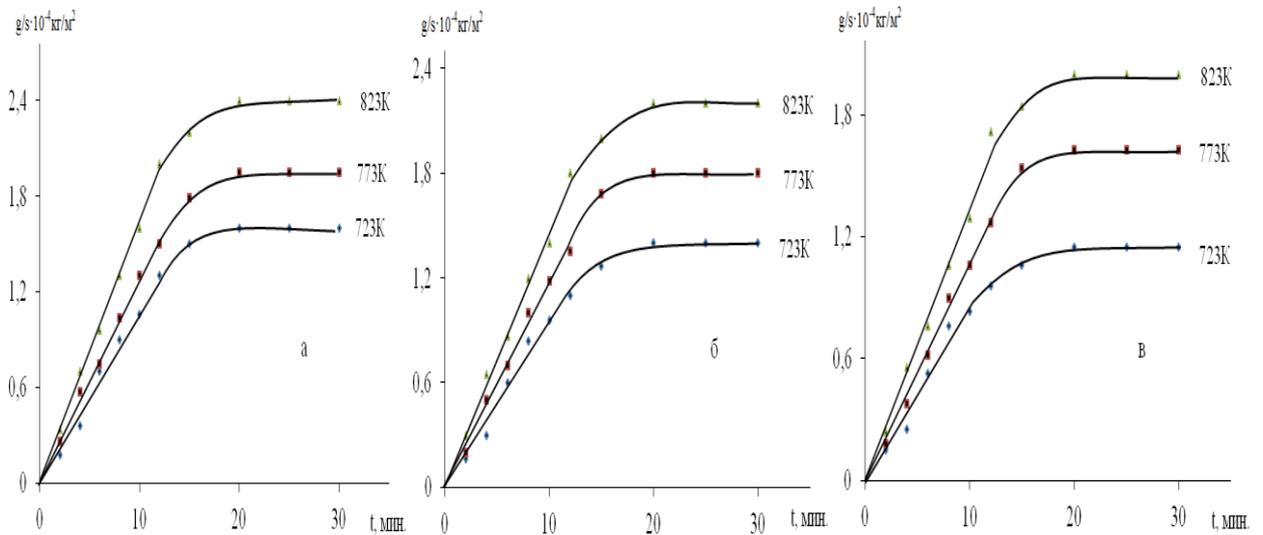


Рисунок 3.33. Кинетические кривые окисления сплава АК12 с сурьмой, мас. %: 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в), в твердом состоянии [140-142].

Изохроны окисления сплавов АК12 по мере увеличения содержания сурьмы до 1.0 мас. % при температуре 823 К (рис. 3.34) указывают о уменьшение средней скорости окисления и увеличению эффективной энергии активации сплавов [140-142].

Таблица 3.19

Результаты обработки кривых окисления сплава АК12 с сурьмой [140-142]

| Содержание сурьмы в сплаве АК12, мас. % | Температура окисления, К | Полиномы кривых окисления сплавов | Коэффициент корреляции, R ² , % |
|---|--------------------------|--|--|
| 0.0 | 723 | $y = 1E-05x^4 - 0.0007x^3 + 0.009x^2 + 0.0973x$ | 0.997 |
| | 773 | $y = 4E-07x^5 - 2E-05x^4 + 0.0003x^3 - 0.0035x^2 + 0.1767x$ | 0.996 |
| | 823 | $y = 2E-05x^4 - 0.001x^3 + 0.0114x^2 + 0.1764x$ | 0.994 |
| 0.01 | 723 | $y = 1E-05x^4 - 0.0007x^3 + 0.0086x^2 + 0.0891x$ | 0.998 |
| | 773 | $y = 5E-06x^4 - 0.0003x^3 + 0.0024x^2 + 0.1466x$ | 0.997 |
| | 823 | $y = 2E-05x^4 - 0.001x^3 + 0.0125x^2 + 0.144x$ | 0.994 |
| 0.05 | 723 | $y = -6E-07x^5 + 6E-05x^4 - 0.0018x^3 + 0.0196x^2 + 0.0524x$ | 0.997 |
| | 773 | $y = 5E-06x^4 - 0.0003x^3 + 0.0029x^2 + 0.1342x$ | 0.996 |
| | 823 | $y = 1E-05x^4 - 0.0009x^3 + 0.011x^2 + 0.1386x$ | 0.993 |
| 0.1 | 723 | $y = 1E-05x^4 - 0.0006x^3 + 0.0083x^2 + 0.0777x$ | 0.997 |
| | 773 | $y = 8E-06x^4 - 0.0005x^3 + 0.0057x^2 + 0.1134x$ | 0.998 |
| | 823 | $y = 1E-05x^4 - 0.0007x^3 + 0.0082x^2 + 0.1404x$ | 0.995 |
| 0.5 | 723 | $y = 8E-06x^4 - 0.0005x^3 + 0.0058x^2 + 0.0764x$ | 0.993 |
| | 773 | $y = 8E-06x^4 - 0.0005x^3 + 0.0065x^2 + 0.0979x$ | 0.996 |
| | 823 | $y = 9E-06x^4 - 0.0006x^3 + 0.0064x^2 + 0.131x$ | 0.994 |
| 1.0 | 723 | $y = 7E-06x^4 - 0.0004x^3 + 0.0045x^2 + 0.071x$ | 0.987 |
| | 773 | $y = 1E-05x^4 - 0.0007x^3 + 0.0095x^2 + 0.0687x$ | 0.997 |
| | 823 | $y = 1E-05x^4 - 0.0008x^3 + 0.0104x^2 + 0.0957x$ | 0.993 |

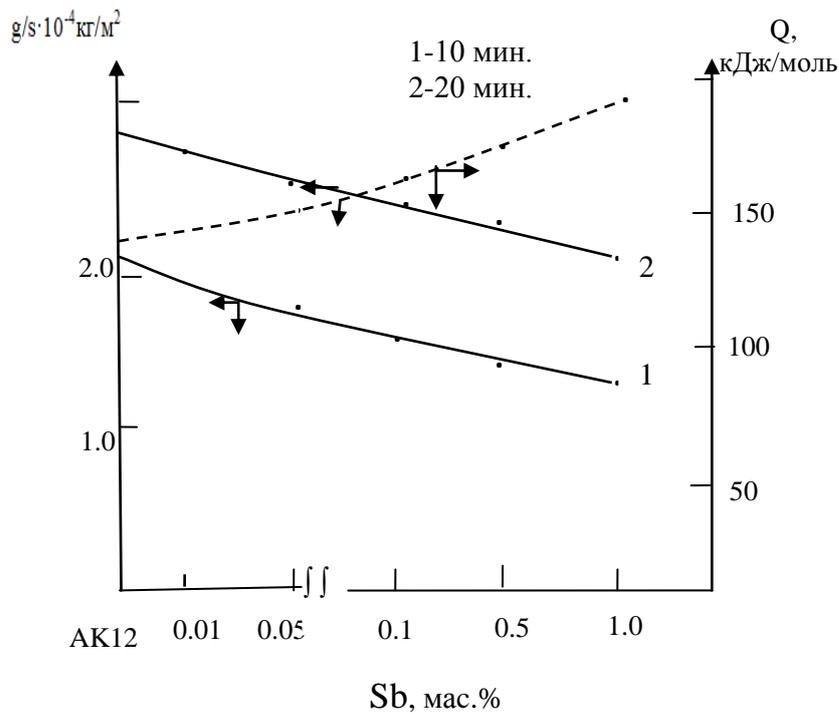


Рисунок 3.34. Изохроны окисления сплава АК12, модифицированного сурьмой, при 873 К [140-142].

Эффективная энергия активации в зависимости от состава сплавов с сурьмой изменяется от 139.75 до 186.82 кДж/моль [173-175].

Окисление сплава АК12М2, модифицированного сурьмой, в твердом состоянии [140-142]. Результаты исследования окисления сплава АК12М2 с сурьмой, в твердом состоянии при температурах 723 К, 773 К и 823 К приведены в таблице 3.20. Скорость окисления сплава АК12М2 уменьшается с увеличением в нём концентрации сурьмы от 0.05 до 0.5 мас.% Sb [140-142].

В силумине АК12М2 с ростом концентрации сурьмы от 0.05 до 0.5 мас.% скорость окисления уменьшается. Дальнейшее увеличение содержания сурьмы до 1.0 мас.% Sb повышает массу продуктов окисления [140-142].

С повышением температуры наблюдается увеличение скорости окисления сплавов, в пределах от $1.61 \cdot 10^{-4}$ до $4.52 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (табл. 3.20). Вычисленное по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K$ от $1/T$ значение эффективной энергии активации (рис. 3.35), для сплава АК12М2 равно 126.18 кДж/моль, а модифицированного сурьмой 0.05 мас.%

составляет 134.21 кДж/моль и 3.0 мас.% сурьмой 193.53 кДж/моль (табл. 3.20) [140-142].

Таблица 3.20

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК12М2 с сурьмой, в твердом состоянии [140-143]

| Содержание сурьмы в сплаве АК12М2, мас.% | Температура окисления <i>K</i> | Средняя скорость окисления $K \cdot 10^{-4}, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ | Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль |
|--|-----------------------------------|--|---|
| 0.0 | 723 | 2.38 | 126.18 |
| | 773 | 3.02 | |
| | 823 | 4.52 | |
| 0.05 | 723 | 2.74 | 134.21 |
| | 773 | 3.47 | |
| | 823 | 3.68 | |
| 0.5 | 723 | 2.39 | 142.28 |
| | 773 | 2.76 | |
| | 823 | 3.08 | |
| 1.0 | 723 | 2.06 | 176.31 |
| | 773 | 2.15 | |
| | 823 | 2.81 | |
| 3.0 | 723 | 1.61 | 193.53 |
| | 773 | 1.98 | |
| | 823 | 2.05 | |

Сплав АК12М2, содержащего 0.05 мас.% сурьмой по сравнению со сплавом АК12М2 способствует некоторому уменьшению средней скорости окисления, и соответственно, увеличению эффективной энергии активации процесса окисления. С увеличением содержания сурьмы до 3.0 мас.% одновременно улучшается устойчивость сплавов к окислению [140-143].

Зависимост от состава окисляемого сплава кривые окисления подчиняются уравнению $y=K\tau^n$, в котором n меняется от 2 до 5 (табл. 3.21).

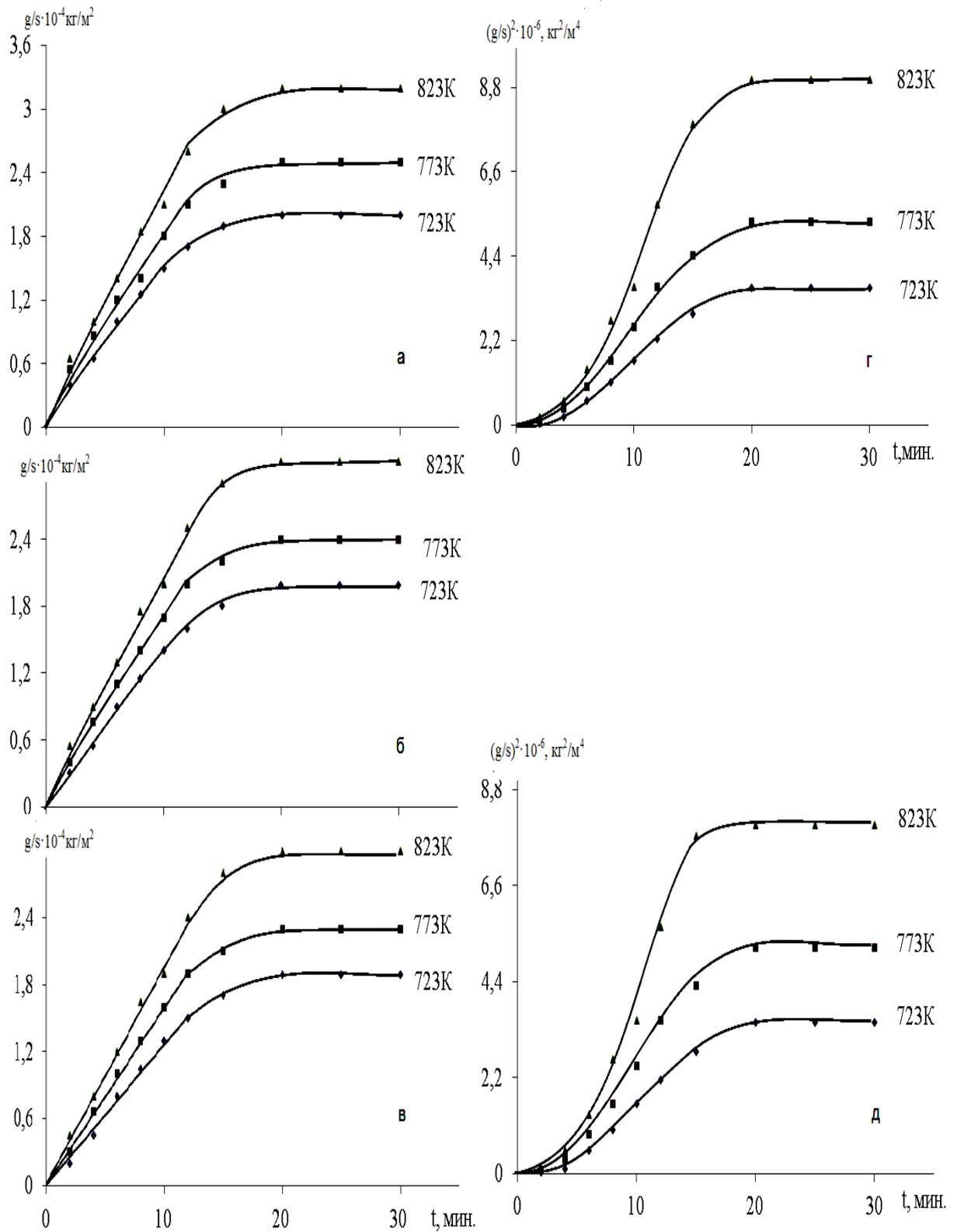


Рисунок 3.35. Кинетические кривые окисления сплава АК12М2(а), модифицированного сурьмой, мас. %: 0.05(б); 0.5(в); 1.0(г); 3.0(д), в твердом состоянии [140-143].

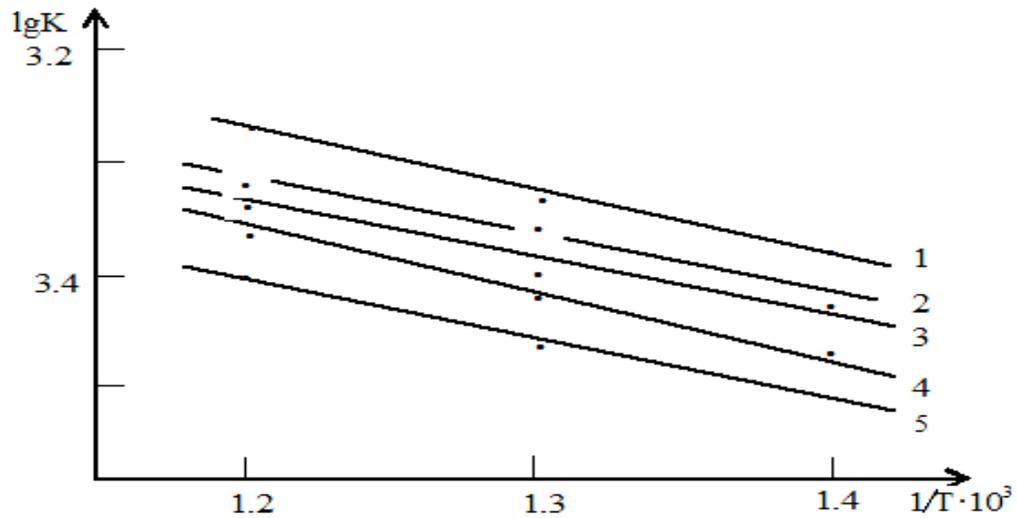


Рисунок 3.36. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава АК12М2(1) с сурьмой, мас. %: 0.05(2); 0.5(3); 1.0(4); 3.0(5), в твердом состоянии [140-142].

Таблица 3.21

Результаты обработки кривых окисления сплава АК12М2 с сурьмой [140-143]

| Содержание сурьмы в сплаве АК12М2, мас. % | Температура окисления, К | Полиномы кривых окисления сплавов | Коэффициент корреляции, R^2 , % |
|---|--------------------------|---|-----------------------------------|
| 0.0 | 723 | $y = 6E-06x^4 - 0,0003x^3 - 0,0004x^2 + 0,1773x$ | 0.998 |
| | 773 | $y = 4E-06x^4 - 0,0002x^3 - 0,0033x^2 + 0,2258x$ | 0.992 |
| | 823 | $y = 8E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0011x^2 + 0,2479x$ | 0.993 |
| 0.05 | 723 | $y = 7E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0033x^2 + 0,1401x$ | 0.999 |
| | 773 | $y = 8E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0018x^2 + 0,1867x$ | 0.999 |
| | 823 | $y = 1E-05x^4 - 0,0006x^3 + 0,0058x^2 + 0,2079x$ | 0.995 |
| 0.5 | 723 | $y = 1E-05x^4 - 0,0006x^3 + 0,0081x^2 + 0,0993x$ | 0.998 |
| | 773 | $y = 1E-05x^4 - 0,0006x^3 + 0,0065x^2 + 0,1468x$ | 0.999 |
| | 823 | $y = 1E-05x^4 - 0,0008x^3 + 0,0105x^2 + 0,168x$ | 0.996 |
| 1.0 | 723 | $y = 3E-05x^4 - 0,0023x^3 + 0,0459x^2 - 0,0962x$ | 0.999 |
| | 773 | $y = 5E-05x^4 - 0,0035x^3 + 0,0698x^2 - 0,1323x$ | 0.998 |
| | 823 | $y = 9E-05x^4 - 0,0061x^3 + 0,1245x^2 - 0,3004x$ | 0.993 |
| 3.0 | 723 | $y = 3E-05x^4 - 0,0024x^3 + 0,0485x^2 - 0,1239x$ | 0.999 |
| | 773 | $y = 5E-05x^4 - 0,0036x^3 + 0,0724x^2 - 0,1601x$ | 0.998 |
| | 823 | $y = 0,0001x^4 - 0,0071x^3 + 0,1389x^2 - 0,3679x$ | 0.988 |

Из данных РФА и ИК-спектров продуктов окисления, модифицированного сурьмой, сплава АК12М2, видно, что доминирующей фазой является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с полосами поглощения при 455, 491, 598, 630, 1090 см^{-1} [140-143].

В целом концентрации сурьма в исследованном диапазоне несколько **уменьшает скорость окисления сплава АК12М2, о чем свидетельствует** увеличение величина эффективной энергии активации окисления сплавов в твердом состоянии [140-143].

3.6. Заключение по главе III

По результатам проведённых исследований можно выявить некоторые закономерности, характерные для окисления сплава АК1М2, модифицированного РЗМ (Sc, Y, Pr, Nd), в твердом состоянии. Суммарная скорость окисления складывается из ряда стадий, различных по своей природе (табл.3.22) [96, 115-118, 120-122].

Для сплава АК1М2 с Sc, Y, Pr, Nd наблюдается следующая общая тенденция. Повышение температуры и концентрации РЗМ до 0.05 мас.% в сплаве приводят к увеличению скорости окисления; величины привеса оксидной плёнки сплава АК1М2 с РЗМ близки между собой. При переходе от скандия к неодиму с ростом РЗМ до 0.5 мас.% эффективная энергия активации процесса окисления сплавов увеличивается. У сплавов с 0.005-0.05 мас.% РЗМ, энергия активации от скандия к иттрию растёт, у празеодима –уменьшается. Механизм окисления сплава АК1М2, модифицированного РЗМ (Sc, Y, Pr, Nd), в твердом состоянии подчиняется гиперболическому закону (табл. 3.22) [96, 115-118, 120-122].

Таблица 3.22

Зависимость эффективной энергии активации окисления сплава АК1М2, модифицированного РЗМ (Sc, Y, Pr, Nd), в твердом состоянии

[96, 115-118, 120-122]

| Содержание РЗМ, мас.% | 0.0 | 0.005 | 0.05 | 0.1 | 0.5 |
|--------------------------|--------|--------|-------|--------|--------|
| Система | | | | | |
| АК1М2+ Sc | 114.93 | 103.30 | 84.45 | 52.81 | 86.26 |
| АК1М2+ Y | 114.93 | 95.70 | 84.11 | 114.92 | 134.32 |
| АК1М2+Pr | 114.93 | 76.65 | 84.72 | 121.71 | 153.05 |
| АК1М2+Nd | 114.93 | 77.55 | 94.76 | 124.12 | 145.41 |

В таблице 3.23 приведены сведения о динамике увеличения удельной массы образцов для сплава АК7М2, модифицированного Ge, Sn, Pb в зависимости от времени и температуры. Сплавы, содержащие более высокие концентрации Ge, 0.6 и 1.0 мас.%, подвергаются более интенсивному окислению с повышением температуры и имеют относительно растянутым процессом формирования оксидной пленки, по сравнению с малолегированными сплавами. Такой механизм окисления объясняется образованием оксидов сложного состава на поверхности реагирования сплава, которые характеризуются более высокими защитными свойствами. Относительно небольшие показатели средней скорости окисления имеют сплавы, содержащие 0.05 и 0.3 мас.% Ge. Они, соответственно, имеют более высокие величины эффективной энергии активации окисления (табл. 3.23) [96, 115- 118, 120-122].

Модификация изученных нами сплавов оловом приводит к незначительному росту кажущейся энергией активации процесса окисления сплавов. При одинаковых температурах средняя скорость окисления сплава АК7М2 с оловом несколько меньше, чем у исходного сплава АК7М2 (табл.3.23) [96, 115- 118, 120-122].

В целом, модифицирование сплава АК7М2 свинцом в диапазоне изученной концентрации незначительно уменьшает скорость газовой коррозии исходного сплава, это подтверждается значениям энергией активации процесса окисления исследованных сплавов (табл.3.23) [96, 115- 118, 120-122].

Анализ характера процесса окисления изученных сплавов с добавками элементов IVA подгруппы Периодической системы Д.И. Менделеева установить зависимости эффективной энергии активации сплавов от заряда ядра модифицирующего элемента. При переходе от германия к олову закономерно уменьшается величина эффективной энергии активации (табл. 3.23) [96, 115- 118, 120-122].

Из анализа результатов, представленных на рисунках 3.37 и 3.38 в виде изохрон окисления сплава АК7М2, модифицированного германием и

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК7М2 с германием, оловом и свинцом, в твердом состоянии [96,115-118,120-122].

| Содержание Ge, Sn и Pb в сплаве АК7М2, мас. % | Температура окисления, К | Средняя скорость окисления, $\text{К} \cdot 10^{-4}, \text{К} \cdot \text{М}^{-2} \cdot \text{С}^{-1}$ | Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль |
|---|--------------------------|--|---|
| 0.0 | 773 | 5.00 | 13.75 |
| | 798 | 5.36 | |
| | 823 | 5.80 | |
| 0.3 Ge | 773 | 2.50 | 63.22 |
| | 798 | 2.63 | |
| | 823 | 2.77 | |
| 0.6 Ge | 773 | 2.61 | 32.53 |
| | 798 | 2.70 | |
| | 823 | 2.80 | |
| 1.0 Ge | 773 | 2.77 | 26.79 |
| | 798 | 2.84 | |
| | 823 | 2.91 | |
| 0.3 Sn | 773 | 3.60 | 13.90 |
| | 798 | 3.90 | |
| | 823 | 4.20 | |
| 0.6 Sn | 773 | 3.30 | 15.30 |
| | 798 | 3.75 | |
| | 823 | 4.20 | |
| 1.0 Sn | 773 | 2.90 | 18.15 |
| | 798 | 3.12 | |
| | 823 | 3.30 | |
| 0.3 Pb | 773 | 3.48 | 19.35 |
| | 798 | 3.50 | |
| | 823 | 3.65 | |
| 0.6 Pb | 773 | 3.20 | 21.40 |
| | 798 | 3.45 | |
| | 823 | 3.70 | |
| 1.0 Pb | 773 | 3.05 | 25.48 |
| | 798 | 3.20 | |
| | 823 | 3.40 | |

свинцом, при переходе от сплава АК7М2 к сплава модифицированным церием, наблюдается увеличение средней скорости окисления исходного сплава. Это сопровождается увеличением эффективной энергии активации сплавов как при 10 минутах, так и при 20 минутах процесса окисления (рис. 3.37) [107, 123-125, 127].

Динамика изменения скорости окисления и энергии активации сплава АК7М2, модифицированного свинцом показывает, что с повышением содержания свинца скорость окисления уменьшается, а величина эффективной энергии активации сплавов при этом увеличивается (рис. 3.38). Это согласуется с изменением свойства элементов в пределах подгрупп. Изменения средней скорости окисления сплавов находятся в зависимости от электронного строения и кристаллической структуры, активности, растворимости и других свойств модифицированного компонента в исходном сплаве [107, 123-125, 127].

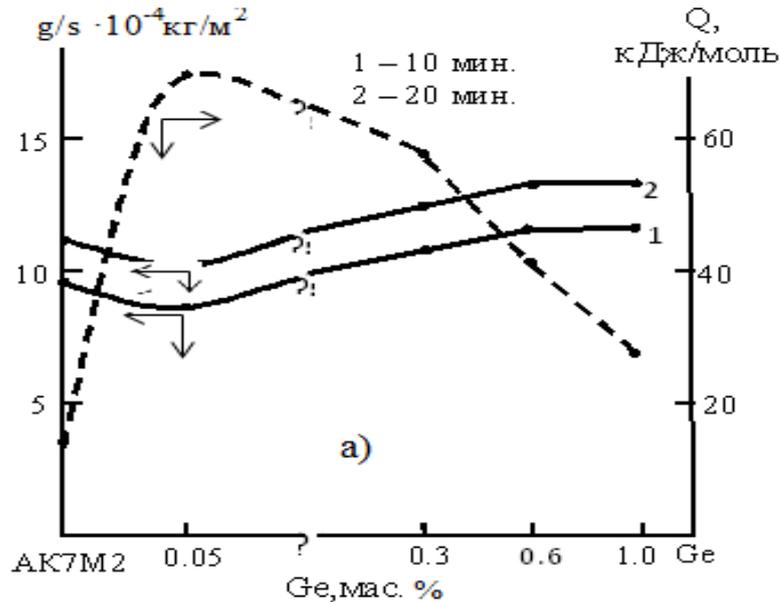


Рисунок 3.37. Изохроны окисления сплава АК7М2, модифицированного германием, при 823К [107, 123-125, 127].

В таблице 3.24 обобщена средняя скорость окисления и величины эффективной энергии активации сплава АК12 с РЗМ и сурьмой различной концентрации. Среди сплавов с РЗМ и сурьмой наибольшее значение величины эффективной энергии активации имеют сплавы со скандием,

неодимом и сурьмой. Данная зависимость также подтверждается сравнением значений средней скорости окисления сплава АК12, модифицированного по 0.10 мас.% РЗМ и сурьмой, в зависимости от порядкового номера модифицированного компонента при температуре 823К (рисунки 3.39) [129-132, 141-143].

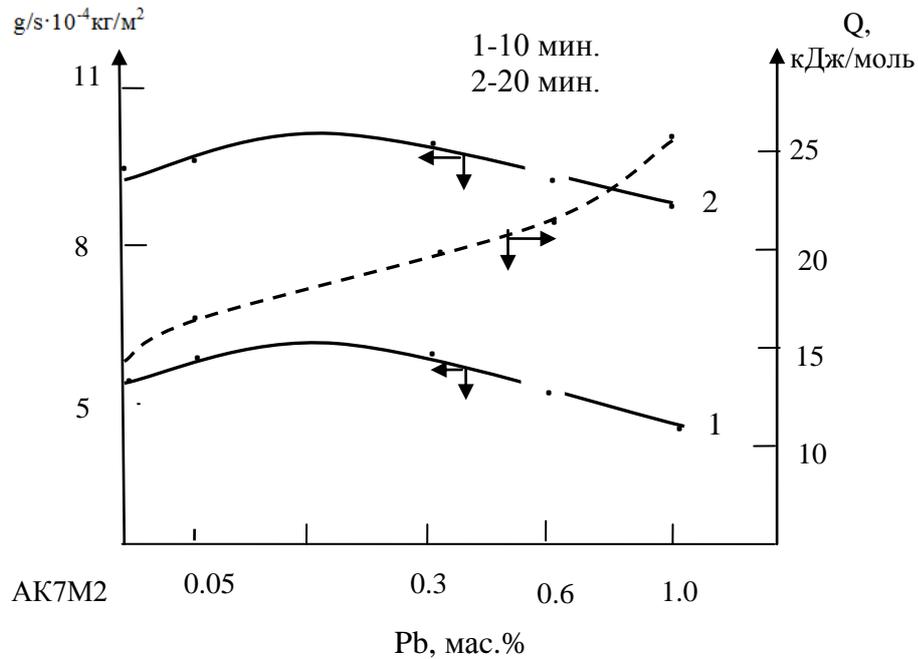


Рисунок 3.38. Изохроны окисления сплава АК7М2, модифицированного свинцом при 823К [107, 123-125, 127].

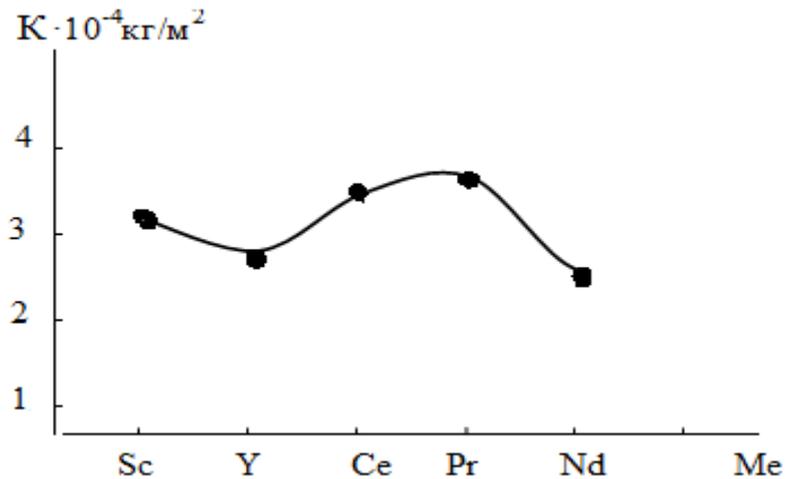


Рисунок 3.39. Сравнительная зависимость изменения средней скорости окисления сплава АК12, содержащего по 0.1 мас.% РЗМ и сурьмы, от порядкового номера модифицированного компонента при 823К [129-132, 141-143].

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава
AK12 с Sc, Y, Ce, Pr, Nd и Sb [129-132, 141-143]

| Содержание Sc, Y, Ce, Pr, Nd и Pb в сплаве AK12, мас. % | Температура окисления, К | Средняя скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$, $K \cdot M^{-2} \cdot C^{-1}$ | Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль |
|--|--------------------------------|---|--|
| 0.0 | 723 | 2.65 | 139.75 |
| | 773 | 3.10 | |
| | 823 | 3.40 | |
| 0.05 Sc | 723 | 2.42 | 149.15 |
| | 773 | 2.70 | |
| | 823 | 3.22 | |
| 0.1 Sc | 723 | 2.29 | 155.35 |
| | 773 | 2.55 | |
| | 823 | 3.12 | |
| 0.5 Sc | 723 | 2.10 | 166.46 |
| | 773 | 2.45 | |
| | 823 | 2.91 | |
| 0.05 Y | 723 | 2.12 | 95.31 |
| | 773 | 2.21 | |
| | 823 | 2.45 | |
| 0.1 Y | 723 | 2.46 | 76.40 |
| | 773 | 2.65 | |
| | 823 | 3.42 | |
| 0.5 Y | 723 | 2.63 | 38.22 |
| | 773 | 2.80 | |
| | 823 | 3.54 | |
| 0.05 Ce | 723 | 2.41 | 91.35 |
| | 773 | 2.65 | |
| | 823 | 3.43 | |
| 0.1 Ce | 723 | 2.55 | 50.02 |
| | 773 | 3.40 | |
| | 823 | 3.51 | |
| 0.5 Ce | 723 | 3.45 | 24.13 |
| | 773 | 3.61 | |
| | 823 | 3.72 | |

| | | | |
|---------|-----|------|--------|
| 0.05Pr | 723 | 2.43 | 83.36 |
| | 773 | 3.50 | |
| | 823 | 3.55 | |
| 0.10 Pr | 723 | 2.41 | 50.11 |
| | 773 | 3.35 | |
| | 823 | 3.54 | |
| 0.50 Pr | 723 | 2.41 | 19.23 |
| | 773 | 3.31 | |
| | 823 | 3.50 | |
| 0.05Nd | 723 | 2.42 | 152.24 |
| | 773 | 2.80 | |
| | 823 | 3.10 | |
| 0.10 Nd | 723 | 2.22 | 177.62 |
| | 773 | 2.65 | |
| | 823 | 2.74 | |
| 0.50 Nd | 723 | 2.10 | 192.16 |
| | 773 | 2.18 | |
| | 823 | 2.60 | |
| 0.05Sb | 723 | 2.35 | 152.23 |
| | 773 | 2.65 | |
| | 823 | 3.16 | |
| 0.10 Sb | 723 | 2.25 | 163.42 |
| | 773 | 2.50 | |
| | 823 | 2.85 | |
| 0.50 Sb | 723 | 2.10 | 173.53 |
| | 773 | 2.41 | |
| | 823 | 2.70 | |

На основании проведенных исследований кинетики окисления сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, модифицированных РЗМ и элементами подгруппы германия, в твердом состоянии, установлены следующие закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик процесса окисления сплавов:

-установлено, что окисления сплавов подчиняются гиперболическому закону со средней скоростью порядка 10^{-4} кг·м⁻²·с⁻¹;

- выявлено, что самые минимальные значения скорости окисления имеют сплавы со скандием, иттрием, неодимом и сурьмой, а максимальные – относятся к сплавам, модифицированным церием и празеодимом;

-установлено, что окисляемость исходных сплавов (AK1, AK1M2, AK7M2, AK12 и AK12M2), с РЗМ (Sc, Y, Nd)и Sb в пределах 0.05-0.10 мас.% уменьшают окисляемость исходных сплавов;

- определено, что продукты окисления исследованных сплавов состоят из оксидов γ -Al₂O₃, SiO₂, Sc₂O₃, Ce₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃, GeO₂, а также оксидов типа Al₂SiO₃, ScAlO₃, PrAlO₃, NdAlO₃ [157-159, 162,163, 169, 170, 172, 173].

**ГЛАВА IV. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ ОСОБОЧИСТОГО И
ТЕХНИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ
МЕТАЛЛАМИ, СУРЬМОЙ И ЭЛЕМЕНТАМИ
ПОДГРУППЫ ГЕРМАНИЯ**

4.1. Методика исследования электрохимических свойств сплавов

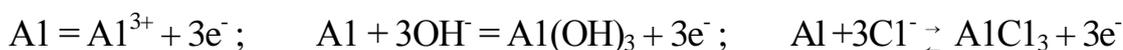
В данном разделе представлены результаты исследования влияния редкоземельных металлов (La, Sc, Y, Yb, Ce, Pr, Nd, Er) и элементов подгруппы германия и сурьмы на анодное поведения алюминиево-кремниевых сплавов (АК1, АК1

М2, АК7М2, АК12 и АК12М2), предназначенных различным областям техники.

Для проведения исследования анодного поведения характеристик свойств из полученных сплавов отливали образцы в виде цилиндра длиной 100-140 и диаметра 8-10 мм. В качестве рабочей площадью образцов послужило торце электрода. Для определения потенциала коррозии все образцы предварительно шлифовали, обезжировали спиртом и погружали в исследуемый электролит NaCl марки ЧДА (ГОСТ 4233-77).

На потенциостате ПИ-50-1.1 в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки 2 мВ/с с выходом на программатор ПР-8 и самозаписью на ЛКД-4 исследовали анодное поведение сплавов АК1, АК1М2, АК7М2 и АК12, модифицированных редкоземельными металлами (La, Sc, Y, Yb, Ce, Pr, Nd, Er) и элементами подгруппы германия и сурьмы, в среде электролита NaCl. Взяли хлор-серебряный в качестве электродом сравнения, вспомогательным – платиновый.

Для достижения потенциала питтингообразования анодный процесс формирования защитного оксида заменяется анодным процессом образования растворимого соединения металла с активными анионом и гидроксидом алюминия [144]:



Образование этих соединений затрудняет доступ кислорода к поверхности электрода, а следовательно и пассивацию сплавов алюминия. Важной значение имеет степень пассивации для прогнозирования коррозионного поведения алюминиевых сплавов, которую целесообразно охарактеризуется тремя параметрами: силой тока в пассивной состоянии, величиной потенциала питтингообразования и протяженностью пассивной области, получаемых в результате построения кривых [145-147].

На рисунке 4.1 в качестве примера представлена полная поляризационная кривая алюминия марки А5N (99.999%A1) в среде 3%-ного NaCl.

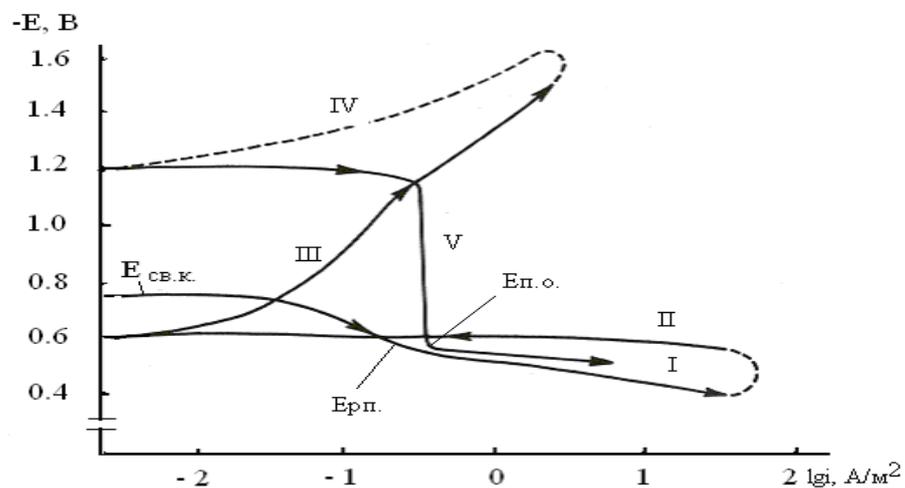


Рисунок 4.1. Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая особочистого алюминия марки А5N в среде электролита 3%-ного NaCl [148].

Для электрохимических исследований при погружении в исследуемый раствор ($E_{св.кор.}$), до значения потенциала, при котором происходит резкое возрастание плотности тока -2 А/м^2 (рисунок 4.1, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении до значения потенциала -0.600 В , в результате чего происходило подщелачивание электродного слоя поверхности образца (рисунок 4.1, кривая II). Для удаления оксидной плёнки с поверхности рабочего электрода образцы поляризовали в катодную область (рисунок 4.1, кривая III) и обратно шли достижения потенциала коррозии (рисунок 4.1, кривая IV). Наконец,

образцы повторно поляризовали в положительном направлении (рисунок 4.1, кривая V), при этом при переходе от катодного к анодному ходу фиксируется потенциал начала пассивации ($E_{\text{нп}}$).

Таким образом, на полученных потенциодинамических кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: $E_{\text{корр}}$, $E_{\text{п.о}}$ и $E_{\text{реп}}$, плотность тока коррозии.

Расчёт тока коррозии как основной электрохимический показатель процесса коррозии проводили по катодной кривой с учётом таффелевской наклонной $b_k=0.122$ [147]. Скорость коррозии, в свою очередь, является функцией тока коррозии, определяемой по формуле:

$$K=i_{\text{корр}} \cdot k,$$

где k - электрохимический эквивалент, среднее значение которого для алюминия составляет $0.335 \text{ г} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}$ [99].

4.2. Влияние добавок лантана и скандия на анодные характеристики сплава АК1 на основе особо чистого алюминия [96, 148-151]

Сверхчистого сплавов на основе алюминия применяют в производстве электрических конденсаторов и выпрямителей, за счет действие которых основано на способности оксидной пленки алюминия, что пропускает электрический ток в одном направлении. Сверхчистый алюминий, очищенный зонной плавкой, применяют для синтеза полупроводниковых соединений типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, широко используемых в производстве полупроводниковых приборов и разного рода зеркальных отражателей. Алюминий высокой чистоты защищает металлические поверхности от действия атмосферной коррозии (плакирование, алюминиевая краска. Учитывая относительно низкому сечению поглощения нейтронов алюминий применяют как конструкционный материал в ядерных реакторах [144, 148, 149].

Модифицирование монокристаллическим кремнием особочистого алюминия наряду с последовательностью преимуществ также имеет свои недостатки, например некоторое снижение коррозионностойкости исходного

сплава. Поэтому применения в микроэлектронике требует повышение антикоррозионной стойкости сплава АК1 и других его аналогов [144, 148, 149].

Для проведения исследований первоначально был синтезирован базовый сплав АК1 из лигатур на основе особо чистого алюминия с кремнием (10 мас.%). Далее полученный сплав подвергали химическому анализу на содержание кремния. При отклонении состава сплавов более чем на 1–2 мас.% сплавы заново синтезировали, затем базовый сплав АК1 подвергали модифицированию лантаном и скандием от 0.005 до 0.5 мас.%.

Результаты анодное поведение исследования различной марки алюминия в обобщенном виде представлены в таблице 4.1. Исследовано влияние концентрации электролита на скорость коррозии сплава алюминия марки А995. С ростом степени разбавления электролита NaCl, скорость коррозии уменьшается.

Таблица 4.1

Электрохимические потенциалы алюминия различной чистоты в среде электролита NaCl [148,149]

| Марка алюминия | C _{NaCl} , мас.% | Электрохимические потенциалы, (х.с.э.), В | | | | | Скорость коррозии | |
|-------------------|---------------------------|---|-------------------|--------------------|--------------------|------------------|-------------------|------------------------------------|
| | | -E _{с.кorr.} | -E _{по.} | -E _{реп.} | -E _{кор.} | ΔE _{пс} | А·м ⁻² | г·м ⁻² ·ч ⁻¹ |
| А6 (99.6% А1) | 3.0 | 0.730 | 0.625 | 0.700 | 0.760 | 0.105 | 0.024 | 8.04·10 ⁻³ |
| А995 (99.995% А1) | 3.0 | 0.950 | 0.680 | 0.750 | 0.960 | 0.270 | 0.003 | 1.01·10 ⁻³ |
| | 0.3 | 0.850 | 0.620 | 0.680 | 1.120 | 0.230 | 0.006 | 2.01·10 ⁻³ |
| | 0.03 | 0.760 | 0.540 | 0.600 | 1.160 | 0.220 | 0.009 | 3.01·10 ⁻³ |
| А5N (99.9999% А1) | 3.0 | 0.955 | 0.740 | - | 1.18 | 0.215 | 0.00048 | 1.65·10 ⁻⁴ |

Динамика изменения E_{св. кorr.} сплава АК1 в зависимости от времени и концентрации модифицирующих компонентов представлены в таблице 4.2. Зависимости изменения E_{св. кorr.} сплава АК1 от количества вводимого лантана и времени характеризуются монотонным смещением в положительную

область (табл. 4.2). Потенциала образцов к 30–40 мин приобретают постоянное значение и за этот период процесс формирования оксидной пленки и заканчивается [148].

Таблица 4.2

Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) лантаном (числитель) и скандием (знаменатель) с сплава АК1,

В среде электролита 3%-ного NaCl [96, 148-151]

| Время выдержки, мин | Содержание лантана и скандия, мас. % | | | | | |
|------------------------|--------------------------------------|-------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|
| | A5N | 0.0 | 0.005 | 0.05 | 0.1 | 0.5 |
| 1/8 | 1.360 | 1.145 | $\frac{0.970}{0.920}$ | $\frac{0.877}{0.900}$ | $\frac{0.844}{0.890}$ | $\frac{0.800}{-}$ |
| 1/4 | 1.320 | 1.135 | $\frac{0.963}{0.905}$ | $\frac{0.863}{0.890}$ | $\frac{0.840}{0.885}$ | $\frac{0.798}{-}$ |
| 1/2 | 1.285 | 1.130 | $\frac{0.958}{0.895}$ | $\frac{0.860}{0.880}$ | $\frac{0.836}{0.870}$ | $\frac{0.795}{-}$ |
| 2/3 | 1.245 | 1.125 | $\frac{0.952}{0.885}$ | $\frac{0.854}{0.870}$ | $\frac{0.834}{0.865}$ | $\frac{0.790}{-}$ |
| 1 | 1.235 | 1.115 | $\frac{0.947}{0.880}$ | $\frac{0.850}{0.860}$ | $\frac{0.826}{0.850}$ | $\frac{0.785}{-}$ |
| 2 | 1.210 | 1.095 | $\frac{0.940}{0.870}$ | $\frac{0.844}{0.850}$ | $\frac{0.821}{0.845}$ | $\frac{0.782}{-}$ |
| 3 | 1.195 | 1.080 | $\frac{0.938}{0.865}$ | $\frac{0.840}{0.845}$ | $\frac{0.815}{0.840}$ | $\frac{0.782}{-}$ |
| 4 | 1.180 | 1.060 | $\frac{0.930}{0.860}$ | $\frac{0.832}{0.840}$ | $\frac{0.810}{0.840}$ | $\frac{0.780}{-}$ |
| 5 | 1.160 | 1.040 | $\frac{0.924}{0.855}$ | $\frac{0.825}{0.840}$ | $\frac{0.800}{0.830}$ | $\frac{0.780}{-}$ |
| 10 | 1.125 | 1.005 | $\frac{0.920}{0.850}$ | $\frac{0.820}{0.825}$ | $\frac{0.800}{0.820}$ | $\frac{0.780}{-}$ |
| 20 | 1.095 | 0.985 | $\frac{0.820}{0.840}$ | $\frac{0.810}{0.800}$ | $\frac{0.796}{0.800}$ | $\frac{0.780}{-}$ |
| 30 | 1.015 | 0.975 | $\frac{0.815}{0.835}$ | $\frac{0.800}{0.785}$ | $\frac{0.780}{0.785}$ | $\frac{0.780}{-}$ |
| 40 | 0.975 | 0.950 | $\frac{0.812}{0.835}$ | $\frac{0.800}{0.780}$ | $\frac{0.780}{0.775}$ | $\frac{0.780}{-}$ |
| 50 | 0.960 | 0.940 | $\frac{0.810}{0.830}$ | $\frac{0.800}{0.775}$ | $\frac{0.780}{0.765}$ | $\frac{0.780}{-}$ |
| 60 | 0.955 | 0.935 | $\frac{0.810}{0.830}$ | $\frac{0.800}{0.775}$ | $\frac{0.780}{0.765}$ | $\frac{0.780}{-}$ |

Динамика изменения потенциала свободной коррозии при увеличении времени выдержки в среде электролита 3%-ного NaCl свидетельствует о скорости формирования защитного оксидного слоя на поверхности сплава.

Так, если для особо чистого алюминия и исходного сплава АК1 $E_{св.кор.}$ стабилизируется в течение 1 ч, то для сплавов, модифицированных лантаном и скандием, данный процесс завершается в течение 30-40 мин, что свидетельствует об ускорении процесса формирования защитного оксидного слоя у модифицированных сплавов по сравнению с исходным сплавом. У особо чистого алюминия, сплава АК1, а также модифицированных сплавов при увеличении времени выдержки наблюдается смещение потенциала свободной коррозии в область более положительных значений. Наиболее положительное значение потенциала (-0.765 В) имеет сплав АК1, легированный 0.005–0.5% La и 0.1% Sc.

Добавки лантана и скандия независимо от их количеств увеличивают потенциал свободной коррозии. При этом показатели сдвига потенциала в область положительных значений у модифицированных сплавов равна 160-190 мВ по сравнению с исходным алюминием и сплавом АК1. В соответствии с изменением величины потенциала во времени наиболее интенсивное формирование защитной оксидной пленки на поверхности электрода происходит в течение первых 3–5 мин после погружения электрода в раствор NaCl (табл. 4.2) [148].

Если установившийся потенциал коррозии немодифицированного сплава АК1 составляет -0.850 В, то при введении 0.005 и 0.05 мас. % лантана и скандия этот показатель колеблется в интервале -0.780÷-0.765 В. При этом плотность тока коррозии уменьшается от $1.1 \cdot 10^{-3}$ для немодифицированного сплава АК1 до $0.54 \cdot 10^{-3}$ и $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ для сплава, модифицированного 0.005–0.5 мас. % лантаном и скандием, что сопровождается снижением скорости электрохимической коррозии от $0.36 \cdot 10^{-3}$ до $0.19 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, соответственно (табл. 4.3) [96, 148].

Сравнительные анодные характеристики алюминия марки А5N и сплава АК1 с лантаном и скандием, в среде электролита 3%-ного NaCl [96, 148-151]

| Содержание La и Sc в сплаве АК1, мас. % | Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В | | | | Скорость коррозии | |
|--|---|-------------|-------------|-------------|----------------------------------|---|
| | $-E_{св.кор.}$ | $-E_{кор.}$ | $-E_{п.о.}$ | $-E_{реп.}$ | $i_{корр.},$ А/м ² | $K \cdot 10^{-3},$ г/м ² •час |
| А5N | 0.955 | 1.175 | 0.730 | 0.440 | 0.00049 | 0.16 |
| АК1 | 0.938 | 1.157 | 0.745 | 0.421 | 0.00056 | 0.18 |
| 0.005 La | 0.819 | 1.384 | 0.675 | 0.765 | 0.00052 | 0.16 |
| 0.05 La | 0.807 | 1.367 | 0.672 | 0.750 | 0.00058 | 0.19 |
| 0.1 La | 0.778 | 1.365 | 0.670 | 0.752 | 0.00060 | 0.20 |
| 0.5 La | 0.768 | 1.375 | 0.668 | 0.748 | 0.00064 | 0.21 |
| 0.005 Sc | 0.835 | 1.148 | 0.678 | 0.476 | 0.00035 | 0.10 |
| 0.05 Sc | 0.775 | 1.135 | 0.657 | 0.479 | 0.00029 | 0.08 |
| 0.10 Sc | 0.765 | 1.068 | 0.650 | 0.338 | 0.00025 | 0.05 |

В таблице 4.3, приведены анодное поведение исследованных сплавов. Видно, что особоистого алюминия кремнием и сплавом АК1, модифицирование лантаном и скандием способствует сдвигу потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и коррозии в положительную сторону. Свободный потенциал коррозии всех исследованных сплавов находится в пассивной области, т. е. между потенциалами коррозии и питтингообразования.

Введение лантана и скандия в сплаве АК1, особенно в количествах 0.05-0.10 мас.%, значительно расширяет ее (табл. 4.3). В целом тройные сплавы, как по электрохимическим характеристикам, так и коррозионной стойкости превосходят исходный сплава АК1. Например, сплавы, содержащие 0.05 и 0.1% скандия, по коррозионной стойкости в 2 раза превосходят исходный сплава АК1 [96, 148].

Дальнейший рост концентрации лантана и скандия приводит к незначительному увеличению скорости электрохимической коррозии. В

целом оптимальной концентрацией лантана и скандия можно считать 0.005–0.05 мас. % [96, 148].

4.3. Влияние скандия и иттрия на анодные характеристики сплава АК1М2, в среде электролита NaCl [96, 151, 152]

При научно-обоснованном их ускоренные коррозионные испытания планировании являются составной частью действенных и высокоинформативных средств для поиска и отбора материалов. Результаты этих испытаний позволяют в сжатые сроки дать сравнительную количественную оценку опасности усиления коррозии под воздействием отдельных внешних и внутренних факторов, определяющих коррозионное поведение уже функционирующих, модифицируемых или вновь создаваемых защитных систем.

Анодное поведение сплава АК1М2, модифицированного скандием. Использование скандия в качестве модифицированного компонента к алюминиевым сплавам определяется его высокой твёрдостью 1300НВ,, хорошей теплопроводностью и электрическими, механическими свойствами [153].

На диаграмме состояния Al-Sc наблюдается протекание эвтектической реакции $\text{Ж} \rightarrow \text{Al} + \text{ScAl}_3$ при концентрации 0.5–0.6 мас. % Sc и температуре 655⁰С со стороны алюминия. Растворимость скандия в твёрдом алюминии составляет 0.27 мас. % при эвтектической температуре. Присадки скандия увеличивают прочность сплавов, известно также, что скандий служит прекрасным модификатором алюминия [144, 147].

Результаты исследования сплавов представлены на рисунке 4.2 и таблицах 4.4-4.6. Временная зависимость потенциала свободной коррозии сплава АК1М2, модифицированного различным количеством скандия, в средах электролита 3.0; 0.3 и 0.03%-ного NaCl показывает, что независимо от концентрации скандия, состава электролита и времени, характерно резкое смещение потенциала свободной коррозии в положительную область на начальном этапе [144, 151, 152].

Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Е, В) скандия с сплава АК1М2, в среде электролита 0.03%-ного (числитель) и 3%-ного (знаменатель) NaCl [96, 151, 152].

| Время выдержки, мин. | Содержание скандия, мас.% | | | | |
|-------------------------|---------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 0.0 | 0.005 | 0.05 | 0.1 | 0.5 |
| 0 | <u>0.980</u> | <u>0.964</u> | <u>0.950</u> | <u>0.990</u> | <u>1.010</u> |
| | 1.090 | 1.050 | 1.008 | 1.075 | 1.084 |
| 1/8 | <u>0.925</u> | <u>0.914</u> | <u>0.890</u> | <u>0.930</u> | <u>0.940</u> |
| | 1.050 | 1.015 | 0.966 | 0.999 | 1.040 |
| ¼ | <u>0.900</u> | <u>0.870</u> | <u>0.860</u> | <u>0.860</u> | <u>0.890</u> |
| | 1.025 | 0.964 | 0.938 | 0.945 | 1.010 |
| ½ | <u>0.860</u> | <u>0.830</u> | <u>0.830</u> | <u>0.820</u> | <u>0.830</u> |
| | 1.00 | 0.914 | 0.910 | 0.905 | 0.990 |
| 1 | <u>0.815</u> | <u>0.750</u> | <u>0.810</u> | <u>0.806</u> | <u>0.810</u> |
| | 0.985 | 0.870 | 0.890 | 0.874 | 0.970 |
| 2 | <u>0.780</u> | <u>0.700</u> | <u>0.730</u> | <u>0.762</u> | <u>0.775</u> |
| | 0.954 | 0.830 | 0.846 | 0.805 | 0.925 |
| 3 | <u>0.775</u> | <u>0.670</u> | <u>0.680</u> | <u>0.668</u> | <u>0.750</u> |
| | 0.897 | 0.786 | 0.816 | 0.774 | 0.818 |
| 4 | <u>0.740</u> | <u>0.630</u> | <u>0.650</u> | <u>0.630</u> | <u>0.734</u> |
| | 0.870 | 0.770 | 0.795 | 0.763 | 0.796 |
| 5 | <u>0.720</u> | <u>0.600</u> | <u>0.625</u> | <u>0.614</u> | <u>0.712</u> |
| | 0.830 | 0.764 | 0.780 | 0.760 | 0.770 |
| 10 | <u>0.700</u> | <u>0.592</u> | <u>0.590</u> | <u>0.608</u> | <u>0.680</u> |
| | 0.797 | 0.756 | 0.727 | 0.745 | 0.750 |
| 15 | <u>0.670</u> | <u>0.580</u> | <u>0.572</u> | <u>0.588</u> | <u>0.675</u> |
| | 0.790 | 0.734 | 0.708 | 0.723 | 0.730 |
| 20 | <u>0.640</u> | <u>0.515</u> | <u>0.565</u> | <u>0.570</u> | <u>0.620</u> |
| | 0.784 | 0.714 | 0.678 | 0.711 | 0.719 |
| 25 | <u>0.632</u> | <u>0.562</u> | <u>0.557</u> | <u>0.565</u> | <u>0.610</u> |
| | 0.777 | 0.688 | 0.668 | 0.708 | 0.710 |
| 30 | <u>0.615</u> | <u>0.556</u> | <u>0.544</u> | <u>0.560</u> | <u>0.608</u> |
| | 0.770 | 0.674 | 0.650 | 0.705 | 0.707 |
| 40 | <u>0.605</u> | <u>0.550</u> | <u>0.540</u> | <u>0.560</u> | <u>0.600</u> |
| | 0.760 | 0.658 | 0.645 | 0.690 | 0.700 |
| 50 | <u>0.600</u> | <u>0.550</u> | <u>0.540</u> | <u>0.560</u> | <u>0.600</u> |
| | 0.760 | 0.656 | 0.645 | 0.680 | 0.695 |
| 60 | <u>0.600</u> | <u>0.545</u> | <u>0.544</u> | <u>0.555</u> | <u>0.535</u> |
| | 0.760 | 0.650 | 0.640 | 0.664 | 0.674 |

Наибольший сдвиг потенциала наблюдается у сплава, содержащего 0.05 мас.% скандия. Так, после одного часа выдержки в среде электролита 3%-ного NaCl величина потенциала свободной коррозии сплава, содержащего 0.005 мас.% скандия, равняется -0.656В , а у сплава, модифицированного 0.05 мас.% скандия, составляет 0.645В . Подобная

тенденция характерно во всех трёх исследованных средах (табл. 4.4) [96, 151, 152].

Дальнейший рост концентрации скандия приводит к смещению потенциала свободной коррозии в область отрицательных значений.

Результаты коррозионно-электрохимических испытаний указывают на то, что добавки скандия в пределах 0.005-0.05 мас.% смещают в положительную область потенциал коррозии (табл. 4.4).

С увеличением концентрации хлорид-иона потенциал коррозии смещается в отрицательную область, что свидетельствует о снижении коррозионной стойкости сплавов с ростом агрессивности коррозионной среды. Это подтверждается расчётом скорости коррозии сплавов из катодной ветви потенциодинамических кривых [96, 151, 152].

Из таблицы 4.5 видно, что **добавки скандия до 0.05 мас.% во всех исследованных средах повышают коррозионную стойкость сплавов до 1.5 раза** [96, 151, 152].

Таблица 4.5

Коррозионно-электрохимические характеристики

скандия с сплава АК1М2, в среде электролита NaCl [96, 151, 152]

| Среда NaCl, мас. % | Содержание скандия, сплаве АК1М2 мас. % | Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В | | | | Скорость коррозии | |
|-----------------------|--|---|--------------|------------|------------|----------------------------------|---|
| | | $-E_{с.корр.}$ | $-E_{корр.}$ | $-E_{п.о}$ | $-E_{рп.}$ | $i_{корр.},$ А/м ² | $K \cdot 10^{-3},$ г/м ² ·час |
| 0.03 | 0.0 | 0.600 | 1.090 | 0.580 | 0.660 | 0.016 | 5.36 |
| | 0.005 | 0.550 | 1.620 | 0.420 | 0.620 | 0.0158 | 5.29 |
| | 0.05 | 0.540 | 1.840 | 0.410 | 0.610 | 0.0142 | 4.76 |
| | 0.1 | 0.560 | 1.020 | 0.400 | 0.615 | 0.0148 | 4.96 |
| | 0.5 | 0.600 | 1.810 | 0.400 | 0.610 | 0.0155 | 5.14 |
| 0.3 | 0.0 | 0.700 | 1.125 | 0.600 | 0.720 | 0.018 | 6.03 |
| | 0.005 | 0.630 | 1.070 | 0.570 | 0.680 | 0.0166 | 5.56 |
| | 0.05 | 0.618 | 1.095 | 0.550 | 0.660 | 0.0158 | 5.29 |
| | 0.1 | 0.638 | 0.977 | 0.600 | 0.654 | 0.0172 | 5.76 |
| | 0.5 | 0.665 | 0.903 | 0.610 | 0.622 | 0.0190 | 6.36 |
| 3.0 | 0.0 | 0.760 | 1.208 | 0.700 | 0.725 | 0.024 | 8.04 |
| | 0.005 | 0.656 | 1.188 | 0.645 | 0.780 | 0.0238 | 7.97 |
| | 0.05 | 0.645 | 1.124 | 0.640 | 0.720 | 0.0166 | 5.56 |
| | 0.1 | 0.680 | 1.145 | 0.620 | 0.710 | 0.0190 | 6.36 |
| | 0.5 | 0.695 | 1.210 | 0.610 | 0.700 | 0.0193 | 6.46 |

В таблице 4.6, обобщены показатели потенциала питтингообразования сплавов в зависимости от концентрации электролита NaCl и модифицирующей добавки. С увеличением концентрации хлорид-иона потенциал питтингообразования, как и потенциал коррозии сплавов, смещается в отрицательную област. В среде электролита 0.03%-ного NaCl добавки скандия увеличивают потенциал питтингообразования сплавов, делая их тем самым более питтингоустойчивыми. В других исследованных средах данная закономерность также присутствует [96, 151, 152].

Таблица 4.6

Потенциал (х.с.э.) питтингообразования ($-E_{п.о.}$, В) сплава АК1М2 с скандием, при различной концентрации NaCl, мас.% [104, 107, 108]

| Содержание скандия в сплаве АК1М2, мас.% | 0.03% | 0.3% | 3.0% |
|--|-------|-------|-------|
| 0.0 | 0.580 | 0.660 | 0.700 |
| 0.05 | 0.420 | 0.570 | 0.645 |
| 0.05 | 0.410 | 0.550 | 0.640 |
| 0.1 | 0.400 | 0.600 | 0.620 |
| 0.5 | 0.400 | 0.610 | 0.610 |

После предварительной катодной обработки, полученные анодные поляризационные кривые сплава АК1М2, со скандием в среде электролита 3%-ного NaCl, представлены на рисунке 2.4, было исключено влияние оксидной плёнки. Добавки скандия несколько меняют ход анодной кривой, которые располагаются в положительную область значений потенциалов (рис.2.4). Потенциал питтингообразования при этом также повышается с увеличением концентрации модифицированного компонента до 0.5 мас. % [96, 151, 152].

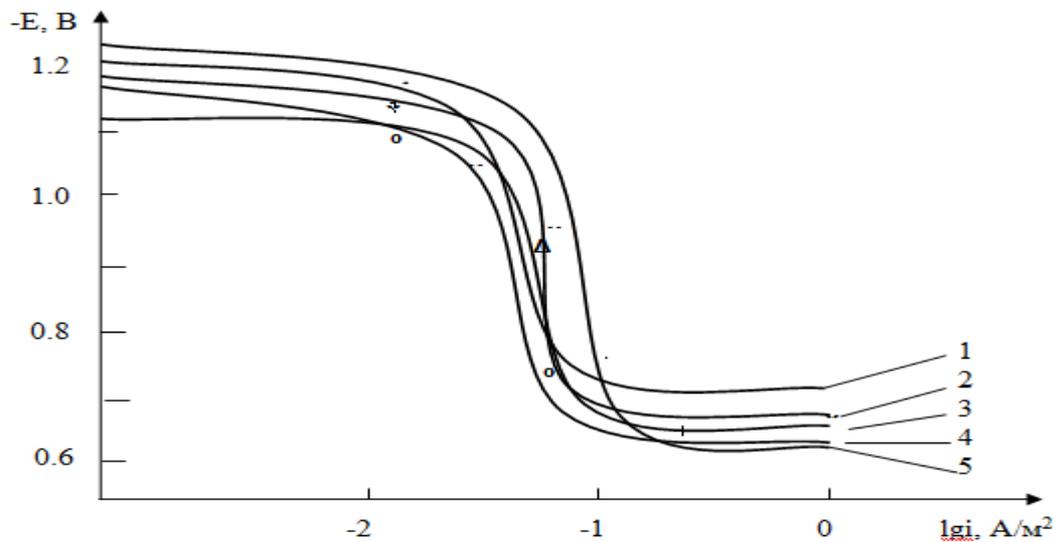


Рисунок 4.2. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (2 мВ/с) сплава АК1М2 (1), модифицированного скандием, мас. %: 0.005(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5) в среде электролита 3%-ного NaCl при 298К [96, 151, 152].

Таким образом, установлено, что добавки скандия в пределах 0.005-0.1 мас. % могут использоваться для улучшения коррозии сплава АК1М2 [96, 151, 152].

Анодное поведение сплава АК1М2, модифицированного иттрием [96, 154, 155]. Известно, что благодаря целому ряду сочетаний свойств, иттрий нашел применение в промышленности, металлургии, электронике и т. д. [144, 152, 153, 156-158]. При легировании иттрием в результате изменения структуры улучшаются механические свойства и повышается жаростойкость сплавов. В связи с тем, что механизм электрохимической коррозии сплавов алюминия в нейтральной среде электролита NaCl носит анодный характер, необходимо определить параметры, определяющие этот процесс.

В таблицах 4.7 и 4.8 и на рисунке 4.3 представлены полученные результаты. Потенциал $E_{\text{св.кор.}}$ сплава АК1М2 с содержанием иттрия независимо от концентрации электролита и времени смещается в положительную область на начальном этапе. Потенциалы свободной коррозии у всех исследованных сплавов через 20-30 мин приобретали постоянное значение. Наибольший сдвиг потенциала наблюдали у сплава,

содержащего 0.05 мас. % иттрия. Так, после 30 мин выдержки в растворе электролита 3%-ного NaCl значение потенциала свободной коррозии сплава, содержащего 0.05 мас. % иттрия, составляет 0.625 В, а у сплава с добавкой 0.5 мас. % иттрия – 0.720 В. Подобная тенденция присутствует во всех трех средах электролита NaCl (табл. 4.7) [96, 154, 155].

Таблица 4.7

Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.к.}}$, В) сплава АК1М2 от содержания иттрия в средах 0.03%-ного (числитель) и 3%-ного (знаменатель) электролита NaCl [96, 154, 155].

| Время выдержки, минут | Содержание иттрия, мас. % | | | |
|-----------------------|---------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | 0.005 | 0.05 | 0.1 | 0.5 |
| 1/10 | <u>0.905</u> | <u>0.825</u> | <u>0.878</u> | <u>0.895</u> |
| | 0.945 | 0.873 | 0.935 | 0.945 |
| 1/8 | <u>0.868</u> | <u>0.793</u> | <u>0.820</u> | <u>0.850</u> |
| | 0.910 | 0.815 | 0.855 | 0.910 |
| ¼ | <u>0.795</u> | <u>0.768</u> | <u>0.795</u> | <u>0.780</u> |
| | 0.870 | 0.770 | 0.820 | 0.870 |
| ½ | <u>0.760</u> | <u>0.742</u> | <u>0.770</u> | <u>0.755</u> |
| | 0.810 | 0.705 | 0.790 | 0.838 |
| 1 | <u>0.725</u> | <u>0.685</u> | <u>0.725</u> | <u>0.730</u> |
| | 0.785 | 0.689 | 0.757 | 0.813 |
| 2 | <u>0.715</u> | <u>0.655</u> | <u>0.705</u> | <u>0.715</u> |
| | 0.710 | 0.673 | 0.710 | 0.765 |
| 3 | <u>0.689</u> | <u>0.635</u> | <u>0.671</u> | <u>0.685</u> |
| | 0.685 | 0.665 | 0.649 | 0.747 |
| 4 | <u>0.670</u> | <u>0.605</u> | <u>0.635</u> | <u>0.615</u> |
| | 0.645 | 0.659 | 0.640 | 0.745 |
| 5 | <u>0.635</u> | <u>0.590</u> | <u>0.605</u> | <u>0.615</u> |
| | 0.640 | 0.645 | 0.635 | 0.725 |
| 10 | <u>0.610</u> | <u>0.585</u> | <u>0.590</u> | <u>0.598</u> |
| | 0.635 | 0.635 | 0.630 | 0.725 |
| 15 | <u>0.585</u> | <u>0.575</u> | <u>0.585</u> | <u>0.588</u> |
| | 0.635 | 0.615 | 0.615 | 0.720 |
| 20 | <u>0.575</u> | <u>0.567</u> | <u>0.580</u> | <u>0.585</u> |
| | 0.635 | 0.611 | 0.625 | 0.720 |
| 25 | <u>0.575</u> | <u>0.567</u> | <u>0.576</u> | <u>0.575</u> |
| | 0.635 | 0.610 | 0.625 | 0.720 |
| 30 | <u>0.575</u> | <u>0.567</u> | <u>0.570</u> | <u>0.570</u> |
| | 0.630 | 0.611 | 0.625 | 0.720 |
| 40 | <u>0.570</u> | <u>0.565</u> | <u>0.575</u> | <u>0.580</u> |
| | 0.625 | 0.600 | 0.625 | 0.720 |
| 50 | <u>0.570</u> | <u>0.565</u> | <u>0.575</u> | <u>0.580</u> |
| | 0.625 | 0.600 | 0.625 | 0.720 |
| 60 | <u>0.565</u> | <u>0.565</u> | <u>0.580</u> | <u>0.575</u> |
| | 0.625 | 0.600 | 0.625 | 0.720 |

Анодное поведение исследованных сплавов в указанных выше условиях при подаче внешнего источника тока изменяются следующим образом. В целом потенциал коррозии смещается в область положительных значений, однако в интервале исследованных составов иттрия отмечен несколько иной характер, т. е. сплав, содержащий 0.05 мас.% иттрия, характеризуется самым положительным значением потенциала коррозии. Дальнейшее повышение концентрации легирующей добавки способствует смещению потенциала коррозии в отрицательную область (табл. 4.7) [96, 154, 155].

В таблице 4.8 приведены коррозионно-электрохимические характеристики сплава АК1М2, модифицированного иттрием, в различных средах электролита NaCl. Из данных таблицы 4.8 видно, что потенциалы пассивации и репассивации сплава АК1М2 при легировании иттрием также растут.

С уменьшением плотности тока коррозии электрохимических потенциалов смещается в положительную область (табл. 4.8) [96, 154, 155].

С ростом концентрации хлорид-иона потенциал коррозии ($-E_{кор.}$) смещается в отрицательную область, что свидетельствует о снижении коррозионной стойкости сплавов с ростом агрессивности коррозионной среды. Данная зависимость подтверждается расчетом скорости коррозии (K) из значений плотности тока коррозии ($i_{кор.}$) на катодных кривых [96, 154, 155].

Как видно из данных таблицы 4.8, добавки иттрия до 0.05 мас.% в средах электролита 0.03; 0.3 и 3.0 %-ного NaCl снижают скорость коррозии. В частности, в среде 0.03%-ного NaCl -от $6.09 \cdot 10^{-4}$ до $3.68 \cdot 10^{-4}$ г/(м²·ч). На рисунке 2.5 представлены анодные ветви поляризационных кривых сплава АК1М2, модифицированного иттрием, в среде 3%-ного электролита NaCl [96, 154, 155].

Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АК1М2, модифицированного иттрием, в среде электролита NaCl [96, 154, 155]

| Среда NaCl, мас. % | Содержание иттрия в сплаве АК1М2, мас. % | Электрохимические свойства | | | | Скорость коррозии | |
|--------------------|--|----------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------------|--|
| | | $-E_{св.кор.}$ | $-E_{кор.}$ | $-E_{п.о.}$ | $-E_{реп.}$ | $i_{корр.}, A/m^2$ | $K \cdot 10^{-3}, \text{г/м}^2 \cdot \text{час}$ |
| | | В | | | | | |
| 0.03 | 0.0 | 0.600 | 1.090 | 0.580 | 0.660 | 0.016 | 5.36 |
| | 0.005 | 0.570 | 0.975 | 0.580 | 0.650 | 0.0165 | 5.52 |
| | 0.05 | 0.562 | 0.950 | 0.484 | 0.600 | 0.011 | 3.68 |
| | 0.1 | 0.575 | 1.000 | 0.450 | 0.680 | 0.014 | 4.69 |
| | 0.5 | 0.580 | 1.000 | 0.420 | 0.580 | 0.0155 | 5.19 |
| 0.3 | 0.0 | 0.700 | 1.125 | 0.600 | 0.720 | 0.018 | 6.03 |
| | 0.005 | 0.610 | 1.004 | 0.650 | 0.700 | 0.017 | 5.69 |
| | 0.05 | 0.600 | 0.980 | 0.640 | 0.680 | 0.013 | 4.36 |
| | 0.1 | 0.610 | 1.010 | 0.630 | 0.660 | 0.015 | 5.02 |
| | 0.5 | 0.650 | 1.037 | 0.624 | 0.660 | 0.016 | 5.36 |
| 3.0 | 0.0 | 0.760 | 1.208 | 0.700 | 0.725 | 0.024 | 8.04 |
| | 0.005 | 0.630 | 1.055 | 0.680 | 0.720 | 0.0188 | 6.29 |
| | 0.05 | 0.606 | 1.020 | 0.675 | 0.720 | 0.0140 | 4.69 |
| | 0.1 | 0.620 | 1.128 | 0.664 | 0.710 | 0.0166 | 5.56 |
| | 0.5 | 0.700 | 1.740 | 0.660 | 0.700 | 0.0181 | 6.06 |

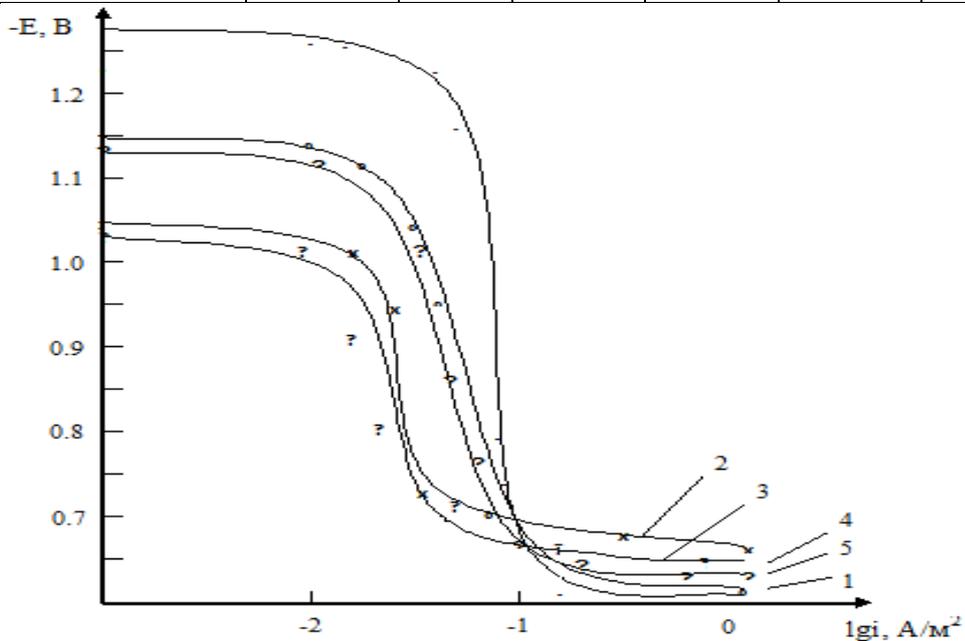


Рисунок 4.3. Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплава АК1М2(1) с различным содержанием иттрия мас.%, в среде электролита 3%-ного NaCl при 298 К: 0,005(2); 0,05(3); 0,1(4); 0,5(5) [96, 154, 155].

Из рисунка 4.3, видно, что анодные кривые, относящиеся к сплавам, со иттрием, расположены в положительной области значения потенциалов, т.е. левее кривой базового сплава АК1М2, что свидетельствует об их анодной устойчивости. Из полученных анодных кривых были определены значения потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации (табл. 4.8) [96, 154, 155].

Установлено, что модифицирование сплава АК1М2 до 0.5 мас.% иттрием уменьшает скорость его коррозии в среде электролита NaCl. При этом с ростом концентрации модифицированного компонента $E_{св.корр.}$, $E_{п.о.}$ и $E_{реп.}$, смещается в положительную область. Повышение концентрации хлорид-иона электролита способствует уменьшению потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов и увеличению скорости их коррозии [96, 154, 155].

4.4. Анодное поведение сплава АК7М2, модифицированного германием, оловом и свинцом, в среде электролита NaCl [107, 159-169]

Электрохимические методы давно и плодотворно применяют для изучения коррозии металлов, особенно потенциодинамические. При помощи этих методов удалось получить информацию столь значимой ценности, что ее смело можно отнести к наиболее существенным достижениям коррозионной науки. С применением потенциодинамических методов стало возможным оценить роль электродного потенциала в поведении металла (сплава) при пассивации и в пассивном состоянии. Оказалось, что зависимость скорости растворения от потенциала является важнейшей коррозионной характеристикой металла, которая может быть использована как для предсказания его коррозионной стойкости, так и для выбора способа защиты в заданных условиях.

Анодное поведение сплава АК7М2, модифицированного германием. Результаты исследования электрохимические коррозии сплава АК7М2, модифицированного германием, приведены в таблице 4.9 и на рисунках 4.4-

4.6. Потенциалы даны относительно хлорсеребряного электрода сравнения и сняты при скорости развёртки потенциала 2мВ/с [107, 159-161].

Из таблице 4.9 видно, что значения $-E_{\text{св.кор.}}$ и $-E_{\text{п.о.}}$ смещены в положительную область. С увеличением концентрации германия $-E_{\text{реп.}}$ несколько смещается в отрицательную область. Ширина пассивной области колеблется от 0.30 до 0.45 В. Минимальное значение ее соответствует сплава АК7М2 с 0.05 мас.% германия. Наименьшие значения плотности токов растворения из пассивного состояния и особенно тока коррозии ($0.020-0.023 \text{ А/м}^2$) у сплавов, содержащих 0.05-0.3 мас.% германия. Они являются наиболее коррозионностойким в данной среде [107, 159-161].

Таблица 4.9

Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АК7М2

с германием, в среде электролита 3%-ного NaCl [107, 159-161]

| Содержание германия в сплаве, мас. % | Электрохимические свойства (х.с.э.), В | | | | | | Скорость коррозии | | |
|--------------------------------------|---|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------------|---|---|--------------------------|
| | $-E_{\text{ст.}}$ | $-E_{\text{реп.}}$ | $-E_{\text{кор.}}$ | $-E_{\text{нп.}}$ | $-E_{\text{п.о.}}$ | $\Delta E_{\text{пас}}$ | $i_{\text{рпс.}}$, А/м ² | $i_{\text{кор.}}$, А/м ² | К г/м ² .ч |
| (Al)A7 | 0.750 | - | 0.750 | 1.06 | 0.640 | 0.370 | 0.06 | 0.009 | 0.003 |
| АК7М2 | 0.633 | 0.660 | 0.770 | 1.09 | 0.670 | 0.350 | 0.04 | 0.025 | 0.008 |
| 0.05 | 0.630 | 0.700 | 0.760 | 1.00 | 0.600 | 0.300 | 0.04 | 0.023 | 0.007 |
| 0.3 | 0.604 | 0.680 | 0.750 | 1.10 | 0.620 | 0.450 | 0.06 | 0.020 | 0.006 |
| 0.6 | 0.595 | 0.700 | 0.780 | 1.15 | 0.620 | 0.500 | 0.20 | 0.035 | 0.011 |
| 1.0 | 0.595 | 0.700 | 0.770 | 1.10 | 0.620 | 0.450 | 0.70 | 0.045 | 0.015 |

На рисунке 4.4 представлена временная зависимость потенциала свободной коррозии исходного сплава АК7М2 и сплавов, модифицированных германием (0.05; 0.3; 0.6; 1.0 мас. %). Исследования свидетельствуют, что в первые минуты погружения сплава в электролит происходит резкое смещение потенциала в положительную область. Так, после одного часа выдержки в электролите 3%-ного NaCl потенциал коррозии немодифицированного сплава составляет -0.635 В , а у сплава, содержащего 1.0% германия, -0.595 В [107, 159-161].

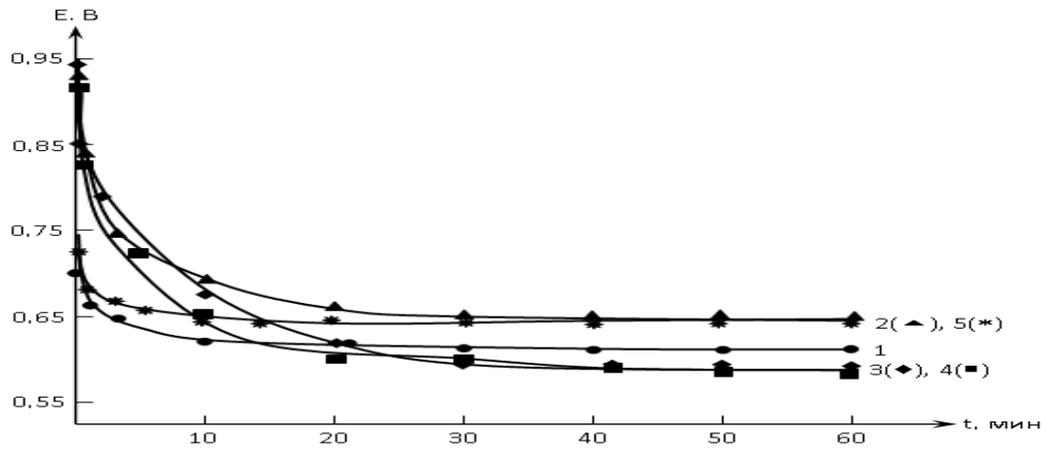


Рисунок 4.4. Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии во времени сплава АК7М2 (1), содержащего германий, мас. %: 0.05(2); 0.3(3); 0.6(4); 1.0 (5), в среде электролита 3%-ного NaCl [159-161]

На рисунке 4.5 представлены анодные ветви потенциодинамических кривых сплава АК7М2, содержащего германий, в среде электролита 3%-ного NaCl. На рисунке показан повторный ход анодной поляризационной кривой после катодной поляризации поверхности образца, что позволяет исключить влияние оксидной пленки [159-161].

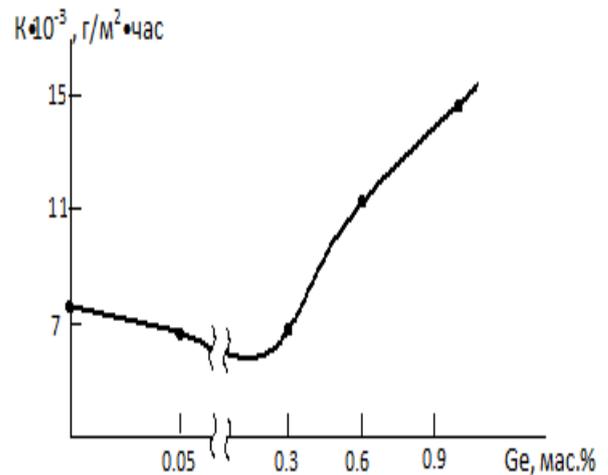
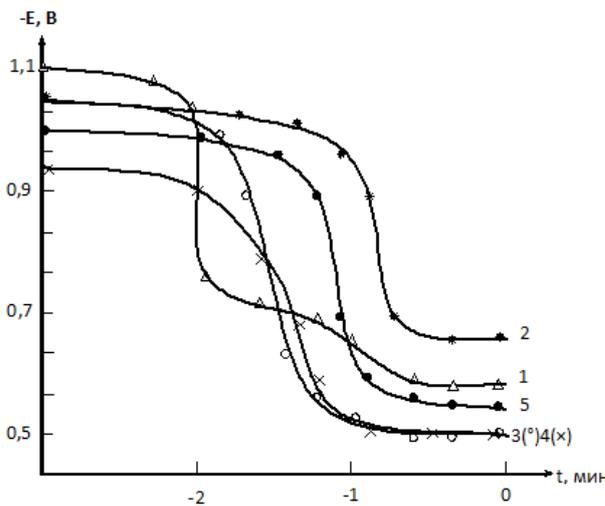


Рисунок 4.5. Потенциодинамические анодные ветви поляризационной (2мВ/с) кривой сплава АК7М2(1), содержащего германий, мас. %: 0.05(2); 0.3(3); 0.6(4); 1.0 (5) и в среде электролита 3%-ного NaCl, [159-161].

Рисунок 4.6. Зависимость скорости коррозии сплава АК7М2 от концентрации германия, в среде электролита 3% -ного NaCl [159-161].

На рисунке 4.6 показана зависимость скорости коррозии сплава АК7М2 от концентрации германия. Направление кривой указывает на возможность повышения коррозионной стойкости исходного сплава при микролегировании его германием в количествах 0.05-0.3%, дальнейшее увеличение германия приводит к росту значения скорости коррозии [159-161].

Анодное поведение сплава АК7М2, модифицированного оловом. Как известно, олово относится к второстепенным легирующим добавкам алюминиевых сплавов. Вначале его вводили для повышения жидкотекучести литейных сплавов, затем для изготовления подшипников [32].

Электродный потенциал уменьшается до -1.8 В, хотя потенциал олова (-0,49В) относительно каломельного электрода ниже потенциала алюминия (-0.85В). Влияние олова на коррозионную стойкость алюминия незначительное (по Мондольфо Д.Ф.) в кислых и щелочных растворах De Micheli Stella M. исследовала питтинговую коррозию алюминиево-оловянных сплавов в растворе хлористого натрия [32, 73].

Коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевых сплавов, содержащих олово в растворах NaCl. Сплавы, содержащие 0.01% Sn, 0.05% Sn, 0.08% Sn, 0.1% Sn получены из чистых алюминия (99.99%) и олова (99.95%).

Для изучения коррозионно-электрохимических свойств сплавов нами были выбраны следующие соотношения концентрации модифицированного компонента: 0.05; 0.3; 0.6; 1.0 мас. % олова. Использовали хлорсеребряный электрод в качестве электрода сравнения и все значения потенциалов приведены относительно этого электрода. Результаты исследования представлены в таблице 4.10 [107, 163-165].

Из таблицы 4.10 видно, что значения электрохимии параметров сплава АК7М2 с оловом, в среде электролита 3%-ного хлористого натрия с ростом концентрации модифицирующего элемента значения потенциалов свободной коррозии и коррозии сдвигаются в более отрицательную область. Потенциал питтингообразования с ростом концентрации олова сдвигается в положительную область. Исследования также показали, что модифицирование оловом не

оказывает значительного влияния на потенциал репассивации сплава АК7М2 [107, 163-165].

Таблица 4.10

**Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АК7М2
с оловом, в среде электролита 3%-ного NaCl [115, 120-122]**

| Содержание олова в сплаве АК7М2, мас.% | Электрохимические свойства (х.с.э.), В | | | | Скорость коррозии | |
|--|---|-------------|-------------|-------------|-------------------------------|------------------------------|
| | $-E_{св.кор.}$ | $-E_{кор.}$ | $-E_{п.о.}$ | $-E_{реп.}$ | $i_{кор.}$, А/м ² | K , г/м ² · час |
| АК7М2 | 0.633 | 0.770 | 0.670 | 0.350 | 0.025 | 0.008 |
| 0.05 | 0.665 | 0.820 | 0.620 | 0.600 | 0.035 | 0.012 |
| 0.3 | 0.680 | 0.850 | 0.580 | 0.500 | 0.06 | 0.020 |
| 0.6 | 0.880 | 0.950 | - | - | 0.10 | 0.033 |
| 1.0 | 1.080 | 1.060 | - | - | 0.20 | 0.046 |

На рисунке 4.7 приведена зависимость потенциала свободной коррозии от времени сплава АК7М2, модифицированного оловом. Так, с ростом концентрации олова, сплавы характеризуются равномерным смещением потенциала в отрицательную область. Независимо от состава потенциал свободной коррозии у всех сплавов к 30-40 мин. приобретает постоянное значение [107, 163-165].

Добавки олова увеличивает скорость коррозии исходного сплава АК7М2 независимо от концентрации электролита NaCl. Скорость коррозии сплавов с ростом концентрации хлорид-иона увеличивается (рис. 4.8).

Смещение потенциала исходного сплава алюминия в отрицательную область при легировании его электроположительным элементом олова объясняется снижением защитных свойств пленок на поверхности образцов [107, 163-165].

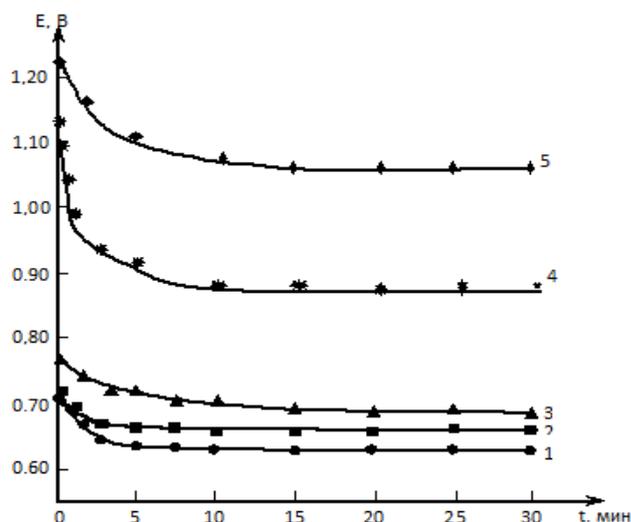


Рисунок 4.7. Изменение потенциала свободной коррозии во времени сплава АК7М2 (1), содержащего олово, мас. %: 0.05(2); 0.3(3); 0.6(4); 1.0 (5), в среде электролита 3%-ного NaCl [107, 163-165].

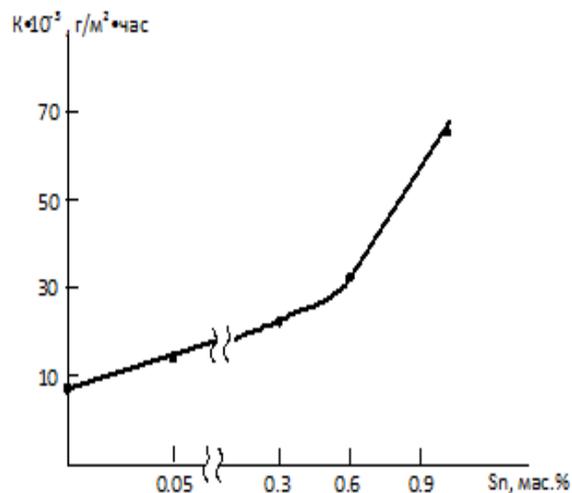


Рисунок 4.8. Зависимость скорости коррозии сплава АК7М2 от концентрации олова в среде электролита 3%-ного NaCl [107, 163-165].

Анодное поведение сплава АК7М2, модифицированного свинцом. С целью улучшения обработки резанием в некоторые алюминиевые сплавы добавляют свинец в небольших количествах, что слабо влияет на электросопротивление расплавленного алюминия и на его механические свойства[170]. Высокое электрическое перенапряжение свинца снижает склонность сплавов Al-Pb к коррозии до такой степени, что они практически не корродируют в кислотах [107, 166-169, 171].

Система Al-Pb является монотектической. Область несмешиваемости в жидком состоянии распространяется от 1.5 до 99.85 мас.% Pb. Растворимость свинца в алюминии в твёрдом состоянии составляет 0.15-0.20 мас.% при монотектической температуре 657⁰C и уменьшается по мере снижения температуры. Эвтектика в системе вырожденная и соответствует 99.99% Pb при 327⁰C[55].

Электрохимическое исследование сплава АК7М2, модифицированного свинцом, проводили в среде электролита 3%-ного NaCl согласно методике, описанной в разделе 4.1. Исследование проводили при скорости развертки

потенциала 2мВ/с. Приведенные в таблице 4.11 основные электрохимические характеристики сплава АК7М2, модифицированного свинцом от 0.05% до 1.0% по массе, показывают характер изменения основных показателей коррозии.

Таблица 4.11

Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АК7М2, модифицированного свинцом, в среде электролита 3%-ного NaCl [107, 166-169]

| Содержание Pb в сплаве АК7М2, мас. % | Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В | | | | | | Скорость коррозии | | |
|--------------------------------------|--|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| | -E _{ст.} | -E _{реп.} | -E _{кор.} | -E _{нп.} | -E _{по.} | ΔE _{пас} | i _{рпс.} , А/м ² | i _{кор.} , А/м ² | K, г/м ² .ч |
| 0.0 | 0.633 | 0.620 | 0.770 | 1.09 | 0.670 | 0.350 | 0.04 | 0.025 | 0.008 |
| 0.05 | 0.570 | 0.610 | 0.730 | 0.99 | 0.560 | 0.410 | 0.10 | 0.025 | 0.008 |
| 0.3 | 0.560 | 0.620 | 0.670 | 1.00 | 0.575 | 0.440 | 0.20 | 0.040 | 0.013 |
| 0.6 | 0.565 | 0.600 | 0.660 | 1.07 | 0.570 | 0.450 | 0.30 | 0.040 | 0.013 |
| 1.0 | 0.580 | 0.560 | 0.650 | 1.13 | 0.565 | 0.555 | 0.55 | 0.030 | 0.012 |

Из таблицы 4.11 видно, что добавки свинца ввиду их малой растворимости незначительно смещают в положительную область электродные потенциалы сплава АК7М2. Потенциалы питтингообразования и репассивации при модифицировании сплава АК7М2 свинцом смещаются в положительную область [115, 124, 127-129].

На рисунке 4.9 представлена временная зависимость потенциала свободной коррозии исходного сплава АК7М2 и сплавов, модифицированных различным содержанием свинца. Электродные потенциалы исследования свидетельствуют, что исследуемых сплавов в среде электролите 3%-ного NaCl и течение первого часа выдержки становятся постоянным.

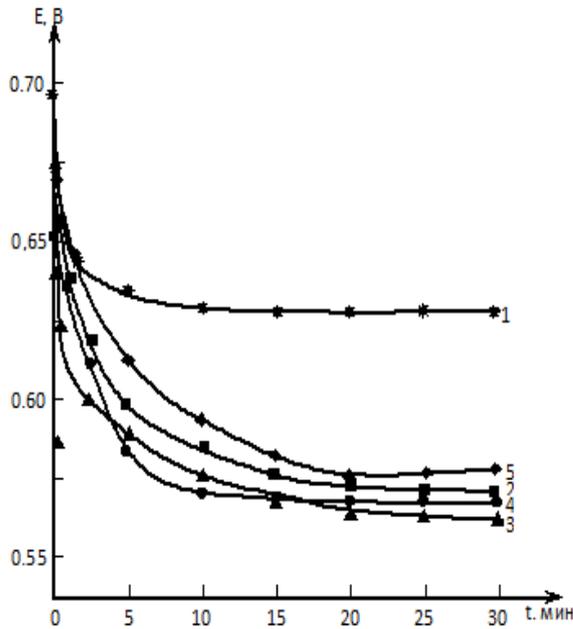


Рисунок 4.9. Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии во времени сплава АК7М2 (1), содержащего свинец, мас. %: 0.05(2); 0.3(3); 0.6(4); 1.0 (5), в среде электролита 3% -ного NaCl [107, 166-169].

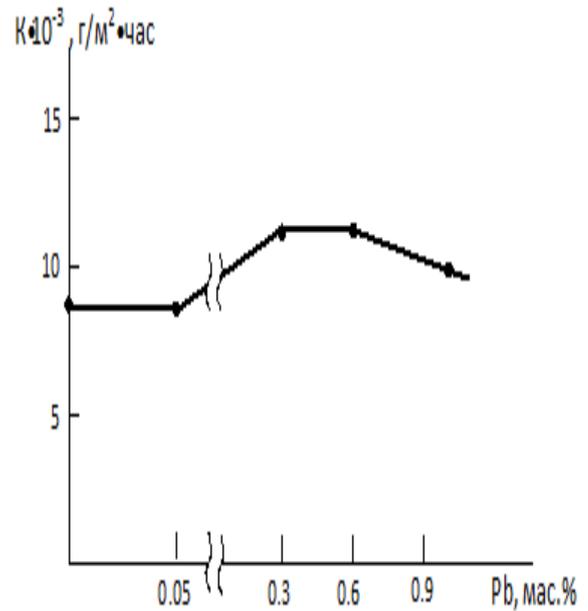


Рисунок 4.10. Зависимость скорости коррозии сплава АК7М2 от концентрации свинца в среде электролита 3% -ного NaCl [107, 166-169].

Для сплавов с свинцом потенциала свободной коррозии характерно смещивается в положительную область. При этом, если у немодифицированного сплава стабилизация потенциала коррозии наблюдается в течение 40 мин., то у модифицированных сплавов это происходит в 1.5 раза быстрее, т.е. в течение 25-30 мин., что свидетельствует об относительно высокой их пассивации под воздействием добавок свинца. Так, после одного часа выдержки в среде электролита 3%-ного NaCl потенциал коррозии немодифицированного сплава составляет (-0.633В), а у сплава, содержащего 1.0 мас.% свинца, составляет (-0.580В) [07, 166-169].

Зависимость скорости коррозии от концентрации модифицирующего компонента приведена на рисунке 4.10. Видно, что добавки свинца практически не влияют на коррозионную стойкость сплава АК7М2 [107, 166-169].

4.5. Потенциодинамическое исследование коррозионно-электрохимического поведения сплавов АК12 и АК12М2 со скандием, иттрием, иттербием и сурьмой в среде электролита NaCl [172-178]

Потенциодинамическое исследование сплава АК12 со скандием.

Алюминий и его сплавы по сфере использования занимают второе место после стали [145, 173]. Широкое применение алюминия и его сплавов объясняется комплексом химических, физических и механических свойств, а также большими природными запасами алюминия в земной коре. Алюминий и его сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью в различных средах. Однако в связи с синтезом новых сплавов и внедрением их в технику, а также расширением масштаба применения алюминия и сплавов на его основе, особенно в агрессивных средах, вопросы коррозионностойкости алюминия и его сплавов требуют дополнительного изучения. Вышесказанное подчёркивает актуальность изучения механизма коррозии алюминиевых сплавов и поиска эффективных способов их защиты от коррозии [172-174].

В литературе известно исследование анодного поведения алюминия, модифицированного до 2% (мас.) скандием по методике, описанной в работе [179]. Как показали исследования, модифицирование алюминия скандием смещает его электродный потенциал в положительную область. Так, если у алюминия электродный потенциал за 1 ч. выдержки составляет -1.04В, то у металла, модифицированного 2.0% скандием, он составляет -0.810 В. При этом добавки скандия в пределах его растворимости (0.01-0.05%), в твердом алюминии сильно влияют на его потенциал. Электродный потенциал 0.5% скандием с сплава АК12 равняется -1.01÷ -1.02В. С увеличением содержания скандия электродные потенциалы облагораживаются.

Потенциодинамические кривые алюминиево-скандиевых сплавов характеризуются наличием одного пика, интенсивность которого уменьшается по мере роста содержания скандия. Так, если у немодифицированного металла плотность тока начала пассивации ($i_{н.п.}$) составляет 0.9 мА/см², то у сплава с 0.5% скандия - 0.4 мА/см² [55].

С учётом этого модифицирование сплава АК12 скандием проводилось в количествах от 0.005 до 0.5% по массе [172-174]. Результаты коррозионно-электрохимических испытаний сплава АК12, полученного из вторичного алюминия и модифицированного скандием, приведены на рисунках 4.11-4.13 и таблицах 4.12-4.14, соответственно в средах электролита 3.0, 0.3 и 0.03% - ного NaCl [132-134]. На рисунке 4.11 приведена поляризационная кривая сплава АК12, в среде электролита 3%-ного NaCl.

Потенциодинамическим методом при электрохимических испытаниях образцы поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося в результате питтингообразования при погружении, до резкого возрастания тока (рис. 4.11). Затем поляризовали в обратном направлении до потенциала -1600 мВ, в результате происходило подщелачивание приэлектродного слоя поверхности сплава, после чего образцы поляризовали вновь в положительном направлении [172-174].

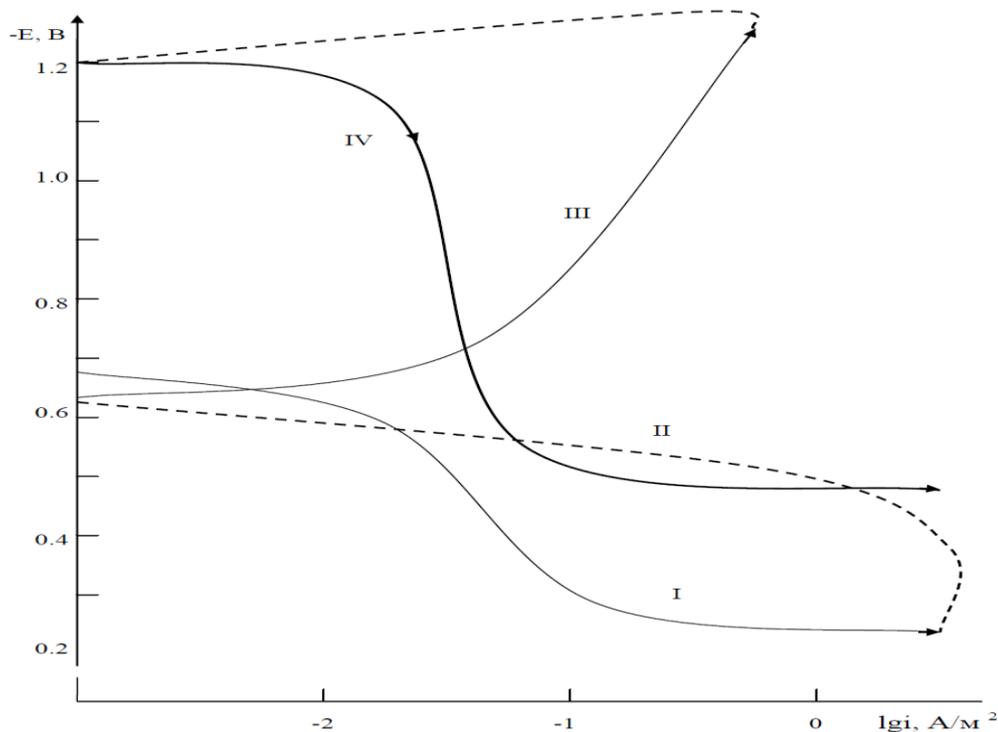


Рисунок 4.11. Поляризационная (2 мВ/с) кривая сплава АК12, модифицированного скандием, в среде 3%-ного электролита NaCl [172-174].

Исследования свидетельствуют, что в первые минуты погружения сплава в раствор электролита происходит резкое смещение потенциала в

положительную область. При этом, если у исходного сплава стабилизация потенциала коррозии наблюдается в течение 40 мин, то у модифицированных сплавов это происходит в два раза быстрее, то есть в течение 20-25 мин, что свидетельствует об их относительно высокой пассивации под воздействием добавок скандия [172-174].

Закономерность изменения потенциала свободной коррозии в среде электролита 3%-ного NaCl аналогична показателям предыдущего сплава. Отличие заключается в том, что здесь наблюдается ещё больший сдвиг в область положительных потенциалов (рис.4.12), а также тем, что значительная динамика относится к сплаву, содержащему 0.5 мас.% скандия. Такую тенденцию можно наблюдать у данных сплавов и в электролита 0.3%-ного раствора NaCl (рис. 4.12, табл. 4.12) [172-174].

Так, после одного часа выдержки в электролите 3%-го NaCl потенциал свободной коррозии немодифицированного сплава равнялся -0.694 , а у сплава, содержащего 0.5 мас.% скандия, составлял -0.682 В. Подобная тенденция имеет место во всех исследованных средах. Из таблицы видно, что модифицирование сплава АК12 скандием постепенно положительно смещает потенциал свободной коррозии в трёх исследуемых средах. Так, если у сплава АК12 электродный потенциал равен -0.694 В, то у сплава, модифицированного 0.5 мас.% скандием, он составляет -0.682 В (табл. 4.12).

В сплаве АК12 с увеличением концентрации скандия в среде электролита NaCl, положительно влияет на потенциал коррозии, а потенциал репассивации смещает в отрицательную область. Плотность тока коррозии с ростом концентрации скандия до 0.1 мас.%, в среде электролита 0.03%-ного NaCl, уменьшается от 0.35 до 0.29 А/м² (табл. 4.12) [172-174].

В целом добавки скандия от 0.005 до 0.5 мас. % в сплав АК12 уменьшают скорость его коррозии на 20-30%. Скорость коррозии сплава АК12, модифицированного скандием с ростом концентрации хлорид-иона увеличивается (табл. 4.13).

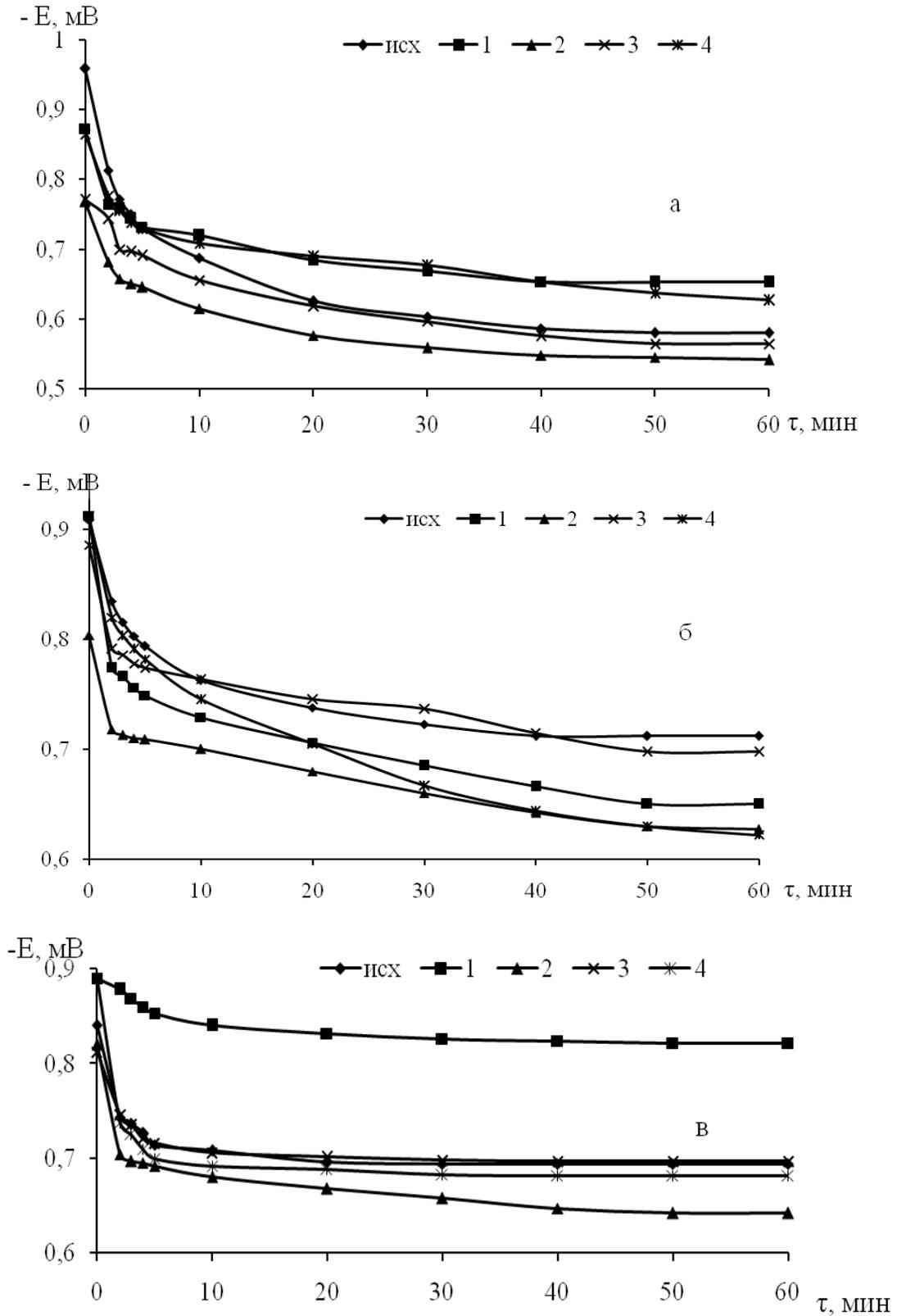


Рисунок 4.12. Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии во времени сплава АК12 (1), содержащего скандий, мас. %: 0.005(2), 0.05(3), 0.1(4), 0.5(5), в среде электролита 0.03% (а) , 0.3% (б) и 3.0%(в)- ного NaCl [172-174].

Влияние скандия на электрохимические характеристики сплава АК12,
в среде электролита NaCl [172-174]

| Среда NaCl, Мас. % | Содержание скандия в сплаве АК12, мас. % | Электрохимические свойства (х.с.э.), В | | | | Скорость коррозии | |
|-----------------------|---|---|-------------|-------------|-------------|--------------------|----------------------|
| | | $-E_{св.кор.}$ | $-E_{кор.}$ | $-E_{п.о.}$ | $-E_{реп.}$ | $i_{корр.}, A/M^2$ | $K, г/М^2 \cdot час$ |
| 0.03 | 0.0 | 0.712 | 1.240 | 0.510 | 0.550 | 0.35 | 1.17 |
| | 0.005 | 0.648 | 1.388 | 0.500 | 0.600 | 0.30 | 1.01 |
| | 0.05 | 0.627 | 1.414 | 0.510 | 0.650 | 0.35 | 1.17 |
| | 0.1 | 0.626 | 1.432 | 0.515 | 0.680 | 0.31 | 1.03 |
| | 0.5 | 0.622 | 1.352 | 0.510 | 0.700 | 0.29 | 0.97 |
| 0.3 | 0.0 | 0.565 | 1.220 | 0.400 | 0.600 | 0.62 | 2.07 |
| | 0.005 | 0.653 | 1.346 | 0.375 | 0.680 | 0.60 | 2.01 |
| | 0.05 | 0.545 | 1.210 | 0.370 | 0.711 | 0.57 | 1.90 |
| | 0.1 | 0.565 | 1.388 | 0.380 | 0.730 | 0.55 | 1.84 |
| | 0.5 | 0.528 | 1.360 | 0.365 | 0.744 | 0.52 | 1.74 |
| 3.0 | 0.0 | 0.694 | 1.282 | 0.615 | 0.655 | 0.54 | 2.3 |
| | 0.005 | 0.822 | 1.422 | 0.650 | 0.630 | 0.58 | 2.1 |
| | 0.05 | 0.700 | 1.210 | 0.610 | 0.641 | 0.55 | 1.94 |
| | 0.1 | 0.684 | 1.333 | 0.630 | 0.633 | 0.56 | 1.87 |
| | 0.5 | 0.682 | 1.236 | 0.620 | 0.633 | 0.53 | 1.77 |

Таблица 4.13

Зависимость скорости коррозии сплава АК12 от содержания скандия,
в среде электролита NaCl [172-174]

| Содержание скандия в сплаве АК12, мас. % | Скорост коррозии | | | | | |
|---|--|---|--|---|--|---|
| | 0.03% NaCl | | 0.3% NaCl | | 3% NaCl | |
| | $i_{корр.} \cdot 10^{-2},$ A/M ² | $K \cdot 10^{-3},$ г/М ² ·ч | $i_{корр.} \cdot 10^{-2},$ A/M ² | $K \cdot 10^{-3},$ г/М ² ·ч | $i_{корр.} \cdot 10^{-2},$ A/M ² | $K \cdot 10^{-3},$ г/М ² ·ч |
| 0.0 | 0.35 | 1.17 | 0.62 | 2.07 | 0.54 | 2.3 |
| 0.005 | 0.30 | 1.01 | 0.60 | 2.01 | 0.58 | 2.1 |
| 0.05 | 0.35 | 1.17 | 0.57 | 1.90 | 0.55 | 1.94 |
| 0.1 | 0.31 | 1.03 | 0.55 | 1.84 | 0.56 | 1.87 |
| 0.5 | 0.29 | 0.97 | 0.52 | 1.74 | 0.53 | 1.77 |

В таблице 4.14 обобщены показатели потенциала питтингообразования сплава АК12 с скандием в зависимости от концентрации электролита NaCl. Потенциал питтингообразования сплавов с увеличением концентрации

хлорид-иона носит экстремальный характер с переходом в положительную область при концентрации NaCl- 0.3%, далее снова смещается в отрицательную область [172-174].

Таблица 4.14

Изменение потенциала питингообразования сплава АК12 с скандием, в зависимости от концентрации электролита NaCl [172-174]

| Содержание скандия в сплаве АК12, мас. % | $-E_{п.о.}, В$ | | |
|--|----------------|-----------|---------|
| | 0.03% NaCl | 0.3% NaCl | 3% NaCl |
| 0.0 | 0.505 | 0.420 | 0.625 |
| 0.005 | 0.560 | 0.395 | 0.650 |
| 0.05 | 0.521 | 0.380 | 0.625 |
| 0.1 | 0.522 | 0.385 | 0.645 |
| 0.5 | 0.519 | 0.370 | 0.635 |

В качестве примера анодные ветви поляризационных кривых сплава АК12, модифицированного скандием, в среде электролите 3%-ного хлористого натрия, представлены на рисунке 4.13. На рисунке изображён повторное направление анодной поляризационной кривой после катодной поляризации поверхности сплава, что позволяет выявить влияние пленки [172-174].

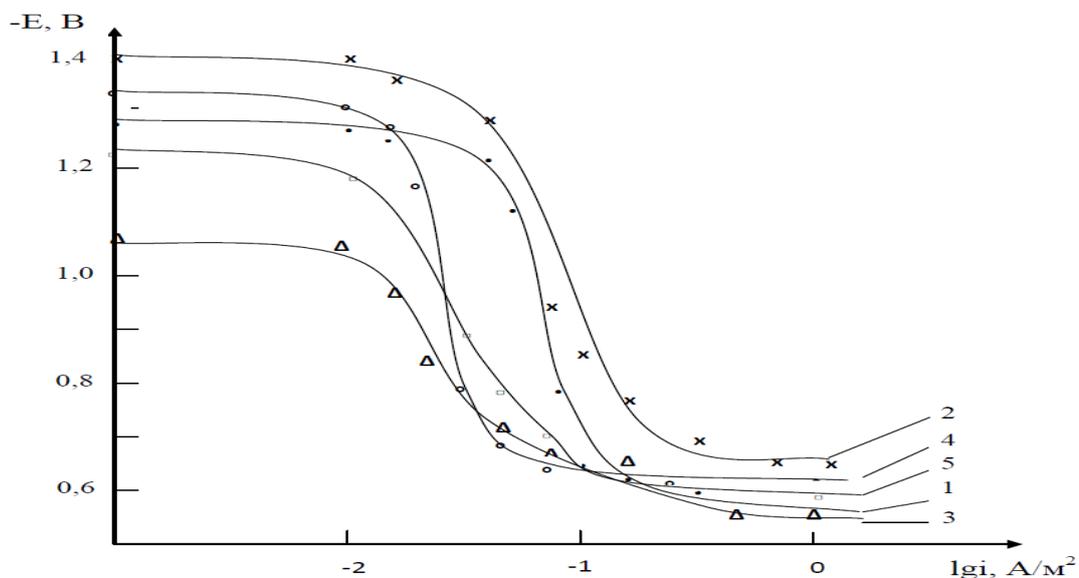


Рисунок 4.13. Потенциодинамические анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые сплава АК12 (1), содержащего скандий, мас. %: 0.005(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5), в среде электролита 3%-ного NaCl при 298K [172-174].

Анодное поведение сплава АК12, модифицированного иттрием. В связи с некоторыми трудностями проведения синтеза алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами, обычно используют двойную лигатуру. Как правило, лигатуры для алюминиевых сплавов содержат только один модифицирующий компонент, но иногда готовят тройные и четверные лигатурные сплавы. Состав сложных лигатур подбирают таким образом, чтобы обеспечить получение нужного химического состава сплава в заданных пределах по каждому легирующему компоненту. Также для синтеза данных сплавов можно и применять вакуумные печи с использованием инертной атмосферы.

В связи с этим представляли интерес исследования анодного поведения алюминиево-кремниевого сплава АК12, модифицированного иттрием, которые проводились по методике, описанной в разделе 4.1 на образцах сплавов при естественной аэрации в условиях полного их погружения в исследуемый раствор NaCl при температуре 20⁰С. Результаты коррозионно-электрохимических испытаний сплава АК12, полученного из вторичного сырья и модифицированного иттрием, приведены в таблицах 4.15-4.17, соответственно в средах электролита 0.03, 0.3 и 3.0% -ного NaCl [175, 176].

На началье эксперимента по определению изменению потенциала свободной коррозии (ПСК) от времени сплава АК12 с иттрием независимо от концентрации электролита наблюдается её значительное смещение в положительную область (табл. 4.15 и 4.16). По истечению 40-60 минут ПСК сплавов остаётся постоянным и для сплавов, модифицированных 0.05 и 0.5 мас. % иттрием, равным -0.649 и -0.618 В, соответственно [175, 176].

В указанных условиях эксперимента при подаче внешнего тока анодные характеристики изученных сплавов проявляют следующие закономерности. Сплав, модифицированный иттрием (с = 0,05 мас. %), имеет более положительную величину ПСК и со временем наблюдается его смещение в положительную область (табл. 4.17) [135, 136].

Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава АК12, в среде электролита NaCl от содержания иттрия [175,176]

| Время выдержки, мин | NaCl, мас.% 0.03 | | | | | NaCl, мас.% 0.3 | | | | |
|---------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| | Содержание иттрия, мас. % | | | | | | | | | |
| | 0.0 | 0.005 | 0.05 | 0.1 | 0.5 | 0.0 | 0.005 | 0.05 | 0.1 | 0.5 |
| 0 | 0.959 | 0.900 | 0.960 | 0.845 | 0.875 | 0.990 | 1.020 | 1,000 | 0.885 | 0.915 |
| 1/8 | 0.926 | 0.860 | 0.910 | 0.824 | 0.850 | 0.966 | 0.980 | 0.950 | 0.864 | 0.890 |
| ¼ | 0.908 | 0.830 | 0.894 | 0.800 | 0.815 | 0.948 | 0.870 | 0.834 | 0.840 | 0.855 |
| ½ | 0.880 | 0.816 | 0.870 | 0.784 | 0.800 | 0.920 | 0.856 | 0.910 | 0.824 | 0.840 |
| 1 | 0.865 | 0.790 | 0.857 | 0.760 | 0.791 | 0.900 | 0.830 | 0.897 | 0.800 | 0.831 |
| 2 | 0.780 | 0.750 | 0.814 | 0.747 | 0.784 | 0.820 | 0.780 | 0.854 | 0.787 | 0.824 |
| 3 | 0.750 | 0.726 | 0.795 | 0.730 | 0.748 | 0.790 | 0.756 | 0.835 | 0.770 | 0.788 |
| 4 | 0.710 | 0.714 | 0.774 | 0.700 | 0.720 | 0.750 | 0.764 | 0.814 | 0.740 | 0.720 |
| 5 | 0.688 | 0.700 | 0.759 | 0.660 | 0.694 | 0.728 | 0.740 | 0.799 | 0.700 | 0.734 |
| 10 | 0.653 | 0.684 | 0.700 | 0.610 | 0.620 | 0.693 | 0.724 | 0.740 | 0.650 | 0.660 |
| 15 | 0.600 | 0.660 | 0.660 | 0.598 | 0.580 | 0.640 | 0.700 | 0.700 | 0.638 | 0.620 |
| 20 | 0.580 | 0.650 | 0.624 | 0.585 | 0.570 | 0.620 | 0.690 | 0.664 | 0.625 | 0.610 |
| 30 | 0.574 | 0.645 | 0.600 | 0.582 | 0.568 | 0.610 | 0.685 | 0.640 | 0.622 | 0.608 |
| 40 | 0.568 | 0.640 | 0.598 | 0.575 | 0.564 | 0.600 | 0.680 | 0.638 | 0.615 | 0.604 |
| 50 | 0.565 | 0.634 | 0.592 | 0.572 | 0.561 | 0.568 | 0.674 | 0.632 | 0.612 | 0.601 |
| 60 | 0.565 | 0.633 | 0.592 | 0.572 | 0.561 | 0.568 | 0.673 | 0.632 | 0.612 | 0.601 |

С повышением содержания легирующей добавки иттрия наблюдается рост ПСК и потенциалы питтингообразования и репассивации изменяются мало. Изученный процесс сопровождается соответствующим изменением плотности $i_{\text{кор.}}$ (А/м^2) и $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г/м}^2 \cdot \text{час}$). В среде электролита NaCl,

минимальное значение $K \cdot 10^{-3}$ (г/м²·час) имеет сплав АК12 с иттрия (0.5 мас.%) (табл. 4.17) [175, 176].

Таблица 4.16

Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава АК12 с иттрием, в среде электролита 3%-ного NaCl [175,176]

| Время выдержки, мин | Содержание иттрия, мас. % | | | | |
|------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 0.0 | 0.005 | 0.05 | 0.1 | 0.5 |
| 0 | 1.021 | 0.962 | 1,112 | 0.894 | 0.937 |
| 1/8 | 0.988 | 0.922 | 0.972 | 0.886 | 0.912 |
| ¼ | 0.970 | 0.892 | 0.956 | 0.862 | 0.877 |
| ½ | 0.942 | 0.878 | 0.932 | 0.846 | 0.862 |
| 1 | 0.967 | 0.852 | 0.919 | 0.822 | 0.853 |
| 2 | 0.842 | 0.812 | 0.876 | 0.793 | 0.846 |
| 3 | 0.812 | 0.788 | 0.857 | 0.792 | 0.802 |
| 4 | 0.772 | 0.776 | 0.836 | 0.762 | 0.782 |
| 5 | 0.750 | 0.762 | 0.821 | 0.722 | 0.756 |
| 10 | 0.715 | 0.746 | 0.762 | 0.672 | 0.680 |
| 15 | 0.660 | 0.722 | 0.720 | 0.660 | 0.642 |
| 20 | 0.642 | 0.712 | 0.686 | 0.647 | 0.632 |
| 30 | 0.636 | 0.670 | 0.662 | 0.645 | 0.630 |
| 40 | 0.630 | 0.670 | 0.660 | 0.637 | 0.628 |
| 50 | 0.630 | 0.670 | 0.660 | 0.630 | 0.620 |
| 60 | 0.625 | 0.670 | 0.660 | 0.630 | 0.620 |

Коррозионно-электрохимические характеристики иттрия с сплава АК12,
в среде электролита NaCl [175-176.]

| Среда NaCl, % | Содержание иттрия в сплаве АК12, мас. % | Электрохимические свойства (х.с.э.), В | | | | Скорость коррозии | |
|---------------|---|---|-------------|-------------|-------------|----------------------------------|--|
| | | $-E_{св.кор.}$ | $-E_{кор.}$ | $-E_{п.о.}$ | $-E_{реп.}$ | $i_{кор.}$, А/м ² | $K \cdot 10^{-3}$ г/м ² ·час |
| 0.03 | 0.0 | 0.719 | 1.247 | 0.517 | 0.557 | 0.0042 | 1.24 |
| | 0.005 | 0.640 | 1.339 | 0.507 | 0.667 | 0.0032 | 0.91 |
| | 0.05 | 0.599 | 1.389 | 0.522 | 0.672 | 0.0028 | 0.77 |
| | 0.1 | 0.579 | 1.407 | 0.532 | 0.672 | 0.0038 | 1.11 |
| | 0.5 | 0.568 | 1.417 | 0.527 | 0.681 | 0.0025 | 0.64 |
| 0.3 | 0.0 | 0.707 | 1.227 | 0.407 | 0.607 | 0.0069 | 2.14 |
| | 0.005 | 0.692 | 1.386 | 0.407 | 0.692 | 0.0056 | 1.71 |
| | 0.05 | 0.639 | 1.195 | 0.387 | 0.687 | 0.0046 | 1.38 |
| | 0.1 | 0.637 | 1.289 | 0.392 | 0.677 | 0.0070 | 2.18 |
| | 0.5 | 0.570 | 1.327 | 0.382 | 0.679 | 0.0050 | 1.51 |
| 3.0 | 0.0 | 0.696 | 1.289 | 0.622 | 0.662 | 0.0061 | 2.10 |
| | 0.005 | 0.710 | 1.219 | 0.647 | 0.729 | 0.0082 | 2.58 |
| | 0.05 | 0.700 | 1.391 | 0.607 | 0.731 | 0.0092 | 2.92 |
| | 0.1 | 0.696 | 1.427 | 0.627 | 0.742 | 0.0093 | 3.25 |
| | 0.5 | 0.680 | 1.400 | 0.620 | 0.750 | 0.0080 | 2.40 |

Для сплавов АК12, модифицированных иттрием величины $E_{кор.}$, $E_{п.о.}$ и $E_{реп.}$ смещаются в отрицательную область. Полученные сплавы более устойчивые к коррозии в разбавленных растворах, содержащих хлорид-ионов [175, 176].

Потенциодинамическое исследование сплавов АК12 и АК12М2, модифицированных сурьмой. На рисунках 4.14-4.17 и в таблицах 4.18 и 4.19, представлены значения коррозионно-электрохимические характеристики сплавов АК12 и АК12М2, модифицированных сурьмой в различных областях анодных потенциалов, [177, 178].

Образцы исследуемых сплавов предварительно были выдержаны в среде электролита хлорида натрия до достижения стационарных потенциалов, которые достигаются в течение одного часа выдержки [177, 178].

Результаты электрохимических исследований сплавов АК12 и АК12М2, модифицированных сурьмой представлены на рисунках 4.14-4.17 и в таблицах 4.18 и 4.19. По мере разбавления раствора электролита наблюдается смещение величины $E_{\text{св.кор.}}$ сплавов АК12 и АК12М2 в положительную область (рисунков 4.14 и 4.15). Наиболее интенсивное смещение $E_{\text{св.кор.}}$ сплавов наблюдается в течение пяти минут от начало погружения [177, 178].

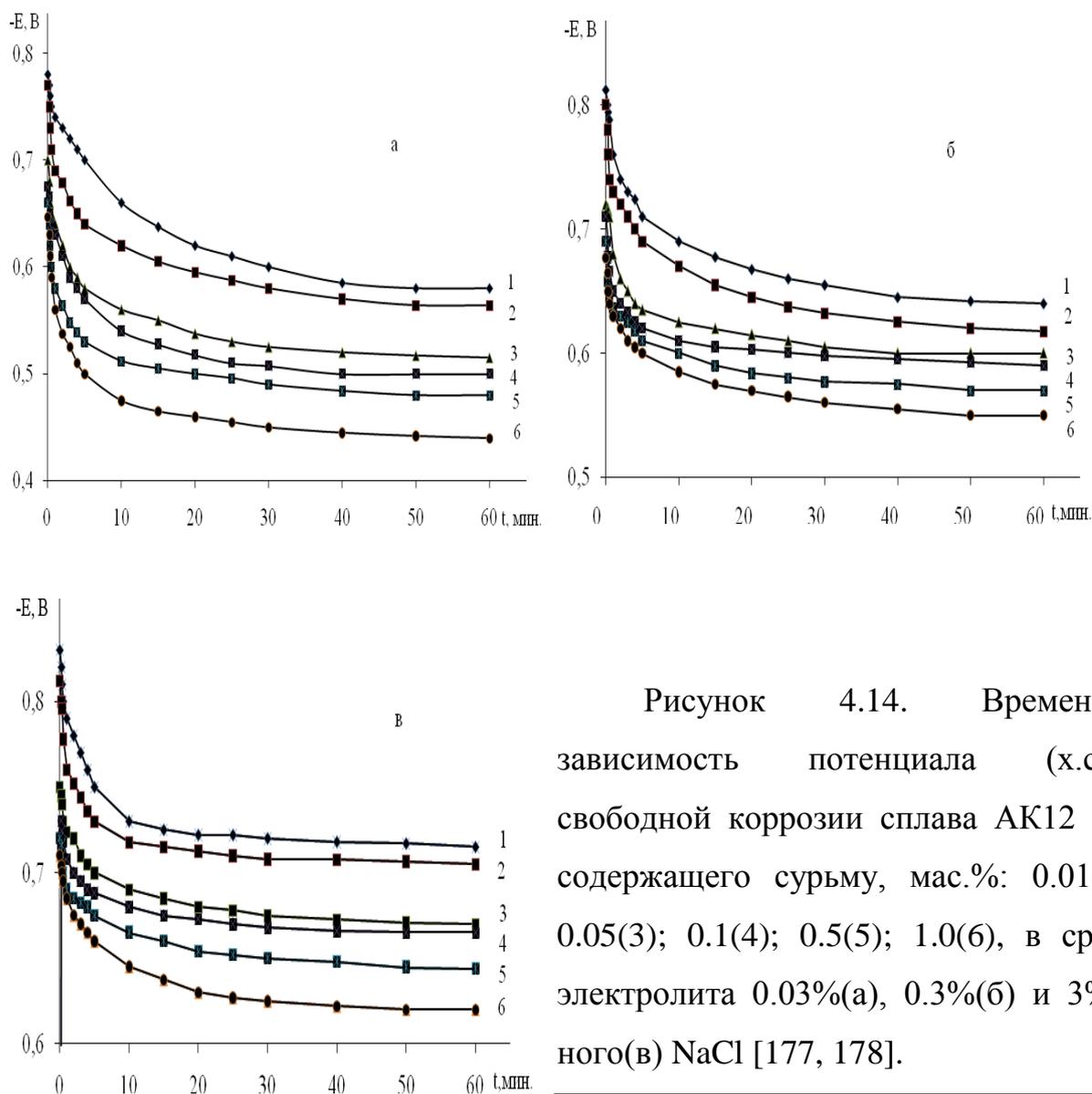


Рисунок 4.14. Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава АК12 (1), содержащего сурьму, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5); 1.0(6), в среде электролита 0.03%(а), 0.3%(б) и 3% - ного(в) NaCl [177, 178].

Процесс стабилизации величины ПСК изученных модифицированных сплавов происходит по истечению 40-50 минут после погружения. Пассивация сплавов происходит в результате формирования защитной оксидной плёнки. В этих условиях процесс стабилизации сплава без модификации происходит в два раза быстрее в течение 25-30 минут. Потенциал коррозии немодифицированного сплава после 1-го часа выдержки образца в среде электролита 0.03 %-ного NaCl составляет – 0. 573 В, а у сплава АК12 с сурьмой (1,0 мас. %) – 0.445В [177, 178].

Таблица 4.18

Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплавов АК12 и АК12М2 с сурьмой, от концентрации электролита NaCl [177, 178]

| Содержание сурьмы в сплавах АК12 и АК12М2, мас. % | - E _{п.о.} , В | | | -E _{св.кorr.} , В | | |
|---|-------------------------|-----------|---------|----------------------------|-----------|---------|
| | 0.03% NaCl | 0.3% NaCl | 3% NaCl | 0,03% NaCl | 0,3% NaCl | 3% NaCl |
| АК12 | | | | | | |
| - | 0.405 | 0.545 | 0.638 | 0.565 | 0.620 | 0.700 |
| 0.01 | 0.418 | 0.538 | 0.626 | 0.553 | 0.616 | 0.695 |
| 0.05 | 0.365 | 0.507 | 0.608 | 0.509 | 0.600 | 0.645 |
| 0.10 | 0.324 | 0.470 | 0.600 | 0.500 | 0.577 | 0.648 |
| 0.50 | 0.308 | 0.468 | 0.585 | 0.476 | 0.558 | 0.637 |
| 1.0 | 0.305 | 0.425 | 0.567 | 0.434 | 0.550 | 0.616 |
| АК12М2 | | | | | | |
| - | 0.460 | 0.500 | 0.550 | 0.445 | 0.534 | 0.593 |
| 0.05 | 0.440 | 0.475 | 0.520 | 0.400 | 0.520 | 0.530 |
| 0.50 | 0.420 | 0.450 | 0.500 | 0.340 | 0.500 | 0.515 |
| 1.00 | 0.410 | 0.430 | 0.480 | 0.320 | 0.480 | 0.500 |
| 3.00 | 0.400 | 0.416 | 0.475 | 0.315 | 0.468 | 0.476 |

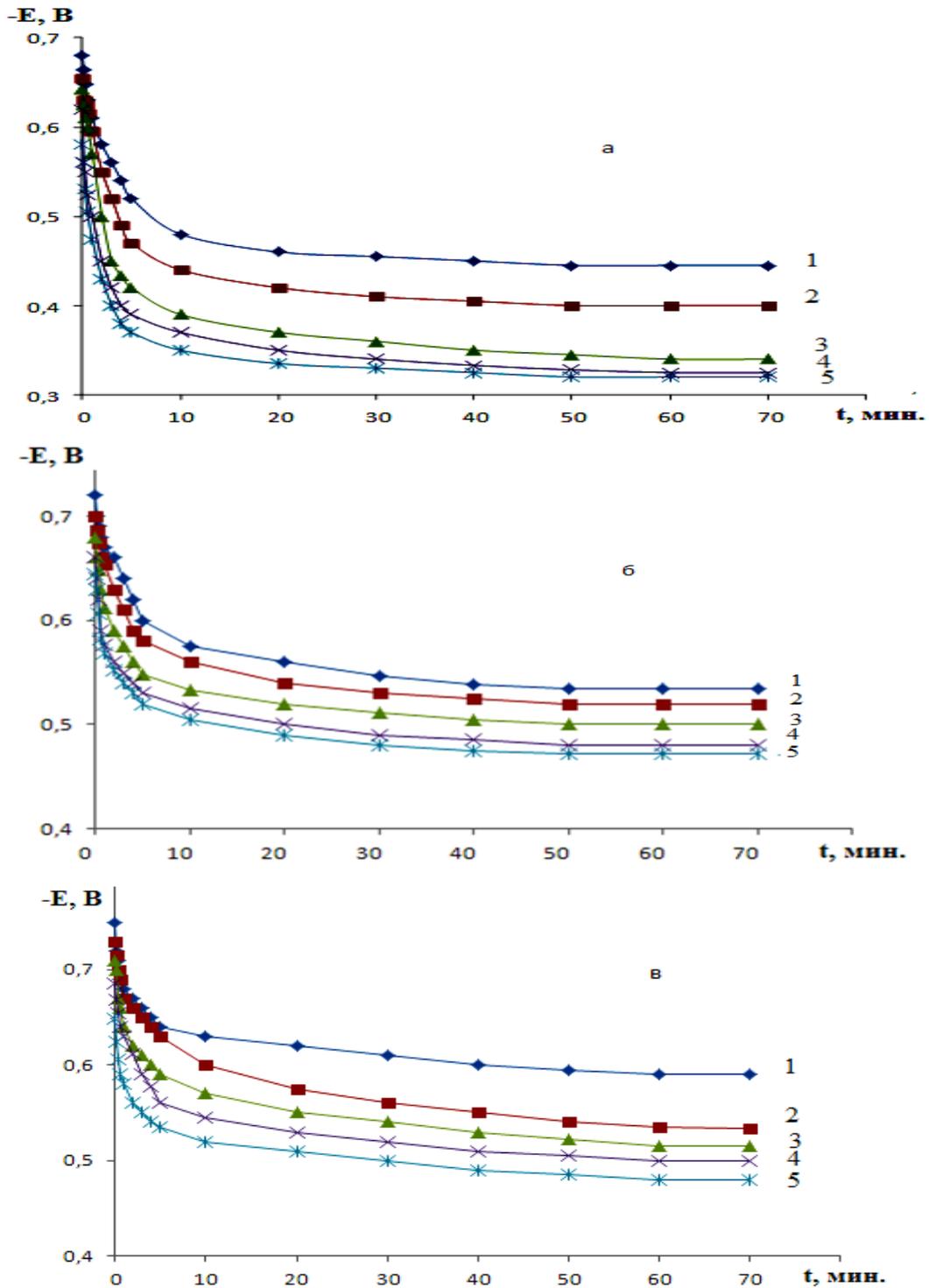


Рисунок 4.15. Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава АК12М2(1) в среде электролита 0.03% (а), 0.3% (б) и 3% - ного (в) NaCl, содержащего сурьму: 0.05(2); 05(3); 1.0(4); 3.0(5) [177, 178].

При повышении концентрации хлорид – иона в среде наблюдается уменьшение значение величин $E_{кор.}$ и $E_{п.о}$ сплавов АК12 и АК12М2, легированных сурьмой, что указывает о ослабление коррозионной стойкости

сплавов(таблице 4.18) и возрастанию скорости их коррозии (табл. 4.19) [177, 178].

Скорость коррозии сплава АК12 с добавки сурьмы снижают почти в три раза независимо от концентрации электролита NaCl. С ростом концентрации хлорид-иона, увеличивается скорость коррозии сплавов АК12 и АК12М2 (табл. 4.19) [177,178].

Уменьшение скорости коррозии сплавов АК12 и АК12М2, модифицированного сурьмой, объясняется снижением скорости процесса анодной коррозии сплавов с ростом коцентрации модифицированного компонента, что видно из анодных ветвей потенциодинамических кривых, т.е. кривые, относящиеся к легированным сплавам, располагаются левее кривой исходного сплава (рисунках 4.16 и 4.17) [177,178].

Таблица 4.19

Зависимость скорости коррозии сплавов АК12 и АК12М2, модифицированных сурьмой, от концентрации электролита [177, 178]

| Содержание сурьмы в сплавах АК12 и АК12М2, мас.% | Скорость коррозии | | | | | |
|--|---------------------------------------|---|---------------------------------------|---|---------------------------------------|---|
| | 0.03% NaCl | | 0.3% NaCl | | 3% NaCl | |
| | $i_{\text{корр.}}$, А/м ² | $K \cdot 10^{-3}$, г/м ² ·ч | $i_{\text{корр.}}$, А/м ² | $K \cdot 10^{-3}$, г/м ² ·ч | $i_{\text{корр.}}$, А/м ² | $K \cdot 10^{-3}$, г/м ² ·ч |
| АК12 | | | | | | |
| 0.0 | 0.025 | 8.37 | 0.032 | 10.7 | 0.038 | 12.7 |
| 0.01 | 0.018 | 6.03 | 0.019 | 6.36 | 0.020 | 6.70 |
| 0.05 | 0.014 | 4.69 | 0.015 | 5.02 | 0.016 | 5.36 |
| 0.10 | 0.011 | 3.68 | 0.013 | 4.35 | 0.014 | 4.69 |
| 0.50 | 0.010 | 3.35 | 0.011 | 3.68 | 0.013 | 4.35 |
| 1.0 | 0.009 | 3.01 | 0.010 | 3.35 | 0.012 | 4.02 |
| АК12М2 | | | | | | |
| 0.0 | 0.017 | 5.69 | 0.021 | 7.04 | 0.024 | 8.04 |
| 0.05 | 0.014 | 4.69 | 0.015 | 5.03 | 0.019 | 6.36 |
| 0.50 | 0.010 | 3.35 | 0.013 | 4.36 | 0.014 | 4.69 |
| 1.00 | 0.009 | 3.02 | 0.011 | 3.69 | 0.012 | 4.02 |
| 3.00 | 0.008 | 2.68 | 0.009 | 3.02 | 0.011 | 3.69 |

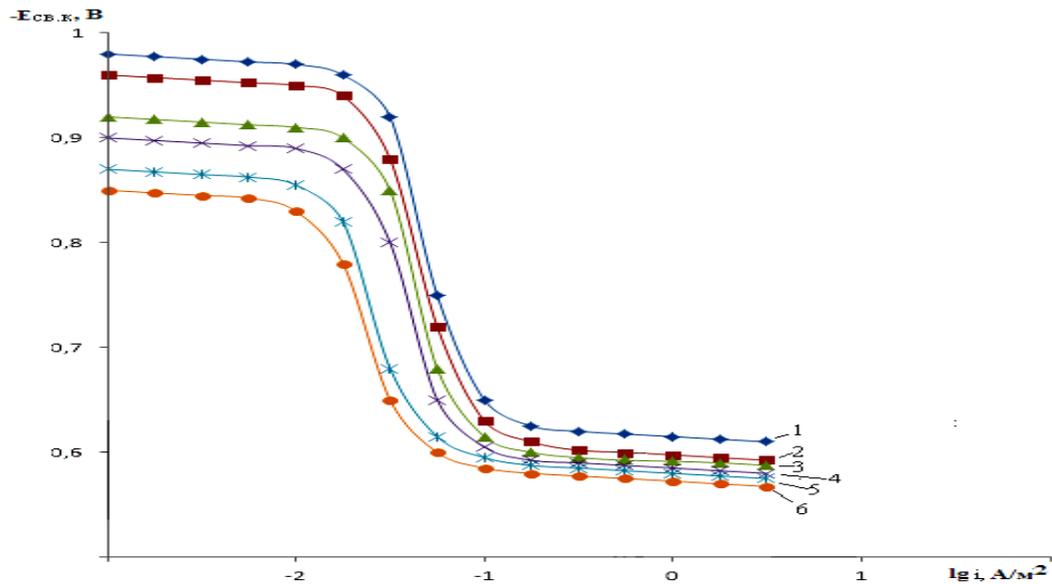


Рисунок 4.16. Анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые сплава АК12(1), в среде электролита 3 %-ного NaCl, содержащего сурьму, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5); 1.0(6) при 298К [177, 138]

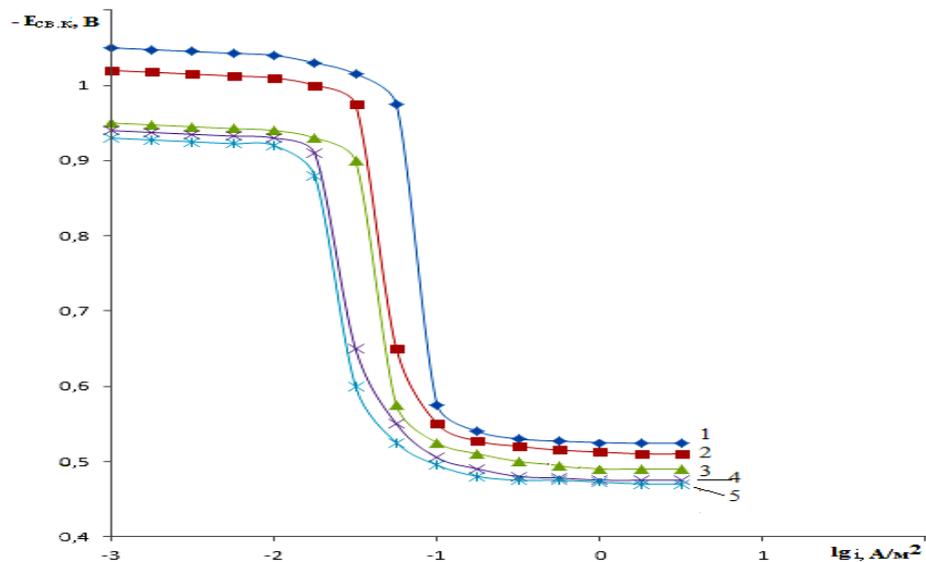


Рисунок 4.17. Анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые сплава АК12М2(1) в среде электролита 3 %-ного NaCl, содержащего сурьму, мас. %: 0.05(2); 0.5(3); 1.0(4); 3.0(5) при 298К [177, 178]

С увеличением концентрации сурьмы в сплавах АК12 и АК12М2 значение величин $E_{кор.}$ и $E_{п.о.}$ смещаются в положительную сторону. По ростом концентрации хлорид – иона в растворе наблюдается возрастание скорости коррозии изученных сплавов. [177, 178].

4.6. Заключение по главе IV

Учитывая механизм коррозии литейных алюминиевых сплавов (АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, модифицированных редкоземельными металлами, элементами подгруппы германий и сурьмой. Одним из основных задач этих исследований заключается в определении потенциала питтингообразования сплавов и установлению его зависимость от концентрации легирующих редкоземельных металлов и от концентрации корродирующего агента - хлорид-иона.

Кроме того, в процессе модифицирования отмечено некоторое переохлаждение, соответствующее протеканию эвтектического превращения, а эвтектическая концентрация сдвигается вправо. Таким образом, заэвтектические сплавы, расположенные несколько левее эвтектической точки, после модифицирования оказываются доэвтектическими. Структура сплавов после модифицирования оказывается состоящей из избыточных кристаллов α - твердого раствора и очень дисперсной, практически точечной эвтектики.

Результаты исследования процесса питтингообразования сплавов АК1 и АК1М2 с легирующими добавками редкоземельных металлов, которые приведена в таблице 4.20.

Таблица 4.20

Изменение потенциала (х.с.э.) питтингообразования ($-E_{п.о.}$, В) сплавов АК1 и АК1М2, модифицированных редкоземельными металлами, в среде электролита 3%-ного NaCl [96, 148, 151, 152, 154, 155]

| Сплав | Содержание РЗМ, мас. % | | | | |
|----------|------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 0.0 | 0.01 | 0.05 | 0.10 | 0.50 |
| АК1+Er | 0.737 | 0.645 | 0.640 | 0.626 | 0.629 |
| АК1+Yb | 0.760 | 0.666 | 0.678 | 0.678 | 0.675 |
| АК1М2+Sc | 0.780 | 0.640 | 0.645 | 0.635 | 0.608 |
| АК1М2+Y | 0.764 | 0.575 | 0.475 | 0.448 | 0.425 |

Видно, что с ростом концентрации РЗМ до 0.5 мас. % увеличивается питтингоустойчивость изученных сплавов и потенциала питтингообразования смещает положительную сторону.

Скорость коррозии ($K \cdot 10^{-3}$, г/м²·ч) сплавов АК1 и АК1М2 с РЗМ в нейтральной среде (3%-ного NaCl) приведена в таблице 4.21.

Таблица 4.21

Скорость коррозии ($K \cdot 10^{-3}$, г/м²·ч) сплавов АК1 и АК1М2, модифицированных РЗМ, в среде электролита 3%-ного NaCl

[96, 148, 151, 152, 154, 155]

| Сплав | Содержание РЗМ, мас.% | | | | |
|----------|-----------------------|-------|------|------|------|
| | 0.0 | 0.005 | 0.05 | 0.10 | 0.50 |
| АК1+Er | 1.49 | 2.85 | 2.60 | 5.25 | 5.35 |
| АК1+Yb | 1.63 | 2.28 | 2.38 | 4.45 | 4.78 |
| АК1М2+Sc | 8.18 | 7.85 | 5.65 | 6.30 | 6.50 |
| АК1М2+Y | 8.09 | 5.60 | 3.76 | 4.55 | 5.35 |

Добавки РЗМ до 0.05 мас. % в состав сплавов АК1 и АК1М2 видно, что скорость их коррозии постепенно снижается, а при более высоких концентрациях (0.1 и 0.5 мас.%) начинает незначительно увеличиваться (табл. 4.21) [96, 148, 151, 152, 154, 155].

Скорость коррозии ($K \cdot 10^{-3}$, г/м²·ч) сплава АК7М2 с элементами подгруппы германия (германия, олово и свинец) возрастает (таблица 4.22) с повышением концентрации хлорид-иона в среде электролита, за отдельных составов.

Исследования электрохимические коррозии алюминиевых сплавов с добавкой редкоземельных металлов и элементов подгруппы германия, в нейтральной среде электролита 0.03; 0.3; 3%-ного NaCl показывают уменьшение за счет состава и концентрация модифицированного элемента должна составлять 0.005-0.05 мас.%. Скорость коррозии данных сплавов уменьшается в 1.5–3 раза исходных сплавов [177, 178].

Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АК7М2, модифицированного германием, оловом и свинцом в среде электролита 3%-ного NaCl [107, 163-166, 167-169]

| Сплав АК7М2, мас. % | Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В | | | | Скорость коррозии | |
|---------------------|--|--------------------|-------------------|--------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| | -E _{св. кор.} | -E _{кор.} | -E _{по.} | $\Delta E_{\text{пас.}}$ | i _{кор.} , А/м ² | К г/м ² .ч |
| (Al)A7 | 0.750 | 0.750 | 0.640 | 0.370 | 0.009 | 0.003 |
| АК7М2 | 0.633 | 0.775 | 0.670 | 0.350 | 0.025 | 0.008 |
| 0.05Ge | 0.630 | 0.760 | 0.600 | 0.300 | 0.023 | 0.007 |
| 0.3 Ge | 0.604 | 0.750 | 0.620 | 0.450 | 0.020 | 0.006 |
| 0.6 Ge | 0.595 | 0.780 | 0.620 | 0.500 | 0.035 | 0.011 |
| 1.0 Ge | 0.595 | 0.770 | 0.6207 | 0.450 | 0.045 | 0.015 |
| 0.05Sn | 0.665 | 0.820 | 0.620 | 0.600 | 0.035 | 0.012 |
| 0.3 Sn | 0.680 | 0.850 | 0.580 | 0.500 | 0.06 | 0.020 |
| 0.6 Sn | 0.880 | 0.950 | - | - | 0.10 | 0.033 |
| 1.0 Sn | 1.080 | 1.060 | - | - | 0.20 | 0.067 |
| 0.05Pb | 0.570 | 0.730 | 0.560 | 0.410 | 0.025 | 0.008 |
| 0.3 Pb | 0.560 | 0.670 | 0.575 | 0.440 | 0.040 | 0.013 |
| 0.6 Pb | 0.565 | 0.660 | 0.570 | 0.450 | 0.040 | 0.013 |
| 1.0 Pb | 0.580 | 0.650 | 0.560 | 0.600 | 0.035 | 0.011 |

При погружении образцов в раствор во всех случаях смещение потенциал коррозии в положительную сторону. Стабилизация ПСК немодифицированных сплавов АК12 и АК12М2 наступает через 50 минут выдержки, а для модифицированных сплавов – через 25-40 минут. После выдержки сплавов в течение одного часа в среде электролита 0.03% NaCl скорость коррозии немодифицированного сплава составляет – 0.580 В, для сплава, содержащего 1 мас.% сурьмы, –0.440 В (табл. 4.23, 4.24) [177, 178].

Зависимость коррозии сплавов АК12 и АК12М2 с сурьмой,
в среде электролита NaCl [177, 178]

| Содержание Sb в сплавах АК12 и АК12М2, мас.% | Концентрация NaCl, мас.% | | |
|--|--------------------------|-------|-------|
| | 0.03 | 0.3 | 3.0 |
| АК12 | | | |
| 0.0 | 0.580 | 0.640 | 0.715 |
| 0.01 | 0.564 | 0.620 | 0.707 |
| 0.05 | 0.515 | 0.610 | 0.670 |
| 0.10 | 0.500 | 0.590 | 0.665 |
| 0.50 | 0.480 | 0.570 | 0.644 |
| 1.0 | 0.440 | 0.550 | 0.620 |
| АК12М2 | | | |
| 0.0 | 0.445 | 0.534 | 0.593 |
| 0.05 | 0.400 | 0.520 | 0.530 |
| 0.50 | 0.340 | 0.500 | 0.515 |
| 1.00 | 0.320 | 0.480 | 0.500 |
| 3.00 | 0.320 | 0.472 | 0.484 |

Таблица 4.24

Зависимость потенциала (х.с.э.) питтингообразования ($- E_{п.о.}$, В)
сплавов АК12 и АКМ2 с сурьмой, в среде электролита NaCl [177, 178]

| Содержание сурьмы в сплавах АК12 и АК12М2, мас.% | Концентрация NaCl, мас.% | | |
|---|--------------------------|-------|-------|
| | 0.03 | 0.3 | 3.0 |
| АК12 | | | |
| - | 0.458 | 0.544 | 0.650 |
| 0.01 | 0.436 | 0.520 | 0.640 |
| 0.05 | 0.384 | 0.500 | 0.620 |
| 0.10 | 0.353 | 0.480 | 0.600 |
| 0.50 | 0.322 | 0.460 | 0.595 |
| 1.0 | 0.318 | 0.420 | 0.580 |
| АК12М2 | | | |
| - | 0.460 | 0.500 | 0.550 |
| 0.05 | 0.440 | 0.475 | 0.520 |
| 0.50 | 0.420 | 0.450 | 0.500 |
| 1.00 | 0.410 | 0.430 | 0.480 |
| 3.00 | 0.400 | 0.416 | 0.480 |

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа имеющихся в литературе сведений сделан вывод о необходимости модифицирования сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2 редкоземельными металлами и элементами подгруппы германия, а также изучении их физико-химических свойств с целью, использования в микроэлектронике в качестве мишеней при напылении токопроводящих дорожек в интегральных микросхемах; конструкционных материалов для фасонного литья в автотракторном и авиастроении, строительстве, транспорте и других отраслях промышленности.

2. Впервые в режиме “охлаждения” исследована температурная зависимость удельной теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплавов АК1М2, АК12 и АК12М2, модифицированных РЗМ в диапазоне 298,15К–800К. Определено, что при переходе от сплавов со скандием к сплавам с иттрием теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов от концентрации модифицирующего компонента увеличиваются. Энергия Гиббса сплавов характеризуется обратной зависимостью, т.е. от температуры – уменьшается, от содержания модифицирующего компонента – растёт.

3. Методом монотонного разогрева определены теплопроводность сплава АК7М2, модифицированного элементами подгруппы германия в зависимости от концентрации и температуры. Выявлено, что теплопроводность сплава АК7М2, модифицированного германием и свинцом больше, чем у сплавов с оловом в исследованном интервале температур 298К-673К. Теплопроводность сплава АК7М2, от содержания модифицирующего элементов подгруппы германия температуры уменьшается.

4. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, модифицированных РЗМ, сурьмой и элементами подгруппы германия, кислородом воздуха, в твердом состоянии. Показано, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону, а средняя скорость окисления имеет порядок 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹.

На основании проведенных исследований установлены следующие закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик процесса окисления сплавов:

- определено, что у сплава АК1М2, модифицированного РЗМ (Sc, Y, Pr, Nd), наблюдается общая тенденция к увеличению скорости окисления с повышением температуры и концентрации в сплаве редкоземельного металла до 0.05 мас.%; величины привеса оксидной плёнки сплава АК1М2 с редкоземельными металлами близки между собой. Эффективная энергия активации процесса окисления сплавов с содержанием РЗМ до 0.5 мас.% при переходе от скандия к неодиму увеличивается. У сплава АК1М2, модифицированных 0.5 мас.% РЗМ, эффективная энергия активации от скандия к празеодиму растёт, к неодиму – уменьшается;

- выявлено, что наиболее минимальные значениями скорости окисления обладает сплав АК1М2 со скандием, иттрием, празеодимом и неодимом, а максимальные относятся к сплавам АК12 и АК12М2, модифицированным скандием, иттрием, церием, празеодимом, неодимом и сурьмой;

- установлено, что добавки РЗМ (Sc, Y, Nd) и Sb 0.05 - 0.1 мас.% уменьшают окисляемость сплавов (АК1, АК1М2, АК12 и АК12М2);

- выявлено, что добавки Ge до 0.05 мас.% уменьшают скорость окисления сплава АК7М2, о чем свидетельствует увеличение значение эффективной энергии активации процесса окисления от 14.7 до 79.8 кДж/моль, которая с повышением содержания Ge до 1.0 мас.% снова падает до 25.2 кДж/моль. Величина истинной скорости окисления меняется в пределах $(4.30-6.00) \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с) в зависимости от количества модифицирующего компонента;

- показано, что среди РЗМ наиболее эффективными модифицирующими компонентами являются скандий и церий, которые значительно уменьшают окисляемость исходных сплавов АК1М2, АК12 и АК12М2.

- установлено, что эффективная энергия активации процесса окисления в зависимости от состава изменяется для сплава АК1М2 с РЗМ от 149.9 до 53.7 кДж/моль; АК7М2-Ge (Pb, Sn) от 13.72 до 63.22 кДж/моль, а для сплавов АК12-РЗМ от 139.8 до 19.1 кДж/моль, соответственно при содержании модифицирующего компонента 0.005-3.0 мас. %.

5. Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа установлен фазовый состав сплавов АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2 с РЗМ и элементами подгруппы германия продуктов их окисления и их роль в формировании процесса окисления. Определено, что продукты окисления исследованных сплавов состоят из одинарных оксидов γ -Al₂O₃, SiO₂, Sc₂O₃, Ce₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃, GeO₂, а также оксидов шпинельного типа Al₂SiO₃, ScAlO₃, PrAlO₃, NdAlO₃.

6. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме исследованы коррозионно-электрохимические параметры алюминиево - кремниевых сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, модифицированных редкоземельными металлами (Sc, Y, Ce, Pr, Nd) и элементами подгруппы германия, в среде электролита 0.03-, 0.3- и 3%-ного NaCl.

Установлены следующие закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик исследованных сплавов:

- показано, что зависимость потенциала свободной коррозии исходных сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2 от содержания РЗМ, элементами подгруппы германия и сурьмой имеет экстремальный характер, то есть добавки модифицирующего компонента до 0.05 мас. % сдвигают установившийся потенциал свободной коррозии сплавов в положительную область, однако при концентрациях более >0.1 мас. % модифицирующего элемента величина $E_{св.корр.}$ сплавов последовательно смещается отрицательном направлении оси ординат;

- выявлено, что увеличение концентрации хлорид-иона способствует уменьшению величины электрохимических потенциалов сплавов;

- показано, что анодные ветви поляризационных кривых модифицированных сплавов, в среде электролита NaCl смещены в область более положительных значений потенциала по сравнению с кривым для исходных сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, что свидетельствует об их более низкой скорости анодного растворения;

- выявлено, что потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации исходных сплавов с ростом концентрации модифицирующего элемента (0.005-1.0 мас.%) смещаются в область положительных значений, что свидетельствует о повышении коррозионной стойкости сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2. Это объясняется образованием продуктов коррозии, отличающихся устойчивостью к хлорид-ионам, в среде электролита NaCl различной концентрации;

- установлено, что модифицирование сплава АК1М2 до 0.5 мас.% иттрием уменьшает скорость коррозии, в среде электролита NaCl. При этом с ростом концентрации модифицирующего компонента отмечается смещение в положительную область потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации. Повышение концентрации хлорид-иона в электролите способствует уменьшению потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов и увеличению скорости их коррозии;

- определено, что переход от алюминия особой чистоты к алюминию технической чистоты приводит к увеличению скорости коррозии примерно в 20 раз. Добавки лантана и скандия к сплаву АК1 почти в 2 раза повышают его коррозионную стойкость;

- сравнение микроструктур сплавов АК1, АК1М2, АК7М2, АК12 и АК12М2, модифицированных РЗМ, показывает, что сплавы со скандием, церием характеризуются более мелкой структурой, чем сплавы с иттрием, празеодимом, неодимом. Это даёт основание резюмировать, что среди указанных элементов периодической таблицы скандий и церий являются более эффективными модификаторами структуры Al-Si сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: справочник /В.Е. Зиновьев. -М.: Metallurgy, 1989.-384 с.
2. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник. / Под редакцией В.П. Глушкова. -М.: Наука, 1982. -559 с.
3. Свойства элементов: справочник/ Под ред. М.Е. Дрица. -М.: Metallurgy, 1985. -671 с.
4. Selected values of the thermodynamic properties of the elements / ed by Huilgren P and all Ohio. -Metals park, -1973.
5. Pathak, P.D. Debye temperatures of silver and aluminum of high temperatures. Some new correlations / P.D. Pathak, N.P. Shah // Phys. Stat. Sol., 1979. - V.55. –№2. -P.159-162.
6. Ho, C.Y. Thermal conductivity of the elements a comprehensive review / C.Y. Ho, R.W. Powell, P.E. Liley // J. Phys. Chem. Rev. Data, 1974. -V.3. –№1.
7. Зиновьев, В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах: справочник / В.Е. Зиновьев. -М.: Metallurgy, 1984.-200 с.
8. Thermal properties of matter. Thermal diffusivity ed by Touloukan Y. S – N, Y, W IFI/Plenum, 1973. -Vol.10. -649 p.
9. Теплопроводность твердых тел: справочник / Под ред. А.С. Охотина. -М.: Энергоатомиздат, 1984. -321 с.
10. Desal, P.D. Electrical resistivity of aluminum and manganese / P.D. Desal, H.M. James, C. Ho //J. Phys. Chem. Ref. Data.-1984.-V.13.- №4.-P.1131-1172.
11. Глазов, В.М. Теплофизические свойства монокристаллического кремния/ В.М. Глазов, А.С. Пашинкин//Теплофизика высоких температур. -2001. - Т.39. -№3. -С. 443-449.
12. Глазов, В.М. Аномальное изменение теплоемкости при нагревании монокристаллов кремния в связи с протеканием структурных превращений/ В.М.Глазов, А.С.Пашинкин [и др]// Доклады РАН. -1997. -

- Т.334. -№1. -С.59.
13. Глазов, В.М. Изменение характеристик прочности межатомной связи и характера температурной зависимости теплоемкости при легировании кремния ниобием / В.М. Глазов, М.С. Михайлова // Доклады РАН. -1998, -Т.360. -№2. -С.209.
 14. Глазов, В.М. Характеристики межатомной связи и температурная зависимость теплоемкости кремния, модифицированного ниобием / В.М. Глазов, М.С. Михайлова // ЖФХ. -1998. -Т.72. -№11. -С.1931.
 15. Gurvich, L.V. Thermodynamic Properties of Inorganic Substances / Ed. L.V. Gurvich, I.V. Veyts, C.B. Alcock. N.Y. -Washington-Philadelphia. Hemisphere Publ. Corp. -1990. -V.2. - P.569.
 16. Глазов, В.М. Теплоемкость селенида кадмия в интервале 360-760 К / В.М. Глазов, А.С. Пашинкин, А.С. Малкова // ЖФХ. -1989. -Т.63. -№1. -С.38.
 17. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. Т. 1 /Под ред. Глушко В.П. -М.: Наука, 1978. -496 с.
 18. Dahmen, U., The Martensitic Transformation in Silicon II/ U. Dahmen, K.M. Westmacott, P. Pirouz et al. // Acta Metal. Mater. -1990. -V.38. -№ 2. -P.323.
 19. Глазов, В.М. Структурные превращения при нагреве монокристаллов кремния / В.М. Глазов, В.Б. Кольцов [и др.] // ФТП. -1991. -Т. 25. -№ 4. -С.588.
 20. Глазов, В.М. Исследование электрофизических свойств монокристаллов высокоомного кремния n-типа проводимости в широком интервале температур / В.М. Глазов [и др.]// ФТП. -1993. -Т. 27. -№ 10. -С. 1605.
 21. Глазов, В.М. Оценка температуры структурного превращения при нагревании монокристаллов кремния на основе статистической теории растворов и метода псевдопотенциала / В.М. Глазов, В.Б. Кольцов, В.З. Куцова [и др.]// ФТП. -1993. -Т.27. -№7. -С. 1080.
 22. White, G.K. Heat capacity of reference materials Cu and W / G.K. White, G.K. Collocott // J. Phys. Chem. Rev. Data. -1984. -V.13. -P.125-1257.

23. Таблицы физических величин: справочник / Под ред. И.К. Кикоина. –М.: Атомиздат, 1976. -1006 с.
24. Новыкова, С. И. Тепловое расширение твердых тел / С.И. Новыкова. –М.: Наука, 1974. -294 с.
25. Landolt, B. Nurmenical data and fuctional relationships in science and technology Metals, phonon states and Fermi surfaces / B. Landolt. –Berlin: Springer, 1983. -683 p.
26. Кожевников, И.Г. Теплофизические свойства материалов при низких температурах: справочник / И.Г. Кожевников, Л.А. Новицкий. –М.: Машиностроение, 1982. -328 с.
27. Touloukian, J. S. Thermal expansion, metallic elements and and allous / J.S. Touloukian, K.L. Kirbey, K.Y. Taylor, P.B. Deaal // Thermophys Prop. Matter. –New-York – Washington, IFI / Plenum. -1975. –Vol.12.
28. TPRC Data Book Series on Thermophysical Properties. Thermal Conductivity Plenum Pub. Corp. – New-York. -1969. - Vol.1-5.
29. Тонков, Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Е.Ю. Тонков. – М.: Наука, 1979. –192 с.
30. Новыков, И.И. Тепловые свойства иттрия и гольмия при высоких температурах / И.И. Новыков, И.П. Мадыкин // Известия АН СССР. Металлы. -1976. -№1. –С.27-30.
31. О переносных свойствах редкоземельных металлов при высоких температурах / В.И. Костюков, Л.П. Филлипов, И.И. Новиков, С.Н. Банчила // ТВТ. –1982. –Т.30. -№5. –С.986-988.
32. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов: Пер. с англ. / Л.Ф. Мондольфо. -М.: Металлургия, 1979. -640 с.
33. Гулов С. С. Физико-химические свойства медистых силуминов, модифицированных элементами подгруппы германия: диссертация ... кандидата технических наук: 02.00.04/Гулов Саломиддин Садриддинович.-Душанбе, 2010.- 133 с.

34. Сангов М. М.. Сплавы алюминия с кремнием, иттрием, церием и неодимом: дис....канд. техн. наук: 02.00.04/ Сангов Муродали Махмадиевич. -Душанбе, 2004. -99 с.
35. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Лякишева Н.П. –М.:Машиностроение, 1996-2000 гг.
36. Иванов В.Н. Словарь- справочник по литейному производству. – М.:Машиностроение, 1990. -384 с.
37. Липенских Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Липенских, А.А. Киташев, А.А. Белоусов. -М: Наука, 1979. -116 с.
38. Олимов Н. С.. Окисление алюминиевых сплавов с кремнием, германием и оловом: Автореф. дис... канд. хим. наук: 02.00.04/ Олимов Насрулдин Солихович. – Душанбе, 1994. –26 с.
39. Хакимов А. Х. Кинетика окисления и анодное поведение алюминиево-железовых сплавов с редкоземельными металлами: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Хакимов, Абдувохид Хамидович. - Душанбе, 2015. - 22 с.
40. Ганиев И.Н. Исследование процесса окисления расплавов Al-Si кислородом воздуха/ И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов, Б.Б. Эшов // Известия РАН Металлы. -2000. -№2. -С.129-133.
41. Ганиев И.Н. Окисление жидких сплавов высокочистого алюминия с кремнием и германием кислородом воздуха / И.Н.Ганиев, Н.С. Олимов, Б.Б.Эшов, Б.Б. Джабборов, Х.М Мухиддинов // Высокочистые вещества и металлические материалы на их основе (Суздаль, 4-8 октября 1993): Тез. докл. XIX совещания.- Суздаль, -1993.
42. Ганиев И.Н. Кинетика окисления сплавов системы Al-Sn кислородом газовой фазы / И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов, Б.Б. Эшов // Рукопись деп. в Тадж. НПИЦентре.-1994.- № 41.- в.2 (922) Та-91.
43. Олимов Н.С. Высокотемпературное окисление жидких силуминов / Н.С. Олимов, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Материалы науч. конф., посвящ. памяти академика И.У. Нуманова: Тез.докл. -Душанбе. -1994. -С.28.

44. Олимов Н.С. Особенности высокотемпературного окисления жидких сплавов системы Al-Sn / Н.С. Олимов, И.Н. Ганиев // Материалы науч. конф., посвящ. памяти академика И.У. Нуманова: Тез. докл. –Душанбе. - 1994. -С. 26.
45. Джураева Л. Т. Окисление алюминиевых сплавов с редкоземельными и щёлочноземельными металлами: Автореф. дис... канд. хим. наук: 02.00.04 / Джураева Лола Турабаевна. – Душанбе, 1988. – 16 с.
46. Джураева, Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий-скандий / Л.Т. Джураева, И.Н. Ганиев //Докл. АН Тадж. ССР. -1989. -Т.32. -№ 8. -С.533-536.
47. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления сплавов системы Al-Се в неизотермических условиях / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева, Н.А. Курбанова // Тез. научных сообщений VI Всесоюз. конф. по строению и свойствам металла и шлаковых расплавов. -Свердловск, 1986. -Ч.3.- С. 218.
48. Ганиев, И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-иттрий/ И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева // Расплавы. -1990. -№ 6. -С.87-90.
49. Ганиев, И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-лантан - И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева // Расплавы. -1990.-№5.-С. 86-90.
50. Ганиев, И.Н. Особенности окисления алюминиевых сплавов с церием и лантаном/ И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева //Литейное производство. -1989. - №3.- С.90.
51. Ганиев, И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-церий/ И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева // Расплавы. -1995. -№4. -С.35-40.
52. Ганиев, И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-празеодим/ И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева // Изв. АН Тадж.ССР. Деп. ВИНТИ № 4558-В89 от 11 июля 1989.
53. Ганиев, И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-неодим / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева // Расплавы. -1995. -№4. -С.41-46.

54. Умарова Т. М. Анодное поведение модифицированных алюминий-марганцевых сплавов в нейтральных средах: Автореф. дис... канд. хим. наук: 02.00.04 / Умарова Татьяна Мухсиновна. – Душанбе, 1994. –25 с.
55. Умарова Т.М. Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральных средах/ Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев. –Душанбе: Дониш, 2007. -147 с.
56. Умарова Т.М. и др. Коррозионное и электрохимическое поведение алюминия различной степени чистоты в нейтральной среде. // Доклады АН РТ. -2003. -Т.XLVI. -№1-2. -С.53-56
57. Ганиев И.Н. Влияние рН- среды на анодные поляризационные характеристики сплавов системы Al-Sr/ И.Н. Ганиев, М.Ш. Шукроев //Изв. АН Тадж.ССР, отд. физ-мат., хим. и геол. наук. -1986.-№1.-с.79-81.
58. Ergebnissedes Forschungs- und Entwicklungs - programnes «Korrosion und Korrosionsschutz» Werkst. Und Korros. -1984. –V.35. -№12. -P.565-583.
59. Розенфельд, И.Л. Защита алюминия от питтинговой коррозии/ И.Л. Розенфельд, А. Байрамов, А.М. Кязимов // ЭИ.: Коррозия и защита. - 1976. -№3. -С.3-5.
60. Каримова, Т.М. Исследование коррозионно-электрохимического поведения алюминий-марганцевых сплавов в нейтральных средах/ Т.М. Каримова, И.Н. Ганиев, В.В. Красноярский //ЖПХ. -1988. -№1. -С.51-54.
61. Tohma, K. Compound effects of additional Zn, Cu and Mn on the electrochemical properties and corrosion resistance of aluminium/ K. Tohma, N. Takahashi // Shizuoka Y. "Aluminium" (BRD). -1985. -№ 4. -P. 277-279.
62. Tohma K. Electrochemical polarization characteristics of alluminium alloys in dilute NaCl solution/ K. Tohma, N. Takahashi // Boshoku gijitsu, Corros. Eng. -1979. -V.28. -№9. -P.498-504.
63. Feller G. LochfraPcorrosion von A alluminium und Aluminiumle- gierungen. G. Feller, H. Heinrich, N. Kanani, // Aluminium (BRD). -1983. - V.59. -№2. - P.138-142.
64. Foley R.T. Localized corrosion of alluminium alloys/ R.T. Foley // "Corrosion" (USA). -1986. -№56. -P.277-288.

65. Dexter S. C. Effect of variations in sea water upon the corrosion of aluminium / S. C. Dexter // Corrosion (USA). -1980. -№8. -P.423-432.
66. Ганиев И.Н. Влияние состава среды и концентрации Cl^- ионов на коррозионно-электрохимическое поведение Al-Mn сплавов/ И.Н. Ганиев, Т.М. Каримова // Изв. АН Тадж.ССР. Отд. физ - мат., хим. и геол. наук. - 1988. -№2. -С.76-79.
67. Masere C., etc., Met A2, 120420
68. Дриц М.Е. Влияние легирования алюминия переходными металлами на скорость его коррозии / М.Е. Дриц, Г.М. Тогузов, Л.С. Гузей // Изв. АН СССР. Металлы. -1987. -№ 6. -С. 152.
69. Ahmad D.Z. he Kinetics of anodic and cathodic polarization aluminium and its alloys/ D.Z. Ahmad // Anti-Corr. Mater. -1986. -Т.33. -№11. -P. 4-17.
70. Kattamis T.Z. Solification microstructure of aluminium alloys and its effect on mechanical and corrosion behaviours/ T.Z. Kattamis //Aluminium (BRD), -1982. -Т.58. -№4. -P.225-229.
71. Алюминиевые сплавы. Справочное руководство. Metallovedenie алюминия и его сплавов. -М.: Металлургия, 1971. -352с.
72. Постников, Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы/ Н.С. Постников. -М.: Металлургия, 1976. -302с.
73. Ганиев, И.Н. Модифицирующее влияние стронций на электрохимическое поведение силуминов в нейтральной среде/ И.Н. Ганиев, Э.Д. Трубнякова // ЖПХ. -1986. -№11. -С.2545-2548.
74. Красноярский В.В. Коррозионно- электрохимическое поведение сплавов алюминия с кремнием/ В.В. Красноярский, Н.Р. Сайдалиев, Л.С. Гузей // Э.И. Защита от коррозии и охрана окружающей среды. -1993. -Вып.8. - С.1-7.
75. Сайдалиев Н.Р. Автореф. Дисс...канд. хим..наук: 02.00.01. М. 1994.
76. Алтынбаев, Р.А. Взаимодействие алюминия с барием, скандием, кремнием и разработка сплавов на их основе: Дис.канд.хим.наук: 02.00.01/Алтынбаев Р. А. -Душанбе: Дониш, 1988. -149 с.

77. Колешко, В.М. Массоперенос в тонких пленках/ В.М. Колешко, В.Ф. Белицкий. -Минск: Наука и техника, 1980. -296с.
78. Колешко В.М. Поликристаллические пленки полупроводников в микроэлектронике/ В.М. Колешко, А.А. Ковалевский. - Минск: Наука и техника, 1978. -344с.
79. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции/ Под ред. Дж. Паута, К. Ту, Дж. Мейера. - М.: Мир, 1982. - 576с.
80. Патент США № 3609470, кл. 317-234 , 1971.
81. Патент США № 3567509, кл. 117-217, 1971.
82. Данилин Б.С. Нанесение тонких пленок в производстве интегральных микросхем (Современное состояние и перспектива). (Итоги науки и техники)/ Б.С. Данилин. -М.:ВИНИТИ. серия Электроника. - 1984. –Т.16. -С.145-179.
83. Патент США, № 3743894, кл. 317-234, 1973
84. Дичковский В.И., Щуравлев В.К., Каусова А.И., Синкевич В.Ф.
// Электронная промышленность. -1975.- № 10.- С.27.
85. Технология тонких пленок/ Перевод с англ. под ред. М.И. Елинсона и Г.Г. Смолко. -М.:Советское радио, 1977. -Т.1. -664с.
86. Данилин В.С. Магнетронные распылительные системы/ Данилин В.С., Сырчин В.К. - М.: Радио и связь, 1982. -72с.
87. Лабунов В.А. Современные магнетронные распылительные устройства/ В.А. Лабунов, Н.И. Данилович, А.С. Укусусов, В.Е. Минайчев // Заруб, электронная техника. -1982. -№10. -С.3-62.
88. Кузьмин А.Н. Об эффективности использования ОСЧ алюминия для формирования металлизации ИС/ А.Н. Кузьмин, А.С. Валеев, В.П. Матузенко, В.П. Черноротов // Электронная техника. -1984. -сер.3, вып.2(201). –С.148-149.
89. Алюминий: свойства и физическое металловедение: Справ, изд. Пер. с англ. /Под ред. Хэтча Дж. Е. - М.: Металлургия, 1989. 422 с.

90. Григорович, О. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов/ О. Григорович. -М.: Наука, 1965.
 91. Ростовцев С.Т., Хитрик С.И., Емлин Б.И., Кандинов Е.И. //Изв. вузов. Черная металлургия. -1971. -№2. -С.61-65.
 92. Лосева А.Ф, Альмухамедов А.И, Тюменцев В.Н., Лужкова М.А //ЖФХ. 1977. -Т.51. -№2. -С.495-496.
 93. Баталин Г., Белобородова Е., Сухало В.// Изв. АН СССР. Металлы. - 1974. -№5. -С.91.
 94. Ковба, Л.М. Рентгенографический анализ/ Л.М. Ковба, В.К.Трунов. – М: Изд-во МГУ, 1969. –160 с.
 95. Азарев, Л. Метод порошка в рентгенографии/ Л. Азарев, М. Бургер. – М.: Ино-стр. лит., 1961. –363 с.
 96. Ниёзов, Х.Х. Сплавы особочистого алюминия с редкоземельными металлами: монография / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**. – Душанбе: ООО «Сармад-Компания», 2017.- 146 с.
 97. Маджидов Х., Аминов Б., Сафаров М., Вахобов А., Обидов Ф.У. / Докл. АН Тадж. ССР. 1990. -Т.33. -№6. -С.380-383.
 98. Низомов, З. Температурная зависимость теплоёмкости сплава АК1М2, модифицированного редкоземельными металлами / З. Низомов, Б.Н. Гулов, И.Н. Ганиев, Р.Х. Саидов, **А.Э. Бердиев** // Доклады АН Республики Таджикистан, 2011. -Т.54. -№11. -С.917-921.
 99. Низомов, З. Исследование температурной зависимости удельной теплоемкости алюминия марки ОСЧ и А7/З. Низомов, Б.Н. Гулов, И.Н. Ганиев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. 2011. -Т.54. - №1. -С.53-59.
 100. Низомов, З. Исследование температурной зависимости коэффициента теплоотдачи меди, алюминия А7 и цинка // З. Низомов, Р.Х. Саидов, Б.Н. Гулов, З. Авезов // Международная конференция «Современные проблемы физики конденсированных сред и астрофизики». -Душанбе: Бахт LTD, 2010. –С.38-41.
-

101. Малый патент №ТJ 510 Республика Таджикистан, МПК G 01 K 17/08.
Установка для измерения теплоёмкости твёрдых тел / Гулов Б.Н.;
заявитель и патентообладатель: Низомов З., Гулов Б., Саидов Р., Обидов
З.Р., Мирзоев Ф., Аvezов З., Иброхимов Н. - №1100659; заявл. 03.10.11;
опубл. 12.04.12, Бюл. 72, 2012. -3 с.
102. Низомов, З. Исследование удельной теплоемкости алюминия, меди и
цинка методом охлаждения и сравнение с теорией Дебая / З. Низомов,
Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Аvezов // IV Международная научно-
практическая «Перспективы развития науки и образования». -Душанбе:
Изд-во Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими,
2010. -С.188-191.
103. Низомов, З. Температурная зависимость теплоемкости сплава АК1+2%
Си, модифицированного РЗМ/З.Низомов, Р.Х. Саидов, Б.Н. Гулов, Х.Х.
Ниёзов, **А.Э. Бердиев**// Международная конференция «Современные
вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред». -
Душанбе: Изд-во Таджикского национального университета, 2011. -
С.184-187.
104. **Бердиев, А.Э.** Термодинамические функции сплава АК1М2,
модифицированного неодимом / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов,
Х.Д. Дадаматов // Международная научно-техническая конференция
«Нефть и газ Западной Сибири», посвященная 50-летию Тюменского
индустриального института. -Тюмень, ТюмГНГУ, 2013. -С.88-93.
105. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и
термодинамических функций сплава АК1М2, модифицированного
празеодимом и неодимом/ И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов, Б.Н. Гулов, З.
Низомов, **А.Э. Бердиев**// Вестник Сибирского государственного
индустриального университета. -2017. -№ 3 (21). -С. 32-39.
106. Ганиев, И.Н. Модифицирование силуминов стронцием/ И.Н. Ганиев,
П.А. Пархутик, А.В. Вахобов, И.Ю. Куприянова. -Минск.: Наука и
техника, -1985. -143 с.
-

107. **Бердиев, А.Э.** Силумины, модифицированные элементами подгруппы германия и стронция: монография/ А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, С.С. Гулов. -Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. --152с.
108. **Бердиев, А.Э.** Теплофизические свойства сплава АК7М2, легированного элементами подгруппы германия и стронцием/ А.Э. Бердиев, С.С. Гулов / Материалы респ. научно-техн. конф. «Методы повышения качество и целесообразности процессов производства» посвящённой 20-летию Государственной независимости Республики Таджикистан, 50 летию образования «Механико-технологического факультета» -Душанбе. 2011. - С.92-93.
109. **Бердиев, А.Э.** Температурная зависимости теплопроводности сплава АК7М2, модифицированного германием/ А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, С.С. Гулов// Материалы научной конференции «Актуальные проблемы современной науки». ФНТУ «МИСиС». -Душанбе. -2015. -С. 25-26.
110. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме / Е.С. Платунов. –М.: Энергия, 1973. -144 с.
111. Осими Окил. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава АК12, легированной сурьмой/ Осими Окил, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**, Н.Ф. Иброхимов // Республиканской научно-практ. конф. "Роль КГУ в подготовке педагогических кадров", посвященной 70-летию вуза. Куляб, 2015. -С.45-47.
112. Иброхимов, Н.Ф. Влияние церия на теплофизические свойства сплава АМг2/ Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев [и др.]// Физика металлов и металловедение. 2016. -Т.117.- №1.- С. 53-58.
113. Вахобов, А.В. Особочистый алюминий и его сплавы/ А.В. Вахобов, Ф.У. Обидов, Р.У. Вахобова - Душанбе.: Дониш, -1999. -Т.1-2. -535 с.
114. Ниёзов, Х.Х. Окисление сплава АК1 на основе особо чистого алюминия, модифицированного иттрием и эрбием / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев** [и др.] //Вестник, Технологического университета Таджикистана. -2015. -№1(24). –С.35-37.
-

115. **Бердиев, А.Э.** Кинетика окисления твердого сплава АК1М2, модифицированного скандием / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов [и др.] // Известия вузов. Цветные металлы. -2012. -№12. -С.82-85.
116. **Бердиев, А.Э.** Влияние скандия на кинетику окисления сплава АК1М2 / А.Э. Бердиев, Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев // VI Республиканская научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования». - Душанбе, 2012. -С.10-13.
117. **Бердиев, А.Э.** Кинетика окисления сплава АК1М2, модифицированного иттрием в твердом состоянии /А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов // Металлы. -2017. -т.2. -№2. -С.47-51.
118. Ниёзов, Х.Х. Кинетика окисления твердого сплава АК1М2, модифицированного иттрием / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев** и др. // Матер. Респуб. конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроении и методика их преподавания», посвящ. 20-летию 16-сессии Верховного Совета и 15-летию дня национальной солидарности. –Душанбе. -ТГПУ. -2012. -С.87-90.
119. Лепинский В.М, Киселев В.И. //Известия АН СССР. -Металлы. -1974. - № 5. -С. 51-54.
120. Ниёзов, Х.Х. Влияния празеодима на кинетику окисления сплава АК1М2 в твердом состоянии / Х.Х. Ниёзов, **А.Э. Бердиев**, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. -2014. -т.57. -№5. -С.382-385.
121. Ниёзов, Х.Х. Кинетика окисления твердого сплава АК1М2, модифицированного празеодимом / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев** // Матер. Респуб. научно-практ. конф. «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». –Душанбе. -ТНУ. -2013. -С.65-66.
122. **Бердиев, А.Э.** Влияние неодима на кинетику окисление сплава АК1М2, в твердом состоянии / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов, Ф.С. Пардаева // Матер. Респуб. научно-практ. конф. «Достижение инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов

для машиностроения». –Душанбе. –ТГПУ. -2014. -С.67-70.

123. **Бердиев, А.Э.** Кинетика окисления твердого сплава АК7М2, модифицированного германием /А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, С.С. Гулов, М.М. Сангов// Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. -2013. -Т. 56.-№3. -С. 28-30.
 124. Ганиев, И.Н. Высокотемпературное окисление твёрдого сплава АК7М2, модифицированного германием/ И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**, С.С. Гулов//Материалы научно-практической конференции «Актуальные проблемы технологического образования высших, средних специальных и средних учебных заведений». -ТГПУ.-2009. -С.61-63.
 125. **Бердиев, А.Э.** Влияния германия на окисления сплава АК7М2, в твердом состоянии/ А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, С.С. Гулов, А.Х. Хакимов // Материалы респ. конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроение и методика их преподавания», посвящ. 20-летию 16-й сессии Верховного Совета и 15-летию Дня государственной независимости. –Душанбе. -2012. –С.93-96.
 126. Гулов, С.С. Окисление сплава АК7М2, модифицированного оловом/ С.С. Гулов, **А.Э. Бердиев**// Материалы научно-практической конференции VI- Нумановских чтений. –Душанбе. -2009. -С.190-192.
 127. Гулов, С.С. Влияния свинца на кинетику окисления твердого сплава АК7М2/ С.С. Гулов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев** // Вестник ТГУ. - Душанбе. 2008. -№3. -С.30-35.
 128. Строганов, Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием/ Г.Б. Строганов, В.А. Ротенберг, Г.Б. Гершман. -М.; Metallurgia, -1977. -271 с.
 129. Бадурдинов, Т.С. Окисление сплава АК12, модифицированного скандия/ Т.С. Бадурдинов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев** // Материалы V-й Международной научно-прак. конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». -Душанбе. - 2011. –Ч. 1. -С.302-303.
-

130. Ганиев, И.Н. Кинетика окисление сплава АК12, модифицированного скандием кислородом из газовой фазы/ Т.С. Бадурдинов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**, С.С. Гулов// -Приднепровский научный вестник. 2013.- №8(144). - С. 10-14.
131. **Бердиев, А.Э.** Влияния скандия на кинетику окисление сплава АК12, в твердом состоянии/ А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Т.С. Бадурдинов, // Материалы респ. научно-практической конференции «Внедрение наукоёмкой техники и технологий в производство» ТУТ. -Душанбе. - 2013. -С.7-8.
132. Малый патент Республики Таджикистан № ТҶ 878 МПК С22С21/00. Способ получения модифицированных силуминов с наименьшей окисляемостью / Ганиев И.Н.; заявитель и патентообладатель: Ганиев И.Н., **Бердиев А.Э.**, [и др.]/ №1601050; заявл. 08.06.2016; опубл. 23.02.2018, Бюл. 133, 2017.-2 с.
133. Бадурдинов, Т.С. Влияния иттрия на окисления сплава АК12/ Т.С. Бадурдинов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев** // Материалы респ. конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроение и методика их преподавания». Посвященной 20-летию 16 сессии верховного совета и 15 летию дня национальной солидарности. -Душанбе. -2012. -С.87-90.
134. Сангов, М.М. Окисление кислородом из газовой фазы сплава АК12, модифицированного церием/ М.М. Сангов, И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров, **А.Э. Бердиев** //Доклады АН РТ. -Душанбе. 2003. -Т.46. - №1.-С. 24-29.
135. Акопов Ф.А., Полубояринов Д.И. Вопросы металловедения/ Труды МАТИ. -1966. -Вып.50. -191 с.
136. Леонов А.И., Андреева А.В., Швайко-Швайковский В.Е., Келлер Э.К.//Известия АН СССР. Неорганические материалы. -1966. -Т.2. -№ 3. -С. 517-529.
137. Ганиев, И.Н. Окисление кислородом газовой фазы сплава АК12, модифицированного празеодимом/ И.Н. Ганиев, М.М. Сангов, **А.Э. Бердиев**// Доклады АН Республики Таджикистан. -2008. -Т.51.-№11. -

С.841-844.

138. **Бердиев, А.Э.** Кинетика взаимодействия твердого сплава АК12, содержащего неодимом с кислородом газовой фазы/ А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, С.Т. Бадурдинов //Материалы международной научно-практической конференции «Технические науки в мире: от теории к практике». -Ростов -на-Дону. -2016. -С.46-51.
 139. **Бердиев, А.Э.** Влияние неодима на кинетику окисления сплава АК12 в твёрдом состоянии/ А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, С.Т. Бадурдинов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2016. -Т.59. -№11-12. -С.509-513.
 140. Осими Окил. Влияние сурьмы на кинетику окисления сплава АК12 в твёрдом состоянии/ Осими Окил, И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров, **А.Э. Бердиев**// Доклады АН Республики Таджикистан. -2013. -Т.56. -№10. -С.805-809.
 141. Осими Окил. Кинетика взаимодействия твердого сплава АК12, с сурьмой с кислородом газовой фазы / Осими Окил, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**, Х.О. Одинаев // Материалы V Международной научно-практической конференции «Проблемы горно-металлургической промышленности и энергетики Республики Таджикистан». -Чкаловск. -2014. -С.82-83.
 142. Малый патент Республики Таджикистан № ТJ 777, МПК С22С21/04 Способ повышения устойчивости алюминиево-кремниевых сплавов к высокотемпературному окислению /**А.Э.Бердиев**, И.Н.Ганиев, Х.М.Назаров, М.М.Сангов, Осими Окил, Ф.Ш.Зокиров // №1500993; заявл. 11.12.2015; опубл.14.07.2016. -Бюл.120. -2016. - 6с.
 143. Осими Окил. Кинетика окисления сплава АК12М2 в твердом состоянии / Осими Окил, **А.Э. Бердиев**, Х.М. Назаров // Материалы V Международной научно-практической конференции «Проблемы горно-металлургической промышленности и энергетики республики Таджикистан». -Чкаловск. -2014. -С.84-86.
-

144. Тимонов А.М., Сысоева В.В., Беркман Е.А. // Журн. прикл. химии. -1980. -№ 1.- С.231-233.
145. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов/ В.С. Синявский, В.Д. Вальков, В.Д. Калинин. - М.: Металлургия, 1986.- 368 с.
146. Борисова Н.В. Суров Э.П.//Изв. вузов химия и хим. технология. -2008. - Т. 51. -№. 1. -С. 65-68.
147. Фрейман, Л.И. Потенциодинамические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите/ Л.И. Фрейман, В. А. Макаров, Е.И. Брыськин. - М.:Химия, 1972. -240 с.
148. **Бердиев, А.Э.** Сравнительное исследование влияния добавок лантана и скандия на анодные характеристики сплава АК1 на основе осочистого алюминия/ А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов// Журнал прикладной химии. -2015. -Т.88. -№ 5. -С.887-891.
149. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование сплава АК1, модифицированного скандием/ И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, Ф.У. Обидов, Т. Убайдуллоев, **А.Э. Бердиев**// Доклады АН Республики Таджикистан. - 2002. -№1. -С.51-54.
150. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование сплава АК1, модифицированного в среде 3%-ного NaCl/ И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, Ф.У. Обидов, **А.Э. Бердиев**// Доклады АН Республики Таджикистан. - 2003. -Т.46. -№1. -С.58-62.
151. Ниёзов, Х.Х. Анодное поведение сплава АК1 на основе особо чистого алюминия, модифицированного эрбием и иттербием/ И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов, Б.Б. Эшов, **А.Э. Бердиев**// Материалы респ. науч.-практ. конф. «Проблемы металлургии Таджикистана и пути их решения». -Душанбе: ФНИТУ «МИСиС». -2016. -С.45-48.
152. Ниёзов, Х.Х. Анодное поведение сплава АК1М2, модифицированного скандием /Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**, Б.Б. Эшов, М.Т. Норова //Известия Самарского научного центра Российской академии наук. -2012. -Т.14. -№4-1. -С.112-115.
-

153. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 753, СПБ: С22С 11/00. Способ повышения коррозионной стойкости сплавов на основе особо чистого алюминия / И.Н. Ганиев; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**, Х.Х. Ниёзов и др. /№1500978; заявл. 22.10.2015; опубл. 05.02.2016, Бюл. 62, 2016. - 2 с.
154. Калачёв, Б.А. Металловедение и термообработка цветных металлов/ Б.А. Калачёв, В.А. Ливанов, В.И. Елагин. -М.: Металлургия, 1981. -416 с.
155. **Бердиев, А.Э.** Влияние иттрия на анодное поведение сплава АК1М2/А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов, Ф.У. Обидов, Р.А. Исмоилов// Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. -2014. -Т.17.-№3(67). -С. 224-227.
156. Ниёзов, Х.Х. Влияние иттрия на электрохимические характеристики сплава АК1М2/ Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**, М.Т. Норова, Б.Б. Эшов// Материалы V-й междунар. науч.-практ. конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ» – Душанбе. -2011. -Ч.1. -С.302-303.
157. Ганиев, И. Н. Коррозия двойных сплавов алюминия с элементами Периодической системы. Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральной среде / И. Н. Ганиев, Т. М. Умарова, З. Р. Обидов. - Саарбрюккен (Германия) : LAP Lambert Academic Publ.. 2011. 208 с.
158. Ганиев, И. Н. Потенциодинамическое исследование низко-модифицированных электротехнических сплавов / И. Н. Ганиев, Б. Ш. Нарзиев, Р.О. Баротов // Доклады АН РТ. -2008. -Т.51. -№ 10. -С.750-754.
159. Ганиев, И. Н. Влияние циркония, кальция и бария на коррозионно-электрохимическое поведение алюминия /И.Н. Ганиев, Р.О. Баротов, М. Б. Иноятов//Журнал прикладной химии. -2004.-Т.77. -№11. -С.1815-1818.
160. Гулов, С.С. Электрохимическое поведение сплава АК7М2, модифицированного германием в среде 3%-ного раствора NaCl/ С.С. Гулов, И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, **А.Э. Бердиев**// Известия АН

Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и тех. наук. – Душанбе. -2011. -№3(144). -С.97-101.

161. Гулов, С.С. Электрохимическое поведение сплава АК7М2, модифицированного германием в среде 3%-ного раствора NaCl/ С.С. Гулов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**, Н.И. Ганиева// Материалы IV-й междунар. науч.- практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». –Душанбе. -2010. -С.154-156.
162. Гулов, С.С. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава АК7М2+0.05%Sr, модифицированного германием, в среде 3% раствора NaCl/ С.С. Гулов, И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, **А.Э. Бердиев**// Доклады АН Республики Таджикистан. -2009. -Т.52. -№6. -С.460-464.
163. **Бердиев, А.Э.** Анодное поведение сплава АК7М2, модифицированного оловом в среде электролита NaCl/ А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, С.С. Гулов// Материалы респ. конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроение и методика их преподавания», посвящ. 20-летию 16-й сессии Верховного Совета и 15-летию Дня государственной независимости. –Душанбе. -2012. -С.93-96.
164. **Бердиев, А.Э.** Анодное поведение сплава АК7М2, модифицированного оловом в среде электролита NaCl/А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, С.С. Гулов// Материалы респ. научн.-практ. конф. «Внедрение наукоёмкой техники и технологий в производство». –Душанбе: ТУТ. -2013. -С.9-10.
165. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 452 МПК С22С21/00. Протекторный сплав на основе алюминия / Ганиев И.Н.; заявитель и патентообладатель: Ганиев И.Н., **Бердиев А.Э.**, Гулов С.С., Сангов М.М. [и др.] /№1100641; заявл.11.07.2011; опубл.05.09.2011, Бюл. 65,2011.-2 с.
166. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 203 МПК С22С21/00. Литейный сплав на основе алюминия / Ганиев И.Н.; заявитель и патентообладатель: Ганиев И.Н., **Бердиев А.Э.**, Гулов С.С., Сангов М.М. / №0800257; заявл. 17.11.2008; опубл. 31.12.2008, Бюл. 53, 2009.-2 с.
167. Гулов, С.С. Электрохимическое поведение сплава АК7М2,

- модифицированного свинцом, в среде 3% электролита NaCl/ С.С. Гулов, И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, **А.Э. Бердиев** //Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. -2011. -№3. -С.97-101.
168. Гулов, С.С. Электрохимическое поведение сплава АК7М2, модифицированного свинцом в среде 3%-ного раствора NaCl/ С.С. Гулов, И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, **А.Э. Бердиев**// Матер. межд. науч.-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». – Абишевские чтения. Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева. -2011. -С. 172-174.
169. **Бердиев, А.Э.** Потенциодинамическое исследование коррозионно-электрохимического поведения сплава АК7М2, модифицированного свинцом в среде электролита NaCl/ А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, С.С. Гулов// Материалы междунар. науч. конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения». –Душанбе: ТНУ. -2013. -С. 25-27.
170. Гуляев А.С. и др. // Коррозия и электрохимия цветных металлов. -М.: Металлургия. -1982. -с. 21-24.
171. Ганиев, И.Н. Влияние рН-среды на анодные поляризационные характеристики сплавов системы Al-Sc/ И.Н. Ганиев, М.Ш. Шукроев // Изв. АН Тадж. ССР. Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук.-1986.-№1.-С.79-81.
172. Бадурдинов, С.Т. Потенциодинамическое исследование сплава АК12, модифицированного скандием, в среде электролита NaCl/ С.Т. Бадурдинов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**//Доклады АН Республики Таджикистан. -2011. -Т.54. -№6. -С.485-488.
173. Бадурдинов, С.Т. Влияние скандия на коррозионно-электрохимическое поведение сплава АК12 в среде электролита NaCl/ С.Т. Бадурдинов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев** // Материалы международной научно-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии» ХМИ им. Ж.Абишева. -Караганда. -2011. -С.166-168.
174. **Бердиев, А.Э.** Влияние иттрия и скандия на коррозионно-

электрохимическое поведение литейного сплава АК12/ А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов// Материалы науч.-прак. конф. «Актуальные проблемы технологического образования высших, средних специальных и средних учебных заведений» –Душанбе. -2009. -С.63-65.

175. Бадурдинов, С.Т. Влияние иттрия на анодные характеристики сплава АК12/ С.Т. Бадурдинов, И.Н. Ганиев, **А.Э. Бердиев**, Х.П. Султонмамадов //Вестник Таджикского технического университета. -2012. -№2(18). -С. 48-50.
176. Сангов, М.М. Фазовый состав и коррозионно - электрохимическое поведение сплава АК 12, модифицированного иттрием/ М.М. Сангов, И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров, Т.С.Убайдуллоев, **А.Э.Бердиев**//Материалы межвуз. научно-практической конференции «Достижения в области металлургии и машиностроения Республики Таджикистан». -Душанбе. - 2004. -С.35-36.
177. Осими Окил. Анодное поведение сплава АК12, модифицированного сурьмой в среде электролита NaCl/ Осими Окил, И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров, **А.Э. Бердиев** // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. -2014. -Т.57. -№7. -С.84-87.
178. Назаров, Х.М. Электрохимическая коррозия сплава АК12, модифицированного сурьмой в среде электролита 0,03%-ного NaCl/ Х.М. Назаров, И.Н. Ганиев, Осими Окил, **А.Э. Бердиев** // Материалы VМеждународной научно-практической конференции. -Киев. -2014. - С.103.
-

ПРИЛОЖЕНИЯ



ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ДАВЛАТИИ
ПАТЕНТИ

ГУВОҲНОМА

Шахрваид Бердиев А.Э.

муаллифи ихтирои *Хулаи рехтагарӣ дар асоси алюминий*

Ба ихтироъ нахустпатенти № ТҶ 203 дода шудааст. мебошад

Дорандаи нахустпатент Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Гулов С.С., Сангов М.М.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ганиев И.Н., Гулов С.С., Сангов М.М.

Аввалияти ихтироъ 17.11.2008

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 17.11.2008

Аризаи № 0800257

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

31 декабри с. 2008 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент эътибор дорад аз 17 ноябри с. 2008 то 17 ноябри с. 2018

Ин гувоҳнома хангоми амали гардонидани ҳуқуқи имтиёзхое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузорию чори муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад



ДИРЕКТОР

Ш. Нажмудинов



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **203**(51)) **МПК(2006) C22C21/00**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения**

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

- (21) 0800265
 (22) 21.07. 2008
 (46) Бюл.53 (1), 2009
 (71) Ганиев И.Н. (ТJ); Бердиев А.Э. (ТJ); Гулов С.С. (ТJ); Сангов М.М. (ТJ).
 (72) Ганиев И.Н. (ТJ); Бердиев А.Э. (ТJ); Гулов С.С. (ТJ); Сангов М.М. (ТJ).
 (73) Ганиев И.Н. (ТJ); Бердиев А.Э. (ТJ); Гулов С.С. (ТJ); Сангов М.М. (ТJ).
 (54) **ЛИТЕЙНЫЙ СПЛАВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ**
 (56) 1. А.С.СССР № 502968 от 24.05.1976 г.
 2. А.С.СССР № 519487 от 28.07.1976 г.
 3. А.С.СССР №236013 от 12.06.1996г.

2

(57) Изобретение относится к металлургии сплавов, в частности литейных сплавов на основе алюминия, широко применяемых как конструкционные материалы для фасонного литья в автотракторном и авиастроении, строительстве, транспорте и других отраслях промышленности. Цель изобретения - создание литейного сплава на основе алюминия, который обладает высокой устойчивостью к коррозии.

Литейный сплав на основе алюминия содержит в масс. %: кремний 6,0 - 8,0, медь 1,5 - 3,0, магний 0,2 - 0,6, марганец 0,2 - 0,6, железо 0,05 - 1,0, свинец 0,05.

| Элемент | Содержание, масс. % | |
|---------|---------------------|------------|
| | Вариант 1 | Вариант 2 |
| Al | 90,0 | 90,0 |
| Si | 6,0 - 8,0 | 6,0 - 8,0 |
| Cu | 1,5 - 3,0 | 1,5 - 3,0 |
| Mg | 0,2 - 0,6 | 0,2 - 0,6 |
| Mn | 0,2 - 0,6 | 0,2 - 0,6 |
| Fe | 0,05 - 1,0 | 0,05 - 1,0 |
| Pb | 0,05 | 0,05 |

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДРАИ
ДАВЛАТИИ
ПАТЕНТӢ

ГУВОҲНОМА

Шахрванд Бердиев А.Э.

муаллифи ихтирои *Хӯлаи протекторӣ дар асоси алюминий*

Ба ихтироъ мебошад
нахустпатенти № ТҶ 452 дода шудааст.

Дорандаи нахустпатент Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Гулов С.С., Сангов М.М., Ганиева Н.И., Раджабалиев С.С., Алиев Дж.Н.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ганиев И.Н., Гулов С.С., Сангов М.М., Ганиева Н.И., Раджабалиев С.С., Алиев Дж.Н.

Аввалияти ихтироъ 11.07.2011

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 11.07.2011

Аризаи № 1100641

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

5 сентябри с. 2011 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент эътибор дорад аз 11 июли с. 2011 то 11 июли с. 2021

Ин гувоҳнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳукуку имтиёзҳои, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузори чорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Негматуллаева Н.Б.





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **452**(51) **МПК (2011.01) С 22**
С 21/00ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 1100641
 (22) 11.07.2011
 (46) Бюл.65, 2011
 (71) Ганиев И.Н. (ТJ); Бердиев А.Э. (ТJ); Гулов С.С. (ТJ); Сангов М.М. (ТJ); Алиев Дж.Н.(ТJ); Ганиева Н.И. (ТJ); Раджабалиев С.С. (ТJ).
 (72) Ганиев И.Н. (ТJ); Бердиев А.Э. (ТJ); Гулов С.С. (ТJ); Сангов М.М. (ТJ); Алиев Дж.Н.(ТJ); Ганиева Н.И. (ТJ); Раджабалиев С.С. (ТJ).
 (73) Ганиев И.Н. (ТJ); Бердиев А.Э. (ТJ); Гулов С.С. (ТJ); Сангов М.М. (ТJ); Алиев Дж.Н.(ТJ); Ганиева Н.И. (ТJ); Раджабалиев С.С. (ТJ).

2

(54) ПРОТЕКТОРНЫЙ СПЛАВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

(56) 1. ГОСТ 1583-93 от 21.10.1993 г.
 2. SU № 442224 от 17.12.1971г.

(57) Изобретение относится к сплавам на основе алюминия, которые могут использоваться в качестве протектора для защиты стали от коррозии. Целью изобретения является создание литейного сплава на основе алюминия такого химического состава, который обладает высокими значениями коррозии в контакте с защищаемым металлом и низкой величиной саморастворения.

| Элементы | Химический состав, мас.% | | | | |
|----------|--------------------------|------|-----|------|-----|
| | Al | Si | Fe | Cu | Zn |
| 1 | 99,0 | 0,05 | 0,1 | 0,05 | 0,3 |
| 2 | 99,0 | 0,05 | 0,1 | 0,05 | 0,3 |
| 3 | 99,0 | 0,05 | 0,1 | 0,05 | 0,3 |
| 4 | 99,0 | 0,05 | 0,1 | 0,05 | 0,3 |
| 5 | 99,0 | 0,05 | 0,1 | 0,05 | 0,3 |

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Бердиев А.Э.

муаллифи ихтирои *ТАРЗИ БАЛАНДБАРДОРИИ БА ЗАНГЗАНИ
УСТУВОРИ ХУЛАҲО ДАР АСОСИ АЛЮМИНИИ ТОЗА*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 753 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Ғаниев И.Н.
Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ғаниев И.Н., Ниёзов Х.Х., Ғаниева Н.И., Эшов Б.Б.,
Обидов Ф.У., Саидов Р.Х.

Аввалияти ихтироъ 22.10.2015

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 22.10.2015

Аризаи № 1500978

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

19 феввали с. 2016 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
этибор дорад аз 22 октябри с. 2015 то 22 октябри 2025 с.

Ин гувоҳнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку
имтиёзҳо, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Ҷ. Ҷумъахонзода





Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО(19) **TJ** (11) **753**
(51) **МПК C22C11/00**

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1500978

(22) 22.10.2015

(46) Бюл. 115, 2015

(71) Ганиев И.Н. (TJ).

(72) Ганиев И.Н.(TJ); Бердиев А.Э. (TJ);

Ниёзов Х.Х.(TJ); Ганиева Н.И. (TJ); Эшов Б.Б.

(TJ); Обидов Ф.У. (TJ); Саидов Р.Х. (TJ).

(73) Ганиев И.Н. (TJ). (TJ).

(54) Способ повышения коррозионной стойкости сплавов на основе особо чистого алюминия

(56) 1. Ганиев И.Н. Способ модифицирования промышленных силуминов для повышения механических и акустодемпфирующих свойств. Малый патент РТ, TJ 212.

2. Обидов Ф.У., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Маркаев А.Г., Исмоилов Р.А., Норова М.Т., Сплав на основе алюминия. Малый патент TJ 212

3. Ганиев И.Н., Назриев Б.Ш., Эшов Б.Б., Норова М.Т., Сафаров А.М., Обидов З.Р. Сплав на основе алюминия. Малый патент, TJ 311

4. NO Доланн Оле, Эуран Ларс, Фуру Тронн, RU Алюминиевый сплав с высокой коррозионной стойкостью, способностью к протяжке и экструзии. ЕА 003950В1 20031030

5. Умарова Татьяна Мухсиновна, Ганиев Изатулло Наврузович, Джамолова Зульфия Сухробовна, Рахмонов Киемиддин Аслонович, Амонов Ильхомджон Тимурович. Сплав на основе алюминия. ЕА 200500820a1 20061229

(57) Изобретение относится к области металлургии, в частности к сплавам на основе особо чистого алюминия, используемым для изготовления токопроводящих жил в изделиях электронной техники.

Сущность изобретение заключается в том, что в нагретую до температуры 750-800°C расплав вводят лигатуры алюминия с кремнием и медью, проводят дегазацию расплава, снятия шлака с поверхности и затем вводят скандий в виде его лигатуры с алюминия в количествах 0.005-0.5 мас. % и производят разливку изделий.

Реализация предложенного способа позволяет за счёт повышения коррозионной стойкости увеличить срок службы изделий из сплавов особо чистого алюминия, их долговечность и надёжность.

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

НАХУСТПАТЕНТ

№ ТҶ 777

БА ИХТИРОИ

Ғарзи баланд намудани устоворӣ ҳулаҳои алюминий бо кремний ба оксидшавии баландҳароратӣ

Дорандаи
нахустпатент Бердиев А.Э.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Муаллиф(он) Бердиев А.Э., Ғаниев И.Н., Осими О., Назаров Х.М.,
Сангов М.М., Зокиров Ф.Ш.

Аввалияти ихтироъ 11.12.2015

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 11.12.2015

Аризаи № 1500993

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои

Ҷумҳурии Тоҷикистон 14 июли с. 2016 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
этибор дорад аз 11 декабри с. 2015 то 11 декабри с. 2025



ДИРЕКТОР

Ҷ. Ҷумъахонзода



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **777**
(51) МПК С 22 С 21/04;
21/08; 21/14

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
 ВЕДОМСТВО

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

(21) 1500993

(22) 11.12.2015

(46) Бюл. 120, 2016

(71) Бердиев А.Э.(ТJ).

(72) Бердиев А.Э.(ТJ); Ганиев И.Н. (ТJ);

Осими О. (ТJ); Назаров Х.М. (ТJ);

Сангов М.М.(ТJ); Зокиров Ф.Ш.(ТJ).

(73) Бердиев А.Э.(ТJ).

(54) **Способ повышения устойчивости
 алюминиево-кремниевых сплавов к высо-
 котемпературному окислению.**

(56) 1. Патент России RU № 283663

2. Патент Республики Таджикистан № 580

3. А Патент России RU № 24301746

4. Патент Республики Таджикистан № 624

(57) Изобретение относится к области защи-
 ты металлов от окисления, а именно к способу
 уплотнения оксидного покрытия на поверхности
 деталей из алюминия и его сплавов, и пред-
 назначено для повышения их устойчивости к
 химической коррозии.

Способ повышения устойчивости окис-
 ляемости алюминиево-кремниевых к окислению
 предусматривает операции плавки алюминиевых
 сплавов, рафинирования, удаления шлаков. Для
 уменьшения окисляемости сплавов перед заливкой
 отливок в расплав вводится 0,01- 1,0 мас.% сурь-
 мы.

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Бердиев А.Э.

муаллифи ихтирои *Тарзи ҳосилкунии силуминҳои ҷавҳаронидаи ба оксидшавӣ устувор*

Ба ихтироъ нахустпатенти № ТҶ 878 дода шудааст.

Дорандаи нахустпатент Ганиев И.Н.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ганиев И.Н., Бадрудинов С.Т., Одиназода Х.О., Зокиров Ф.Ш.

Аввалияти ихтироъ 08.06.2016

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 08.06.2016

Аризаи № 1601050

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

23 феввали с. 2018 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент эътибор дорад аз 8 июни с. 2016 то 8 июни с. 2026

Ин гувоҳнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳукуку имтиёзҳои, ки барои муаллифони ихтироъот бо қонунгузориҳои ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Ҷ. Ҷумъахонзода





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) 878(51) **МПК C22C21/00,****C22C21/04**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения**

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1601050

(22) 08.06.2016

(46) Бюл.133, 2017

(71) Ганиев И.Н.(TJ).

(72) Ганиев И.Н. (TJ); Бердиев А.Э.,

Бадрудинов С.Т. (TJ); Одиназода Х.О.(TJ);

Зокиров Ф.Ш. (TJ).

(73) Ганиев И.Н.(TJ).

(54) **Способ получения модифицированных
силуминов с наименьшей окисляемостью.**(56) 1.Авт. свид. СССР, кл. № 608843 C22B9/10,
19782. Малый патент Таджикистан TJ № 777
C22C21/04; 21/08 , 2015

(57) Изобретение относится к области цветной металлургии, и может быть использовано при производстве силуминов, модифицированных скандием или неодимом. Изобретение может быть использовано в машиностроении, приборостроительной промышленности и в строительстве для получения изделий из алюминиевых сплавов.

Способ повышения устойчивости модифицированных силуминов с наименьшей окисляемостью силуминов к окислению предусматривает операции плавки шихты, дегазации расплава, рафинирования, удаления шлаков. Для уменьшения окисляемости перед заливкой отливок в расплав вводится 0,1- 0,5 % скандия или неодима.