

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН**  
**ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА**

*На правах рукописи*

**ШИРИНОВ Мирқурбон Чиллаевич**

**СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК9  
С ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

05.02.01 – Материаловедение (в машиностроении)

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

*Научные руководители:*

доктор химических наук, профессор,  
академик АН Республики Таджикистан

**Ганиев Изатулло Наврузович**

кандидат химических наук

**Олимов Насруддин Солихович**

**Душанбе - 2019**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |    |
|--|----|
| <b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....  | 4  |
| <b>ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛУМИНОВ<br/>(Обзор литературы)</b>  |    |
| 1.1. Особенности модифицирования алюминиево-кремниевых сплавов<br>натрием и стронцием.....   | 10 |
| 1.2. Теплоёмкость алюминия, кремния и щёлочноземельных металлов.....   | 22 |
| 1.3. Особенности окисления силуминов с различными элементами.....  | 27 |
| 1.4. Коррозионно-электрохимическое поведение силуминов.....  | 35 |
| 1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи.....  | 53 |
| <b>ГЛАВА 2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЁМКОСТИ И<br/>ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВОГО<br/>СПЛАВА АК9, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ, СТРОНЦИЕМ<br/>И БАРИЕМ</b> |    |
| 2.1. Установка и методика измерения теплоёмкости твёрдых тел.....  | 55 |
| 2.2. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение<br>термодинамических функций сплава АК9.....   | 61 |
| 2.3. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение<br>термодинамических функций сплава АК9, модифицированного кальцием...   | 65 |
| 2.4. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинами-<br>ческих функций сплава АК9, модифицированного стронцием.....  | 72 |
| 2.5. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинами-<br>ческих функций сплава АК9, модифицированного барием.....   | 79 |
| 2.6. Заключение по второй главе.....   | 85 |
| <b>ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ<br/>АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК9, МОДИФИЦИРОВАННОГО<br/>ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ</b>                              |    |
| 3.1. Методы получения и исследования сплавов.....  | 89 |
| 3.1.1. Получения сплавов.....  | 89 |

|  |            |
|--|------------|
| 3.1.2. Рентгенофазовый анализ сплавов и продуктов их окисления.....  | 91         |
| 3.2. Методика исследования кинетики окисления сплавов.....   | 93         |
| 3.3. Кинетика окисления литейного алюминиевого сплава АК9 с кальцием,<br>в твёрдом состоянии.....                          | 97         |
| 3.4. Кинетика окисления алюминиевого сплава АК9 со стронцием.....  | 106        |
| 3.5. Кинетика окисления алюминиевого сплава АК9 с барием,<br>в твёрдом состоянии.....                                      | 114        |
| 3.6. Заключение по третьей главе.....  | 123        |
| <b>ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АК9,<br/>МОДИФИЦИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ, СТРОНЦИЕМ И БАРИЕМ</b>                 |            |
| 4.1. Материалы и методики исследования алюминиевого сплава АК9,<br>модифицированного кальцием, стронцием и барием.....     | 127        |
| 4.2. Анодное поведение алюминиевого сплава АК9, модифицированного<br>кальцием.....   | 129        |
| 4.3. Влияние стронция на анодное поведение алюминиевого сплава АК9 в<br>нейтральной среде электролита NaCl.....            | 137        |
| 4.4. Потенциодинамическое исследование алюминиевого сплава АК9,<br>модифицированного барием, в среде электролита NaCl..... | 145        |
| 4.5. Заключение по четвёртой главе.....  | 150        |
| <b>ВЫВОДЫ.....</b>   | <b>157</b> |
| <b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>   | <b>160</b> |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЯ.....</b>   | <b>168</b> |

## ВВЕДЕНИЕ

*Актуальность работы.* Силумины, которые являются алюминий-кремниевыми сплавами, широко применяются во многих литейных композициях на основе алюминия, которые применяют в качестве конструкционных материалов для фасонного литья в различных отраслях промышленности - авиастроении, транспорте, строительстве, производстве тракторов и др. Однако по характеристикам прочности и пластичности силумины уступают другим сплавам, так как в их составе отмечаются интерметаллические фазы, а также грубые хрупкие включения кремния, что является характерным для структурных особенностей литых сплавов. Для промышленных литейных алюминиевых сплавов возможно улучшить структуру и механические свойства за счёт регулирования режимов плавления и литья, а также условий кристаллизации отливок (литьё под давлением, в металлические или песчаные формы и т.п.). Однако одним из наиболее результативных факторов, который способствует благоприятному структурообразованию силуминов, является метод модифицирования, то есть измельчение структуры заданного расплава путём введения в него перед заливкой незначительных количеств модифицирующих компонентов. Самым распространённым в настоящее время модификатором доэвтектических и эвтектических силуминов является металлический натрий или его соединения, надёжно обеспечивающие измельчение важнейшей структурной составляющей этих сплавов - алюминиево-кремниевой эвтектики [1, 2].

К недостаткам обработки расплава натрием относятся такие, как склонность к газопоглощению, уменьшение в расплаве жидкотекучести, высокая вероятность получения не полностью модифицированного или перемодифицированного сплава. Основным недостатком обработки расплава натрием является ограниченный период времени выдержки расплава после введения модификатора (до 0,5 часа), так как происходит окисление и испарение легкоплавкого натрия [1, 2].

Вопросы по возможности замены натрия или его соединений другими модифицирующими добавками изучены в работах многих исследователей. Были изучены модифицирующие способности различных химических элементов, од-

ним из перспективных в этом плане оказался щёлочноземельный металл – стронций. Стронций, как и натрий, способствует измельчению алюминиево-кремниевой эвтектики, то есть является модифицирующим элементом со стабильным эффектом, сохраняющимся при больших промежутках времени выстаивания расплавов и переплавах модифицированных сплавов несколько раз [1, 2].

Однако использование стронция в качестве модифицирующего компонента для алюминиево-кремниевых промышленных сплавов пока не нашло широкого применения. Металлический стронций способен к самовозгоранию, его пары высокотоксичны, при его введении температура расплава должна быть более высокой, что влияет на газопоглощаемость расплава, все это затрудняет использование стронция в качестве модификатора. Кроме того, стоимость стронция и его соединений высокая по сравнению с другими модификаторами [1, 2].

В настоящее время разработаны надёжные технологические приёмы введения в расплав стронция в виде лигатур с алюминием, кремнием и магнием, а также других соединений. Имеется некоторое количество литературных источников, в которых выявлено положительное влияние стронция на алюминиевые сплавы, их свойства и структуру. Однако сведения, приведённые в зарубежных и отечественных источниках, являются разрозненными, авторы приводят различные оптимальные количества модификатора, не разработана единая технология модифицирования. Также отсутствует теоретическая база по исследованию взаимодействия стронция и других щёлочноземельных металлов Периодической таблицы Д.И. Менделеева с алюминиевыми промышленными сплавами и их основными компонентами, не разработаны принципы систематизации имеющейся информации [1, 2].

Тема диссертационной работы является составной частью «Стратегии Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2007-2015 гг.» и «Программы внедрения важнейших разработок в Республике Таджикистан на 2010-2015 гг.». Настоящая работа посвящена изучению влияния щёлочноземельных металлов (ЩЗМ) на физико-химические свойства представителя силуминов - промышленного алюминиевого литейного сплава марки АК9.

**Цель работы:** выявление зависимостей теплоёмкости и изменения термодинамических функций от температуры, изучение особенностей окисления и анодных свойств сплава АК9, модифицированного щёлочноземельными металлами, разработка на основе данного сплава новых композиционных сплавов, обладающих улучшенными характеристиками.

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

- изучение температурной зависимости теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи сплава АК9 с ЩЗМ;

- установление полином, описывающих температурную зависимость термодинамических функций сплава АК9 с ЩЗМ;

- определение кинетических и энергетических характеристик для процесса окисления сплава АК9 с ЩЗМ, а также изучение механизма протекания данного процесса;

- изучение концентрационных зависимостей изменения анодных характеристик сплава АК9 с ЩЗМ;

- установление влияния концентрации ионов хлора на коррозионностойкость сплавов в растворах хлорида натрия.

**Научная новизна работы:**

- разработаны математические модели для зависимости теплоёмкости от температуры, термодинамических характеристик (энергии Гиббса, энтропии и энтальпии), коэффициента теплоотдачи для сплавов АК9 с ЩЗМ;

- для процессов окисления сплава АК9 с ЩЗМ найдены кинетические и энергетические величины, определено подчинение окисления сплавов гиперболическим уравнениям;

- определён состав продуктов окисления сплавов и выявлено их значение при формировании механизмов окисления сплавов;

- для процессов коррозии сплава АК9 с ЩЗМ определены основные электрохимические характеристики и показано влияние концентрации хлорид-ионов

на скорость коррозии сплавов, процесс коррозии протекает по анодному механизму.

***Практическая значимость работы:***

- экспериментально полученные величины зависимостей теплоёмкости от температуры, термодинамических характеристик и коэффициентов теплоотдачи для сплава АК9 с ЦЗМ пополняют соответствующие справочники;

- на основе выполненных исследований разработаны составы новых сплавов, которые защищены малыми патентами Республики Таджикистан № TJ519 от 2012 г. и № TJ694 от 2015 г.

***Методология и методы исследования:***

- рентгенофазовый анализ (ДРОН-2.5);

- метод термогравиметрии для изучения кинетики процессов окисления металлов и сплавов;

- электрохимический метод для изучения анодных свойств сплавов алюминия в потенциостатическом режиме (прибор ПИ 50-1.1);

- метод металлографии для проведения микроструктурного анализа сплавов (микроскоп «Neophot-31»);

- метод ИК-спектроскопии для изучения фазовых составов образующихся плёнок (UR-20);

- метод исследования в режиме «охлаждения» теплоёмкостей металлов и сплавов, автоматическая регистрация температуры образцов от времени охлаждения.

***Основные положения, выносимые на защиту:***

- результаты изучения зависимостей теплоёмкостей от температуры, коэффициентов теплоотдачи и изменения термодинамических характеристик сплава АК9 с ЦЗМ;

- рассчитанные величины кинетических и энергетических характеристик процесса окисления сплава АК9 с ЦЗМ;

- механизмы окисления сплавов;

- найденные основные параметры для процессов анодной коррозии сплава

АК9 с ЩЗМ и его зависимости от концентраций хлорид-ионов в среде электролита NaCl;

-лигатуры, стабильный сплав бария с алюминием.

**Личный вклад автора** заключается в анализе литературных источников, постановке задач исследований и их решении, подготовке и проведении экспериментальных исследований в лабораторных условиях, анализе полученных результатов, в формулировке основных положений и выводов диссертации.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Основные положения диссертации обсуждались на: Республиканской конференции «Основные задачи материаловедения в машиностроении и методика их преподавания», посвященной 20-летию 16 Сессии Верховного Совета и 15-летию Дня национального единства (Душанбе, 2012 г.); Республиканской научно-теоретической конференции «Новые методы обучения технологическим дисциплинам в инновационном процессе» (Душанбе, 2013 г.); Республиканской научно-практической конференции «Достижения инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения», посвящённой 80-летию профессора кафедры «Технология и машиноведение» Н.К. Каримова (Душанбе, 2014 г.); Республиканской конференции «Применение современных технических средств в обучении предмета технологии», посвящённой 20-летию Конституции Республики Таджикистан (Душанбе, 2015 г.); Республиканской научно-теоретической конференции «Актуальные проблемы системы кредитного обучения в процессе подготовки высококвалифицированных кадров в области технологии», посвящённой 40-летию кафедры «Технология и прикладная механика» ТГПУ им. С. Айни (Душанбе, 2015, 2016 гг.); Республиканской научно-практической конференции «Проблемы современной физики», посвящённой 25-летию Государственной независимости Республики Таджикистан (Душанбе, 2016 г.); XIII Нумановских чтениях «Достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан», посвящённых 70-летию образования Института химии имени В. И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан (Душанбе, 2016 г.); Международной конференции «Инновационное развитие современной науки: проблемы,

закономерности, перспективы» (Пенза, 2017 г.); Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан» (Душанбе, 2018 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК при Президенте Республики Таджикистан, 9 работ в материалах международных и республиканских конференций, получено 2 малых патента Республики Таджикистан.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и приложения, изложена на 168 страницах компьютерного набора, включает 71 рисунок, 58 таблиц, 100 библиографических наименований.

# ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛУМИНОВ

(Обзор литературы)

## 1.1. Особенности модифицирования алюминиево-кремниевых сплавов натрием и стронцием

Основные закономерности затвердевания эвтектических сплавов были изучены Г. Тамманом и А.А. Бочваром [1, 2], согласно которым в эвтектических системах существует область квазиэвтектики, характеризующаяся тем, что в этой области линейная скорость роста кристаллов (ЛСК) эвтектики превышает ЛСК первичных кристаллов обеих фаз (рисунок 1.1).

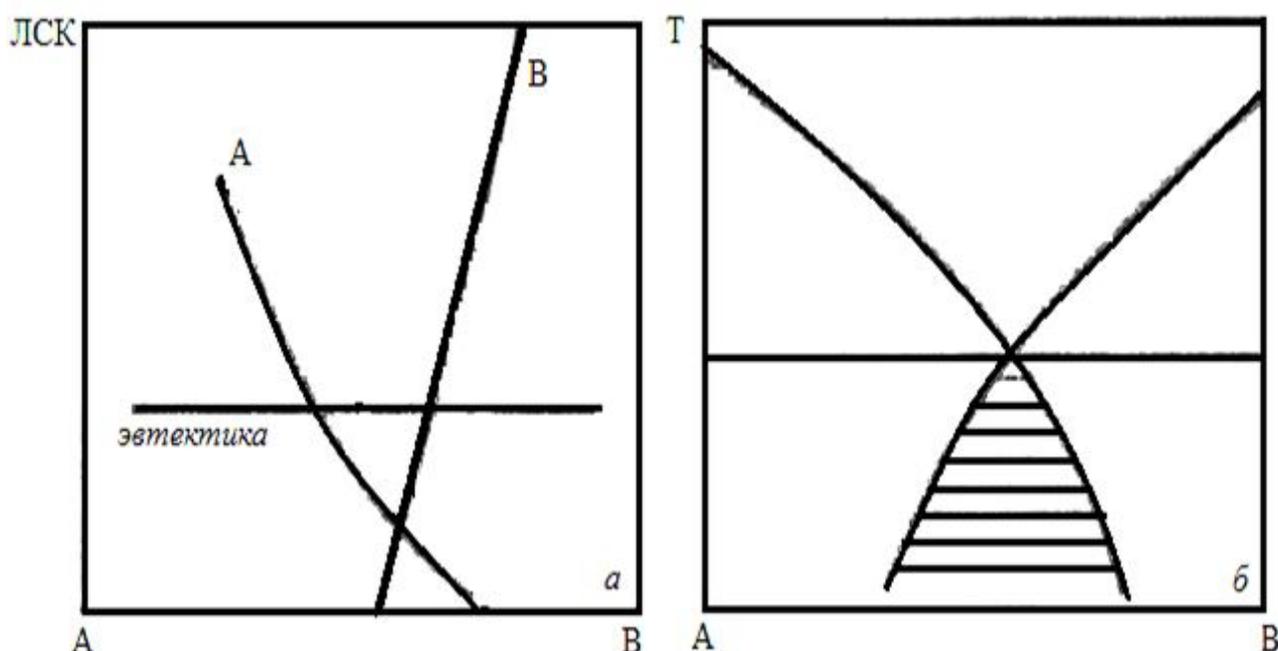


Рисунок 1.1 - Схематическое изображение зоны совместного роста в эвтектической системе А-В (заштриховано): а - соотношение ЛСК фаз А и В в эвтектической системе; б - зоны совместного роста [1, 2].

Если при затвердевании эвтектики фигуративная точка сплава (в условиях переохлаждения) не попадает в зону совместного роста, то происходит независимый рост относительно крупных кристаллов, напоминающий первичную кристаллизацию в сплавах неэвтектического состава. Если же кристаллизация осуществляется в зоне совместного роста, то образуется более дисперсная эвтектическая структура. При этом в структуре сплавов неэвтектического состава

первичные кристаллы могут не выявляться, если они поглощаются эвтектикой, растущей с большей ЛСК [1, 2].

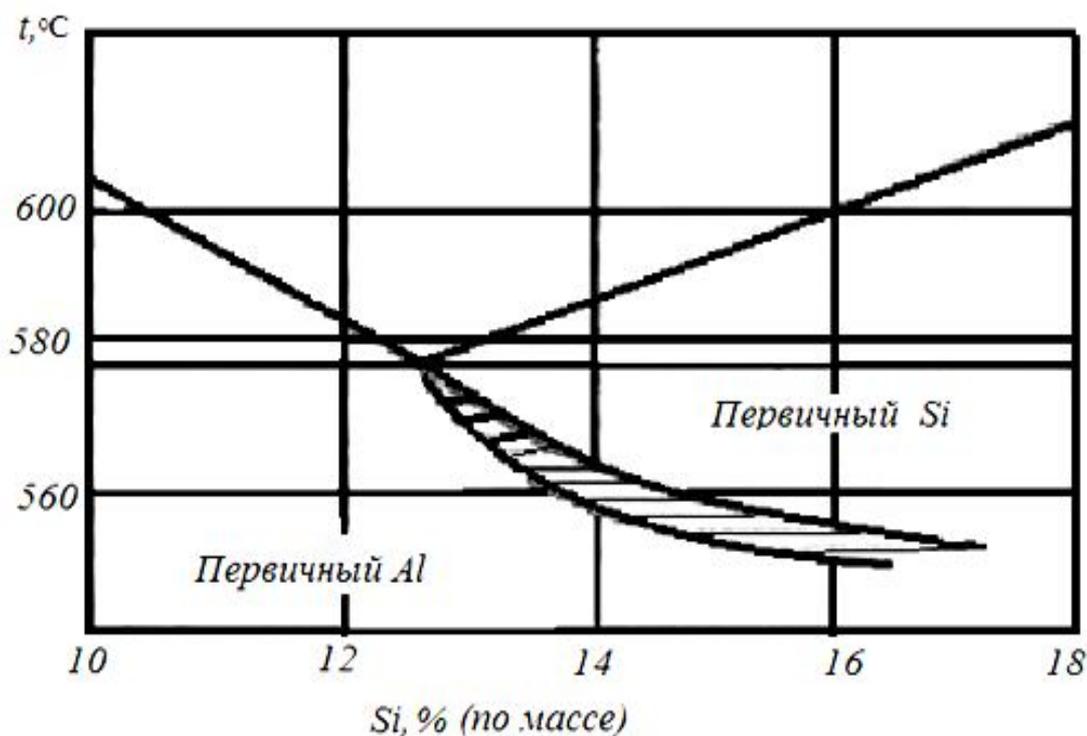


Рисунок 1.2 - Зона совместного роста фаз в системе Al-Si [3].

В системе Al-Si рост фасетчатой фазы - кремния связан со значительным кинетическим барьером для определённых направлений, поэтому при данном переохлаждении ЛСК первичных кристаллов кремния меньше ЛСК первичных кристаллов  $\alpha_{Al}$  (растущих изотропно) и ЛСК эвтектики, благодаря чему при больших переохлаждениях независимый рост кристаллов кремния должен подавляться, а зона совместного роста в этой системе должна быть резко асимметричной и сдвинутой в сторону кремния [4].

Этот вывод подтверждается на практике. Зона совместного роста в системе Al-Si, изученная в работах [5, 6], асимметрична (рисунок 1.2) и существует в узком интервале составов и температур. Отсюда понятно [5], как в одной и той же отливке могут наблюдаться первичные кристаллы обеих фаз, поскольку изменение условий роста при затвердевании может благоприятствовать переходу от первичной кристаллизации одного из компонентов к первичной кристаллизации другого.

Добавки натрия резко усиливают асимметрию зоны совместного роста [6], что свидетельствует о снижении ЛСК кремнистой фазы по отношению к ЛСК фазы  $\alpha_{Al}$ . Этот вывод согласуется с рассмотренными ранее данными термического анализа, согласно которым модифицированные сплавы затвердевают при более низких температурах, чем не модифицированные, поскольку фиксируемая в эксперименте температура затвердевания определяется соотношением между теплотой, выделяемой при росте кристаллов, и теплом, отводимым от образца. Понижение температуры роста при данной скорости охлаждения в случае сплавов с натрием указывает на пониженную скорость затвердевания этих сплавов [6].

При кристаллизации эвтектик различают ведущую и ведомую фазу [1]. С момента стыка двух отдельно зародившихся кристаллов эвтектических фаз происходит их совместный (кооперативный) рост, в ходе которого одна фаза ведёт кристаллизацию и создаёт скелет эвтектического зерна, а вторая отлагается в междуветвиях скелета. Ведущие фазы обычно имеют более высокие температуры плавления и характеризуются анизотропией ЛСК, что определяет их склонность к расщеплению в процессе роста. Этими признаками обладает и кремнистая фаза в системе Al-Si, где она играет роль ведущей [7].

При анализе морфологии фаз, образующих эвтектику Al-Si, необходимо учитывать следующее обстоятельство [8]. Коэффициент распределения алюминия в кремнии на несколько порядков меньше коэффициента распределения кремния в алюминии. Благодаря этому жидкость перед растущим кристаллом кремния обогащается алюминием намного больше, чем жидкость перед кристаллами кремния. Поэтому кремниевая фаза растёт как будто в концентрационно-переохлаждённом разбавленном бинарном сплаве с образованием характерных для этого случая ячеистых или дендритных структур. Избыток кремния перед кристаллами  $\alpha_{Al}$  отводится диффузией к ведущим краям пластин кремния. Если скорость диффузии мала, как в обычных условиях, то получение плоского фронта кристаллизации невозможно, так как обогащение жидкости кремнием понижает температуру ликвидуса для алюминиевой фазы

[9]. При этом повторно зарождаются кристаллы алюминиевой фазы, так, чтобы ЛСК обеих фаз была примерно одинаковой. Циклическое зарождение кристаллов  $\alpha_{Al}$  в эвтектике происходит по кромкам пластин кремния (где жидкость обогащена алюминием), благодаря этому снимается локальное пересыщение. Поверхность раздела твёрдое - жидкое не является изотермической: кристаллы  $\alpha_{Al}$  остаются сзади передних кромок пластин кремния и растут при более низких температурах, чем поверхность раздела. Таким образом, поликристалличность алюминиевой фазы в эвтектике Al-Si связана с тем, что эта фаза является ведомой и кристаллизуется в «карманах» на границе раздела твёрдой и жидкой фаз, где изолируется богатая алюминием жидкость [9].

Вопрос о морфологических особенностях строения эвтектики Al-Si при нестационарной кристаллизации подробно рассмотрен в работе [10]. Согласно развиваемым представлениям, эвтектическая колония формируется на всех гранях базового кристалла - кремния. При этом граница между двумя ячейками, сформированными на двух смежных гранях, генетический аналог ветвей дендрита базового кристалла, имеет характерный вид змейки с ответвлениями пластинок эвтектических фаз.

Отмечается также [10], что опережение эвтектическим кристаллом кремния макроскопического фронта кристаллизации весьма значительно, вероятно, на порядок превосходит дифференцировку эвтектики, что является одной из основных причин систематической потери устойчивости фронта кристаллизации. С этих позиций нет оснований относить эвтектику Al-Si к классу аномальных структур, поскольку её колонии при росте наследуют **огранку базовых** кристаллов. Образование же нерегулярных структур связано с систематическими нарушениями устойчивости фронта кристаллизации.

Особенно подробно исследованы структуры направленно закристаллизованных сплавов. При направленной кристаллизации с изменением градиента температуры  $G$  и скорости затвердевания  $v$  изменяется морфология эвтектики и кремнистой фазы.

кремнисто

Рассмотренные выше данные о морфологии  
что при определенных условиях затвердевания (резкое охлаждение,

ственное двойникование кристаллов кремния. В этом случае также неясно, почему волокна кремния продолжают расти по двойниковому механизму. Другая «адсорбционная» концепция предусматривает возможность образования на гранях (100) кристаллов кремния двумерной пленки силицида натрия (возможно, тройного силицида). В этом случае грани (100) резко затормаживают свой рост, так что образование пластинчатой морфологии становится невозможным. Обе рассмотренные теории не объясняют, однако, практически одинакового типа морфологий кремниевой фазы в сплавах, модифицированных натрием, и в сплавах с модифицированной структурой в результате резкого охлаждения [6, 16].

Особенности морфологии кремниевой фазы в сплавах Al-Si можно проанализировать, используя рассмотренное выше модельное описание структуры расплавов. В настоящее время общепризнано, что рост кристаллов осуществляется присоединением «строительных» элементов различных размеров: как отдельных атомов (или ионов), так и довольно сложных кластеров, имеющих в среде кристаллизации.

При кристаллизации кремния устойчивость присоединения атомов, двухатомных, трехатомных и т.д. кластеров (от атомов к различным граням кристалла) различна. Расчеты С. А. Строителя [17] показывают, что у сложных группировок наиболее устойчивое присоединение осуществляется в направлениях, перпендикулярных {18}, а вероятность присоединения двухатомных группировок и одиночных атомов максимальна в направлении {18}. К граням {19}, {11} и {20} устойчиво могут присоединяться только координированные группировки, а не одиночные атомы. В связи с этим в зависимости от степени ассоциации атомов кремния и среде кристаллизации можно построить морфологический ряд [17] (рисунок 1.3), где переход от одной формы кристаллов к другой связан с изменением степени ассоциации. Например, дендритные монокристаллы образуются при минимальной степени ассоциации атомов кремния - при выращивании из газовой фазы, в то время как самопроизвольный рост таких кристаллов из расплава исключён. При образовании октаэдров кремния

большинство присоединяющихся группировок должно содержать не более 10 атомов, а кубоктаэдров - не более 3-4 атомов. При наибольшей сложности присоединяемых группировок кристаллы кремния растут в виде дендритных двойников [17].

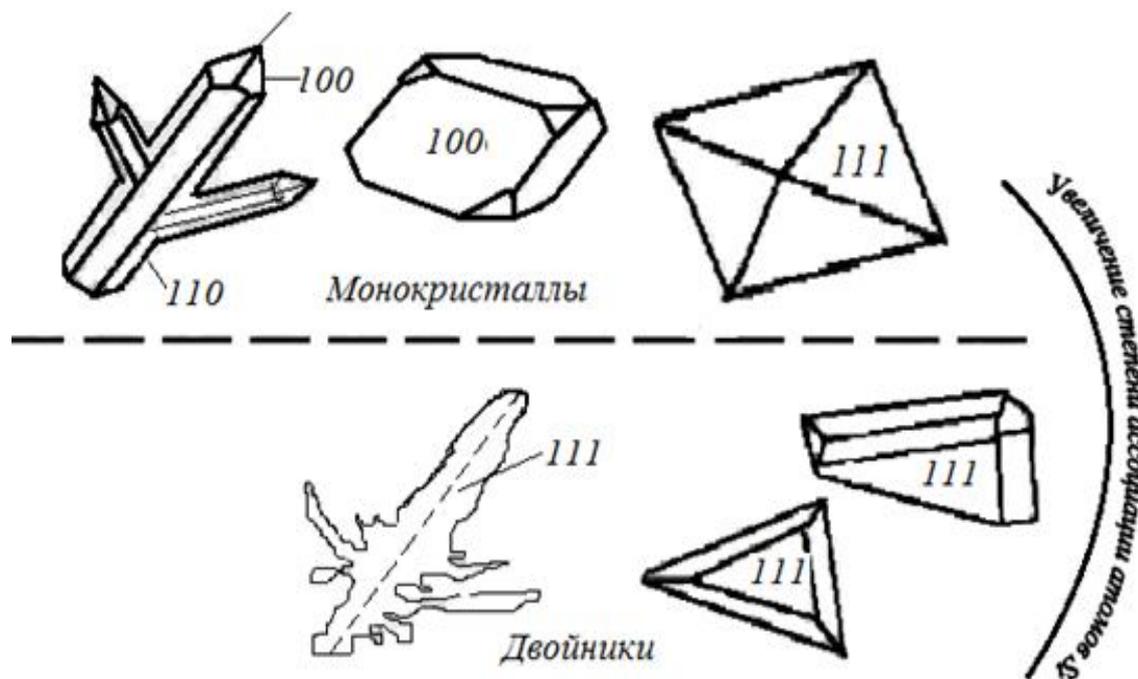


Рисунок 1.3 - Зависимость морфологии роста кристаллов кремния от степени ассоциации атомов в среде кристаллизации по [17].

При кристаллизации не модифицированного сплава Al-Si структура жидкости является раствором кремния в алюминии, в котором распределение атомов статистическое, и в нём «взвешены» кластеры кремния ( $Si_M$ ) и ( $Si_K$ ). В условиях обычных скоростей охлаждения, без предварительного сильного перегрева расплава кремний кристаллизуется на кластерах ( $Si_K$ ), как это рассматривалось выше, а средняя степень ассоциации его атомов в жидкости такова, что преобладающая форма роста кристаллов - пластины (ленты) с развитыми габитусными гранями [18]. В условиях медленного затвердевания степень ассоциации атомов кремния может увеличиваться за счёт взаимодействия друг с другом кластеров и одиночных атомов, благодаря чему на последних стадиях кристаллизации возможен переход к росту дендритных двойников кремния. Этим, видимо, и объясняются небольшие участки модифицированной эвтектики в не модифицированных сплавах. Повышение скорости охлаждения уве-

личивает пересыщение и степень ассоциации атомов кремния, благодаря чему преимущественной формой роста кристаллов становится двойниковый дендрит с соответствующим образованием модифицированной структуры эвтектики [12].

Само образование двойников роста кристаллов также связано с предварительной ассоциацией атомов кремния и объясняется срастанием между собой сложных координированных группировок, а также присоединением к граням кристаллов в двойниковом сложении. Поэтому при увеличении переохлаждения степень двойникового сложения возрастает, благодаря чему дендритные волокнистые кристаллы являются полисинтетическими двойниками [17, 21].

В сплавах, модифицированных натрием или другими добавками (а также в перегретых сплавах), сдвигающими вправо границу структурной области  $J(Al)+(Si_M)+(Si_K)$ , относительная доля кристаллизуемых кластеров резко уменьшается, благодаря чему эвтектика кристаллизуется при пониженной температуре из жидкости, содержащей большее число кластеров типа  $(Si_M)$ , что, как было показано выше, изменяет морфологию роста кремния от пластинчатой к волокнистой дендритной.

Подобный подход позволяет рассмотреть с единых позиций характер изменения структуры эвтектики Al-Si при модифицировании добавками и при резком охлаждении, не привлекая при этом представлений об ограничении роста кристаллов кремния за счёт селективной адсорбции натрия. Вместе с тем возможность протекания подобных адсорбционных процессов не исключается, но в свете предлагаемой теории не является решающим фактором. В работе [22] показано, что добавки натрия не увеличивают сколько-нибудь заметно число эвтектических колоний в сплавах Al-Si, поэтому основной стадией, определяющей образование модифицированной структуры, следует считать, видимо, не стадию зарождения центров, а стадию роста, осуществляемую ввиду задержки зарождения при пониженной температуре из жидкости с повышенной степенью ассоциации атомов кремния.

Нужно отметить, что добавки влияют на положение границ области  $J(Al)+(Si_M)+(Si_K)$  лишь в диапазоне концентраций, когда сама добавка находится в растворе. После связывания добавки в соединение при некоторой критической концентрации положение границ уже не изменяется, так как связи между расплавом и частицами соединения ослаблены. Таким образом, с рассмотренных позиций образование в жидких сплавах Al-Si-Na тройного силицида  $NaAlSi$  соответствует критической концентрации, после превышения которой структура уже не модифицируется (если не учитывать возможности адсорбционных эффектов). Наблюдаемое образование перемодифицированных структур в сплавах с высоким содержанием натрия связано с накоплением его перед фронтом затвердевания эвтектической колонии и оттеснением к границам колоний, четко выявляемым в этом случае в виде крупнокристаллических ободков. Накопление натрия перед фронтом затвердевания может привести даже к кристаллизации грубой тройной эвтектики  $\alpha+Si+NaAlSi$ , как это предполагает Г.М. Кузнецов [3].

*Влияние стронция на процесс модифицирования сплавов Al-Si.* Влияние стронция на структуру и свойства силуминов исследовано авторами [1, 75].

Открытие эффекта модифицирования Al-Si-сплавов фтористыми солями щелочных металлов, обеспечивающего значительное улучшение механических свойств, явилось толчком к резкому расширению в 20-е годы прошлого века производства силуминов. Благодаря известным преимуществам (малая удельная масса, высокие литейные свойства, сопротивление коррозии, износостойкость и др.), в настоящее время силумины занимают ведущее место среди литейных сплавов цветных металлов. Однако модифицирование натрием или его солями не лишено существенных недостатков [23].

1. Ввод натрия в расплав требует тщательного контроля за дозировкой модификационной добавки для конкретного сплава, несоблюдение дозировки может способствовать получению перемодифицированной или не полностью модифицированной структуры. Модификатор усваивается в структуре в весьма незначительных количествах (от 0,004 до 0,009% от массы расплава) и ввод на-

трия с повышенной степенью точности, особенно в виде солей, в расплав затруднителен.

2. Наличие натрия ухудшает жидкотекучесть сплава, что вызывает затруднение в заполнении формы и появление микроусадочной пористости.

3. Уже при небольшом избытке модификатора проявляется склонность к образованию газовой пористости. Невозможно дегазировать расплав хлором, который соединяется с натрием (NaCl).

4. Использование солей натрия вызывает повышенный износ плавильных и раздаточных тиглей.

5. После ввода модификаторов время выдержки расплавов является ограниченным, так как для натрия характерно быстрое окисление и испарение [23].

Последнее обстоятельство является важным при массовом и серийном производстве литья из раздаточных печей значительных ёмкостей. Обработка расплава натрием производится незадолго до разливки при температурах 720-760°C. Так как температура кипения натрия составляет 880°C, то он испаряется относительно быстро. Кроме того, большое сродство натрия к кислороду даёт дополнительный расход модификатора [23].

В течение 30 мин содержание натрия в расплаве снижается от  $8 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-3}\%$  [24], то есть эффект модифицирования практически полностью исчезает. Учитывая, что собственно на обработку сплава модификатором затрачивается 15-20 мин, нетрудно видеть, что применение натрийсодержащих флюсов позволяет полностью модифицировать структуру литья на начальных стадиях разливки. При массовом производстве приходится периодически добавлять модификатор в раздаточную печь, что увеличивает опасность образования перемодифицированной структуры [23].

Со времени открытия явления модифицирования выполнено множество опытов, в которых пытались заменить натрий другими элементами. Разными исследователями [25-26] рассматривалось влияние щелочных и щёлочноземельных металлов [27, 28], а также таких элементов, как As, Ga, Sb, S, на эффект модифицирования. Большинство изученных добавок либо не вызывали

модифицирующего эффекта, либо применение их было осложнено различными техническими трудностями. Стронций оказался наиболее перспективным из многих испробованных модификаторов.

Стронций оказывает на структуру эвтектики сплавов Al-Si модифицирующее действие, как и натрий, который используют в качестве модификатора с 1921 г. [29]. Стронций имеет низкую летучесть (точка кипения  $1366^{\circ}\text{C}$ ), казалось бы, его применение в качестве модификатора является предпочтительным. Однако до начала 70-х годов прошлого века он не получил практического применения и даже последовательно не изучался. Объяснялось это сложностью введения стронция в расплав из-за его самовозгорания и токсичности паров, высокой стоимостью металла, трудностью получения стронцийсодержащих составов (подробнее вопрос о стронцийсодержащих составах будет рассмотрен в следующей главе) и другими ограничивающими факторами.

До начала широкого распространения серийного производства фасонного литья из силуминов натриевые флюсы (дешёвые, недефицитные, вполне технологичные), как модификаторы удовлетворяли нужды промышленности. Однако при массовом производстве изделий на первый план выдвинулось требование длительного сохранения действия модификатора, которым обладает стронций. Многие исследователи [24, 25, 30-31] более пристально начали изучать возможности использования стронция в качестве модификатора.

Скорость уменьшения концентрации модифицирующих элементов оказывает влияние на их длительность действия в расплаве. Стронций выгорает значительно медленнее натрия, эффект модифицирования расплава при введении от 0,05 до 0,06 % стронция удерживается в течение более трёх часов. При модифицировании стронцием сплав приобретает большие значения пластичности и прочности при длительных выдержках, а при модифицировании натрием эти качества сплавов начинают снижаться уже через 0,5 часа.

Авторами [32] были изучены кинетические процессы, протекающие при окислении стронция в Al-Si-сплавах. Выявлено, что кинетика процесса была лимитирована массопереносом, происходящем в жидком расплаве. Кроме того,

в работах [32-34] отмечается, что стронций оказывает модифицирующее действие при нескольких переплавах расплавов, а не только при продолжительном его выстаивании, что позволило разрабатывать модифицированные стронцием сплавы, не требующие дополнительного модифицирования в литейных цехах. Для данных сплавов было бы возможным проводить модифицирование с получением улучшенной структуры непосредственно в слитках на металлургических заводах, а также рассчитывать точные количества вводимого модификатора, следовательно, при отливке исключить возможность перемодифицирования или немодифицирования структуры литья.

При технологиях, включающих несколько переливов расплава, использование стронция является целесообразным. В работе [34] изучалось влияние числа переливов на свойства модифицированных стронцием сплавов АЛ4 и АЛ9. Многократные переливы уменьшали концентрацию стронция в силуминах, но, как оказалось, скорость её снижения сравнительно невелика. Даже после десятого перепада в сплаве остается 0,02-0,01% Sr, что обеспечивает сохранение модифицированной структуры. Аналогичные исследования, проведенные со сплавами, модифицированными натрием, показали, что после четвертого-шестого перелива и второго перепада сплав полностью демодифицируется.

Как показывают данные авторов [35, 36], а также исследования авторов настоящей работы, разливку обработанного стронцием расплава следует производить с учётом некоторого «инкубационного периода», о наличии которого можно судить по наблюдению степени измельчения эвтектики в зависимости от времени выдержки расплава после модифицирования. С увеличением выдержки количество стронция в сплаве уменьшается, а эффект модифицирования возрастает (в отличие от натрия). Необходимо только, чтобы остаточное содержание стронция в сплаве сохранялось не менее 0,008%. Например, в сплаве алюминия с 7% Si, 3% Mg и 0,02% Sr максимальное измельчение структуры достигалось через 6 ч выдержки расплава после введения модификатора. Во всех случаях рекомендуется одночасовая изотермическая обработка легирован-

ного стронцием расплава [36]. Установлено также, что первый переплав способствует улучшению степени модифицирования, хотя при этом наблюдается сильный угар стронция, и что его концентрация зависит от количества переливов: при  $n=2, 4, 6, 8$  и  $10$  сплав содержит соответственно  $0,055; 0,036; 0,024$  и  $0,01\%$  Sr. Исходя из этих данных, для сохранения максимальных механических свойств количество переливов следует ограничить шестью, так как оптимальное количество стронция в силуминах равняется  $0,03-0,06\%$ .

## 1.2. Теплоёмкость алюминия, кремния и щёлочноземельных металлов

*Алюминий.* В работах [37, 38] отмечается, что алюминий имеет г.ц.к. структуру решётки при атмосферном давлении и температуре плавления ( $T_{пл.}$ )  $933,61$  К, данная структура имеет период ( $a$ ), равный  $0,40496$  нм при температуре  $298$  К.

Данные по теплоёмкости алюминия представлены в таблице 1.1 [37, 39].

Теплоёмкость алюминия при пересечении классического значения  $3R$  в области  $\theta_D^0$  увеличивается при приближении температуры к точке плавления, затем наблюдается незначительный скачок и  $C_p^{жс}/3R - 1,23$ . Согласно данным [38, 40], коэффициент электронной теплоёмкости ( $\gamma_e$ ) для алюминия составляет  $1,35$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>).

Приведённые в таблице 1.1 данные [40, 41] относятся к особо чистому алюминию ( $99,999\%$ ), их погрешность составляет  $1\%$  при температуре ниже  $400$  К, от температуры плавления до  $400$  К погрешность составляет  $2\%$ , для жидкого алюминия погрешность равна  $3\%$ .

Для алюминия отмечаются высокие абсолютные значения коэффициента температуропроводности, отрицательный температурный коэффициент отмечается для твёрдого состояния при температуре более  $150$  К, а положительный – для жидкой фазы.

В твёрдом и жидком состояниях теплопроводность алюминия зависит от его электронной составляющей. В работе [45] приводятся данные, что решёточ-

ный вклад при температуре 800 К составляет около 2%, что является более низким показателем приведённых выше погрешностей (5 %).

Таблица 1.1 - Теплофизические свойства алюминия [37, 40-44]

| T, К                | d,<br>г/см <sup>3</sup> | C <sub>p</sub> ,<br>Дж/(кг·К) | α·10 <sup>6</sup> ,<br>м <sup>2</sup> /с | λ,<br>Вт(м·К) | ρ·10 <sup>8</sup> ,<br>Ом·м | L/L <sub>0</sub> |
|---------------------|-------------------------|-------------------------------|--|---------------|-----------------------------|------------------|
| 50                  | -                       | 483,6                         | 358                                      | 1350          | 0,0478/0,0476               | -                |
| 100                 | 2.725                   | 800.2                         | 228                                      | 300.4/302     | 0.442/0.440                 | -                |
| 200                 | 2.715                   | 903.7                         | 109                                      | 236.8/237     | 1.587/1.584                 | 0.77             |
| 300                 | 2.697                   | 951.3                         | 93.8                                     | 235.9/237     | 2.733/2.733                 | 0.88             |
| 400                 | 2.6                     | 991.8                         | 93.6                                     | 238.2/240     | 3.866/3.875                 | 0.94             |
| 500                 | 2.665                   | 1036.7                        | 88.8                                     | 234.7/236     | 4.995/5.020                 | 0.96             |
| 600                 | 2.652                   | 1090.2                        | 83.7                                     | 230.1/230     | 6.130/6.122                 | 0.95             |
| 700                 | 2.626                   | 1153.8                        | 78.4                                     | 224.4/225     | 7.350/7.322                 | 0.96             |
| 800                 | 2.560                   | 1228.2                        | 73.6                                     | 220.4/218     | 8.700/8.614                 | 0.97             |
| 900                 | 2.550                   | 1153.8                        | 69.2                                     | 217.6/210     | 10.18/10.005                | 0.99             |
| 933,61 <sub>s</sub> | 2.368                   | 1228.2                        | 68.0                                     | 217.7/208     | 10.74/10.565                | 1.06             |
| 933,61              | 2.350                   | 1255.8                        | 35.2                                     | 98.1-         | -24.77-25.88                | 1.06             |
| 1000                | 2.290                   | 1176.7                        | 36.4                                     | 100.6-        | -28.95                      | 1.04             |
| 1100                | -                       | 1176.7                        | 39.5                                     | 106.4-        | -31.77                      | -                |
| 1200                | -                       | 1176.7                        | 42.4                                     | -             | -34.40                      | -                |
| 1400                | -                       | 1176.7                        | 44.8                                     | -             | -36.93                      | -                |

1. Числитель – данные, полученные из произведения  $\lambda = \alpha d c_p$ ,  
Знаменатель - данные, рекомендованные [41] (см. [43]);

2. Числитель – данные, рекомендованные в работе [44], нескорректированные на тепловое расширение, знаменатель - то же, скорректированные.

*Кальций.* При нормальном давлении кальций представлен двумя кристаллографическими модификациями – г-ц-к. ( $\alpha$ -Ca) при температуре 229 К, период решётки ( $\alpha$ ) равен 0,55884 нм, а также о.ц.к. ( $\beta$ -Ca) при температуре 740 К, период решётки ( $\alpha$ ) составляет 0,448 нм, между которыми температура перехода составляет 716 К по [37], 737 К по [41] и 740 К по [46].

Сведения о теплоёмкости кальция приведены в таблице 1.2. При приближении к точке плавления кальция в  $\beta$ -области имеется аномальное увеличение теплоёмкости, при переходе в жидкое состояние которое сопровождается значительным спадом, согласно

$\frac{C_p^{\text{ж}}}{3R} = 1,28$ . Исследования, проведённые с высокой точностью [48], показали, что при увеличении температуры теплоёмкость кальция в жидком состоянии несколько снижается (таблица 1.2). Для кальция коэффициент электронной теплоёмкости ( $\gamma_e$ ) равен 2,9 мДж/(моль·К<sup>4</sup>).

Таблица 1.2- Теплофизические свойства кальция [37, 38, 41-43, 46, 47]

| T, К                               | d,<br>г/см <sup>3</sup> | C <sub>p</sub> , Дж/(кг·К) |       | $\alpha \cdot 10^8$ ,<br>м <sup>2</sup> /с | $\lambda$ ,<br>Вт/(мК) | $\rho \cdot 10^5$ ,<br>Ом·м |
|------------------------------------|-------------------------|----------------------------|-------|--|------------------------|-----------------------------|
|                                    |                         | [37]                       | [48]  |  |                        |                             |
| 50                                 | -                       | -                          | -     | -  | -                      | 0,232                       |
| 100                                | -                       | 500,0                      | -     | -  | -                      | 0,868                       |
| 200                                | 1,552                   | 612,8                      | -     | 230  | -                      | 2,14                        |
| 300                                | 1,540                   | 647,4                      | 647,4 | 199  | 198                    | 3,45                        |
| 400                                | 1,528                   | 670,4                      | 670,4 | 178  | 182                    | 4,73                        |
| 500                                | 1,517                   | 710,8                      | 710,8 | 166  | 176                    | 6,02                        |
| 600                                | 1,505                   | 758,0                      | 758,0 | 152  | 173                    | 7,35                        |
| 700                                | 1,549                   | 808,5                      | 808,5 | 140  | 173                    | 8,70                        |
| 716 <sub><math>\alpha</math></sub> | 1,547                   | 816,8                      | 816,8 | 142  | 179                    | 8,92                        |

|                   |      |        |        |      |     |      |
|-------------------|------|--------|--------|------|-----|------|
| 716 <sub>β</sub>  | 1,52 | 786,0  | 786,0  | 138  | 165 | -    |
| 800               | -    | 843,8  | 859,5  | 125  | 160 | 10,0 |
| 900               | -    | 915,9  | 928,1  | 94,2 | 131 | 11,4 |
| 1000              | -    | 990,7  | 983,5  | 81,0 | 121 | 12,8 |
| 1100              | -    | 1066,9 | 1072,8 | -    | -   | 14,3 |
| 1115 <sub>s</sub> | -    | 1078,4 | 1137,7 | -    | -   | 14,5 |
| 1115 <sub>ℓ</sub> | -    | 773,5  | 814,9  | -    | -   | 33,0 |
| 1200              | -    | 773,5  | 808,4  | -    | -   | 33,0 |
| 1400              | -    | 773,5  | 793,2  | -    | -   | -    |
| 1600              | -    | 773,5  | 778,7  | -    | -   | -    |

Обобщённые в работе [47] данные характеризуются погрешностью в ~ 5% до 300 К и ~ 20% при более высоких температурах и относятся к металлу с  $r=70$  чистотой 99,96%.

**Стронций.** Согласно [46], при температуре ниже 488 К и нормальном давлении структура решётки стронция представлена г.ц.к. структурой, при температуре 298 К период ( $\alpha$ ) составляет 0,60849 нм. В справочной литературе [41, 49, 50] отмечается, что при температурах от 488 до 815-820 К происходит переход структуры стронция в г.п.у. модификацию, однако авторы [46] считают, что структура г.ц.к. является стабильной до температуры 830 К, затем отмечается её переход в структуру о.ц.к., имеющую при 887 К период ( $\alpha$ ), равный 0,485 нм. Авторами [37] приводятся несколько другие температуры, характеризующие фазовые переходы: составляет 828 К, температура плавления ( $T_{пл.}$ ) = 1041 К, которым и отдано предпочтение в нашей работе.

Сведения по теплофизическим свойствам стронция (таблица 1.3), по-видимому, носят лишь предварительный характер.

Для стронция характерна такая же температурная зависимость теплоёмкости в  $\alpha$ -области, как и для магния и кальция. Ее значения для жидкого состояния и  $\alpha$ -фазы несколько ниже, чем для  $\beta$ -фазы. Авторы работы [48] указывают, что в жидкой фазе для теплоёмкости отмечается отрицательный температурный коэффициент.

Таблица 1.3 - Теплофизические свойства стронция [37, 38, 44, 46, 48-51]

| T, К                               | d,<br>г/см <sup>3</sup> | C <sub>p</sub> , Дж/(кг·К) |       | $\alpha \cdot 10^8$ ,<br>м <sup>2</sup> /с | $\lambda$ , Вт/(м·К) |      | $\rho \cdot 10^8$ ,<br>Ом·м |
|------------------------------------|-------------------------|----------------------------|-------|--|----------------------|------|-----------------------------|
|                                    |                         | [37]                       | [48]  |  | [42]                 | [44] |                             |
| 50                                 | -                       | -                          | -     | -  | -                    | -    | 2,18                        |
| 100                                | -                       | 268,0                      | -     | -  | -                    | -    | 4,58                        |
| 200                                | -                       | 293,5                      | -     | -  | -                    | -    | 9,04                        |
| 300                                | 2,63                    | 305,7                      | 305,8 | 45,2                                       | 36,3                 | 48,6 | 13,5                        |
| 400                                | 2,61                    | 313,6                      | 313,4 | 39,0                                       | 31,9                 | -    | 17,8                        |
| 500                                | 2,59                    | 327,1                      | 327,0 | 32,6                                       | 27,6                 | -    | 22,2                        |
| 600                                | 2,58                    | 342,9                      | 342,9 | 31,0                                       | 27,4                 | -    | 26,7                        |
| 700                                | 2,57                    | 359,8                      | 359,6 | 30,0                                       | 27,7                 | -    | 31,2                        |
| 800                                | 2,55                    | 377,2                      | 377,1 | 29,6                                       | 28,5                 | -    | 36,6                        |
| 828 <sub><math>\alpha</math></sub> | 2,54                    | 382,2                      | 382,2 | 29,4                                       | 28,6                 | -    | 36,1                        |
| 828                                | -                       | 413,0                      | 436,3 | -  | -                    | -    | 48,8                        |
| 900                                | -                       | 424,9                      | 467,5 | 23,7                                       | -                    | -    | -                           |
| 1000                               | -                       | 441,3                      | 510,8 | 23,3                                       | -                    | -    | 62,2                        |
| 1041s                              | -                       | 448,1                      | 528,6 | -  | -                    | -    | 64,8                        |
| 1041 $\ell$                        | -                       | 410,9                      | 470,1 | -  | -                    | -    | 84,8                        |
| 1200                               | -                       | 410,9                      | 453,1 | -  | -                    | -    | -                           |
| 1400                               | -                       | 410,9                      | 435,3 | -  | -                    | -    | -                           |
| 1600                               | -                       | 410,9                      | 421,4 | -  | -                    | -    | -                           |

**Барий.** Кристаллическая решётка бария при нормальном давлении представлена структурой о.ц.к., которая при температуре 298 К имеет период ( $\alpha$ ), равный 0,5013 нм [46]. Барий имеет температуру плавления, по данным различ-

ных авторов, в пределах 950-1004 К; авторы [52] считают, что температура плавления бария составляет  $995 \pm 3$  К, которая повышается при увеличении степени чистоты образцов. Авторами [52] принято значение  $T_{пл.} = 1002$  К.

Сведения о теплоёмкости бария приведены в таблице 1.4. Из таблицы 1.4 видно, что значения теплоёмкости являются довольно противоречивыми в областях средних температур, что объясняется влиянием примесей. Авторы [52-53] считают, что при средних температурах для более чистых образцов таких аномалий не наблюдается, поэтому мы в нашем исследовании использовали значения, имеющиеся в работе [52]; так как их погрешность оценивается в 3-4%.

Таблица 1.4 - Теплофизические свойства бария [37, 38, 42, 47, 48, 51, 52]

| Т, К              | d,<br>г/см <sup>3</sup> | C <sub>p</sub> , Дж/(кг·К) |       | α·10 <sup>6</sup> ,<br>м <sup>2</sup> /с | λ, Вт/(м·К) |        | ρ·10 <sup>8</sup> ,<br>Ом·м |
|-------------------|-------------------------|----------------------------|-------|--|-------------|--------|-----------------------------|
|                   |                         | [37]                       | [52]  |  | [42]        | оценки |                             |
| 50                | -                       | -                          | -     | -  | -           | -      | 3,88                        |
| 100               | -                       | 176,9                      | -     | -  | 29,0        | 27,6   | 8,85                        |
| 200               | 3,61                    | 206,1                      | 205,3 | 27,4                                     | 20,2        | 21,3   | 34,3                        |
| 300               | 2,63                    | 305,7                      | 305,8 | 45,2                                     | 36,3        | 48,6   | 13,5                        |
| 400               | 3,57                    | 258,7                      | 238,3 | -  | -           | 19,0   | 51,4                        |
| 500               | 3,55*                   | 284,5                      | 261,5 | -  | -           | 16,9   | 72,4                        |
| 600               | 3,53*                   | 299,7                      | 280,5 | -  | -           | 14,9   | 98,2                        |
| 700               | 3,50*                   | 310,0                      | 298,4 | -  | -           | 13,2   | 130*                        |
| 800               | 3,49*                   | 317,6                      | 314,9 | -  | -           | 11,6   | 168* <sup>1</sup>           |
| 900               | 3,47*                   | 323,6                      | 330,9 | -  | -           | 10,1   | 216*                        |
| 1002 <sub>S</sub> | 3,44*                   | 328,7                      | 346,3 | -  | -           | 8,8    | 276*                        |
| 1002 <sub>L</sub> | -                       | 297,0                      | 301,9 | -  | -           | 7,9    | 306*                        |
| 1200              | -                       | 290,7                      | 293,4 | -  | -           | -      | -                           |
| 1400              | -                       | 284,4                      | 285,6 | -  | -           | -      | -                           |
| 1600              | -                       | 278,2                      | 278,4 | -  | -           | -      | -                           |

\* Значения, требующие уточнения.

<sup>1</sup> -  $\lambda \approx \lambda_e^L \text{LT} / \rho$ .

### 1.3. Особенности окисления силуминов с различными элементами

*Окисление двойных сплавов алюминия.* Легирующие элементы, примеси состава оксидной плёнки существенно влияют на кинетику окисления алюминиевого сплава, в зависимости от концентраций легирующих элементов и их физико-химических свойств. Авторы [54, 55] считают, что легирующие элементы с соотношением Пиллинга и Бедворса увеличивают окисляемость алюминия и его сплавов:

$$V_{\text{ок}}/V_{\text{Me}} < 1,$$

где:  $V_{\text{ок}}$  - объём оксида, молекулярный;

$V_{\text{Me}}$  - объём металла, израсходованного на образование оксидов [56].

Особенно это заметно проявляется, если элемент является поверхностно-активным, обладает высоким давлением пара и большим сродством к кислороду. На состав оксидной плёнки сильно влияют металлы со свободной энергией образования оксидов, больше соответствующей энергии оксида алюминия, отнесённой к молю кислорода (таблица 1.5). К таким металлам относятся литий, магний и щёлочноземельные элементы. Наряду с натрием и калием они имеют соотношение Пиллинга-Бедворса меньше 1 и являются поверхностно-активными.

Таблица 1.5 - Энтальпия, энтропия и свободная энергия образования оксидов [60]

| Оксид             | $\Delta H_{298}$ ,<br>кДж/моль | $\Delta S_{298}$ ,<br>кДж/(моль·К) | $\Delta G_{300}$ ,<br>кДж/моль | $\Delta G_{1000}$ ,<br>кДж/моль | $V_{\text{ок}}/V_{\text{Me}}$ |
|-------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| Li <sub>2</sub> O | -596,6                         | 37,98                              | -560,2                         | -467,7                          | 0,57                          |
| Na <sub>2</sub> O | -421,6                         | 71,2                               | -381,4                         | -283,9                          | 0,59                          |
| K <sub>2</sub> O  | -361,7                         | -                                  | -320,7                         | -229,4                          | 0,48                          |
| MgO               | -601,6                         | 27,4                               | -571,1                         | -498,6                          | 0,79                          |
| CaO               | -634,3                         | 39,8                               | -603,7                         | -534,2                          | 0,63                          |
| SrO               | -604,6                         | 54,4                               | -574,4                         | -504,1                          | 0,66                          |
| BaO               | -582                           | 70,3                               | -552,7                         | -483,2                          | 0,73                          |
| ZrO               | -348,3                         | 43,5                               | -318,2                         | -254,0                          | 1,58                          |

|                                |         |       |         |         |      |
|--------------------------------|---------|-------|---------|---------|------|
| CdO                            | -255,8  | 54,8  | -226,1  | -200,5  | 1,27 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -1674   | 51,1  | -1580,5 | -1360,0 | 1.31 |
|                                |         |       |         | -453*   |      |
| Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -1083,5 | 84,7  | -992,2  | -       | 1,30 |
| SnO                            | -286,4  | 56,5  | -       | -230,0  | 1,33 |
| PbO                            | -219,4  | 190,9 | -188,8  | -117,0  | 1,15 |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -699,2  | 123,1 | -       | -576,1  | -    |
|                                |         |       |         | -192*   |      |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -577,8  | 151,6 | -496    | -426,2  | -    |
|                                |         |       |         | -142*   |      |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | -1493   | 229   | -1381,6 | -       | -    |
| * Данные [61].                 |         |       |         |         |      |

Наиболее высокую интенсивность адсорбции ( $\Gamma/C$ ) имеют щелочные металлы. У ряда элементов поверхностная активность сочетается с высоким давлением пара [57] (таблица 1.6).

Таблица 1.6 – Зависимость поверхностной активности элементов от давления пара

| Элемент             | Na   | Li   | Mg   | Ca   | Zn    |
|---------------------|------|------|------|------|-------|
| $1 \cdot 10^8$      | 6,0  | 0,06 | 0,03 | 0,02 | 0,002 |
| $P$ при 700 °С, кПа | 20,0 | 0,11 | 1,33 | 0,03 | 1,33  |

При содержании в алюминии 0,01% Na, концентрация его в поверхностном (3-4 атома) слое составляет 10% [58]. При малых содержаниях магния в алюминии (1-5%) поверхностная концентрация в 3 раза превышает объёмную [59].

Элементы, обладающие невысокой свободной энергией и высоким давлением пара, при образовании оксидов калия и натрия, не остаются в оксидной плёнке при окислении их расплавов, они образуют оксиды за границами плёнок, однако влияют на скорость окисления алюминия, увеличивая её [60].

Данную тенденцию можно объяснить интенсивным испарением этих металлов, так как на алюминии происходит нарушение сплошности оксидной плёнки. Образуются каналы, через которые кислород воздуха имеет свободный доступ к поверхностям расплавов. При этом происходит окисление по линейному закону, когда  $h = Kt$  (по крайней мере, до момента прекращения выгорания примеси) [61]. Аналогичен механизм увеличения окисляемости сплавом алюминия с цинком при 800-850°C, хотя цинк снижает окисление алюминия при более низких температурах [62].

Согласно данным [61], литий имеет относительно невысокое давление пара и малую термодинамическую активность в алюминии ( $\gamma_{Li}^{Al} = 0,2$ ) из-за образования  $LiAl$  с  $\Delta H_{LiAl} = -22,8$  кДж/моль, высокое по сравнению с алюминием сродство к кислороду (таблица 1.5) и высокую поверхностную активность.

В таблице 1.7 приводятся результаты окисления алюминия, имеющем в своём составе различные содержания лития, в кислороде воздуха в течение 16 ч при температуре 700°C [63].

Таблица 1.7 – Окисление образцов алюминия с различным содержанием лития

|   |      |        |       |       |       |       |       |
|---|------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Li, мас%                                  | -    | 6,0005 | 0,001 | 0,002 | 0,004 | 0,012 | 0,017 |
| Привес образца, мас%                      | 0,1  | 0,14   | 0,17  | 0,2   | 0,22  | 0,3   | 0,35  |
| Li, мас%                                  | 0,3* | 1,2    | -     | -     | -     | -     | -     |
| Привес образца, мас%                      | 4,0  | 10     | -     | -     | -     | -     | -     |
| *Согласно результатам, полученным в [61]. |      |        |       |       |       |       |       |

Отмечается, что окисляемость алюминия возрастает в два раза при добавках лития 0,002%.

Образующаяся на поверхности алюминия оксидная плёнка с примесями лития изменяет в течение всего периода окисления свой состав и имеет сложное строение:  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $Li_2O$ , шпинели  $LiAl_5O_6$ ,  $Li_2O \cdot Al_2O_3$  [61, 63, 64]. Оксидная плёнка с увеличением температуры и длительности выдержки насыщается литием, а концентрация лития растёт по мере приближения к поверхности окисления.

С повышением температуры окисления скорость обогащения плёнки литием для сплава Al с 0,001% Li увеличивается экспоненциально:

|   |     |     |     |     |     |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| T, °C                                     | 280 | 340 | 380 | 410 | 450 |
| Обогащение плёнки литием в течение 1 ч, % | 0,7 | 3   | 7   | 10  | 20  |

Энергия активации этого процесса составляет 70 кДж/моль. По полученным данным, лимитирующим звеном накопления лития в оксидной плёнке является скорость диффузии компонентов. Установлено, что на алюминии с 0,001% Li в начале образуется оксидная плёнка из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , которая постепенно восстанавливается литием и обогащается его оксидом. Увеличение содержания лития в плёнке может описываться уравнением:

$$C = k_{\text{exp}}(-70000/RT)\tau^{0,5},$$

где показатель степени  $n=0,5$  свидетельствует о диффузионном механизме обогащения плёнки литием. В работе [64] отмечается, что скорость диффузии лития в жидком алюминии на несколько порядков выше, чем в твёрдом алюминии, в этом случае на расплаве происходит быстрое образование плёнки, имеющей высокое содержание лития.

На окисляемость алюминия оказывают влияние щёлочноземельные металлы, они способствуют её увеличению с ростом концентрации бария, стронция, кальция и магния. Это обусловлено более высокой, чем у алюминия, энтальпией образования оксидов щёлочноземельных металлов и соотношением Пиллинга-Бедворса, которое меньше 1. При концентрации этих элементов в алюминии до 10% и температуре до 1000-1200°C сохраняются параболический закон окисления и экспоненциальная зависимость скорости окисления от температуры [59]. Влияние их на окисляемость алюминия уменьшается от магния к барию (рисунок 1.4).

В таблице 1.8 приведены параметры  $n$  и  $Q$  уравнения, характеризующего кинетику окисления сплавов алюминия со щёлочноземельными металлами:

$$\Delta m = K_{\text{exp}}(-Q/RT)\tau^n,$$

где:  $\Delta m$  - удельный привес, мг/см<sup>2</sup>;

$dm/dt$  - скорость окисления сплавов при 1000°C в период 5-10 мин (по данным [59]).

Таблица 1.8 – Параметры, характеризующие кинетику окисления сплавов алюминия со щёлочноземельными металлами

| Сплав                              | Al - 10% Mg | Al - 6% Ca | Al - 10% Sr | Al - 10% Ba |
|------------------------------------|-------------|------------|-------------|-------------|
| $n$                                | 0,5         | 0,55       | 0,5         | 0,5         |
| $Q$ , кДж/моль                     | 71          | 71         | -           | 88          |
| $dm/d\tau$ , г/(м <sup>2</sup> ·с) | 0,33        | 0,25       | 0,20        | 0,11        |

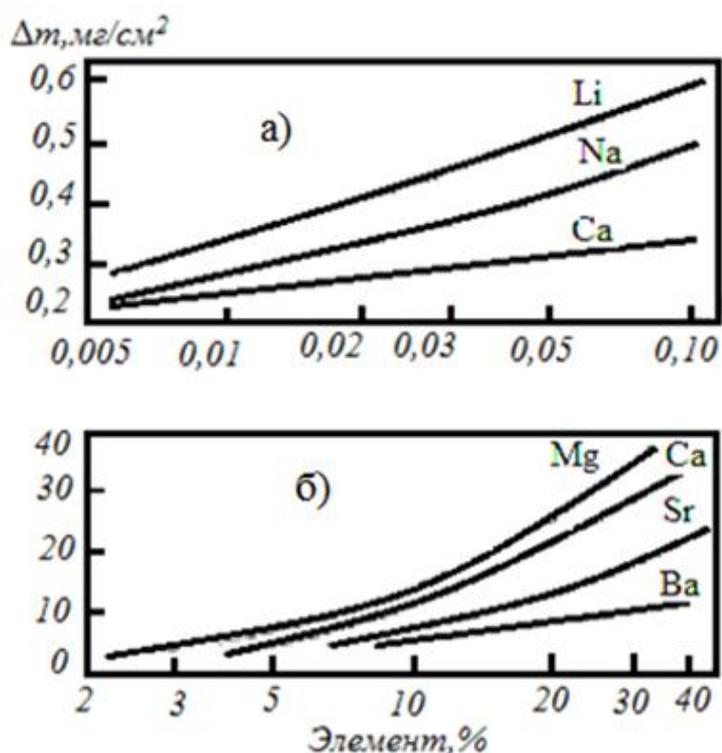


Рисунок 1.4 - Окисляемость сплавов алюминия с Li, Na, Ca (а) и Mg, Ca, Sr, Ba (б) при 800°C в течение 1 ч [59-61].

Окисление сплавов в начальный период совершается по линейному закону ( $n=0,9$ ) из-за образования слоя оксидов MgO, CaO, SrO или BaO. При окислении сплава Al-Mg [65] вначале на поверхности расплава возникают частицы MgO, не прекращающие доступ кислорода к расплаву, затем образуется шпинель MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, которая выделяется из тонкой плёнки аморфной субстанции, представляющей собой гомогенную смесь металла с тончайшими частицами оксидов метастабильного состава [65].

Многослойное строение оксидной плёнки на сплаве Al - 2% Mg подтверждено исследованием её состава методом Оже-спектроскопии [64].

В слое оксида толщиной ~40 нм, прилегающем к поверхности сплава (рисунок 1.5), содержание алюминия монотонно уменьшается в направлении поверхности окисления до 10% (ат.), а количество магния и кислорода возрастает до 40-50% (ат.). Содержание кислорода во всех слоях оксидной плёнки ниже требуемого стехиометрией для соединений MgO (50% O<sub>2</sub>) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60% O<sub>2</sub>).



Рисунок 1.5 - Распределение Al, Mg, O в оксидной плёнке сплава Al - 2,2% Mg. Окисление при 450°С в течение 4 ч [64].

В поверхностном слое толщиной 10 нм состав плёнки однороден и уже, вероятно, имеет кристаллическое строение. Нарастание плёнки совершается массопереносом металла к поверхности окисления. Подвижность атомов магния значительно выше, чем атомов алюминия. Коэффициент диффузии магния  $D_{Mg}$  в оксиде магния равен:

$$D_{Mg} = 0,25 \exp(-330000/RT), \quad (1.1)$$

тогда как коэффициент диффузии кислорода в этой же среде на несколько порядков ниже:

$$D_O = 0,25 \cdot 10^{-5} \exp(-260000/RT) [55].$$

Данные по влиянию других щёлочноземельных металлов на состав оксидных плёнок на алюминиевых сплавах немногочисленны; так, на сплавах с высоким содержанием бария образуется плёнка, состоящая из BaO. На сплавах с меньшим содержанием бария плёнка состоит из шпинели BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. В оксидной плёнке, снятой с поверхности расплава с кальцием и стронцием, обнаруживаются CaO, SrO и шпинель сложного состава, например 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [66].

Поведение кальция, бария и стронция при окислении алюминиевого расплава аналогично магнию, о чём свидетельствуют данные по диффузионной подвижности элементов в собственных оксидах. Так, коэффициент диффузии кальция в оксиде кальция выражается зависимостью  $D_{Ca}=0,4\exp(-238000)/RT$ , близкой к зависимости (1.1) для коэффициента диффузии магния в оксиде магния.

Окисляемость сплавов уменьшается в последовательности Al-Mg, Al-Ca, Al-Sr, Al-Ba из-за увеличения атомного и ионного радиусов элементов от магния к барию:

| Элемент           | Al   | Mg   | Ca   | Sr   | Ba   |
|-------------------|------|------|------|------|------|
| Атомный радиус, А | 1,43 | 1,60 | 1,97 | 2,15 | 2,24 |
| Ионный радиус, А  | 0,58 | 0,78 | 1,06 | 1,26 | 1,43 |

Присутствие в составе оксидных плёнок на алюминиевых сплавах металлов IIВ, IIIВ, IVВ и VВ групп Периодической системы Д.И.Менделеева из-за их низкого сродства к кислороду маловероятно.

Однако из-за интенсивного испарения цинка, нарушающего сплошность оксидной плёнки при температуре  $>800^{\circ}\text{C}$ , окисляемость алюминиевых сплавов увеличивается, а содержание цинка в оксидной плёнке оказывается меньше, чем в расплаве.

Галлий образует на поверхности алюминиевого расплава оксид Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с более высокими, чем у Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> защитными свойствами [67]. Хотя олово имеет сравнительно высокую поверхностную активность, в оксидной плёнке оксиды олова не обнаружены [68]. С большой вероятностью, на свойства оксидных плёнок алюминиевых сплавов оказывают слабое влияние примеси висмута, сурьмя и свинца,

имеющих очень малое сродство к кислороду ( $\Delta H > -200$  кДж/моль  $O_2$ ) и очень низкое давление пара.

#### 1.4. Коррозионно-электрохимическое поведение силуминов

*Сплавы системы Al-Si.* Введение небольших количеств магния, марганца, меди, бериллия и других элементов в бинарные сплавы Al-Si позволило разработать многокомпонентные сплавы, имеющие специфические особенности. Из всех легирующих добавок наибольшее значение для дальнейшей термической обработки имеет магний. При комплексном легировании титаном и бериллием сплавов состава Al-Si-Mg значительно повышается прочность этих сплавов, в частности, сплава ВАЛ5. Если легировать сплавы указанной системы медью или другими компонентами (сплавы АЛ4М, В124, АЛ32), фазовый состав их значительно усложняется и структура в зависимости от условий кристаллизации может содержать:  $\alpha$ ,  $\alpha+Si$ ,  $CuAl_2$ ,  $Mg_2Si$ ,  $W(Al_xMg_5Cu_4Si_4)$  [69].

В работе [70] было проведено исследование коррозионной стойкости силуминов. Особое внимание было направлено на силумины с различными содержаниями меди (от 0,5 до 4,0%). В качестве сравнения были изучены системы Al-Cu сплавов АЛ19 и ВАЛ1. Химический состав силуминов, согласно [69], приведён в таблице 1.9.

Таблица 1.9 - Химический состав силуминов [69]

| Марка сплава | Основные компоненты, % |           |         |          |         |         |          | Примесь Fe, % |
|--------------|------------------------|-----------|---------|----------|---------|---------|----------|---------------|
|              | Si                     | Mg        | Cu      | Be       | Ti      | Mn      | B        |               |
| АЛ2          | 10,0-13,0              | -         | -       | -        | -       | -       | -        | 0,8           |
| АЛ9          | 6,0-8,0                | 0,2-0,4   | -       | -        | -       | -       | -        | 0,6           |
| АЛ4          | 8,0-10,5               | 0,17-0,3  | -       | -        | -       | 0,2-0,5 | -        | 0,6           |
| ВАЛ5         | 6,6-8,5                | 0,35-0,55 | -       | 0,15-0,4 | 0,1-0,3 | -       | -        | 0,6           |
| АЛ4М         | 8,5-10,5               | 0,3-0,6   | 1,3-2,5 | -        | 0,1-0,3 | -       | 0,01-0,1 | 0,12          |
| В124         | 8,0-11,0               | 0,15-0,35 | 3,0-4,0 | -        | 0,1-0,3 | 0,3-0,5 | -        | 0,3           |
| АЛ32         | 7,5-8,5                | 0,8-0,5   | 1,0-1,5 | -        | 0,1-0,3 | 0,3-0,5 | -        | 0,9           |

Испытания проводились в следующих средах:

а) в растворе NaCl (3%), образцы попеременно погружались на 10 мин в раствор,

затем выдерживались на воздухе в течение 50 мин;

- б) в тропической камере, режим работы которой: цикл I - температура 50°C, влажность 98%, выдержка 8 ч; цикл II - температура 20°C, влажность 98%, выдержка 12 ч; сушка 4 ч;
- в) во влажной камере с распылением 3% раствора NaCl;
- г) в атмосферных условиях [69].

Критерием оценки коррозионной стойкости сплавов под напряжением служило время от начала испытания до появления на образцах - кольцах трещины, видимой невооруженным глазом. Каждому испытанию подвергалось по 5 образцов [69].

Общую коррозионную стойкость определяли на разрывных образцах диаметром 8 и 9 мм с литейной коркой и без неё.

Испытания проводили:

- а) при погружении образцов в раствор 3% NaCl+0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в течение трех месяцев;
- б) в тропической камере;
- в) во влажной камере с распылением 3% раствора NaCl;
- г) в атмосферных условиях.

Коррозионную стойкость оценивали по потере механических свойств в результате коррозии. Результаты исследований общей коррозионной стойкости сплавов представлены в таблицах 1.10-1.15.

Исследования показали, что стандартный сплав АЛ4 обладает удовлетворительной коррозионной стойкостью в растворе 3% NaCl+0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. После трехмесячных испытаний на образцах отмечена небольшая местная коррозия. Потеря прочности составляет примерно 5%, как для образцов с литейной коркой, так и для образцов без неё (см. таблицу 1.10).

Таблица 1.10 – Изменение механических свойств сплава АЛ4 после коррозионных испытаний [69]

| Вид испытания   | Образец            | Механические свойства                |              |                                      |              | Потери в результате коррозии, %      |                |
|---|--------------------|--------------------------------------|--------------|--------------------------------------|--------------|--------------------------------------|----------------|
|   |                    | до коррозии                          |              | после коррозии                       |              |                                      |                |
|   |                    | $\sigma_B$ ,<br>кг·с/мм <sup>2</sup> | $\delta$ , % | $\sigma_B$ ,<br>кг·с/мм <sup>2</sup> | $\delta$ , % | $\sigma_B$ ,<br>кг·с/мм <sup>2</sup> | $\delta_B$ , % |
| В растворе 3% NaCl+0,1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Без литейной корки | 23,9                                 | 4,4          | 22,2                                 | 2,0          | 7,1                                  | 54,6           |
|   | С литейной коркой  | 23,3                                 | 4,1          | 22,2                                 | 2,4          | 4,7                                  | 41,4           |
| В тропической камере                                  | Без литейной корки | 23,9                                 | 4,4          | 25,1                                 | 4,0          | 4,8                                  | 9,0            |
|   | С литейной коркой  | 23,3                                 | 4,1          | 24,6                                 | 3,9          | 5,3                                  | 5,0            |
| В атмосферных условиях                                | Без литейной корки | 23,9                                 | 4,4          | 24,6                                 | 3,2          | -                                    | 27,2           |
|   | С литейной коркой  | 23,3                                 | 4,1          | 24,2                                 | 4,4          | -                                    | -              |

Коррозионная стойкость сплава АЛ4 после испытания в тропической камере также удовлетворительная. Потеря прочности, как и на образцах, испытанных в растворе 3% NaCl+0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, равна 5%, а потеря относительного удлинения в 6 раз меньше (см. таблицу 1.10).

Коррозионная стойкость сплава АЛ4 после испытания в течение двух лет в атмосферных условиях высокая. Ухудшений механических свойств не обнаружено (см. таблицу 1.13).

Таблица 1.11 - Результаты испытания сплавов системы Al-Si-Cu-Mg, в среде NaCl+0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [67]

| Сплав    | Содержание меди, % | Образец            | Механические свойства             |              |                                   |              | Потери в результате коррозии, %                     |      |
|----------|--------------------|--------------------|-----------------------------------|--------------|-----------------------------------|--------------|---|------|
|          |                    |                    | до коррозии                       |              | после коррозии                    |              | $\sigma_B$ , кг·с/мм <sup>2</sup><br>$\delta_B$ , % |      |
|          |                    |                    | $\sigma_B$ , кг·с/мм <sup>2</sup> | $\delta$ , % | $\sigma_B$ , кг·с/мм <sup>2</sup> | $\delta$ , % |   |      |
| Типа АЛ9 | 0,5                | Без литейной корки | 31,5                              | 1,7          | 29,5                              | 1,3          | 6,3   | 23,5 |
|          |                    | С литейной коркой  | 32,9                              | 1,9          | 30,4                              | 1,1          | 6,2   | 42,1 |
| АЛ5      | 1,2                | Без литейной корки | 30,3                              | 0,65         | 16,9                              | 0,4          | 44,2  | 38,4 |
|          |                    | С литейной коркой  | 31,2                              | 0,85         | 22,0                              | 0,5          | 29,5  | 41,2 |
| АЛ4М     | 1,25               | Без литейной корки | 31,9                              | 1,8          | 27,1                              | 1,2          | 15,0  | 33,0 |
|          |                    | С литейной коркой  | 33,6                              | 3,0          | 30,4                              | 1,4          | 9,5   | 53,0 |
|          | 3,0                | Без литейной корки | 35,3                              | 1,0          | 32,4                              | 0,9          | 8,2   | 10,0 |
|          |                    | С литейной коркой  | 34,2                              | 1,2          | 32,8                              | 1,0          | 4,1   | 16,7 |
| В124     | 4,0                | Без литейной корки | 34,6                              | 0,6          | 32,5                              | 0,45         | 6,1   | 25,0 |
|          |                    | С литейной коркой  | 37,2                              | 0,8          | 34,7                              | 0,55         | 6,7   | 31,3 |

Сплавы системы Al-Si-Cu-Mg (см. таблицу 1.11) по степени поражения образцов коррозией и степени возрастания потери прочности в результате коррозии в растворе 3% NaCl+0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> можно расположить в следующем порядке: 1) сплавы типа АЛ9, В124; 2) сплавы типа АЛ4М; 3) сплавы типа АЛ5.

На поверхности образцов сплавов типа АЛ9, В124 и АЛ4М после снятия продуктов коррозии остались небольшие следы коррозии; на поверхности образцов сплава типа АЛ5 - глубокая язвенная коррозия. Разрушение образцов наблюдалось в основном по участкам коррозии.

Потери прочности после трехмесячных испытаний составляли для сплавов типа АЛ9 - 5-6%, для сплава типа В124 - 5-7%, для сплава типа АЛ4М 9 - 15% и для сплава типа АЛ5 около 40-44% [69].

После испытаний в тропической камере обнаружена высокая коррозионная стойкость сплавов этой группы. Разницы снижения механических свойств между сплавами системы Al-Si-Cu-Mg, как это имело место при испытании в растворе 3% NaCl+0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, не наблюдалось. Практически прочность не снижается в результате коррозии (см. таблицу 1.11) [69].

Коррозионная стойкость сплавов АЛ4Л и В124 после испытания во влажной камере с распылением 3% раствора NaCl практически такая же, как и для этих сплавов в растворе 3% NaCl+0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а для сплава АЛ5 - несколько выше (см. таблицу 1.11) [69].

Коррозионная стойкость сплавов системы Al-Si-Cu-Mg, после испытания в течение двух лет в атмосферных условиях приведена в таблице 1.14. Максимальная потеря механических свойств отмечается у сплава типа АЛ9 - она составляет 3,8 и 11% для образцов без литейной и с литейной коркой, соответственно [69].

Сплав ВАЛ1 имеет пониженную коррозионную стойкость в растворе 3% NaCl+0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; потеря прочности при этом испытании достигает 50% (таблица 1.14) [69].

Таблица 1.12 - Результаты испытания в камере с распылением соляного раствора сплавов системы Al-Si-Cu-Mg

| Сплав | Содержание меди, % | Образец            | Механические свойства                |                 |                                      |                 | Потери в результате коррозии, %      |                   |
|-------|--------------------|--------------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|-------------------|
|       |                    |                    | до коррозии                          |                 | после коррозии                       |                 | коррозии, %                          |                   |
|       |                    |                    | $\sigma_B$ ,<br>кг·с/мм <sup>2</sup> | $\delta$ ,<br>% | $\sigma_B$ ,<br>кг·с/мм <sup>2</sup> | $\delta$ ,<br>% | $\sigma_B$ ,<br>кг·с/мм <sup>2</sup> | $\delta_B$ ,<br>% |
| АЛ5   | 1,2                | Без литейной корки | 30,3                                 | 0,65            | 22,2                                 | 0,6             | 26,7                                 | 0                 |
|       |                    | С литейной коркой  | 31,2                                 | 0,85            | 26,2                                 | 1,0             | 16,0                                 | 0                 |
| АЛ4М  | 1,25               | Без литейной корки | 31,9                                 | 1,8             | 26,5                                 | 0,7             | 16,7                                 | 61,0              |
|       |                    | С литейной коркой  | 33,6                                 | 3,0             | 29,4                                 | 1,2             | 12,4                                 | 60,0              |
| В124  | 3,0                | Без литейной корки | 35,3                                 | 1,0             | 32,3                                 | 0,4             | 8,5                                  | 60,0              |
|       |                    | С литейной коркой  | 34,2                                 | 1,2             | 33,1                                 | 1,2             | 3,2                                  | 0                 |
|       | 4,0                | Без литейной корки | 34,6                                 | 0,6             | 30,8                                 | 0,6             | 10,0                                 | 0                 |
|       |                    | С литейной коркой  | 37,2                                 | 0,8             | 31,6                                 | 0,5             | 15,0                                 | 37,0              |

Таблица 1.13 – Результаты испытания в атмосферных условиях (2 года)  
сплавов системы Al-Si-Cu-Mg [69]

| Сплав    | Содержание меди, % | Образец            | Механические свойства                |                 |                                     |              | Потери в результате коррозии, %     |                |
|----------|--------------------|--------------------|--------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|--------------|-------------------------------------|----------------|
|          |                    |                    | до коррозии                          |                 | после коррозии                      |              | результате коррозии, %              |                |
|          |                    |                    | $\sigma_B$ ,<br>кг·с/мм <sup>2</sup> | $\delta$ ,<br>% | $\sigma_B$ ,<br>кгс/мм <sup>2</sup> | $\delta$ , % | $\sigma_B$ ,<br>кгс/мм <sup>2</sup> | $\delta_B$ , % |
| Типа АЛ9 | 0,5                | Без литейной корки | 31,5                                 | 1,7             | 30,3                                | 2,6          | 3,8                                 | -              |
|          |                    | С литейной коркой  | 32,9                                 | 1,9             | 29,6                                | 2,7          | 11,0                                | -              |
| АЛ5      | 1,2                | Без литейной корки | 30,3                                 | 0,65            | 30,4                                | 1,1          |                                     |                |
|          |                    | С литейной коркой  | 31,2                                 | 0,85            | 30,3                                | 1,6          | 2,9                                 | -              |
| АЛ4      | 1,25               | Без литейной корки | 31,9                                 | 1,8             | 31,4                                | 2,0          | 1,5                                 | -              |
|          |                    | С литейной коркой  | 33,6                                 | 3,0             | 31,4                                | 1,7          | 6,5                                 | 43,3           |
| В124     | 3,0                | Без литейной корки | 35,3                                 | 1,0             | 36,0                                | 1,0          | -                                   | -              |
|          |                    | С литейной коркой  | 34,2                                 | 1,2             | 34,0                                | 1,1          | 0,58                                | 8,3            |
|          | 4,0                | Без литейной корки | 34,6                                 | 0,6             | 36,2                                | 0,4          | -                                   | 33,3           |
|          |                    | С литейной коркой  | 37,2                                 | 0,8             | 35,7                                | 0,5          | 4,0                                 | 37,5           |

Испытания в атмосферных условиях в течение двух лет показали хорошую коррозионную стойкость сплава ВАЛ1. Для образцов без литейной корки снижение предела прочности не обнаружено, с литейной коркой - потеря составляла 4,3% (см. таблицу 1.14) [69].

Таблица 1.14 - Результаты коррозионных испытаний сплава ВАЛ1 [69]

| Вид испытания  | Образец            | Механические свойства                |                 |                                      |                 | Потери в результате коррозии, %      |                   |
|--|--------------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|-------------------|
|  |                    | до коррозии                          |                 | после коррозии                       |                 |                                      |                   |
|  |                    | $\sigma_B$ ,<br>кг·с/мм <sup>2</sup> | $\delta$ ,<br>% | $\sigma_B$ ,<br>кг·с/мм <sup>2</sup> | $\delta$ ,<br>% | $\sigma_B$ ,<br>кг·с/мм <sup>2</sup> | $\delta_B$ ,<br>% |
| В растворе NaCl+0,1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; | Без литейной корки | 24,8                                 | 1,7             | 17,0                                 | 0,9             | 31,5                                 | 47,1              |
|  | С литейной коркой  | 27,9                                 | 2,4             | 21,0                                 | 1,1             | 24,7                                 | 54,2              |
| Два года в атмосферных условиях                      | Без литейной корки | 24,8                                 | 1,7             | 24,9                                 | 1,2             | -                                    | 29,4              |
|  | С литейной коркой  | 27,9                                 | 2,4             | 26,7                                 | 1,7             | 4,3                                  | 29,1              |

Результаты исследований коррозионной стойкости сплавов под напряжением в 3% растворе NaCl (колесо), тропической камере, камере соляного тумана и в атмосфере приведены в таблице 1.15. Как следует из таблицы 1.15, образцы всех исследованных сплавов, кроме АЛ19 и ВАЛ1, простояли под напряжением во всех четырех средах без разрушения больше 6 мес. При испытании методом переменного погружения в 3% раствор NaCl некоторые образцы сплавов АЛ19 и ВАЛ1 разрушились через 18-35 суток. При испытании в условиях атмосферы образцы всех семи исследованных сплавов сняты без разрушения через 1 год 8 месяцев [69].

Таблица 1.15 - Результаты испытания сплавов систем Al-Si-Cu-Mg, и Al-Cu на коррозию под напряжением [71]

| Сплав | Содержание меди, % | Переменное погружение в 3% NaCl (6 месяцев) |   |                           | Термическая камера (6 месяцев) |                                   | Камера с разбрызгиванием 3% NaCl |                                   |                       | Атмосфера (1 год 8 месяцев)    |                                   |
|-------|--------------------|---|---|---------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
|       |                    | Число испытанных образцов, шт.              |   | Время до разрушения, сут. | Число испытанных образцов, шт. | Число разрушившихся образцов, шт. | Число испытанных образцов, шт.   | Число разрушившихся образцов, шт. | Время испытания, мес. | Число испытанных образцов, шт. | Число разрушившихся образцов, шт. |
| АЛ4   | -                  | 5   | 0 | Снято                     | 5                              | 0                                 | 5                                | 0                                 | 8                     | 5                              | 0                                 |
| АЛ9   | 0,5                | 5   | 0 | без разрушения            | 5                              | 0                                 | -                                | -                                 | -                     | 5                              | 0                                 |
| АЛ5   | 1,2                | 5   | 0 |                           | То же                          | 5                                 | 0                                | -                                 | -                     | -                              | 5                                 |
|       |                    | 5   | 0 | То же                     | 5                              | 0                                 | -                                | -                                 | -                     | 5                              | 0                                 |
| АЛ4М  | 1,25               | 5*  | 0 | То же                     | 5                              | 0                                 | -                                | -                                 | -                     | 5                              | 0                                 |
|       |                    | 5*  | 0 | То же                     | 5                              | 0                                 | -                                | -                                 | -                     | 5                              | 0                                 |
| В124  | 3,0                | 5   | 0 | То же                     | 5                              | 0                                 | -                                | -                                 | -                     | 5                              | 0                                 |
|       | 4,0                | 5   | 0 | То же                     | 5                              | 0                                 | -                                | -                                 | -                     | 5                              | 0                                 |
| АЛ19  | 5,0                | 5   | 3 | -                         | 3                              | 1                                 | -                                | -                                 | -                     | 5                              | 0                                 |
| ВАЛ1  | 6,0                | 5   | 3 | -                         | 5                              | (за 45 сут.)<br>0                 | -                                | -                                 | -                     | 5                              | 0                                 |

Коррозионная стойкость сплавов системы Al-Si марок АЛ9, АЛ4 и ВАЛ5 под напряжением, по данным работы [71], выражается прямой, расположенной несколько ниже прямой длительной прочности этих сплавов и имеющей несколько больший наклон к оси ординат (рисунок 1.6, а-в). Также отмечается, что для

сплавов типа силуминов коррозионная стойкость не является зависимой от количества эвтектики в структуре сплава и от количества кремния – основного легирующего компонента. Поведение в коррозионной среде под напряжением сплавов марок АЛ9 и ВАЛ5, содержащих в структуре около 50% эвтектической составляющей, практически не отличается от поведения сплава АЛ4.

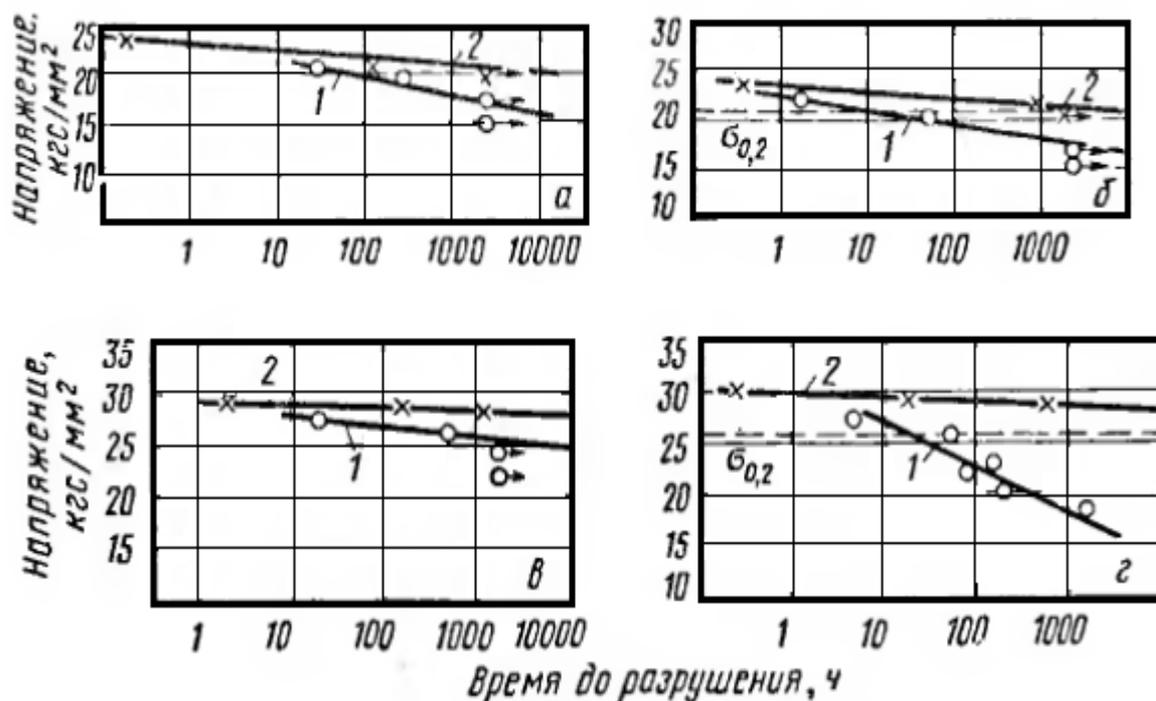


Рисунок 1.6 - Коррозионная стойкость под напряжением (1) и длительная прочность (2) сплавов АЛ9 (а), АЛ4 (б), ВАЛ5 (в), АЛ4М (г) [71].

Кривая 1 (рисунок 1.6г), характеризующая коррозионную стойкость под напряжением сплава АЛ4М - силумина, дополнительно легированного медью, гораздо круче наклонена к оси абсцисс (зависимость долговечности образцов от величины напряжения выражается более резко, чем у других исследованных сплавов этого типа). Это можно объяснить пониженной общей коррозионной стойкостью сплава. Коррозионное поражение уменьшает рабочее сечение образца и ведет к его разрушению [71].

Приведенные в таблице 1.15 данные позволяют сделать вывод об отсутствии склонности сплавов типа силумина к коррозионному растрескиванию.

Таким образом, лучшей коррозионной стойкостью из исследованных сплавов обладает сплав АЛ4 (Т6), двухлетнее испытание которого в атмосферных ус-

ловиях не привело к потере прочности, а после трехмесячных испытаний в растворе 3% NaCl+0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> потеря прочности составила ~5% [71].

В работе [71] отмечается, что для сплавов систем Al-Si-Cu-Mg, содержащих 0,5% меди, состаренных и закалённых, а также сплавов (B124), имеющих в своём составе 4% меди и 9% кремния, характерна хорошая коррозионная стойкость в растворах 3% NaCl+0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Сплавы систем Al-Si-Mg, Al-Si-Cu-Mg не склонны к коррозионному растрескиванию при испытании под напряжением в атмосфере, при переменном погружении в 3% раствор NaCl, в тропической камере и камере соляного тумана. Поведение этих сплавов в коррозионной среде под напряжением определяется главным образом их общей коррозионной стойкостью [70, 71].

Сплавы систем Al-Cu (АЛ19) и Al-Cu-Mn-Ni (ВАЛ1), закалённые и состаренные по режиму T5, значительно уступают сплавам типа силумина при испытании на общую коррозию и коррозию под напряжением [70, 71].

Силумины (АЛ9, АЛ2 и др.) благодаря своей технологичности и сравнительно высоким коррозионным свойствам получили большое распространение в судостроительной промышленности. Сравнительные исследования коррозионной стойкости силуминов и сплавов систем Al-Mg и Al-Zn-Mg, проведённые при различных условиях испытания, показали, что силумины могут успешно применяться для изготовления многих судовых деталей [72].

Общую коррозионную стойкость в движущейся синтетической морской воде определяли [72] на образцах размером 60X160 мм, которые вставляли в специальные кассеты из текстолита и устанавливали на внутренней стенке барабана, заполненного морской водой. Во избежание щелевой коррозии зазоры между кассетой и образцами заливали битумом. Вода в барабане с помощью мешалки приводилась в движение; скорость движения воды у образцов 10 м/с; продолжительность испытаний 1000 ч; температура при испытаниях 30±2°С. Результаты испытаний приведены в таблице 1.16 [72].

Таблица 1.16 - Коррозионная стойкость литейных алюминиевых сплавов в движущейся морской воде [72]

| Марка сплава           | Режим термообработки | Скорость коррозии (потеря массы), мг/год | Глубина коррозионных поражений, мм |              | Скорость коррозии по глубине поражений, мм/год |              |
|------------------------|----------------------|--|------------------------------------|--------------|--|--------------|
|                        |                      |  | средняя                            | максимальная | средняя  | максимальная |
| АЛ2                    | -                    | 0,30                                     | 0,30                               | 0,50         | 2,60   | 4/0          |
| АЛ 2 *                 | -                    | 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                                     | 0,05                               | 0,20         | 0,44   | 1,75         |
| ВАЛ5                   | T5                   | 0,32                                     | 0,10                               | 0,20         | 0,90   | 1,75         |
| ВАЛ5                   | T4                   | 0,40                                     | 0,07                               | 0,20         | 0,60   | 1,75         |
| ЛЛЛ8                   | -                    | 0,04                                     | 0,02                               | 0,05         | 0,17   | 0/4          |
| АЛ28 *                 | -                    | 0,06                                     | 0,02                               | 0,06         | 0,17   | 0,50         |
| Сплав системы Al-Zn-Mg | T6                   | 0,68                                     | 0,40                               | 1,00         | 3,50   | 8,80         |
| Сплав системы Al-Zn-Mg | T7                   | 0,58                                     | 0,03                               | 0,20         | 0,26   | 1,80         |

\* Образцы с пористостью выше 5-го балла по шкале ВИАМ.

Наибольшую коррозионную стойкость из исследованных сплавов имел сплав АЛ28. Потери массы этого сплава были примерно в 10-15 раз меньше потерь сплавов типа силумина. Потери массы сплавов АЛ2, АЛ9 и ВАЛ5 оказались примерно на одном уровне, причём термическая обработка этих сплавов не оказала значительного влияния на их коррозионную стойкость. Так, например, потери массы сплава ВАЛ5 близки между собой, как в закалённом состоянии (Т4), так и после искусственного старения (Т5) и процесса закаливания.

В указанных сплавах коррозионная стойкость находится в значительной зависимости от их строения эвтектики. Авторы [72] отмечают, что для модифици-

рованного сплава марки АЛ9 потери значительно ниже (около двух раз), чем для того же сплава, не подвергнутого модифицированию, который в своей структуре имеет эвтектическую грубую составляющую.

Для проверки влияния дефектов литья, в частности пористости, на коррозионную стойкость алюминиевых сплавов некоторые образцы из сплавов АЛ2 и АЛ28 изготавливали пористыми, для чего перед заливкой их насыщали парами воды с целью получения пористости выше 3-го балла по шкале ВИАМ. Эти образцы подвергали испытаниям в движущейся морской воде и гидростате. Результаты испытаний свидетельствуют о том, что литейные дефекты на поверхности увеличивают коррозионные поражения сплавов в 1,2-1,5 раза. Согласно [72], на шлифах указанных сплавов не обнаружена межкристаллическая коррозия.

В работе [72] была также изучена склонность к контактной коррозии сплавов. Исследования проводили на трёх сплавах - Al-Zn-Mg, АЛ28 и АЛ9, для катодов использовались материалы таких типов, как ЛМцЖ55-3-1, Ст4С, Х18Н10Т. Показано, что для указанных материалов в морской воде стационарные потенциалы более положительные, чем потенциалы сплавов алюминия, следовательно, указанные материалы можно использовать в качестве эффективных анодов при контактировании со сплавами алюминия.

К контактной коррозии наибольшую склонность имеет сплав Al-Zn-Mg (таблица 1.17).

В работе [72] также приводятся результаты изучения коррозионной стойкости силуминов в черноморской воде. Исследования проводили на пластинах размерами 100X200X10 толщиной от 4 до 15 мм, которые устанавливали на стальные рамы и погружали в морскую воду на глубину от двух до трёх м. В таблице 1.18 приводятся результаты испытаний, проведённых в течение 1 года. Как видно из таблицы 1.18, сплавы систем Al-Zn-Mg и Al-Mg показывают в морской воде высокую коррозионную стойкость. На образцах, проведённых в морской воде в течение 1 года, не проявились язвенные коррозионные и питтинговые поражения.

**Таблица 1.17 - Коррозионная стойкость литейных алюминиевых сплавов в контакте с другими материалами [72]**

| Контактирующие материалы      | Продолжительность испытаний, 1 сутки | Скорость коррозии анодного материала, мм/год |
|-------------------------------|--------------------------------------|--|
| АЛ9                           | 180                                  | 0,020  |
| АЛ9+Х18Н10Т                   | 80                                   | 0,140  |
| АЛ9+ЛМцЖ55-3-1                | 80                                   | 0,450  |
| АЛ9+Ст4С                      | 80                                   | 0,210  |
| АЛ 28                         | 180                                  | 0,00   |
| АЛ28+Х18Н10Т                  | 80                                   | 0,200  |
| АЛ9+ЛМцЖ55-3-1                | 80                                   | 0,400  |
| АЛ28+Ст4С                     | 80                                   | 0,210  |
| Сплав Al-Zn-Mg                | 180                                  | 0,007  |
| Сплав Al-Zn-Mg + ЛМцЖ-55-3- 1 | 80                                   | 0,700  |
| Сплав Al-Zn-Mg +Ст4С          | 80                                   | 0,910  |

В морской воде также низкую коррозионную стойкость имеют сплавы системы Al-Si. Наиболее слабое сопротивление к коррозии наблюдалось у сплава марки АЛ2, на образцах данного сплава отмечались коррозионные язвы размерами до 2,2 мм. Максимальное сопротивление к коррозии показал сплав силумина ВАЛ5, так как образующаяся на поверхности сплава защитная плёнка содержала бериллий, который являлся легирующей добавкой для этого сплава. Проведёнными стендовыми испытаниями также подтверждено, что на коррозионную стойкость сплавов данной группы не оказывает влияния их термическая обработка.

Таблица 1.18 - Коррозионная стойкость литейных алюминиевых сплавов в стендовых условиях Чёрного моря [72]

| Марка сплава   | Вид термообработки | Скорость коррозии       |                              |                                  |              |
|----------------|--------------------|-------------------------|------------------------------|----------------------------------|--------------|
|                |                    | по потере массы, мг/год | по глубине поражения, мм/год |                                  |              |
|                |                    |                         | средняя                      | средняя из максимальных значений | максимальная |
| АЛ2            | -                  | 0,040                   | 0,50                         | 0,80                             | 2,20         |
| АЛ9 *          | Т4                 | 0,030                   | 0,20                         | 0,57                             | 1,50         |
|                |                    |                         | 0,55                         | 0,90                             | 1,60         |
| АЛ9 *          | Т5                 | 0,030                   | 0,16                         | 0,33                             | 1,00         |
|                |                    |                         | 0,20                         | 0,51                             | 1,40         |
| ВАЛ5*          | Т5                 | 0,030                   | 0,20                         | 0,33                             | 0,55         |
|                |                    |                         | 0,20                         | 0,30                             | 0,60         |
| ВАЛ5 *         | Т4                 | 0,002                   | 0,19                         | 0,42                             | 0,80         |
|                |                    |                         | 0,20                         | 0,47                             | 1,00         |
| АЛ28           | -                  | 0,010                   | 0,00                         | 0,00                             | 0,00         |
| АЛ27-1         | Т4                 | 0,003                   | 0,00                         | 0,00                             | 0,00         |
| Сплав А1-2п-Мд | Т6                 | 0,015                   | 0,00                         | 0,00                             | 0,00         |
| Сплав А1-2п-Мв | Т7                 | 0,015                   | 0,00                         | 0,00                             | 0,00         |

\* Значение скорости коррозии в числителе относится к шлифованной поверхности, в знаменателе - к литой поверхности.

Низкую коррозионную стойкость сплавов типа силуминов в морской воде можно объяснить их химическим составом. Как считают авторы работы [73], кремниевая составляющая сплавов типа силуминов является по отношению к алюминиевой составляющей катодной. Также в состав большинства силуминов входит железо в виде примеси. При этом железо образует интерметаллическое соединение с алюминием -  $FeAl_3$ , являющееся активным катодом и увеличивающее скорость образования коррозии.

В работе [74] исследовали коррозионную стойкость силуминов. Особое внимание уделили группе медистых силуминов с различным содержанием меди (0,5-4,0%). Химический состав и механические свойства исходных образцов из исследуемых сплавов приведены в таблице 1.19. На испытание ставили по пять образцов. Общую коррозионную стойкость определяли на разрывных образцах диаметром 8 мм с литейной коркой и без неё. Испытания проводили в растворе 3% NaCl+0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, в тропической камере, во влажной атмосфере с распылённым 3% раствором NaCl и в атмосферных условиях. Коррозионную стойкость образцов оценивали потерей прочности и относительного удлинения (рисунки 1.7 и 1.8).

В работе [74] изучен стандартный сплав АЛ4 системы Al-Si-Mg с добавкой марганца (0,4%), который затем обрабатывали по режиму Т6. Выявлено, что данный сплав имеет удовлетворительную коррозионную стойкость в растворе 3% NaCl+0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Через три месяца испытаний на образцах была отмечена лишь небольшая местная коррозия. Потеря прочности составляла примерно 5%, как для образцов с литейной коркой, так и механически обработанных.

Сплавы системы Al-Si-Cu-Mg по уменьшению прочности в результате коррозии в растворе 3% NaCl+0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> можно расположить в следующем порядке: АЛ5, АЛ4М, В124 (В124 содержит 3-4% Cu), АЛ9. На поверхности образцов из сплавов АЛ5, В124, АЛ4М после снятия продуктов коррозии оставались лишь небольшие следы, на поверхности образцов из сплава АЛ5 - глубокая язвенная коррозия. Разрушались все образцы по участкам коррозии. Потеря прочности после трёхмесячных испытаний составила для сплава АЛ5 около 44%, для АЛ4М 9 - 15%, для В124 - 5-7% и для АЛ9 - 5-6% [74].

Для сплавов системы Al-Si-Cu-Mg отмечается удовлетворительная коррозионная стойкость в тропической камере. Практического снижения прочности в результате коррозии в этом случае не отмечается. Испытания проводили в течение 3 месяцев по режиму: I цикл - температура 50°C, влажность 98%, выдержка 8 ч.; II цикл - температура 20°C, влажность 98%, выдержка 12 ч., сушка 4 ч. Интересно отметить, что при проведённых испытаниях было установлено увеличение корро-

зионной стойкости силуминов в тропических условиях с возрастанием их жаропрочности. В частности, коррозионная стойкость сплавов АЛ4М и В124 выше, чем у сплава АЛ4 [74].

Таблица 1.19 - Химический состав и механические свойства образцов для коррозионных испытаний

| Марка сплава и обозначение на графиках | Содержание, % (Al - остальное) |           |         |         |         |          | Режим термообработки | Образцы с литейной коркой         |              | Образцы без корки                 |              |
|--|--------------------------------|-----------|---------|---------|---------|----------|----------------------|-----------------------------------|--------------|-----------------------------------|--------------|
|  | Si                             | Mg        | Cu      | Ti      | Mn      | B        |                      | $\sigma_B$ , кг·с/мм <sup>2</sup> | $\delta$ , % | $\sigma_B$ , кг·с/мм <sup>2</sup> | $\delta$ , % |
| АЛ4                                    | 8-10                           | 0,17-0,3  | -       | -       | 0,4     | -        | T6                   | 26,3                              | 4,1          | 26,9                              | 4,4          |
| АЛ9                                    | 6-8                            | 0,2-0,4   | -       | -       | -       | -        | T5                   | 32,9                              | 1,9          | 31,5                              | 1,7          |
| АЛ5                                    | 4,5-5,5                        | 0,35-0,6  | 1,0-1,5 | -       | -       | -        | T5                   | 31,2                              | 0,85         | 30,3                              | 0,69         |
| АЛ4М                                   | 8,5-10                         | 0,3-0,6   | 1,3-2,5 | 0,1-0,3 | -       | 0,01-0,1 | T5                   | 36,2                              | 3,8          | 34,4                              | 2,5          |
| В124*                                  | 8-11                           | 0,15-0,35 | 3,0     | 0,1-0,3 | 0,1-0,3 | 0,01-0,1 | T6                   | 34,2                              | 1,2          | 35,3                              | 1,0          |
| В124**                                 | 8-11                           | 0,15-0,35 | 4,0     | 0,1-0,3 | 0,1-0,3 | 0,01-0,1 | T6                   | 37,2                              | 0,8          | 34,6                              | 0,6          |
| * 3% Cu;                               |                                |           |         |         |         |          |                      |                                   |              |                                   |              |
| ** 4% Cu.                              |                                |           |         |         |         |          |                      |                                   |              |                                   |              |

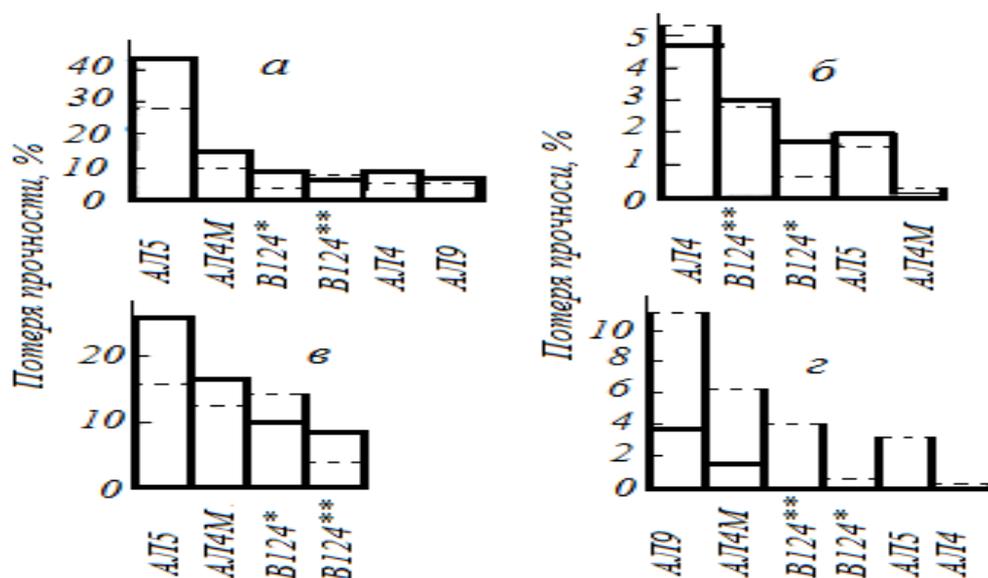


Рисунок 1.7 - Снижение прочности литейных алюминиевых сплавов в результате коррозионных испытаний: -- образцы с литейной коркой; \_\_ образцы без литейной корки; а - в 3% растворе NaCl+0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; б - в тропической камере; в - во влажной камере с распылением 3% раствора NaCl; г - в атмосферных условиях [74].

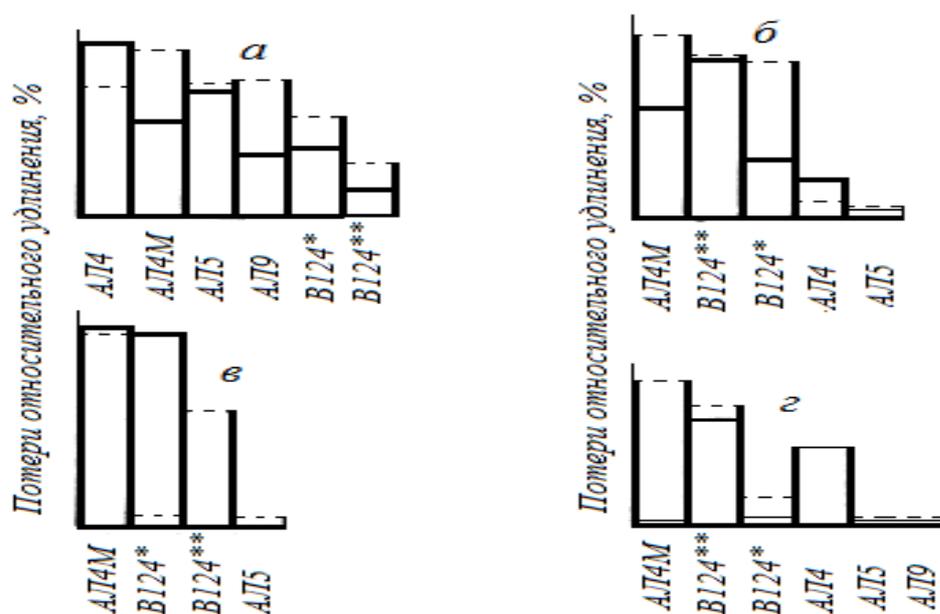


Рисунок 1.8 - Снижение относительного удлинения литейных алюминиевых сплавов в результате коррозионных испытаний: -- образцы с литейной коркой; \_\_ образцы без литейной корки; а - в 3% растворе NaCl+0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; б - в тропической камере; в - во влажной камере с распылением 3% раствора NaCl; г - в атмосферных условиях [74].

Как показали исследования, при распылении 3% раствора NaCl во влажной атмосфере, для сплавов В124 и АЛ4М коррозионная стойкость практически идентична их коррозионной стойкости в растворе 3% NaCl+0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Коррозионная стойкость сплава АЛ5 во влажной атмосфере с распылённым 1% раствором NaCl была несколько ниже [74].

Испытания в атмосферных условиях Москвы в течение 20 месяцев показали высокую коррозионную стойкость исследованных сплавов. Механические свойства у сплава АЛ4 не снижались. Максимальное снижение механических свойств отмечено у сплавов системы Al-Si-Cu-Mg. У сплава АЛ9 потеря механических свойств составила, соответственно, 3,8 и 11% для образцов с литейной коркой и без неё [74].

На коррозионную стойкость силуминов влияют содержащиеся в них примеси. В работе [75] показано, что испытания в коррозионной камере с разбрызгиванием пресной воды, предусматривавшие оценку коррозионностойкости по потере массы, показали отрицательное влияние примесей никеля и железа на коррозионную стойкость сплава АЛ5. Также показано, что для указанного сплава АЛ5 снижение коррозионной стойкости отмечается при добавках 0,05% олова и 0,2% свинца. Примеси марганца и бериллия в исследованных количествах на коррозионную стойкость этого сплава не влияют. На сплаве АЛ4 отрицательное влияние примеси 0,05% олова сказывается сильнее, чем железа, никеля и меди. Примесь титана (0,17%) повышает коррозионную стойкость сплава АЛ4. Коррозионная стойкость сплава АЛ9 более чем в два раза снижается под влиянием 0,3% никеля, присутствующего в этом сплаве в качестве примеси. Бериллий на коррозионную стойкость сплава АЛ9 практически не влияет [75].

### **1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи**

Таким образом, выполненный обзор литературы показывает, что вопросы модифицирования стронцием литейных силуминов, их механические, технологические и эксплуатационные характеристики изучены хорошо. Однако при выполнении обзора нами не обнаружены данные о тепловых, теплофизических

функциях Al-Si-сплавов со стронцием.

Имеются отрывочные сведения об окислении расплава алюминия с элементами первой группы и щёлочноземельных металлов. Нет информации об окислении силуминов, содержащих щёлочноземельные металлы.

Указанное относится также к изучению влияния ЩЗМ на коррозионно-электрохимические характеристики Al-Si-сплавов. Имеющиеся сведения в основном относятся к определению общей коррозионной стойкости отдельных марок промышленных силуминов в тропической камере с распылением раствора 3% NaCl+0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Таким образом, задача нашего исследования заключается в исследовании теплофизических свойств и термодинамических функций алюминиевого сплава АК9, модифицированного ЩЗМ, в зависимости от температуры и содержания добавок. Необходимо также исследовать влияние добавок ЩЗМ на кинетические параметры процесса окисления сплава АК9, представленного в твёрдом состоянии.

По причине, что ЩЗМ относятся к группе химически активных металлов, следует изучить их влияние на коррозионно-электрохимическое поведение силумина марки АК9 в среде стандартного электролита 3% NaCl. Только на основе комплексного исследования влияния ЩЗМ на вышеуказанные свойства силумина марки АК9 можно заключить о возможности их использования в качестве модификаторов сплава АК9.

## **ГЛАВА 2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЁМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК9, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ, СТРОНЦИЕМ И БАРИЕМ**

### **2.1. Установка и методика измерения теплоёмкости твёрдых тел [76]**

Интерес исследователей к сплавам на основе алюминия в последние годы значительно возрос, так как алюминиевые сплавы нашли широкое применение во многих отраслях промышленного комплекса. Но в литературных источниках и в сети интернета практически не представлены результаты исследований по изучению зависимости теплоёмкости алюминиевых сплавов со щёлочноземельными металлами от температуры. Также сведения по изучению чистых металлов, которые получены в режиме «нагрева», носят отрывочный характер. Равномерное последовательное изменение температуры при нагревании образцов сплавов в режиме «нагрева» оказывается затруднительным в связи с имеющимися внешними факторами (изменения напряжения в сети электропитания печи, меняющаяся теплопроводность окружающей среды и др.), поэтому чистота проводимых экспериментов находится в непосредственной зависимости от большого числа различных факторов. Исходя из этого, образцы сплавов авторы [76] предлагают исследовать в режиме «охлаждения», так как этот способ является наиболее приемлемым и простым в исполнении.

Теплоёмкость сплавов определяется с помощью установки ИТС-400, на которой также возможно изучение зависимости удельной теплоёмкости сплавов от температуры [77].

В нашем исследовании для определения теплоёмкости сплавов и была использована установка, представленная на рисунке 2.1. Сущность прибора заключается в использовании динамического С-калориметра, имеющего тепломер и адиабатическую оболочку [78].

Установка, применяемая для измерения теплоёмкости твёрдых тел, состоит из следующих узлов: на стойке (6) установлена электропечь (3), которая может перемещаться в вертикальном или горизонтальном направлениях. Образец (4) и

эталонный образец (5) также могут перемещаться по двум направлениям. Эталон и образец – это цилиндры размерами 0,3 см, их диаметр составляет 0,16 см. В цилиндрах с одного конца имеются высверленные каналы для термопар (4) и (5). Свободные окончания термопар соединяются с цифровыми термометрами «Digital Multi meter DI9208L» (7), (8) и (9). Для запуска электропечи (3) в схему включён автоматический лабораторный трансформатор (ЛАТР) (1), на котором температура регулируется терморегулятором (2). До начала работы необходимо зафиксировать показания начальной температуры с помощью цифровых термометров «Digital Multi meter DI9208L» (7), (8) и (9). Далее в электропечь помещаем эталон (5) и исследуемый образец (4), нагревая их до определённой температуры, при этом на компьютере (10) по показаниям цифровых термометров «Digital Multi meter DI9208L» контролируется температура.

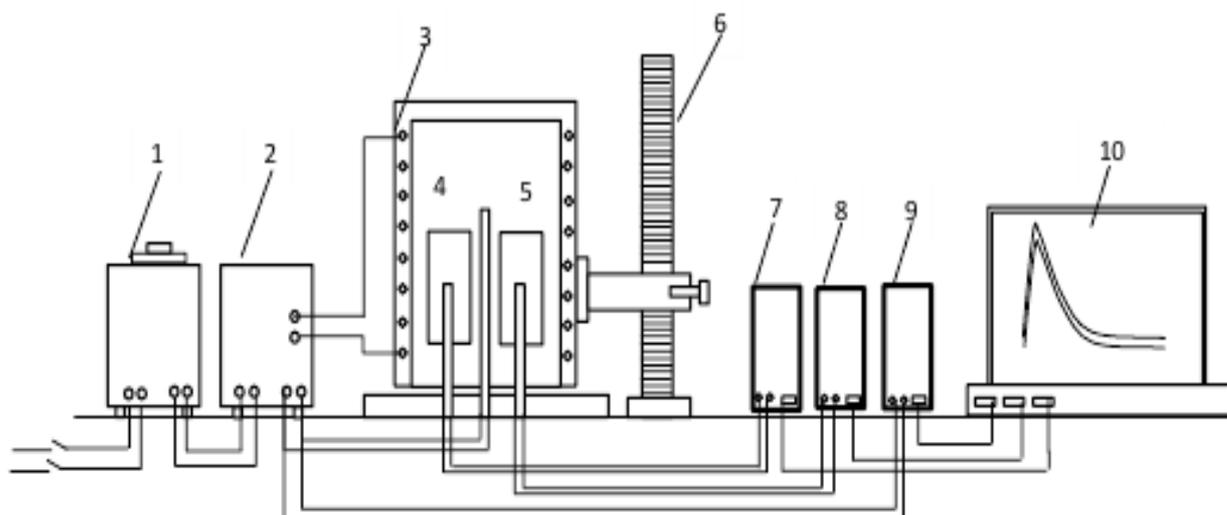


Рисунок 2.1 - Установка для определения теплоёмкости твёрдых тел в режиме «охлаждения»: 1 - автотрансформатор; 2 - терморегулятор; 3 - электропечь; 4 – измеряемый образец; 5 - эталон 6 – стойка электропечи; 7 - цифровой термометр измеряемого образца; 8 - цифровой термометр общего назначения; 9 - цифровой термометр эталона; 10 - регистрационный прибор.

Эталон (5) и исследуемый образец (4) параллельно вынимаем из электропечи (3), фиксируя снижение температуры. На компьютере (10) запись изменения

температуры по показаниям цифровых термометров «Digital Multi meter DI9208L» (7), (8) и (9) производится автоматические через определённые равные промежутки времени (в нашем случае через каждые 5 секунд), пока температура эталона и образца не снизится до 35°C.

Основным методом для определения термодинамических характеристик веществ является измерение их теплоёмкости в различных интервалах изменения температур.

Принцип измерения теплоёмкости состоит в том, что тепловой поток, проходя через центральное сечение тепломера, направляется на нагревание ампулы, в которой находится исследуемый образец. Таким образом, происходит оценка теплового потока, проходящего через тепломер. Оценка проводится, исходя из тепловой проводимости тепломера и разности температур, определяемым с использованием медного образца по независимым экспериментам. Оценка проводится при температурах не выше 600°C. Для данной методики погрешность составляет не более 5%.

При расчётах удельной теплоёмкости образцов использовали закон охлаждения Ньютона-Рихмана, сущность которого заключается в том, что любое тело, имеющее температуру больше температуры окружающей его среды, стремится к охлаждению, при этом на скорость его охлаждения оказывает влияние величина теплоёмкости тела и коэффициент теплоотдачи.

Сравнивая кривые охлаждения двух стержней из металла, имеющих определённую форму (температура здесь принимается функцией времени), для одного из которых известны теплоёмкость и скорость охлаждения (эталонный стержень), возможно вычислить теплоёмкость другого стержня, рассчитывая скорость его охлаждения.

Количество теплоты  $\delta Q$ , которое теряется разогретым телом, имеющим массу  $m$ , при охлаждении на  $dT$  °C, рассчитывается по следующей формуле:

$$\delta Q = C_p^0 m dT, \quad (2.1)$$

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

Таким образом, потеря энергии происходит через поверхность тела, и можно эту потерю рассчитать, если учитывать, что количество теплоты, которое тело теряет за промежуток времени ( $d\tau$ ) со своей поверхности, будет рассчитано по уравнению, в котором будут учитываться время, площадь поверхности ( $S$ ), а также разности температур исследуемого тела ( $T$ ) и окружающей среды ( $T_0$ ):

$$\delta Q_s = -\alpha(T - T_0) \cdot S d\tau . \quad (2.2)$$

При перепаде температур на 1 К коэффициент теплоотдачи  $\alpha$  (Вт/(м<sup>2</sup>·К)) не всегда является постоянной величиной, находится в зависимости от разницы температур, поэтому данное уравнение является приближительным. При рассмотрении теплового потока в качестве векторной величины, необходимо учитывать, что он перпендикулярен к площади поверхности, через которую при определённых значениях температуры проходят определённые количества теплоты ( $\alpha$ ), отдаваемые с 1 м<sup>2</sup> поверхности за единицу времени. Величина теплового потока определяется различными факторами: видом теплоносителя и его температурой; температурой напора; видом конвекции и режимом протекания; направлением обтекания; геометрией тела и состоянием его поверхности. Таким образом, можно констатировать, что для процесса теплоотдачи  $\alpha$ -функцию нельзя считать табличной величиной, это расчетная величина, которая определяется экспериментальным методом.

Когда с поверхности тела тепло выделяется таким образом, что для всех точек тела температура изменяется одинаково, то данный процесс можно описать выражением:

$$\delta Q = \delta Q_s \text{ и } C_p^0 m dT = -\alpha(T - T_0) \cdot S d\tau . \quad (2.3)$$

Также соотношение (2.3) можно представить следующим образом:

$$C_p^0 m \frac{dT}{d\tau} = -\alpha(T - T_0) S . \quad (2.4)$$

Если принимать, что значения  $C_p^0$ ,  $\alpha$ ,  $T$  и  $T_0$  в незначительных температурных интервалах не являются зависимыми от координат точек поверхности образцов, разогретых до температуры, равной температуре окружающей среды, то для

2-х образцов выражение (2.4) можно записать так:

$$C_{p_1}^0 m_1 s_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 s_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2. \quad (2.5)$$

Если для 2-х образцов применяется данное соотношение, при условии, что один образец служит эталоном, а образцы имеют одинаковые размеры ( $S_1=S_2$ ) и одинаковое состояние поверхностей, то, следовательно, будут равны и коэффициенты их теплоотдачи ( $\alpha_1=\alpha_2$ ), то в этом случае уравнение будет иметь вид:

$$C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2. \quad (2.6)$$

Далее, согласно (2.6), зная исходные данные - массу образцов  $m_1$  и  $m_2$ , скорости охлаждения измеряемого образца  $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$  и эталона  $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1$ , а также удельную теплоёмкость  $C_{p_1}^0$ , можно рассчитать теплоёмкость вещества  $C_{p_2}^0$ :

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

где:  $m_1$  и  $m_2$ , соответственно, массы эталона и образца;

$S_1$  и  $S_2$  - их площади поверхности;

$\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – их коэффициенты теплоотдачи.

Следовательно, из уравнения (2.7) можно предположить, что  $\alpha_1 = \alpha_2$ .

В работах [76, 82] была определена зависимость теплоёмкости алюминия и меди от температуры и получены удовлетворительные данные, а авторами [83, 84] экспериментально подтверждено успешное применение указанного метода. Также в работах [85, 86] показано, что полученные экспериментальные результаты согласуются с литературными данными. Авторы вычислили значение средней удельной теплоёмкости для марки алюминия А5N при температурах от 303 до 371 К, которое составило 826,14 Дж/кг·К (методом калориметрии), при использовании формулы (2.7) данное значение составило 892,4 Дж/кг·К, то есть полученные данные хорошо согласуются между собой. В таблице 2.1 приведены сравнительные сведения по расчётам удельной теплоёмкости марки алюминия А5N.

Таблица 2.1 - Сравнительный анализ удельной теплоемкости (Дж/кг·К) алюминия марки А5N по данным [86, 87]

| Т, К | Данные для алюминия марки А5N |         |
|------|-------------------------------|---------|
|      | по [86]                       | по [87] |
| 300  | 854.62                        | 985     |
| 400  | 949.48                        | 1020    |
| 500  | 1044.58                       | 1085    |
| 600  | 1132.48                       | 1140    |
| 700  | 1205.74                       | -       |
| 800  | 1256.92                       | -       |

Для получения сплавов в наших экспериментах использовались кристаллический кремний (ГОСТ 11069-2001) и алюминий марки А7. Для исследований сплавы были получены в печи СШОЛ (шахтная лабораторная печь сопротивления) при температурах от 750 до 850°С. В состав сплава входили: алюминий марки А7, кремниевое-алюминиевая лигатура (10,0 мас% кремния) и лигатура алюминия с барием ВаМ1, стронцием марки СтМ1 и кальцием марки КаМ1. Синтез лигатур алюминия с ЩЗМ был осуществлён предварительно в вакуумной печи сопротивления, лигатуры содержали не менее 10 мас% щёлочноземельного металла. После получения сплавов из них отливались образцы (длина 30 мм, диаметр 16 мм).

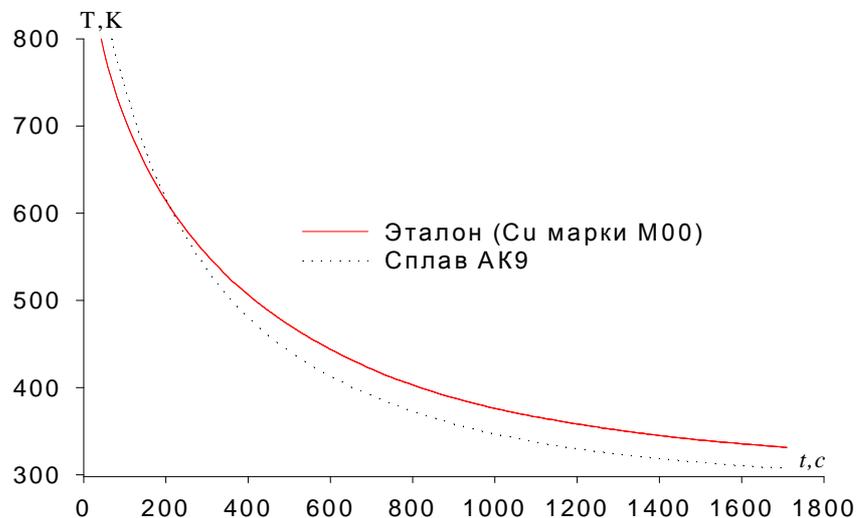
В полученных сплавах выборочно контролировался химический состав, образцы взвешивали до сплавления и после сплавления. Для исследования выбирались сплавы, в которых до и после сплавления разница по массе была не более 2%.

## 2.2. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АК9

Изучение термодинамических характеристик и зависимости теплоёмкости от температуры сплава АК9 проводилось по методике, описанной в разделе 2.1 с учетом работ [39-80].

В ходе исследования для сплава АК9 были получены температурные зависимости образцов от времени их охлаждения (рисунок 2.2), которые можно описать следующим выражением:

$$T = T_0 + \frac{1}{2} \left[ (T_1 - T_0) e^{-\tau/\tau_1} + (T_2 - T_0) e^{-\tau/\tau_2} \right]. \quad (2.8)$$



**Рисунок 2.2 - График зависимости изменения температуры образцов (Т) эталона и сплава АК9 от времени охлаждения.**

После дифференцирования соотношения (2.8) по  $\tau$ , получаем следующее выражение для определения скорости охлаждения сплава АК9:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{1}{2} \left[ - \left( \frac{T_1 - T_0}{\tau_1} \right) e^{-\tau/\tau_1} - \left( \frac{T_2 - T_0}{\tau_2} \right) e^{-\tau/\tau_2} \right]. \quad (2.9)$$

По уравнению (2.9) нами была рассчитана скорость охлаждения образцов из сплава АК9 и эталона, которые графически представлены на рисунке 2.3.

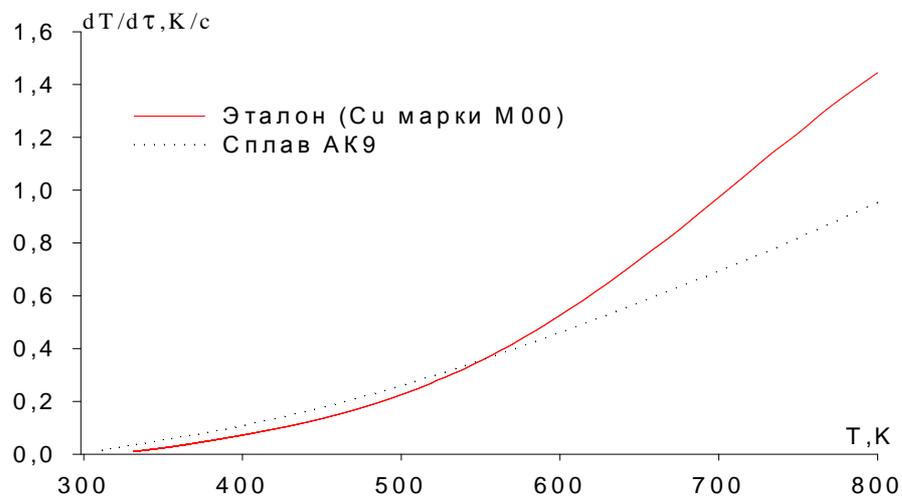


Рисунок 2.3 - Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплава АК9 и эталона.

Изучена зависимость удельной теплоёмкости от температуры для сплавов АК9 и эталона (рисунок 2.4). Исследования зависимости удельной теплоёмкости от температуры для сплавов АК9 проводили при температурах от 300 до 800 К, учитывалась также скорость охлаждения образцов, в результате было получено следующее соотношение:

$$C_p^{0,AK9} = -1.0660 + 0.0107 T - 1.7047 \cdot 10^{-5} T^2 + 9.7815 \cdot 10^{-9} T^3 \quad (R^2 = 0.9948) \quad (2.10)$$

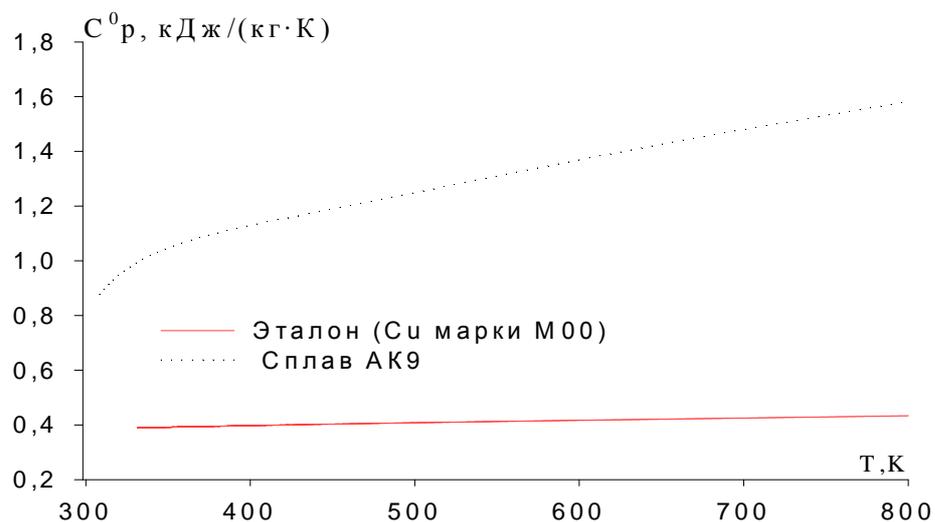


Рисунок 2.4 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости сплава АК9 и эталона.

Далее рассчитали для сплава АК9 коэффициент теплоотдачи  $\alpha(T)$  (Вт/К·м<sup>2</sup>). При расчёте использовали экспериментально полученные величин скорости охлаждения сплава и значения теплоёмкостей сплава АК9 и эталона. Расчёт проводили по формуле:

$$\alpha = \frac{Cm \frac{dT}{d\tau}}{(T-T_0) \cdot S}, \quad (2.11)$$

где:  $m$  - масса образца;

$S$  - площадь поверхности образца;

$T_0$  – температура окружающей среды;

$T$  – температура образца.

Для сплава АК9 изучена зависимость коэффициента теплоотдачи от температуры, результаты изучения приведены на рисунке 2.5.

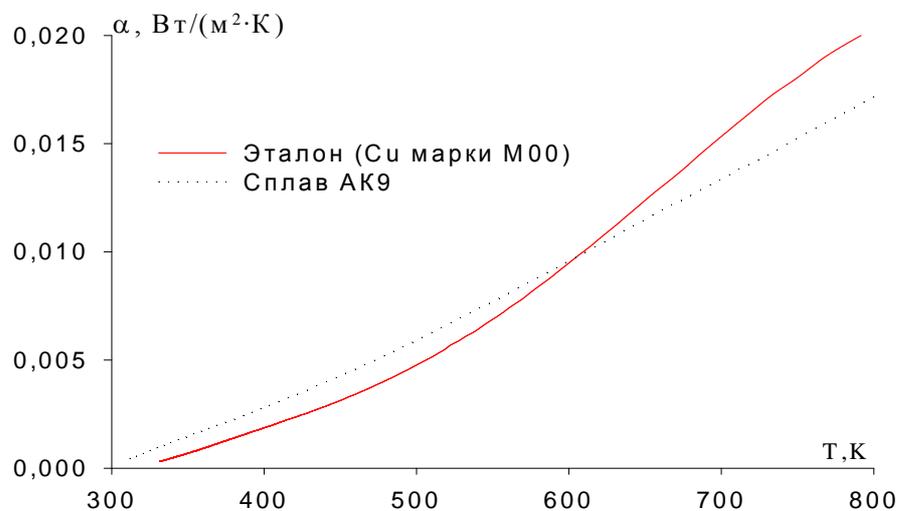


Рисунок 2.5 - Зависимость коэффициента теплоотдачи от температуры сплава АК9 и эталона: точечная линия - эксперимент, сплошная - вычисленная по формуле (2.10) [86, 87].

Для расчётов зависимости изменения термодинамических характеристик (энтропия, энтальпия и энергия Гиббса) от температуры применяли интегралы от удельной теплоёмкости по уравнениям:

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0) = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4), \quad (2.12)$$

$$S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0) = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3), \quad (2.13)$$

$$G(T) = H(T - T_0) - TS(T - T_0). \quad (2.14)$$

Зависимости изменения термодинамических характеристик (энтропии, энтальпии и энергии Гиббса) от температуры для сплава АК9, рассчитанные по уравнениям (2.12)-(2.14), представлены на рисунках 2.6-2.8.

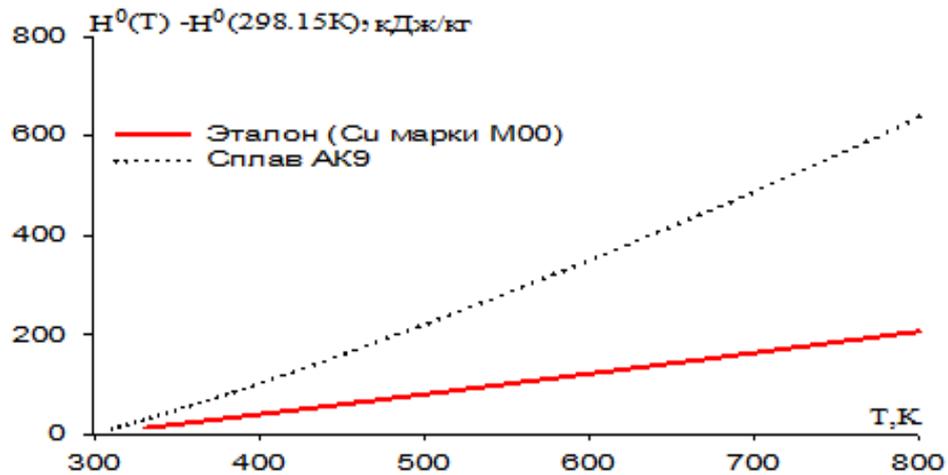


Рисунок 2.6 - Зависимость изменения энтальпии от температуры сплава АК9 и эталона [87].

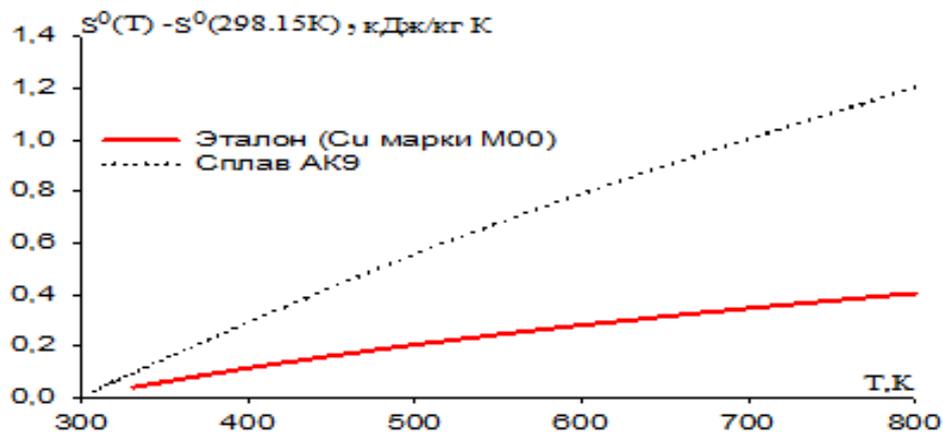


Рисунок 2.7 - Зависимость изменения энтропии от температуры для сплава АК9 и эталона [87].

Из рисунков 2.4-2.7 видно, что коэффициент теплоотдачи, удельная теплоёмкость, энтропия и энтальпия сплава АК9 повышаются при увеличении температуры, а изменение энергии Гиббса снижается (рисунок 2.8).

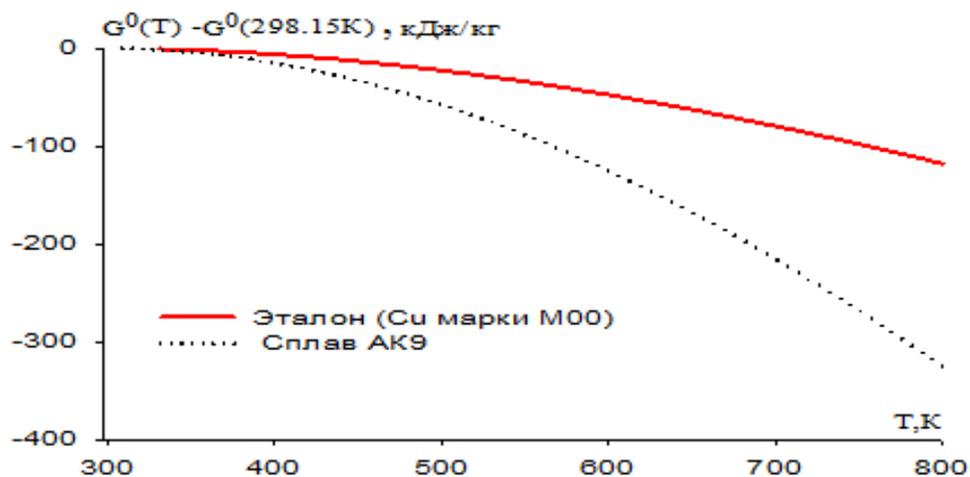


Рисунок 2.8 - Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для сплава АК9 и эталона [87].

На основании выполненных исследований можно заключить, что полученные уравнения зависимостей теплофизических и термодинамических характеристик от температуры для сплава АК9 описывают свойства указанного сплава с точностью  $R^2_{\text{корр.}} = 0.999$ .

### 2.3. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АК9, модифицированного кальцием

По методике, приведённой в разделе 2.1, изучены зависимости температуры охлаждения образцов из сплава АК9, модифицированного кальцием, от времени, которые представлены на рисунке 2.9.

Также изучена зависимость скорости охлаждения образцов модифицированного кальцием сплава АК9 (рисунок 2.10).

Для образцов сплава АК9 скорость их охлаждения была рассчитана, согласно уравнению (2.9). Для исследованных сплавов определены значения коэффициентов  $\Delta T_{01}$ ,  $\tau_1$ ,  $\Delta T_{02}$ ,  $\tau_2$  из уравнения (2.11), которые приведены в таблице 2.2.

Для модифицированного кальцием сплава АК9 были вычислены значения удельной теплоёмкости с использованием значений скоростей охлаждения данного сплава, согласно уравнению (2.9).

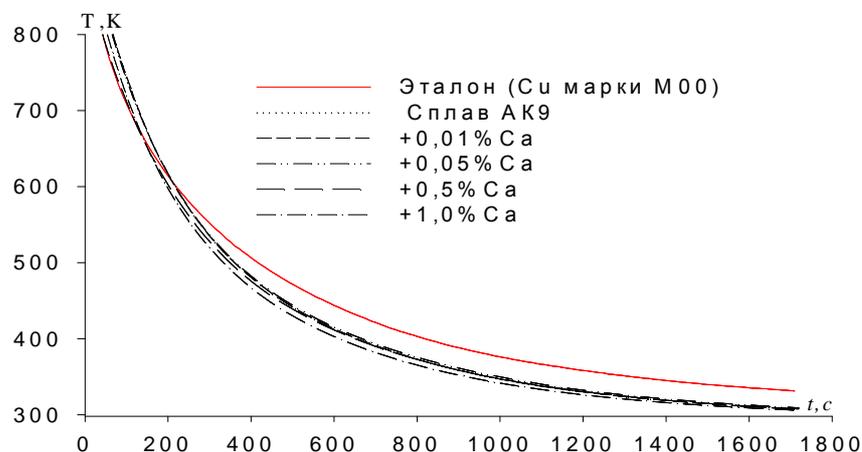


Рисунок 2.9 - Кривые зависимости температуры образцов из сплава АК9, модифицированного кальцием, от времени охлаждения.

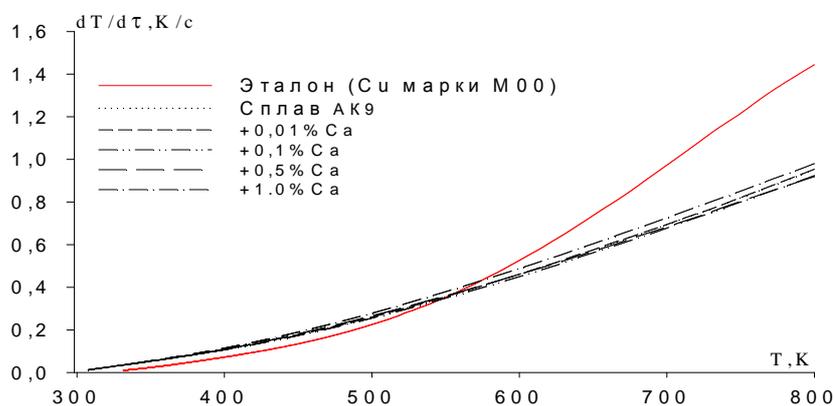


Рисунок 2.10 - Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплава АК9, модифицированного кальцием.

С применением программы SigmaPlot и уравнения (2.9) получены нижеследующие коэффициенты для уравнения (2.15), описывающего температурную зависимость удельной теплоёмкости сплава АК9 и сплавов, модифицированных кальцием, значения коэффициентов в уравнении (2.15) представлены в таблице 2.3.

$$C_P^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (2.15)$$

Вычисленные значения  $C_P^0$  для образцов из сплава АК9, модифицированного кальцием, через 100 К представлены в таблице 2.4 и на рисунке 2.11.

Таблица 2.2 - Значения коэффициентов  $\Delta T_1$ ,  $\tau_1$ ,  $\Delta T_2$ ,  $\tau_2$  в уравнении (2.9) для сплава АК9, модифицированного кальцием, и эталона

| Содержание кальция в сплаве АК9, мас% | $T_1 - T_0$ , К | $\tau_1$ , с | $T_2 - T_0$ , К | $\tau_2$ , с | $(T_1 - T_0)/\tau_1$ , К/с | $(T_2 - T_0)/\tau_2$ , К/с | $T_0$ , К |
|---------------------------------------|-----------------|--------------|-----------------|--------------|----------------------------|----------------------------|-----------|
| Эталон (Cu марки М00)                 | 388.04          | 129.62       | 376.28          | 466.72       | 2.99                       | 0.81                       | 298.83    |
| Сплав АК9                             | 387.96          | 128.89       | 377.66          | 465.55       | 3.01                       | 0.81                       | 293.30    |
| (1) +0.1                              | 305.90          | 147.95       | 356.59          | 524.93       | 2.07                       | 0.68                       | 293.95    |
| (1)+0.3                               | 305.00          | 153.63       | 345.70          | 543.60       | 1.99                       | 0.64                       | 294.52    |
| (1)+0.5                               | 306.53          | 152.87       | 347.43          | 540.89       | 2.01                       | 0.64                       | 295.99    |
| (1)+1.0                               | 295.38          | 150.91       | 332.50          | 510.49       | 1.96                       | 0.65                       | 294.62    |

Таблица 2.3 - Значения коэффициентов a, b, c, d в уравнении (2.15) для эталона и сплава АК9 с кальцием

| Содержание кальция в сплаве АК9, мас% | a, Дж/кг·К | b, Дж/кг·К <sup>2</sup> | c, Дж/кг·К <sup>3</sup> | d, Дж/кг·К <sup>4</sup> | Коэффициент корреляции R, % |
|---------------------------------------|------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| Эталон (Cu марки М00)                 | 0.3245     | $2.75 \cdot 10^{-4}$    | $-2.87 \cdot 10^{-7}$   | $1.42 \cdot 10^{-10}$   | 1,00                        |
| Сплав АК9 (1)                         | -1.066     | $1.07 \cdot 10^{-2}$    | $-1.70 \cdot 10^{-5}$   | $9.78 \cdot 10^{-9}$    | 0.9948                      |
| (1) +0.01                             | -0.9692    | $1.01 \cdot 10^{-2}$    | $-1.57 \cdot 10^{-5}$   | $8.82 \cdot 10^{-9}$    | 0.9947                      |
| (1) +0.1                              | -1.8375    | $1.49 \cdot 10^{-2}$    | $-2.39 \cdot 10^{-5}$   | $1.36 \cdot 10^{-8}$    | 0.9935                      |
| (1) +0.5                              | -1.9241    | $1.56 \cdot 10^{-2}$    | $-2.54 \cdot 10^{-5}$   | $1.48 \cdot 10^{-8}$    | 0.9939                      |
| (1) +1.0                              | 0.28090    | $5.07 \cdot 10^{-3}$    | $-7.52 \cdot 10^{-6}$   | $4.80 \cdot 10^{-9}$    | 0.9929                      |

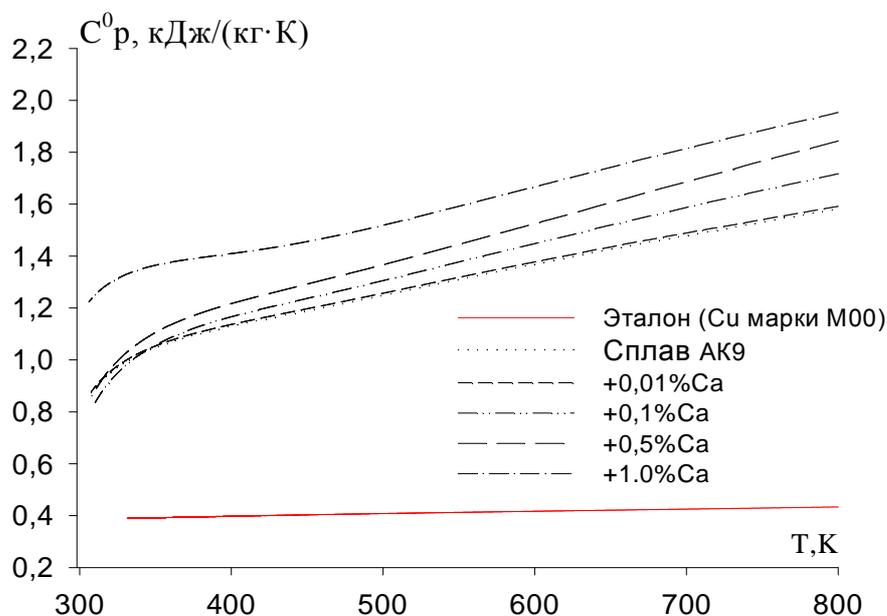


Рисунок 2.11 - Зависимость удельной теплоёмкости от температуры для образцов из сплава АК9, модифицированного кальцием.

Таблица 2.4 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) эталона и сплава АК9, модифицированного кальцием

| Содержание кальция в сплаве АК9, мас% | T, К   |        |        |        |        |        |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                       | 300    | 400    | 500    | 600    | 700    | 800    |
| Эталон                                | 0.3850 | 0.3977 | 0.4080 | 0.4169 | 0.4251 | 0.4336 |
| Сплав АК9                             | 0.8750 | 1.1148 | 1.2490 | 1.3364 | 1.4358 | 1.6060 |
| (1) +0.01                             | 0.8895 | 1.1296 | 1.2683 | 1.3583 | 1.4527 | 1.6044 |
| (1) +0.1                              | 0.8523 | 1.1759 | 1.3495 | 1.4549 | 1.5739 | 1.7885 |
| (1) +0.5                              | 0.8705 | 1.2003 | 1.3767 | 1.4883 | 1.6237 | 1.8714 |
| (1) +1.0                              | 1.2555 | 1.4141 | 1.5375 | 1.6545 | 1.7940 | 1.9847 |

После расчёта теплоёмкости сплавов и полученным экспериментально значениям скорости охлаждения образцов рассчитали зависимости коэффициентов теплоотдачи ( $\alpha$ , Вт/К·м<sup>2</sup>) образцов от температуры. Полученные результаты графически представлены на рисунке 2.12 и в таблице 2.5.

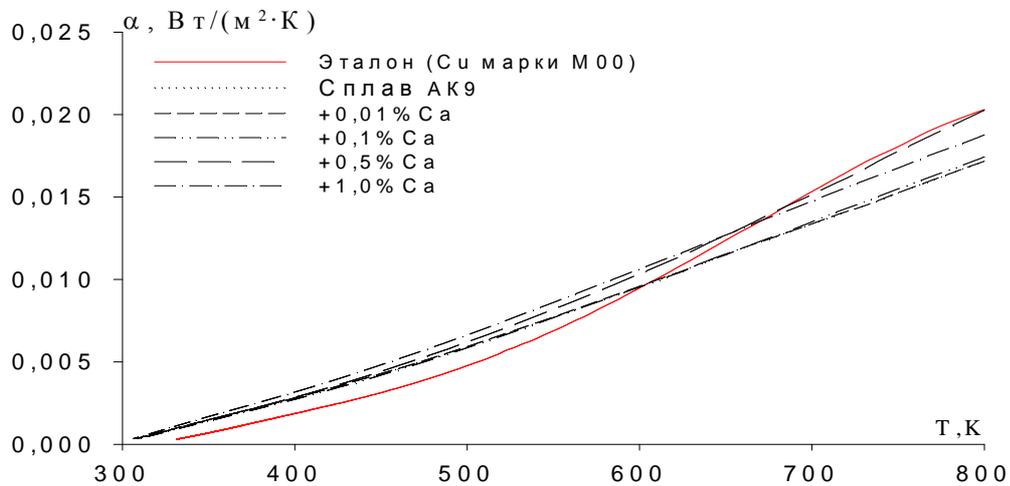


Рисунок 2.12 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи эталона и сплава АК9, модифицированного кальцием.

Таблица 2.5 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м<sup>2</sup>) сплава АК9, модифицированного кальцием, и эталона

| Содержание кальция в сплаве АК9, мас% | T, К   |        |        |        |        |        |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                       | 300    | 400    | 500    | 600    | 700    | 800    |
| Эталон (Cu марки М00)                 | 0.0003 | 0.0019 | 0.0049 | 0.0095 | 0.0152 | 0.0205 |
| Сплав АК9 (1)                         | 0.0003 | 0.0028 | 0.0059 | 0.0095 | 0.0134 | 0.0170 |
| (1)+0.01                              | 0.0003 | 0.0028 | 0.0059 | 0.0095 | 0.0134 | 0.0170 |
| (1)+0.1                               | 0.0003 | 0.0027 | 0.0059 | 0.0095 | 0.0134 | 0.0171 |
| (1)+0.5                               | 0.0003 | 0.0029 | 0.0062 | 0.0105 | 0.0151 | 0.0205 |
| (1)+1.0                               | 0.0003 | 0.0032 | 0.0067 | 0.0105 | 0.0150 | 0.0191 |

Для исследуемого сплава были вычислены зависимости изменения термодинамических характеристик (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) от температуры с помощью интегралов от удельной теплоёмкости, согласно уравнениям (2.12)-(2.14).

Полученные результаты расчёта изменения термодинамических характеристик для модифицированного кальцием сплава АК9, сделанные с интервалом 100 К, приводятся в таблице 2.6 и на рисунках 2.13-2.15.

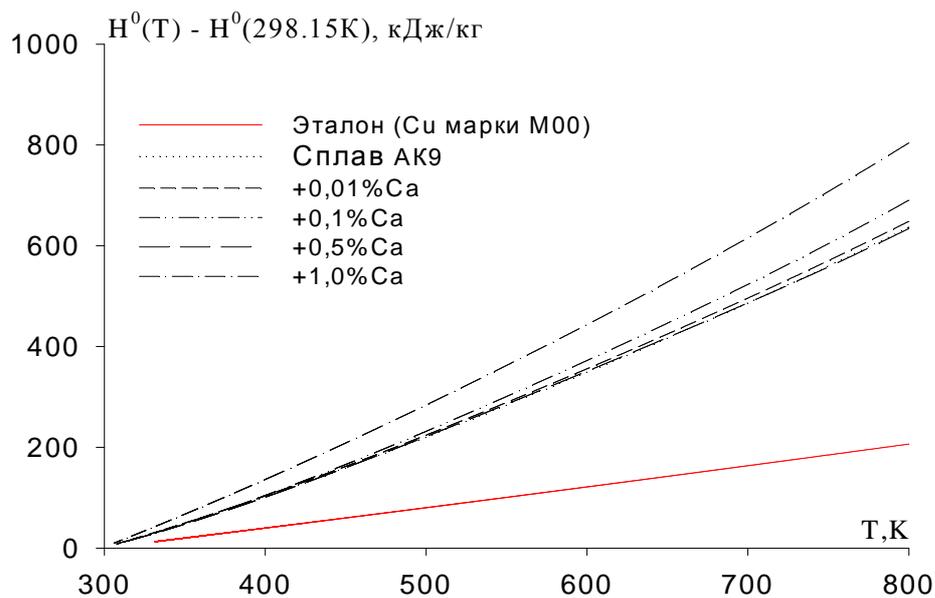


Рисунок 2.13 – Температурная зависимость изменения энтальпии эталона и сплава АК9, модифицированного кальцием.

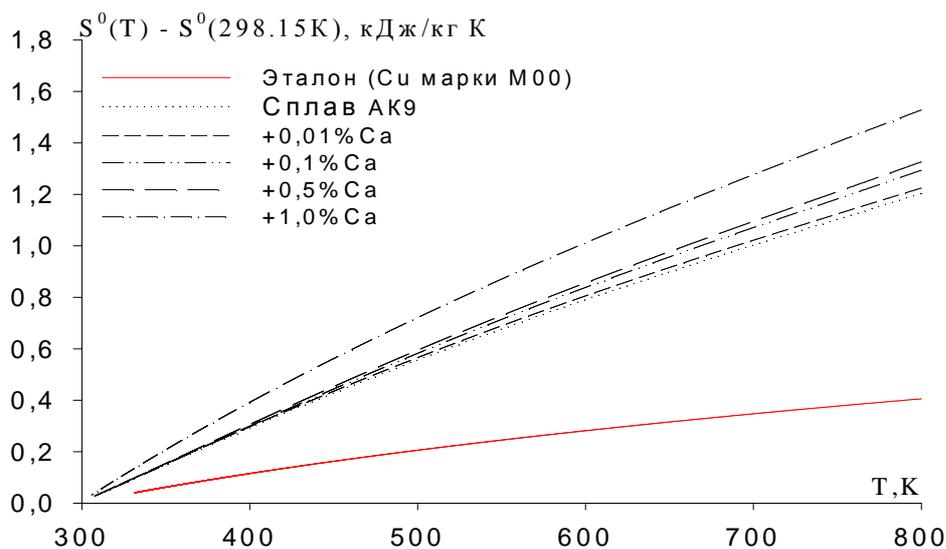


Рисунок 2.14 - Температурная зависимость изменения энтропии эталона и сплава АК9, модифицированного кальцием.

Таблица 2.6 - Зависимость изменения термодинамических характеристик от температуры сплава АК9, модифицированного кальцием, и медного эталона марки МОО

| Т, К  | Эталон<br>(Cu мар-<br>ки МОО)                      | Сплав<br>АК9 | Сплав<br>АК9+0.05%<br>Са | Сплав<br>АК9+0.1%<br>Са | Сплав<br>АК9+0.5%<br>Са | Сплав<br>АК9+1.0%<br>Са |
|---|--|--------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|   | $[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$ для сплавов |              |                          |                         |                         |                         |
| 300   | 0.7120   | 1.611316     | 1.640432                 | 1.569375                | 1.526704                | 2.3195                  |
| 400   | 39.8686  | 102.059      | 103.6749                 | 104.5695                | 101.028                 | 136.2135                |
| 500   | 80.1679  | 220.571      | 224.2142                 | 231.7492                | 221.4144                | 283.9662                |
| 600   | 121.4193   | 349.4634     | 355.7565                 | 372.1961                | 350.8629                | 443.5014                |
| 700   | 163.5173   | 486.921      | 496.0932                 | 523.1827                | 486.4062                | 615.6225                |
| 800   | 206.4419   | 636.9977     | 648.3085                 | 690.1668                | 633.933                 | 804.0125                |
| $[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/кг} \cdot \text{K}$ для сплавов |  |              |                          |                         |                         |                         |
| 300   | 0.0024   | 0.005388     | 0.005484                 | 0.005247                | 0.00536                 | 0.0077                  |
| 400   | 0.1154   | 0.292712     | 0.297328                 | 0.299328                | 0.305711                | 0.391853                |
| 500   | 0.2058   | 0.556617     | 0.565685                 | 0.582404                | 0.594561                | 0.721043                |
| 600   | 0.2816   | 0.791382     | 0.805212                 | 0.83818                 | 0.855796                | 1.011587                |
| 700   | 0.3473   | 1.003086     | 1.021292                 | 1.070695                | 1.094594                | 1.276638                |
| 800   | 0.4055   | 1.203241     | 1.224248                 | 1.293355                | 1.325947                | 1.527916                |
| $[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$ для сплавов                |  |              |                          |                         |                         |                         |
| 300   | -0.0042  | -0.00498     | -0.00491                 | -0.00485                | -0.08134                | -0.0071                 |
| 400   | -6.27802   | -15.0258     | -15.2562                 | -15.1617                | -21.2565                | -20.5275                |
| 500   | -22.7266   | -57.7372     | -58.6281                 | -59.4528                | -75.8658                | -76.5553                |
| 600   | -47.5615   | -125.366     | -127.371                 | -130.712                | -162.614                | -163.451                |
| 700   | -79.5877   | -215.239     | -218.811                 | -226.304                | -279.81                 | -278.024                |
| 800   | -117.957   | -325.595     | -331.09                  | -344.517                | -426.824                | -418.32                 |
| * $T_0 = 298,15 \text{ K}$ .                                      |  |              |                          |                         |                         |                         |

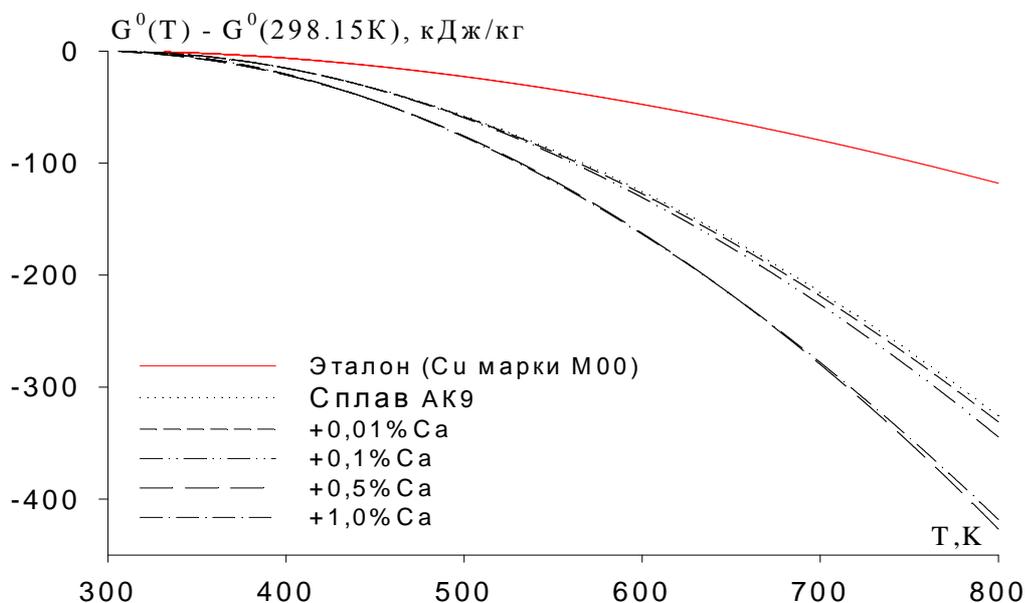


Рисунок 2.15 - Изменения энергии Гиббса, эталона и сплава АК9, модифицированного кальцием, от температуры.

Проведенные исследования показали, что энтальпия и энтропия изученных сплавов, а также их удельные теплоёмкости увеличиваются при повышении температуры, а величины энергии Гиббса, наоборот, снижаются. Добавки кальция к сплаву АК9 увеличивают его теплоёмкость.

#### 2.4. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АК9, модифицированного стронцием

По методике, приведённой в разделе 2.1, изучены зависимости температуры охлаждения образцов из сплава АК9, модифицированного стронцием, от времени, которые приводятся на рисунке 2.16.

Для модифицированного стронцием сплава АК9 и эталона скорости охлаждения образцов рассчитаны по уравнению (2.9) (рисунок 2.17).

Для исследованных сплавов определены значения коэффициентов  $\Delta T_{01}$ ,  $\tau_1$ ,  $\Delta T_{02}$ ,  $\tau_2$  из уравнения (2.11), которые приведены в таблице 2.7.

Для определения зависимости удельной теплоёмкости от температуры и добавок стронция в сплаве АК9 использовано уравнение (2.9). Графическое изо-

бражение удельной теплоемкости сплавов показано на рисунке 2.18 и в таблице 2.8.

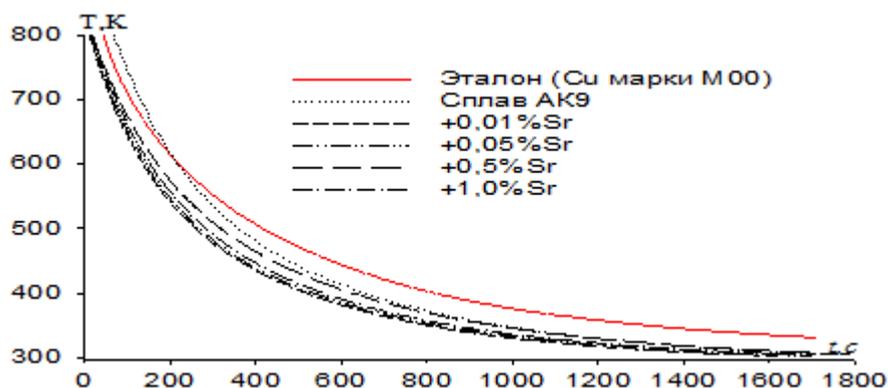


Рисунок 2.16 - Временная зависимость температуры охлаждения эталона и образцов из сплава АК9, модифицированного стронцием.

Таблица 2.7 - Значения коэффициентов  $\Delta T_1$ ,  $\tau_1$ ,  $\Delta T_2$ ,  $\tau_2$  в уравнении (2.9) для модифицированного стронцием сплава АК9

| Содержание стронция в сплаве АК9, мас% | $\Delta T_1$ , К | $\tau_1$ , с | $\Delta T_2$ , К | $\tau_2$ , с | $\Delta T_1/\tau_1$ , К/с | $\Delta T_2/\tau_2$ , К/с | $\Delta T_0$ , К |
|--|------------------|--------------|------------------|--------------|---------------------------|---------------------------|------------------|
| Эталон Cu марки М00                    | 388.04           | 129.62       | 376.28           | 466.72       | 2.99                      | 0.81                      | 298.83           |
| Сплав АК9                              | 387.96           | 128.89       | 377.66           | 465.55       | 3.01                      | 0.81                      | 293.30           |
| Сплав АК9+0.01                         | 233.07           | 142.64       | 338.96           | 523.07       | 1.63                      | 0.65                      | 310.51           |
| Сплав АК9+0.1                          | 231.00           | 143.92       | 335.94           | 527.79       | 1.60                      | 0.64                      | 307.74           |
| Сплав АК9+0.5                          | 231.20           | 143.79       | 336.24           | 527.31       | 1.61                      | 0.64                      | 308.01           |
| Сплав АК9+1.0                          | 231.42           | 133.37       | 315.28           | 492.54       | 1.74                      | 0.64                      | 295.09           |

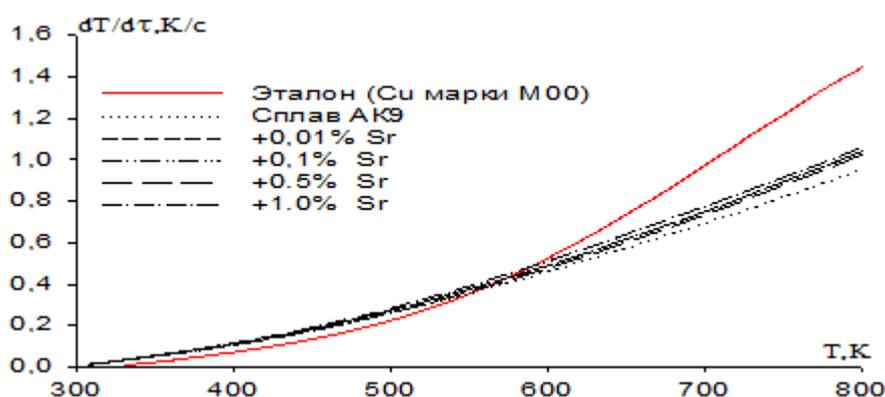


Рисунок 2.17 - Зависимости скоростей охлаждения сплава АК9, модифицированного стронцием, и эталона от температуры.

Таблица 2.8 - Удельная теплоёмкость (кДж/кг·К) модифицированного стронцием сплава АК9 в зависимости от температуры

| Содержание стронция в сплаве АК9, мас% | Т, К   |        |        |        |        |        |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|  | 300    | 400    | 500    | 600    | 700    | 800    |
| Эталон Cu марки М00                    | 0.3850 | 0.3977 | 0.4080 | 0.4169 | 0.4251 | 0.4336 |
| Сплав АК9                              | 0.8750 | 1.1148 | 1.2490 | 1.3364 | 1.4358 | 1.6060 |
| Сплав АК9+0.01                         | 0.8784 | 1.1887 | 1.4396 | 1.6533 | 1.8522 | 2.0589 |
| Сплав АК9+0.1                          | 0.8938 | 1.2097 | 1.4649 | 1.6824 | 1.8849 | 2.0952 |
| Сплав АК9+0.5                          | 0.9477 | 1.2733 | 1.5234 | 1.7291 | 1.9217 | 2.1325 |
| Сплав АК9+1.0                          | 1.3051 | 1.5850 | 1.8048 | 1.9761 | 2.1103 | 2.2192 |

С применением программы Sigma Plot, обрабатывая кривые рисунка 2.18, получены нижеследующие коэффициенты уравнения (2.15), описывающего температурную зависимость удельной теплоёмкости сплава АК9 и сплавов, модифицированных стронцием, которые подчиняются уравнению (2.16) и представлены в таблице 2.9.

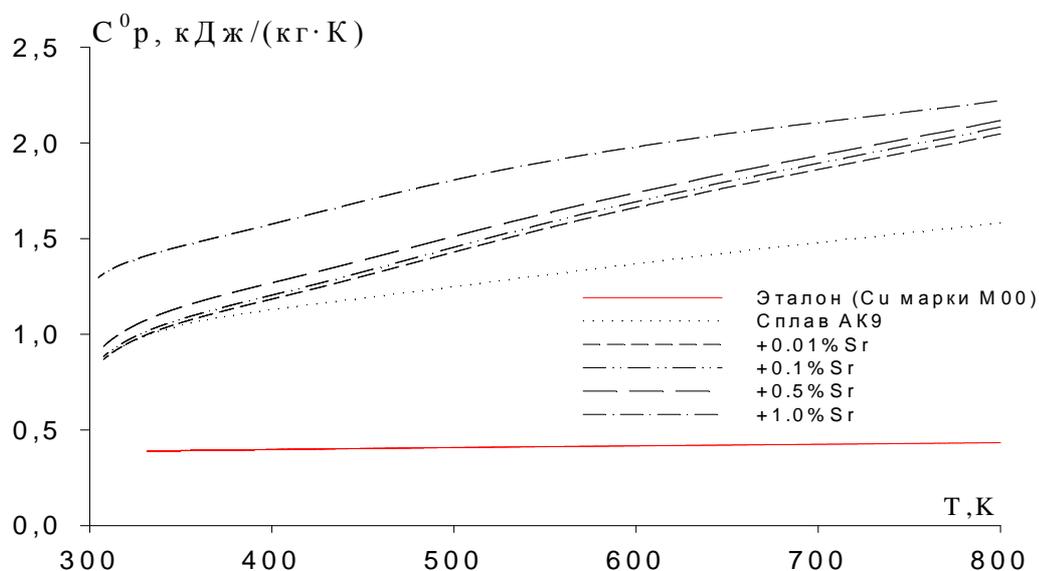


Рисунок 2.18 - Зависимости удельных теплоёмкостей сплава АК9, модифицированного стронцием, и эталона от температуры.

Таблица 2.9 - Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  в уравнении (2.15) для эталона и сплава АК9 со стронцием

| Содержание стронция в сплаве АК9, мас% | $a$ , Дж/кг·К | $b$ , Дж/кг·К <sup>2</sup> | $c$ , Дж/кг·К <sup>3</sup> | $d$ , Дж/кг·К <sup>4</sup> | Коэффициент корреляции $R$ , % |
|--|---------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| Эталон (Cu марки М00)                  | 0.3245        | $2.75 \cdot 10^{-4}$       | $-2.87 \cdot 10^{-7}$      | $1.42 \cdot 10^{-10}$      | 1.00                           |
| Сплав АК9                              | -1.066        | $1.07 \cdot 10^{-2}$       | $-1.70 \cdot 10^{-5}$      | $9.78 \cdot 10^{-9}$       | 0.9948                         |
| Сплав АК9+0.01                         | -0.634        | $6.94 \cdot 10^{-3}$       | $-7.46 \cdot 10^{-5}$      | $3.73 \cdot 10^{-9}$       | 0.9988                         |
| Сплав АК9+0.1                          | -0.6455       | $7.07 \cdot 10^{-3}$       | $-7.59 \cdot 10^{-6}$      | $3.80 \cdot 10^{-9}$       | 0.9988                         |
| Сплав АК9+0.5                          | -0.7948       | $8.35 \cdot 10^{-3}$       | $-1.00 \cdot 10^{-5}$      | $5.21 \cdot 10^{-9}$       | 0.9986                         |
| Сплав АК9+1.0                          | -0.01140      | $5.81 \cdot 10^{-3}$       | $-5.32 \cdot 10^{-6}$      | $1.93 \cdot 10^{-9}$       | 0.9994                         |

После расчёта теплоёмкости сплавов и полученным экспериментально значениям скорости охлаждения образцов сплавов АК9, модифицированных стронцием, рассчитали зависимости коэффициентов теплоотдачи ( $\alpha$ , Вт/К·м<sup>2</sup>) образцов

от температуры (по уравнению 2.13). Полученные результаты графически представлены на рисунке 2.19 и в таблице 2.10.

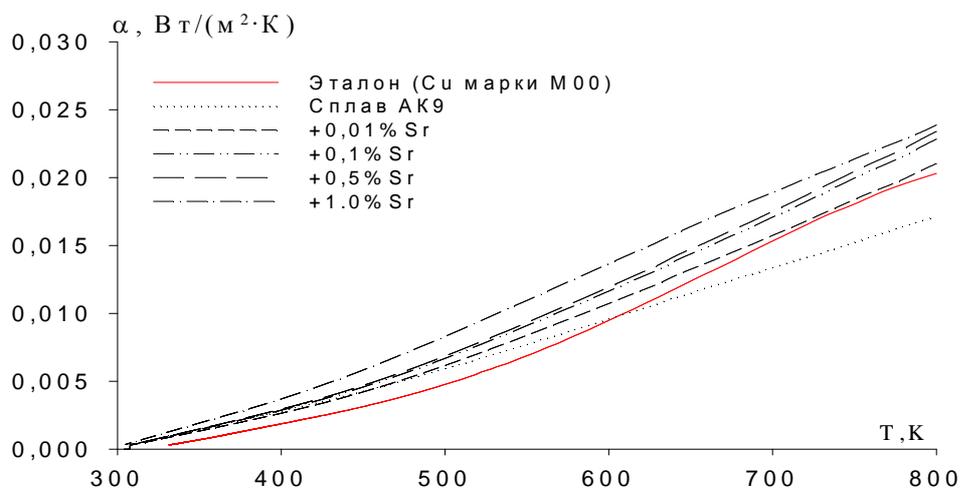


Рисунок 2.19 - Зависимость коэффициента теплоотдачи для сплава АК9, модифицированного стронцием, от температуры.

Таблица 2.10 - Зависимость коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²) от температуры для сплава АК9, модифицированного стронцием

| Содержание стронция в сплаве АК9, мас% | Т, К   |        |        |        |        |        |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|  | 300    | 400    | 500    | 600    | 700    | 800    |
| Эталон (Cu марки М00)                  | 0.0003 | 0.0019 | 0.0049 | 0.0095 | 0.0152 | 0.0205 |
| АК9                                    | 0.0003 | 0.0028 | 0.0059 | 0.0095 | 0.0134 | 0.0170 |
| +0.01 Sr                               | 0.0003 | 0.0026 | 0.0061 | 0.0107 | 0.0157 | 0.0207 |
| +0.1 Sr                                | 0.0003 | 0.0028 | 0.0066 | 0.0117 | 0.0171 | 0.0225 |
| +0.5 Sr                                | 0.0003 | 0.0029 | 0.0068 | 0.0119 | 0.0175 | 0.0230 |
| +1.0 Sr                                | 0.0003 | 0.0037 | 0.0084 | 0.0138 | 0.0192 | 0.0238 |

Для исследуемого сплава были вычислены зависимости изменения термодинамических характеристик (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) от температуры с помощью интегралов от удельной теплоёмкости, согласно уравнениям (2.12)-(2.14).

Полученные результаты расчёта изменения термодинамических характеристик для модифицированного стронцием сплава АК9, сделанные с интервалом 100 К, приводятся в таблице 2.11 и на рисунках 2.20-2.22.

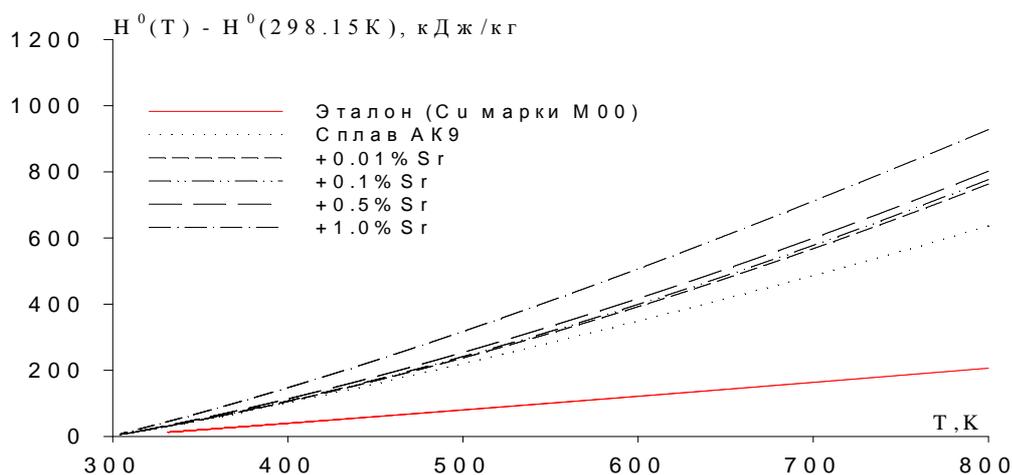


Рисунок 2.20 - Зависимости изменения энтальпии для сплавов АК9, модифицированных стронцием, от температуры.

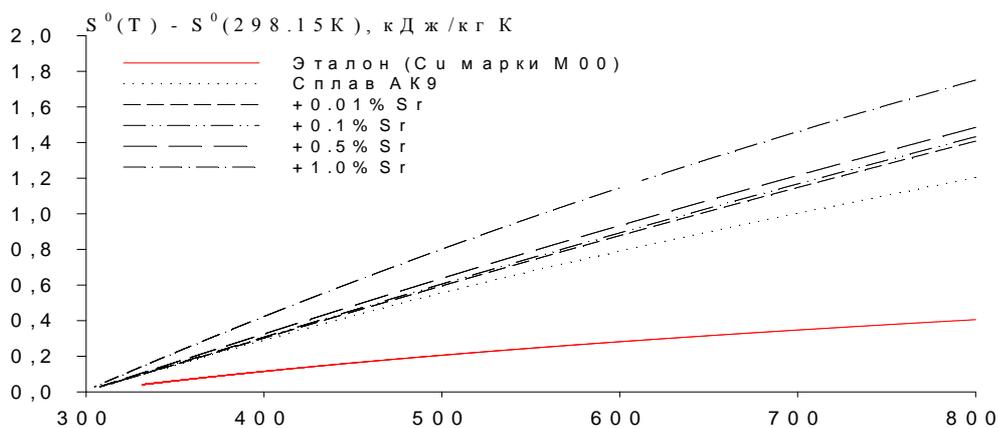


Рисунок 2.21 - Зависимости изменения энтропии для сплавов АК9, модифицированных стронцием, от температуры.

Таблица 2.11 - Зависимости изменения термодинамических характеристик сплавов АК9, модифицированных стронцием, от температуры

| Т, К  | Эталон<br>(Cu марки<br>МОО)                        | Сплав<br>АК9 | Сплав<br>АК9+0.01%<br>Sr | Сплав<br>АК9+0.1%<br>Sr | Сплав<br>АК9+0.5%<br>Sr | Сплав<br>АК9+1.0%<br>Sr |
|---|--|--------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|   | $[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$ для сплавов |              |                          |                         |                         |                         |
| 300   | 0.7120   | 1.6113       | 1.6191                   | 1.6476                  | 1.7469                  | 2.4088                  |
| 400   | 39.8686  | 102.059      | 105.5652                 | 107.4246                | 113.5596                | 147.4476                |
| 500   | 80.1679  | 220.571      | 237.3842                 | 241.5661                | 253.8944                | 317.3612                |
| 600   | 121.4193   | 349.4634     | 392.2424                 | 399.1525                | 416.7571                | 506.7056                |
| 700   | 163.5173   | 486.921      | 567.5467                 | 577.5460                | 599.2766                | 711.1928                |
| 800   | 206.4419   | 636.9977     | 762.9444                 | 776.3905                | 801.7057                | 927.6908                |
| $[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/кг} \cdot \text{K}$ для сплавов |  |              |                          |                         |                         |                         |
| 300   | 0.0024   | 0.0053       | 0.0054                   | 0.0055                  | 0.0058                  | 0.0081                  |
| 400   | 0.1154   | 0.2927       | 0.3023                   | 0.3076                  | 0.3253                  | 0.4234                  |
| 500   | 0.2058   | 0.5566       | 0.5954                   | 0.6059                  | 0.6374                  | 0.8016                  |
| 600   | 0.2816   | 0.7913       | 0.8772                   | 0.8926                  | 0.9337                  | 1.1464                  |
| 700   | 0.3473   | 1.0030       | 1.1470                   | 1.1672                  | 1.2147                  | 1.4613                  |
| 800   | 0.4055   | 1.2032       | 1.4076                   | 1.4324                  | 1.4847                  | 1.7502                  |
| $[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$ для сплавов                |  |              |                          |                         |                         |                         |
| 300   | -0.0042  | -0.0050      | -0.0050                  | -0.0051                 | -0.0054                 | -0.0075                 |
| 400   | -6.27802   | -15.0258     | -15.3581                 | -15.6286                | -16.5449                | -21.9022                |
| 500   | -22.7266   | -57.7372     | -60.3228                 | -61.3853                | -64.7920                | -83.4460                |
| 600   | -47.5615   | -125.3660    | -134.0553                | -136.4168               | -143.4857               | -181.1084               |
| 700   | -79.5877   | -215.2393    | -235.3550                | -239.5011               | -251.0224               | -311.7244               |
| 800   | -117.957   | -325.5952    | -363.1464                | -369.5441               | -386.0600               | -472.5031               |

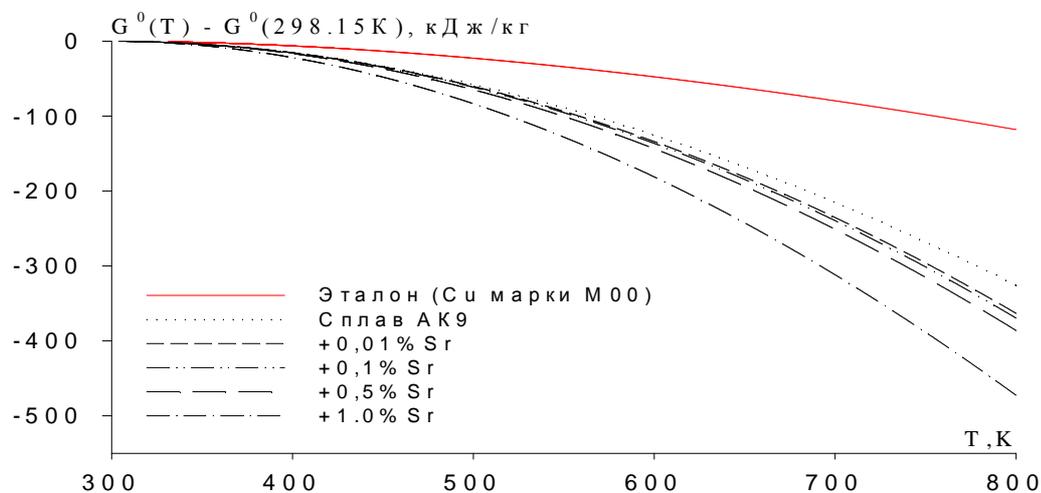


Рисунок 2.22 - Зависимости изменения энергии Гиббса для сплавов АК9, модифицированных стронцием, от температуры.

Таким образом, проведенные исследования показали, что энтальпия и энтропия изученных сплавов, а также их удельные теплоёмкости увеличиваются при повышении температуры, а величины энергии Гиббса, наоборот, снижаются. Добавки стронция к сплаву АК9 увеличивают его теплоёмкость.

### **2.5. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АК9, модифицированного барием**

Полученные в результате экспериментов кривые охлаждения для образцов сплава АК9, модифицированного барием, от времени представлены на рисунке 2.23.

В таблице 2.12 представлены значения коэффициентов  $\Delta T_1$ ,  $\tau_1$ ,  $\Delta T_2$ ,  $\tau_2$  для исследованных сплавов в уравнении (2.9).

Графический вид скорости охлаждения образцов из сплавов представлен на рисунке 2.24.

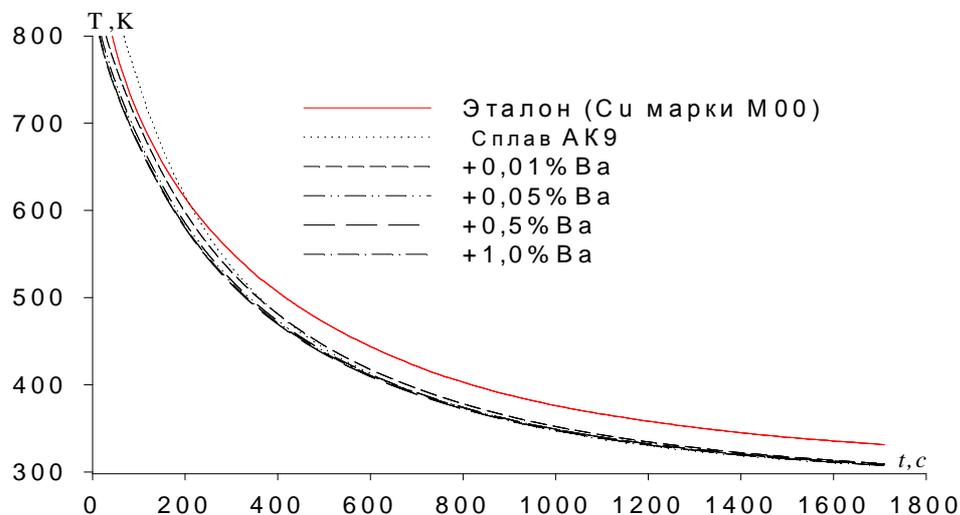


Рисунок 2.23 – Температурная зависимость образцов из модифицированного барием сплава АК9 от времени охлаждения.

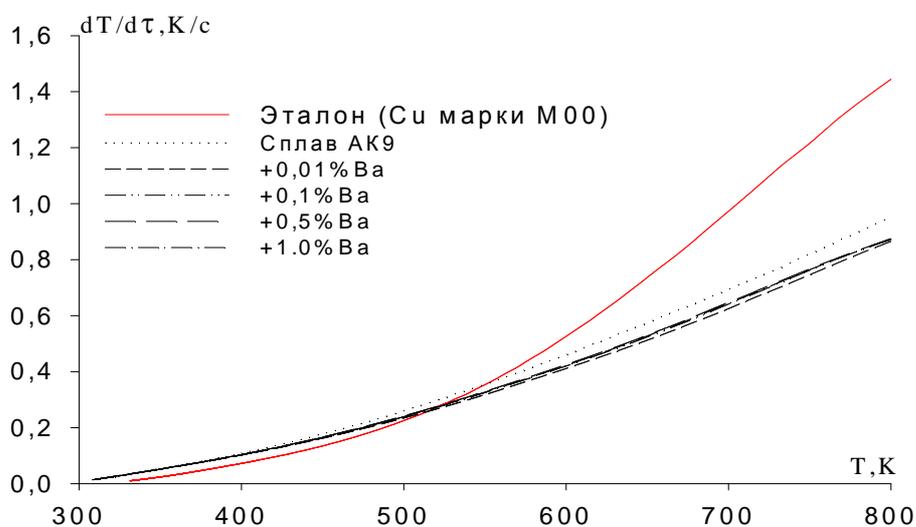


Рисунок 2.24 - Зависимость температуры и скорости охлаждения образцов сплава АК9, модифицированного барием.

Удельную теплоёмкость модифицированного барием сплава АК9 определяли при температурах от 300 до 800 К по теплоёмкости эталона и скорости охлаждения образцов. Зависимости удельных теплоёмкостей от температуры модифицированных барием сплавов АК9 представлены на рисунке 2.25 и в таблице 2.13.

Таблица 2.12 - Значения коэффициентов  $\Delta T_1, \tau_1, \Delta T_2, \tau_2$  в уравнении (2.9) для сплава АК9 модифицированного барием

| Содержание Ва в сплаве АК9, мас% | $\Delta T_1, K$ | $\tau_1, c$ | $\Delta T_2, K$ | $\tau_2, c$ | $\Delta T_1/\tau_1, K/c$ | $\Delta T_2/\tau_2, K/c$ | $\Delta T_0, K$ |
|----------------------------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|--------------------------|--------------------------|-----------------|
| Эталон (Си марки М00)            | 388.04          | 129.62      | 376.28          | 466.72      | 2.99                     | 0.81                     | 298.83          |
| Сплав АК9                        | 387.96          | 128.89      | 377.66          | 465.55      | 3.01                     | 0.81                     | 293.30          |
| Сплав АК9+0.01                   | 204.53          | 151.82      | 358.05          | 546.48      | 1.35                     | 0.66                     | 294.52          |
| Сплав АК9+0.1                    | 196.65          | 151.82      | 344.26          | 546.48      | 1.30                     | 0.63                     | 293.70          |
| Сплав АК9+0.5                    | 200.34          | 155.73      | 331.58          | 559.03      | 1.29                     | 0.59                     | 292.17          |
| Сплав АК9+1.0                    | 200.34          | 155.73      | 331.58          | 559.03      | 1.29                     | 0.59                     | 293.51          |

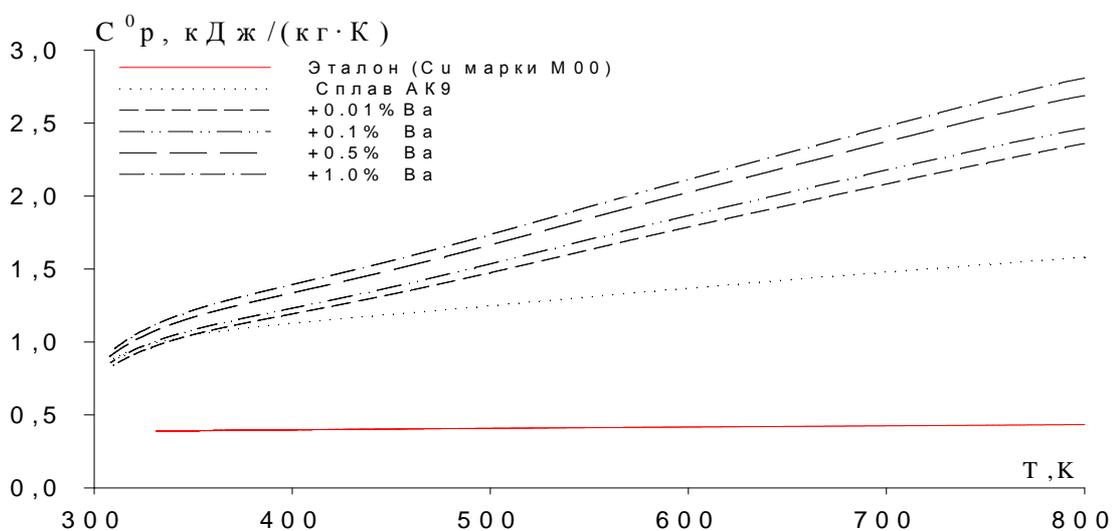


Рисунок 2.25 - Зависимость температуры и удельной теплоёмкости сплава АК9, модифицированного барием.

С применением программы SigmaPlot и уравнения (2.7) получены нижеследующие коэффициенты для уравнения (2.15), описывающего температурную зависимость удельной теплоёмкости сплава АК9 и сплавов, модифицированных барием, значения коэффициентов в уравнении (2.15) представлены в таблице 2.14.

Таблица 2.13 - Удельная теплоёмкость (кДж/кг·К) модифицированного барием сплавом АК9 в зависимости от температуры

| Содержание бария в сплаве АК9, мас% | Т, К   |        |        |        |        |        |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                     | 300    | 400    | 500    | 600    | 700    | 800    |
| Эталон (Си марки МОО)               | 0.3850 | 0.3977 | 0.4080 | 0.4169 | 0.4251 | 0.4336 |
| Сплав АК9                           | 0.8750 | 1.1148 | 1.2490 | 1.3364 | 1.4358 | 1.6060 |
| Сплав АК9+0.01                      | 0.8482 | 1.1903 | 1.4950 | 1.7803 | 2.0642 | 2.3647 |
| Сплав АК9+0.1                       | 0.8694 | 1.2308 | 1.5519 | 1.8532 | 2.1556 | 2.4796 |
| Сплав АК9+0.5                       | 0.9158 | 1.3351 | 1.6856 | 2.0069 | 2.3389 | 2.7214 |
| Сплав АК9+1.0                       | 0.9562 | 1.3996 | 1.7714 | 2.1130 | 2.4661 | 2.8723 |

Таблица 2.14 - Значения коэффициентов a, b, c, d по уравнению (2.15) для эталона и сплава АК9 с барием

| Содержание бария в сплаве АК9, мас% | a       | b                    | c                     | d                     | Коэффициент корреляции R <sup>2</sup> , % |
|-------------------------------------|---------|----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| Эталон (Си марки МОО)               | 0.3245  | $2.75 \cdot 10^{-4}$ | $-2.87 \cdot 10^{-7}$ | $1.42 \cdot 10^{-10}$ | 1.00                                      |
| Сплав АК9                           | -1.066  | $1.07 \cdot 10^{-2}$ | $-1.70 \cdot 10^{-5}$ | $9.78 \cdot 10^{-9}$  | 0.9948                                    |
| Сплав АК9+0.01                      | -0.5825 | $6.14 \cdot 10^{-3}$ | $-5.47 \cdot 10^{-6}$ | $3.00 \cdot 10^{-9}$  | 0.9988                                    |
| Сплав АК9+0.1                       | -0.6644 | $6.65 \cdot 10^{-3}$ | $-6.16 \cdot 10^{-6}$ | $3.45 \cdot 10^{-9}$  | 0.9988                                    |
| Сплав АК9+0.5                       | -1.1532 | $9.72 \cdot 10^{-3}$ | $-1.14 \cdot 10^{-5}$ | $6.63 \cdot 10^{-9}$  | 0.9984                                    |
| Сплав АК9+1.0                       | -1.2199 | $1.02 \cdot 10^{-2}$ | $-1.19 \cdot 10^{-5}$ | $6.93 \cdot 10^{-9}$  | 0.9984                                    |

После расчёта теплоёмкости сплавов и полученным экспериментально значениям скорости охлаждения образцов рассчитали зависимости коэффициентов теплоотдачи ( $\alpha$ , Вт/К·м<sup>2</sup>) образцов сплава АК9, модифицированного барием, от температуры.

Результаты расчёта для образцов модифицированного барием сплава АК9 приводятся в таблице 2.15 и на рисунке 2.26.

Таблица 2.15 - Зависимость коэффициента теплоотдачи ( $\text{Вт/К}\cdot\text{м}^2$ ) от температуры для сплава АК9, модифицированного барием

| Содержание бария<br>в сплаве АК9,<br>мас% | Т, К   |        |        |        |        |        |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|   | 300    | 400    | 500    | 600    | 700    | 800    |
| Эталон<br>(Cu марки М00)                  | 0.0003 | 0.0019 | 0.0049 | 0.0095 | 0.0152 | 0.0205 |
| Сплав АК9                                 | 0.0003 | 0.0028 | 0.0059 | 0.0095 | 0.0134 | 0.0170 |
| Сплав АК9+0.01                            | 0.0003 | 0.0026 | 0.0060 | 0.0105 | 0.0161 | 0.0221 |
| Сплав АК9+0.1                             | 0.0003 | 0.0028 | 0.0065 | 0.0117 | 0.0180 | 0.0237 |
| Сплав АК9+0.5                             | 0.0003 | 0.0029 | 0.0067 | 0.0118 | 0.0182 | 0.0250 |
| Сплав АК9+1,0                             | 0.0003 | 0.0029 | 0.0067 | 0.0118 | 0.0182 | 0.0240 |

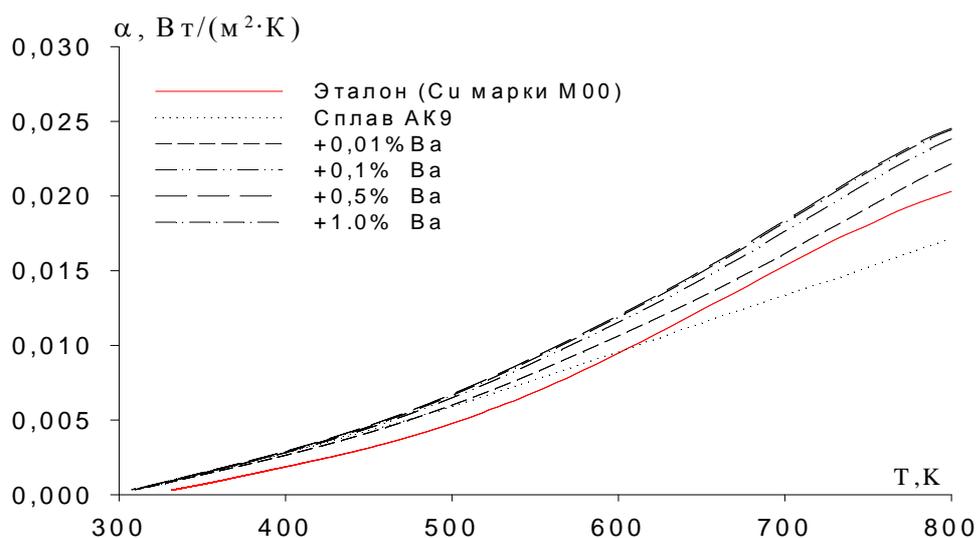


Рисунок 2.26 – Зависимость коэффициента теплоотдачи от температуры для сплава АК9, модифицированного барием.

Для исследуемого сплава были вычислены зависимости изменения термодинамических характеристик (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) от темпера-

туры с помощью интегралов от удельной теплоёмкости, согласно уравнениям (2.12)-(2.14). Результаты расчетов представлены на рисунках 2.27-2.29 и в таблице 2.16.

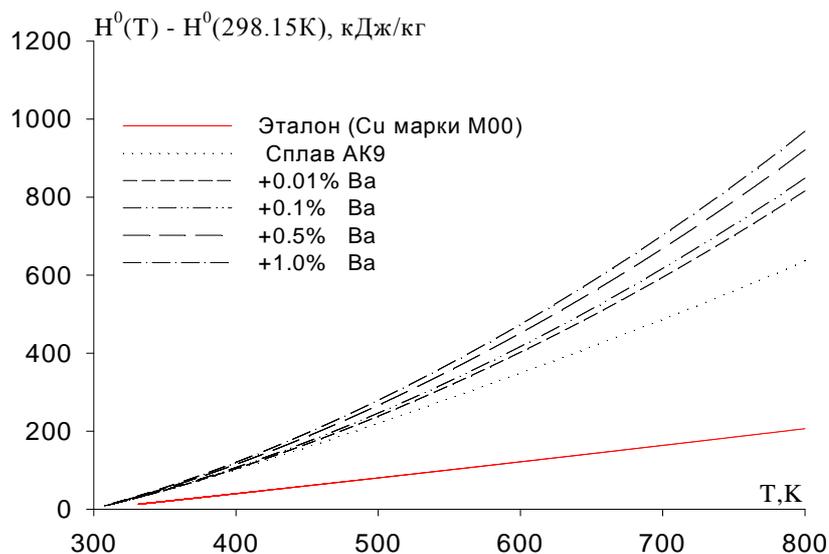


Рисунок 2.27 - Температурная зависимость изменения энтальпии сплава АК9, модифицированного барием.

Зависимость энтропии модифицированного барием сплава АК9 от температуры, согласно уравнению (2.13), приведена на рисунке 2.28 и через 100 К в таблице 2.16.

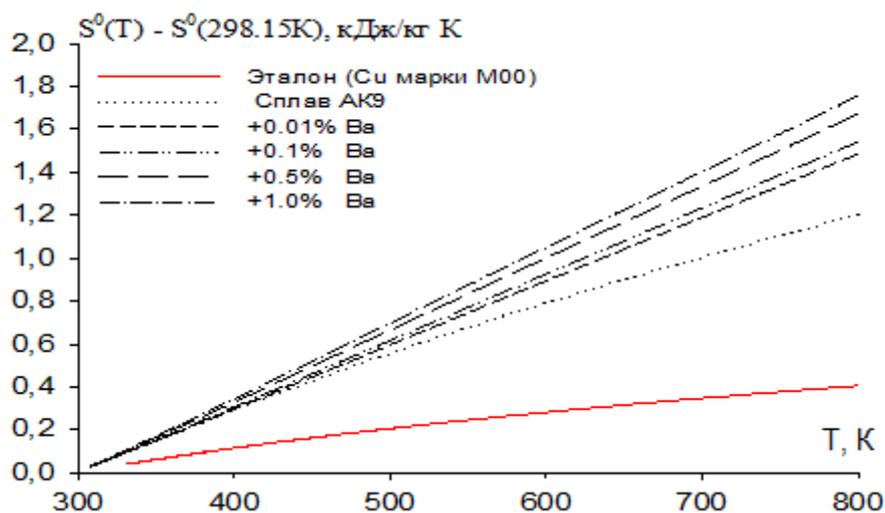


Рисунок 2.28 - Температурная зависимость изменения энтропии модифицированного барием сплава АК9.

Отмечается, что значения энтропии увеличиваются при увеличении температуры процесса и увеличении в сплаве АК9 концентрации бария.

Изучена зависимость энергии Гиббса от температуры для сплава АК9, модифицированного барием, результаты исследования приводятся на рисунке 2.29 с интервалом 100 К и в таблице 2.16.

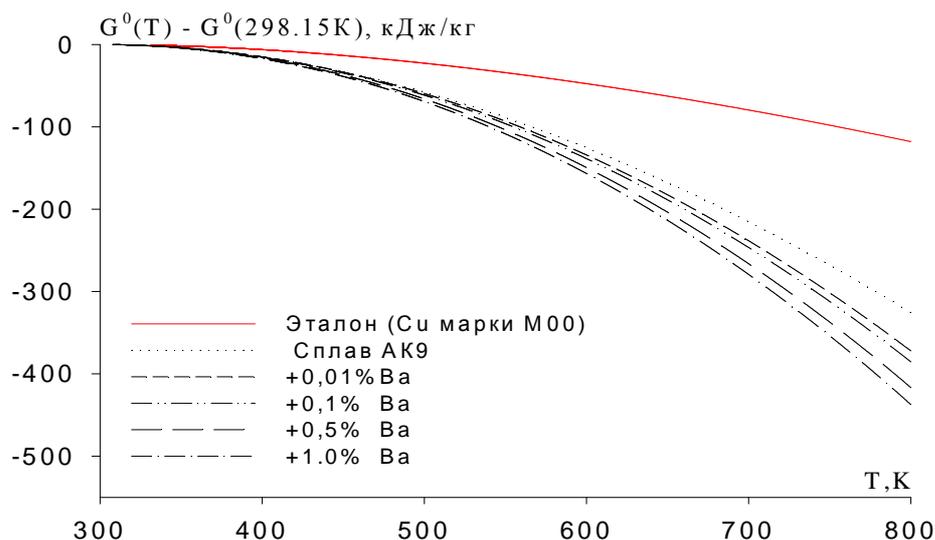


Рисунок 2.29 - Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для модифицированного барием сплава АК9.

Таким образом, при повышении температуры величины энергии Гиббса снижаются.

## 2.6. Заключение по второй главе

Изучены теплофизические свойства и термодинамические характеристики сплава АК9, модифицированного различными добавками - кальцием, стронцием, барием (содержание элементов варьировали в пределах от 0,01 до 1,0 мас%). Проведенные исследования показали, что энтальпия и энтропия изученных сплавов, а также их удельные теплоёмкости увеличиваются при повышении температуры, а величины энергии Гиббса, наоборот, снижаются (таблицы 2.17 и 2.18).

Также показано, что в пределах температур до 600 К теплоёмкость сплавов увеличивается при переходе кальций → стронций, а далее – к сплавам, модифи-

цированных барием – снижается. Увеличение теплоёмкости отмечается в ряду кальций → барий при температурах от 500 до 600 К.

Таблица 2.16 - Температурная зависимость изменения термодинамических функций сплава АК9, модифицированного барием

| Т, К  | Эталон<br>(Cu марки МОО)                           | Сплав<br>АК9 | Сплав<br>АК9+0.01%<br>Ba | Сплав<br>АК9+0.1%<br>Ba | Сплав<br>АК9+0.5%<br>Ba | Сплав<br>АК9+1.0%<br>Ba |
|---|--|--------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|   | $[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг для сплавов}$ |              |                          |                         |                         |                         |
| 300   | 0.7120   | 1.6113       | 1.5629                   | 1.6016                  | 1.6862                  | 1.7605                  |
| 400   | 39.8686  | 102.059      | 103.8746                 | 107.0321                | 114.9725                | 120.3226                |
| 500   | 80.1679  | 220.571      | 238.3762                 | 246.4150                | 266.4142                | 279.2952                |
| 600   | 121.4193   | 349.4634     | 402.2279                 | 416.7454                | 451.1125                | 473.5893                |
| 700   | 163.5173   | 486.921      | 594.3896                 | 617.0883                | 668.1462                | 702.2739                |
| 800   | 206.4419   | 636.9977     | 815.6212                 | 848.5787                | 920.5725                | 968.5760                |
| $[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/кг} \cdot \text{K для сплавов}$ |  |              |                          |                         |                         |                         |
| 300   | 0.0024   | 0.0053       | 0.0052                   | 0.0054                  | 0.0056                  | 0.0059                  |
| 400   | 0.1154   | 0.2927       | 0.2972                   | 0.3062                  | 0.3287                  | 0.3439                  |
| 500   | 0.2058   | 0.5566       | 0.5961                   | 0.6159                  | 0.6651                  | 0.6971                  |
| 600   | 0.2816   | 0.7913       | 0.8940                   | 0.9256                  | 1.0010                  | 1.0504                  |
| 700   | 0.3473   | 1.0030       | 1.1897                   | 1.2338                  | 1.3349                  | 1.4022                  |
| 800   | 0.4055   | 1.2032       | 1.4846                   | 1.5424                  | 1.6714                  | 1.7572                  |
| $[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг для сплавов}$                |  |              |                          |                         |                         |                         |
| 300   | -0.0042  | -0.0050      | -0.0048                  | -0.0050                 | -0.0052                 | -0.0054                 |
| 400   | -6.27802   | -15.0258     | -15.0058                 | -15.4357                | -16.4888                | -17.2427                |
| 500   | -22.7266   | -57.7372     | -59.6587                 | -61.5164                | -66.1528                | -69.2600                |
| 600   | -47.5615   | -125.3660    | -134.1826                | -138.6016               | -149.4820               | -156.6545               |
| 700   | -79.5877   | -215.2393    | -238.3828                | -246.5791               | -266.2798               | -279.2857               |
| 800   | -117.957   | -325.5952    | -372.0929                | -385.3752               | -416.5442               | -437.2024               |

Таблица 2.17 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплава АК9, модифицированного ЦЗМ

| Теплоёмкость          | Т, К   |        |        |        |        |        |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                       | 300    | 400    | 500    | 600    | 700    | 800    |
| Эталон (Cu марки МОО) | 0.3850 | 0.3977 | 0.4080 | 0.4169 | 0.4251 | 0.4336 |
| Сплав АК9             | 0.8750 | 1.1148 | 1.2490 | 1.3364 | 1.4358 | 1.6060 |
| Сплав АК9+0.5 Ca      | 1.2555 | 1.4141 | 1.5375 | 1.6545 | 1.7940 | 1.9847 |
| Сплав АК9+0.5 Sr      | 1.3051 | 1.5850 | 1.8048 | 1.9761 | 2.1103 | 2.2192 |
| Сплав АК9+0.5 Ba      | 0.9562 | 1.3996 | 1.7714 | 2.1130 | 2.4661 | 2.8723 |

Таблица 2.18 - Зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для сплава систем АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием

|                       | Т, К    |          |          |          |          |          |
|-----------------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                       | 300     | 400      | 500      | 600      | 700      | 800      |
| Энтальпия, кДж/кг     |         |          |          |          |          |          |
| Эталон (Cu марки МОО) | 0.7120  | 39.8686  | 80.1679  | 121.419  | 163.5173 | 206.4419 |
| Сплав АК9             | 1.6113  | 102.059  | 220.571  | 349.4634 | 486.921  | 636.9977 |
| Сплав АК9+0.5 Ca      | 2.3195  | 136.2135 | 283.9662 | 443.5014 | 615.6225 | 804.0125 |
| Сплав АК9+0.5 Sr      | 2.4088  | 147.4476 | 317.3612 | 506.7056 | 711.1928 | 927.6908 |
| Сплав АК9+0.5 Ba      | 1.7605  | 120.3226 | 279.2952 | 473.5893 | 702.2739 | 968.5760 |
| Энтропия, кДж/кг·К    |         |          |          |          |          |          |
| Эталон (МОО)          | 0.00240 | 0.1154   | 0.2058   | 0.2816   | 0.3473   | 0.4055   |
| Сплав АК9             | 0.0053  | 0.2927   | 0.5566   | 0.7913   | 1.0030   | 1.2032   |
| Сплав АК9+1.0 Ca      | 0.0077  | 0.39185  | 0.72104  | 1.01158  | 1.2766   | 1.5279   |
| Сплав АК9+1.0 Sr      | 0.0081  | 0.4234   | 0.8016   | 1.1464   | 1.4613   | 1.7502   |

|                        |         |          |          |               |          |           |
|------------------------|---------|----------|----------|---------------|----------|-----------|
| Сплав<br>AK9+1.0 Ba    | 0.0059  | 0.3439   | 0.6971   | 1.0504        | 1.4022   | 1.7572    |
| Энергия Гиббса, кДж/кг |         |          |          |               |          |           |
| Эталон<br>(МОО)        | -0.0042 | -6.27802 | -22.7266 | -47.5615      | -79.5877 | -117.957  |
| Сплав AK9              | -0.0050 | -15.025  | -57.7372 | -125.3660     | -215.239 | -325.5952 |
| Сплав<br>AK9+1.0 Ca    | -0.0071 | -20.5275 | -76.5553 | -163.451      | -278.024 | -418.32   |
| Сплав<br>AK9+1.0 Sr    | -0.0075 | -21.902  | -83.446  | -181.108      | -311.724 | -472.503  |
| Сплав<br>AK9+1.0 Ba    | -0.0054 | -17.2427 | -69.2600 | -<br>156.6545 | -279.285 | -437.2024 |

Энтальпия и энтропия сплавов с ростом концентрации ЦЗМ в целом растут. Изменение термодинамических функций сплава AK9 в результате модифицирования ЦЗМ объясняется ростом степени гетерогенности структур сплавов в результате их структурной модификации.

Следовательно, в данной главе проведено изучение температурных зависимостей удельной теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функции сплава AK9, модифицированного кальцием, стронцием и барием.

# ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК9, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

## 3.1. Методы получения и исследования сплавов

### 3.1.1. Получение сплавов

При получении сплавов на основе алюминия с различными содержаниями щёлочноземельных или редкоземельных металлов возникает ряд трудностей по их синтезу, так как компоненты, вводимые в алюминий, являются химически активными соединениями, а для многих двойных или тройных сплавов температуры плавления бывают значительно более высокими, чем температуры плавления для чистых компонентов по отдельности. Также сложности при получении модифицированных сплавов алюминия заключаются в том, что для щёлочноземельных металлов характерны высокая реакционная способность и высокое давление насыщенных паров, что отрицательно сказывается на материалах, из которых изготовлено оборудование. Поэтому для получения модифицированных алюминиевых сплавов необходимы специальные вакуумные печи, инертная атмосфера (аргон или гелий), специальные лигатуры, обогащённые алюминием.

При использовании лигатур снижается угар легирующих металлов, которые часто являются дорогостоящими и дефицитными, а также имеется возможность при получении сплавов применять более низкие температуры в случае применения тугоплавких компонентов. Лигатура должна обладать минимальной температурой плавления, содержать максимальное количество легирующей добавки, иметь однородный химический состав и обладать достаточной хрупкостью для удобства препарирования. Лучше всего удовлетворяют этим условиям составы близкие к эвтектическим.

Нами приготовление сплавов производилось на основе алюминия марки А995 (ГОСТ 11069-74), кристаллического кремния - КрОО, стронция и кальция марок СтМ1 и ТУ 48-4-173-72, бария марки БМ1.

Приготовление сплавов (весом по 20 г) производилось в вакуумной печи сопротивления СНВЛ-1.31/16-М-2, в которой была создана инертная атмосфера гелия. Сплавы сплавляли в корундовых тиглях. Готовые сплавы взвешивались с точностью до  $0,1 \cdot 10^{-6}$  кг на аналитических весах (марка АРВ-200). При шихтовке полученных сплавов учитывались угары сплавов металлов. Для исследований отбирались только сплавы, масса которых отличалась на 1-2% от массы шихты.

Для определения содержания стронция (5% по массе и более) применяли метод комплексонометрического титрования, основанный на образовании комплексного соединения - трилона Б. Полученную смесь титровали при рН 11-12 раствором хлорида магния, индикатор - хром тёмно-синий.

Предварительно проводили отделение алюминия с помощью германий-четырёххлористого углерода или бензойнокислого аммония.

В аликвотную часть - 50 мл добавляли 5 мл 25% раствора аммиака, 10 мл буферной смеси (54 г хлорида алюминия, 350 мл 25% раствора аммиака, 600 мл воды), 20-30 мл трилона Б (молярная концентрация эквивалента 0,05 моль/л до перехода синей окраски в красную). Массовую долю стронция находили по градуированному графику. Для построения градуировочного графика готовили серию стандартных растворов, соответствующих содержанию стронция (5, 10, 20, 30 и 40%), проводили весь ход анализа и определяли количество трилона Б. На оси абсцисс откладывали массовую долю стронция, на оси ординат - количество трилона Б (мл). Ошибка определений составила 0,5% (по массе).

При определении количественного содержания в литейных сплавах алюминия в промышленных масштабах используют спектрохимический способ, сущность которого заключается в том, что окисная проба испаряется в дуге постоянного тока из канала угольного электрода, при этом спектры регистрируются спектрографом СТЭ-1. Также широко применяется способ атомной абсорбции (на приборе «Perkin Elmer»), основанный на поглощении атомами стронция света и регистрации количества атомов стронция в сплаве.

### ***3.1.2. Рентгенофазовый анализ сплавов и продуктов их окисления***

Для получения информации о составе фаз в сплаве использовали способ исследования порошков с применением рентгенометрии. Рентгенофазовые анализы проб проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2,5 в ФТИ им. С.У. Умарова АН РТ. Снятие дифрактограмм проводили при медном  $K_{\alpha}$ -излучении.

Для каждой фазы имеется определённая кристаллическая решётка со специфическими параметрами, каждая фаза на дифрактограмме представлена определённым типом пиков. Следовательно, при изучении соединений, в состав которых входит несколько фаз, на дифрактограмме проявляется для каждой фазы свой индивидуальный пик.

При идентификации линий на дифрактограмме и дальнейших расчётах получаем сведения о составе исследуемых сплавов. В основном, интенсивность линий на дифрактограмме зависит от количественного содержания фазы в сплаве. Чем выше в сплаве содержание фазы, тем интенсивность пиков проявляется сильнее.

В работе [88] приведена методика по расшифровке дифрактограмм и определению фазовых составов сплавов, с помощью которой для фаз рассчитываются их интенсивность ( $J$ ) и межплоскостные расстояния ( $d$ ), а также типы и размеры ячеек.

При сравнении величин  $J$  и  $d$ , которые получены в результате исследования, и теоретических их значениях, и совпадении (с учётом ошибки эксперимента) полученных величин, можно констатировать, что в исследуемой смеси имеется данная фаза, если совпадения нет – то фаза отсутствует. Авторы [89] предлагают делать заключение об присутствии или отсутствии фазы на основании сравнения полученных в эксперименте дифрактограмм со справочными данными.

Также исследование относительной интенсивности линий на дифрактограмме позволяет сделать выводы об соотношении количества фаз в исследуемом сплаве. При малом количестве фазы в сплаве или смеси отмечается ослабление или полное исчезновение линий на дифрактограмме. Авторы [90, 91] счи-

тают, что только при проявлении на дифрактограмме не менее трёх интенсивных линий можно считать, что в исследуемой смеси присутствует данная фаза.

Расшифровку полученных дифрактограмм проводили по формуле Вульфа-Брэгга по известной методике.

Штрих-дифрактограммы продуктов окисления сплава АК9 - оксидов алюминия и кремния приведены на рисунке 3.23.

*Приготовление образцов для рентгенофазового анализа.* Для проведения рентгенофазового анализа сплавы измельчали в агатовой ступке или готовили порошок, спиливая сплав напильником. Для точности эксперимента перед спиливанием напильник чистили металлической щёткой, затем дважды очищали ацетоном и затем спиртом. Агатовую ступку после подготовки каждого образца обрабатывали ацетоном, затем спиртом для чистоты эксперимента. Порошок затем очищали магнитом во избежание попадания микрочастиц металла с поверхности напильника. Затем порошок ровным слоем насыпали на каретку, смачивали порошок для лучшего прилипания несколькими каплями спирта из пипетки. Когда спирт испарялся, каретку с нанесённым на неё порошком помещали в дифрактометр для снятия дифрактограммы, повышая температуру процесса от 10 до 80°C.

*ИК-спектроскопия продуктов окислений сплавов.* При исследовании образующихся плёнок нами использовался метод инфракрасного спектроскопического анализа. Сущностью метода ИК-спектроскопии является способность различных веществ к поглощению энергии инфракрасных лучей, которая для каждого вещества является индивидуальной. ИК-спектры исследуемых образцов были сняты на двухлучевом спектрофотометре марки UR-20, в диапазоне частот от 400 до 4000 см<sup>-1</sup>.

Подготовку препаратов для снятия спектров проводили следующим образом. Оксидную плёнку растирали в вибраторе до состояния порошка. Затем взвешивали навеску  $0,002 \cdot 10^{-3}$  кг, добавляли к ней бромистый калий марки ОС4 и тщательно перемешивали. Таблетка определённого диаметра (в нашем случае  $2 \cdot 10^{-2}$  м) прессовалась под вакуумом в прессформе под давлением  $1500 \cdot 10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup>. Подготовленная таблетка помещалась в спектрофотометр для снятия спектров.

Для определения фазового состава оксидных плёнок, после получения спектров исследуемых образцов, они сравнивались со спектрами, имеющимися для стандартных образцов. В качестве примера с таблице 3.8 приведены ИК-спектры продуктов окисления сплава АК9, в частности, кремния и алюминия.

### **3.2. Методика исследования кинетики окисления сплавов [92, 93]**

Для изучения кинетики окисления сплавов и металлов использовали термогравиметрический метод. Исследования проводили на установке, которая разработана и предложена в работе [92]. Схема установки приведена на рисунке 3.1. Принцип работы установки следующий: в печи Таммана (1), закрытой алюминиевым чехлом (2) создаётся определённая контролируемая атмосфера. В верхней части установки в тигель (4) помещают исследуемый образец, подвешенный на пружине из молибденовой проволоки (12) платиновой нитью (6). Здесь же расположены газопроводящие трубки (3), термопары (5) и охлаждающие крышки (7). Для пружины предварительно проводили калибровку, она помещалась в баллон из молибденового стекла (11) с притёртой крышкой (14). Чехол с пружиной укреплялся на подставке (13). Были использованы тигли из оксида алюминия, имеющие размеры: длина 20-25 мм и диаметр 15-20 мм. Тигли были предварительно прокалены в кислой среде в течение 90 минут при температуре 1173 К до постоянного веса. Изучаемый образец помещали в печь и разогревали при повышении температуры со скоростью 2-3°С в минуту. В печи была создана инертная атмосфера (чистого аргона).

Катетометром фиксировалась начальная точка отсчёта, а также значения в течение нагрева образца через определённые промежутки времени. При этом также фиксировали изменение веса образца в зависимости от температуры нагрева.

Затем атмосферу аргона меняли на атмосферу воздуха и измеряли температуру на поверхности образца с помощью платино-платинородиевой термопары (5). Регистрирующими приборами в данном исследовании были: нуль-термостат марки «Нуль-В», милливольтметр, тиристоры.

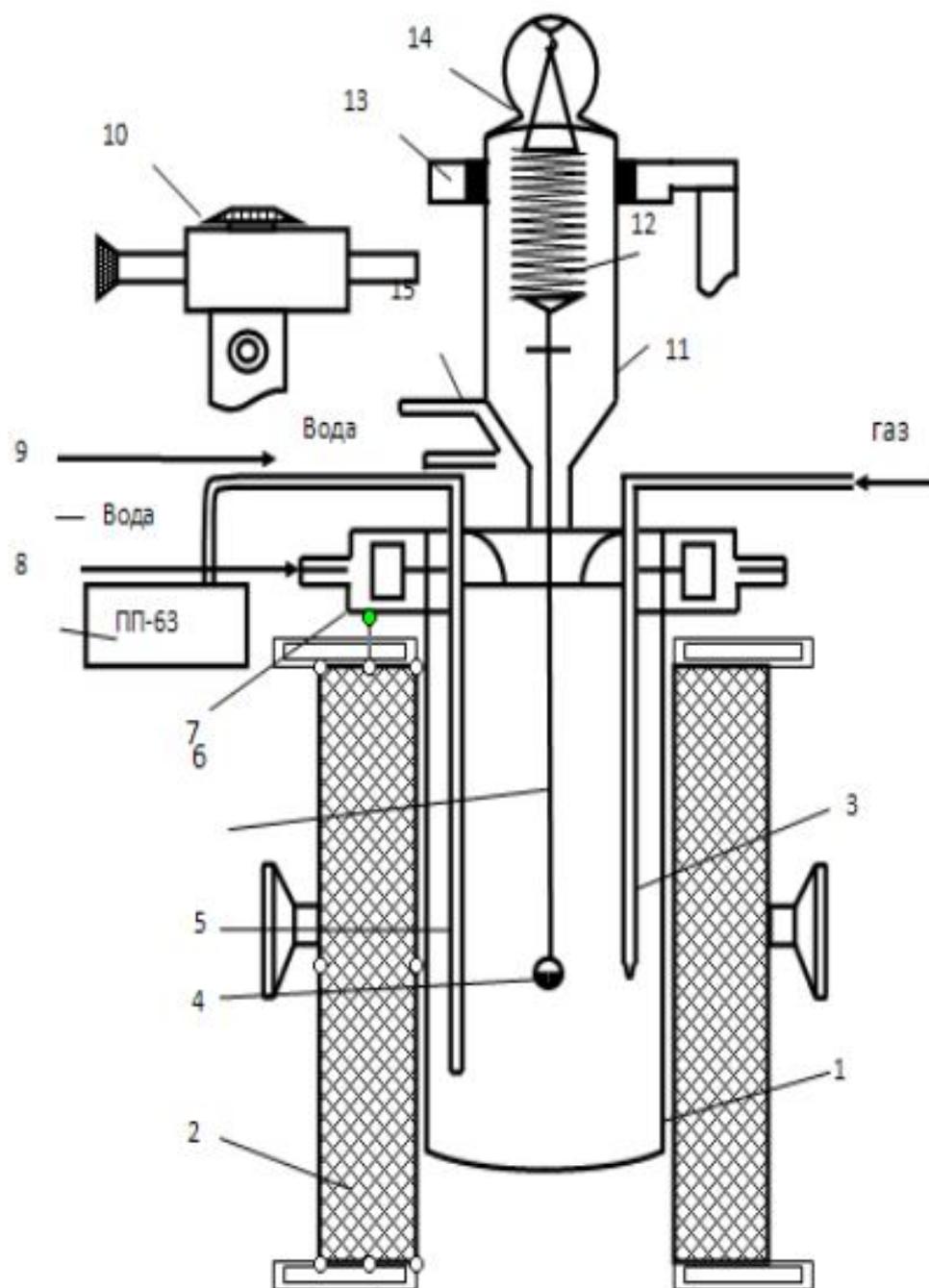


Рисунок 3.1 - Схема установки для исследования кинетики окисления металлов и сплавов: 1 - печь Таммана; 2 - чехол из оксида алюминия; 3 - газопроводящая трубка; 4 - тигель; 5 - термопара; 6 - платиновая нить; 7 - водоохлаждаемая крышка; 8 - потенциометр; 9 - вода; 10 - катетометр; 11 - чехол из молибденового стекла; 12 - пружина из молибденовой проволоки; 13 - подставка; 14 - крышка; 15 - трон и холодильник [92].

После проведения опытных испытаний и охлаждения системы была определена реакционная поверхность с помощью взвешивания тигля и образца. Погрешность опыта определяли, исходя из константы скорости окисления, рассчитанной по формуле:

$$K = (g-s)^2/t, \quad (3.1)$$

где:  $t$  – время, мин;

$s$  – площадь поверхности металла,  $m^2$ ;

$g$  – масса металла, кг.

Расчёт общей относительной ошибки эксперимента проводили по следующей формуле, учитывающей относительные ошибки каждого этапа эксперимента:

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

Для подтверждения точности эксперимента каждое из слагаемых в формуле (3.2) было проанализировано по отдельности. При взвешивании образцов точность была определена по следующей формуле:

$$\Delta g/g = \Delta G/9.0 \cdot 100 + 0.0001_{тв}/9.0 \cdot 100 + 0.0001_{тв}/100 + \Delta L. \quad (3.3)$$

Величина  $0.0001_{тв}$ , согласно (3.3), является для изучаемых образцов ошибкой взвешивания, которая складывается из веса образцов до взвешивания и после взвешивания. Для определения точности взвешивания весов ( $\Delta g$ ), проводят их калибровку вместе с навеской, тиглем, подвеской и платиновой нитью. Также для весов определяется модуль упругости пружины. Нами для проведения исследований использованы весы с параметрами:

$$D = 3.8 \cdot 10^2 \text{ м}, W = 20 \text{ витков}, w = 0.05 \cdot 10^{-2} \text{ м}.$$

Калибровку проводили по следующей схеме:

$$m + a,$$

$$m + a + k \Delta h, \quad (3.4)$$

$$m + 3a,$$

$$m + 3a + k \Delta h, \quad (3.5)$$

$$m + na,$$

$$m + na + k \Delta h, \quad (3.6)$$

где:  $k$  – постоянная добавка ( $0.020 \cdot 10^{-3}$  кг);

$m$  - вес всей системы;

$\Delta h$  - растяжение пружины, фиксируемое катетометром КМ-8 с ценой деления  $0.10 \cdot 10^{-3}$  м [92, 93].

Отсчёты в эксперименте проводили, учитывая перемещение указателя, расположенного на нижнем конце пружины указателя. Для определения чувствительности весов, их градуировали по схеме для нагрузок до  $15 \cdot 10^{-3}$  кг, которая составляла значение  $0.0001 \cdot 10^{-3}$  кг. При расчётах учитывали испарение металла ( $\Delta L$ ), которая для каждого металла имеет своё индивидуальное значение. Согласно работам [92, 93], по уравнению (3.3) была найдена погрешность ( $\Delta g/g$ ), которая составила 2.24%.

Площадь поверхности реагирования в экспериментах рассчитывали с помощью катетометра КМ-8 (в пределах измерения 0.0-0.5 м). В нашем случае, учитывалась также шероховатость поверхностей, погрешность составила 1.9% при точности измерений  $\pm 0.000030$  м.  $\Delta t/t$  из уравнения (3.2) нами не учитывался, так как его значения малы и не влияли на точность эксперимента:

$$\Delta t/t = 1/3600 \cdot 100 = 0.027\%. \quad (3.7)$$

Точность измерения температуры составляла  $\pm 5^\circ$ , а ошибка составляла 0,22% по уравнению:

$$\Delta T/T = 2 \cdot 100/900 = 0.22\%. \quad (3.8)$$

Была также найдена относительная ошибка эксперимента по уравнению (3.2), составившая 9,61%:

$$\Delta g/g = (2.71)^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9.61\%. \quad (3.9)$$

ИК-спектры исследуемых образцов были сняты на двухлучевом спектрофотометре марки UR-2, в диапазоне частот от 400 до 4000  $\text{см}^{-1}$ , а также на спектрометре SPECORD-75 в диапазоне частот от 400 до 3000  $\text{см}^{-1}$ . Оксидную плёнку растирали в вибраторе до состояния порошка. Затем взвешивали навеску  $0,002 \cdot 10^{-3}$  кг, добавляли к ней бромистый калий марки ОС4 и тщательно перемешивали. Таблетка определённого диаметра (в нашем случае  $2 \cdot 10^{-2}$  м) прессовалась под вакуумом в прессформе под давлением  $1500 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг}/\text{м}^2$ . Подготовленная таб-

летка помещалась в спектрофотометр для снятия спектров. Для определения фазового состава оксидных плёнок, после получения спектров исследуемых образцов, они сравнивались со спектрами, имеющимися для стандартных образцов.

### **3.3. Кинетика окисления литейного алюминиевого сплава АК9 с кальцием, в твёрдом состоянии**

При изучении кинетики окисления сплава АК9 нами модифицирующая добавка – кальций варьировалась в следующих количествах: 0.01; 0.1; 0.5; 1.0 мас%. Результаты изучения кинетических и энергетических параметров при окислении полученных указанных сплавов приводятся в таблицах 3.1 и 3.2, а также графически на рисунках 3.2-3.8.

При окислении сплава алюминия марки АК9 определено, что на начальных стадиях окисления происходит очень быстро (то есть удельная масса исследуемых образцов увеличивается), что подтверждается расположением кинетических кривых на рисунке 3.2. Как видно из рисунка 3.2а, в зависимости от температуры, для исследуемого сплава АК9 скорость его окисления составляет от  $2.45 \cdot 10^{-4}$  до  $3.00 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>.

Энергию активации для исследуемого сплава вычисляли по тангенсу угла наклона зависимости  $\lg K - 1/T$ , которая составила 124.5 кДж/моль (таблица 3.1).

Окисление твёрдого сплава АК9, с содержанием кальция 0.01 мас% проводили при температурах 723, 773 и 823 К. Результаты исследования приводятся на рисунке 3.2б. Как видно по кинетическим кривым окисления, скорость окисления увеличивается незначительно в зависимости от температуры процесса и времени окисления. Однако через 20 минут после начала процесса удельная масса увеличивается и при температуре 823 К становится постоянной, составляя  $15,88 \cdot 10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup>. Как видно из таблицы 3.1, для сплава АК9, модифицированного кальцием в количестве 0,01 мас%, его кажущаяся энергия активации равна 116.2 кДж/моль.

Модифицирование алюминиевого сплава АК9 кальцием с содержанием 0.1 и 0.5 мас% незначительно увеличивает истинную скорость окисления (рисунок 3.3а, б) и снижает значения кажущейся энергии активации, по сравнению с сплавом, моди-

фицированным 0.01 мас% кальция. Например, для сплава АК9, модифицированного кальцием с содержанием 0.01 мас%, при 723 и 823 К истинная скорость окисления составляет от  $2.52 \cdot 10^{-4}$  до  $3.14 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ , а энергия активации равна 116.2 кДж/моль. Для сплава, модифицированного кальцием с содержанием 0.1 и 0.5 мас% при тех же температурах скорости окисления составляют от  $2.69 \cdot 10^{-4}$  до  $3.30 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  и от  $2.88 \cdot 10^{-4}$  до  $3.48 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ , соответственно, а энергии активации - 109.0 и 102.8 кДж/моль, соответственно (таблица 3.1).

Таблица 3.1 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК9 с кальцием, в твёрдом состоянии

| Содержание кальция в сплаве АК9, мас% | Температура окисления, К | Истинная скорость окисления $\text{К} \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ | Кажущаяся энергия активации, кДж/моль |
|---------------------------------------|--------------------------|--|---------------------------------------|
| 0.0                                   | 723                      | 2.45   | 124.5                                 |
|                                       | 773                      | 2.71   |                                       |
|                                       | 823                      | 3.00   |                                       |
| 0.01                                  | 723                      | 2.52   | 116.2                                 |
|                                       | 773                      | 2.84   |                                       |
|                                       | 823                      | 3.14   |                                       |
| 0.1                                   | 723                      | 2.69   | 109.0                                 |
|                                       | 773                      | 3.01   |                                       |
|                                       | 823                      | 3.30   |                                       |
| 0.5                                   | 723                      | 2.88   | 102.8                                 |
|                                       | 773                      | 3.18   |                                       |
|                                       | 823                      | 3.48   |                                       |
| 1.0                                   | 723                      | 3.05   | 96.6                                  |
|                                       | 773                      | 3.34   |                                       |
|                                       | 823                      | 3.69   |                                       |

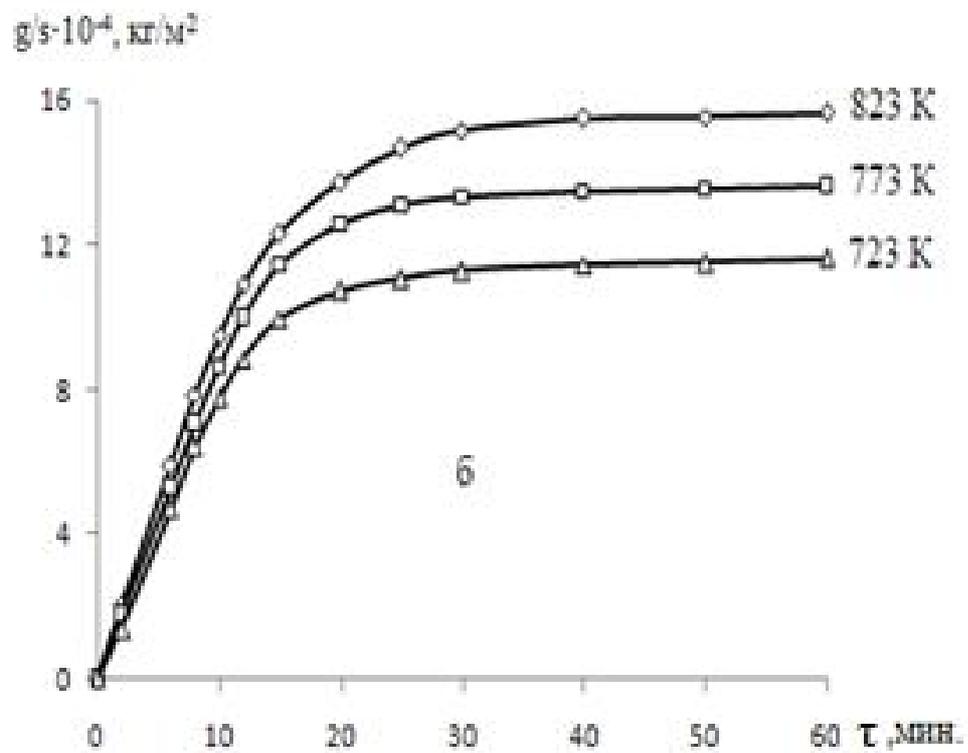
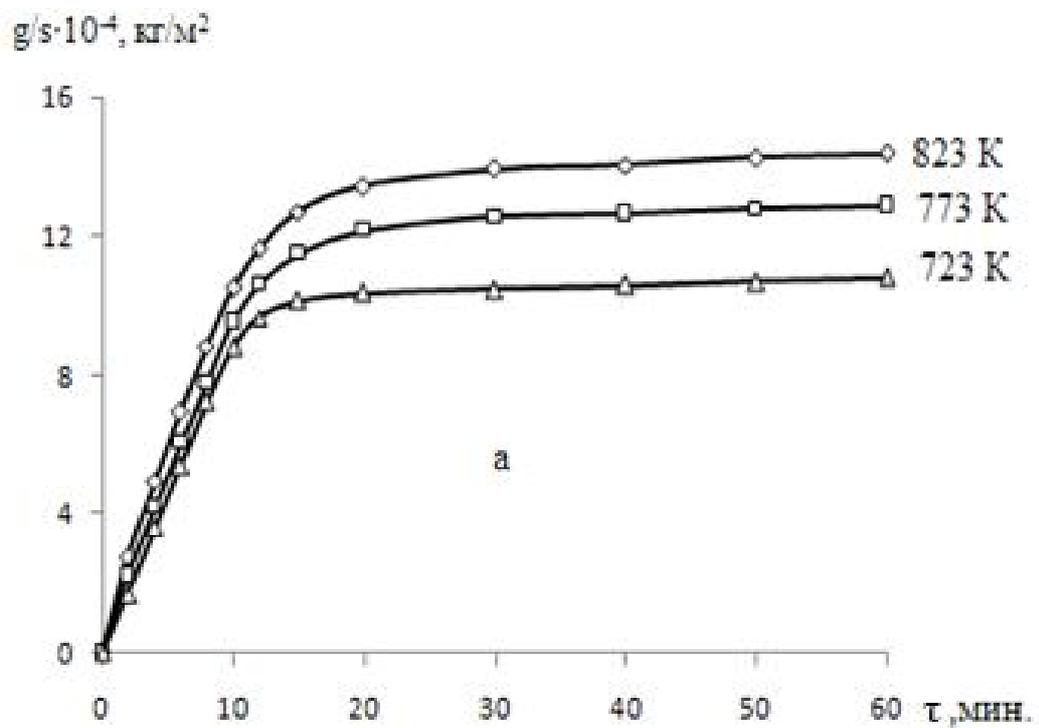


Рисунок 3.2 - Кинетические кривые окисления исходного сплава АК9 (а) и сплава АК9, модифицированного 0,01 мас% кальция (б).

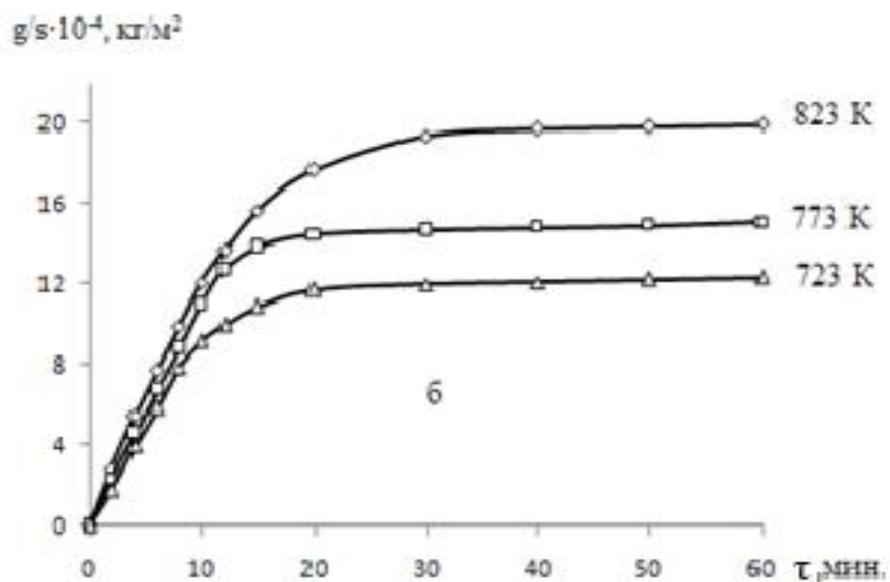
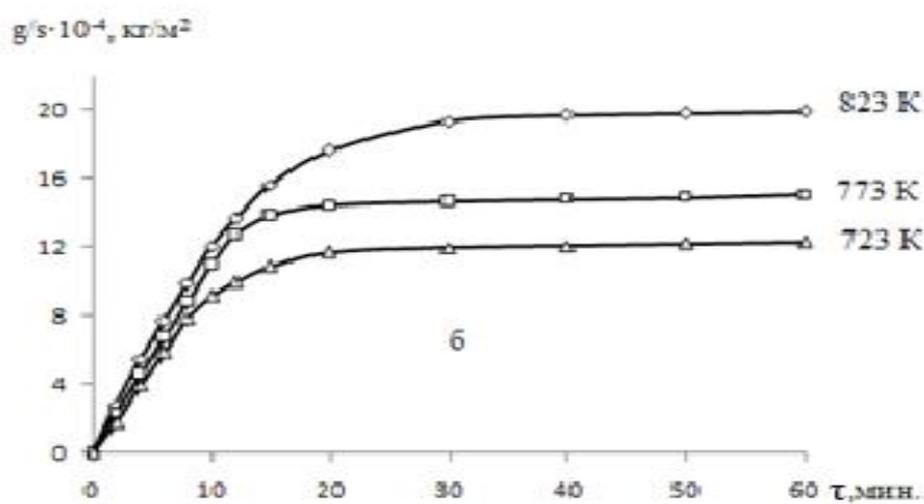
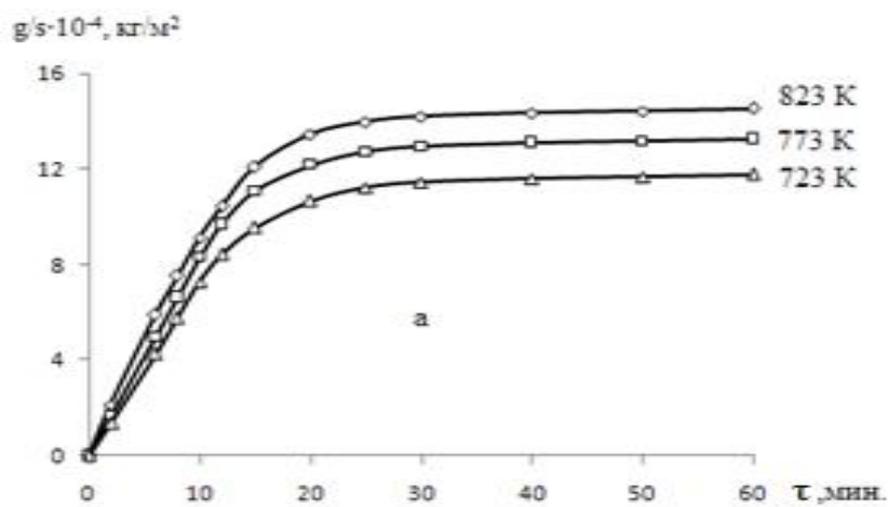


Рисунок 3.3 - Кинетические кривые окисления сплава АК9, модифицированного кальцием, мас%: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в).

Из кинетических кривых сплава АК9, модифицированного 1,0 мас% кальция (рисунок 3.3в) видно, что увеличение удельной массы образцов интенсивно отмечается в начале процесса окисления, в течение 5-10 минут, так как образованная оксидная плёнка на начальной стадии процесса окисления обладает слабыми защитными свойствами.

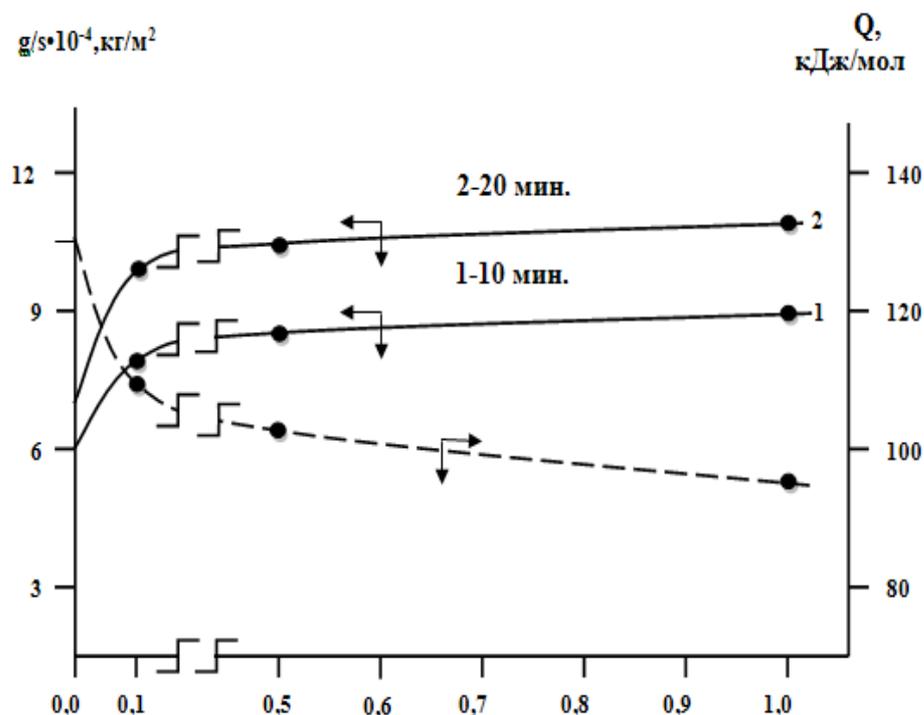


Рисунок 3.4 - Изохроны окисления сплава АК9 с кальцием при 723 К.

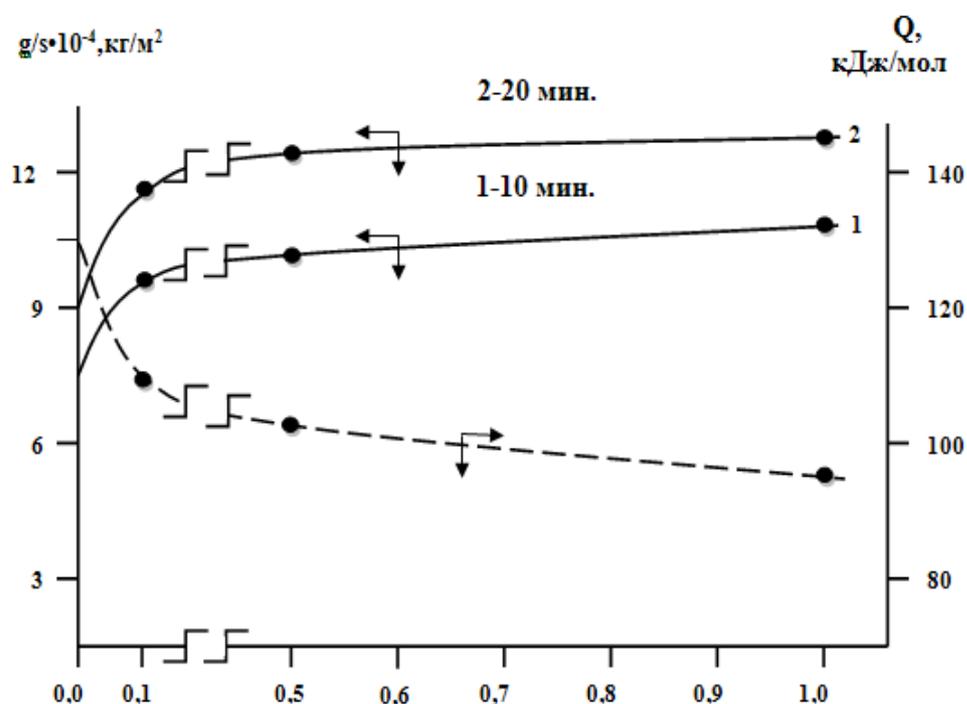


Рисунок 3.5 - Изохроны окисления сплава АК9 с кальцием при 823 К.

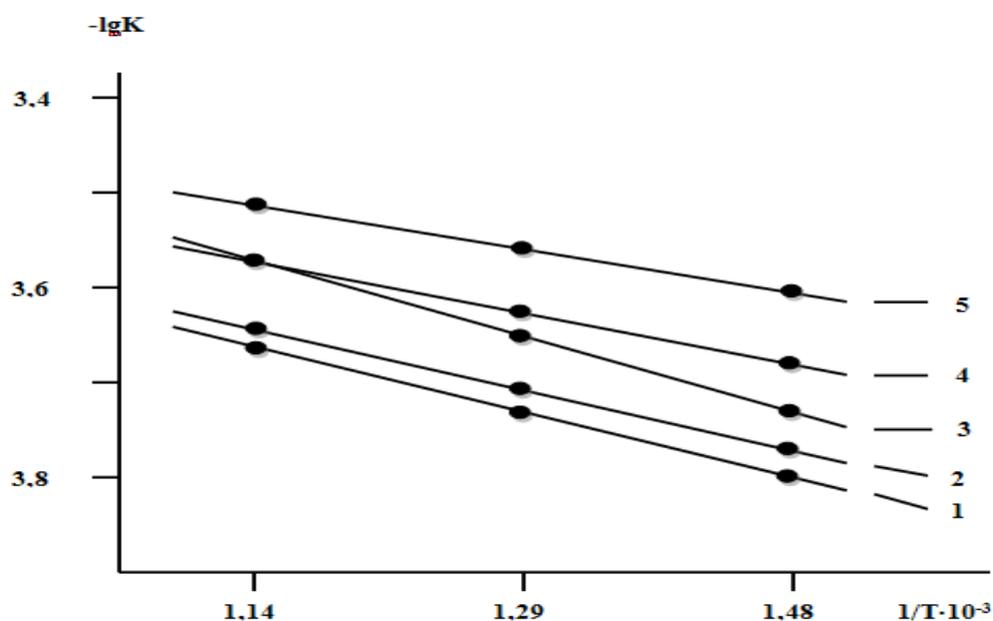


Рисунок 3.6 - Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для сплава АК9 (1), модифицированного кальцием, мас%: 0.01 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5).

Толщина оксидной плёнки плавно растёт, и после 20 минут процесс окисления сплава полностью заканчивается. Таким образом, окисление образцов сплава затормаживается с увеличением толщины оксидной плёнки, которая защищает сплав от окисления, однако при увеличении температуры скорость окисления начинает снова увеличиваться. При введении в сплав 1,0 мас% кальция, при увеличении температуры до 723 К скорость окисления равна  $3.05 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>, однако при 823 К скорость окисления возрастает, составляя  $3.69 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>. Энергия активации при введении в состав сплава кальция (1,0%) равна 96.6 кДж/моль.

Окисляемость сплава при добавках 0,1% кальция изменяется незначительно, однако при дальнейшем увеличении концентрации в сплаве содержания кальция окисляемость сплава увеличивается (рисунки 3.4 и 3.5). Также увеличение окисления сплавов в зависимости от роста содержания кальция в сплаве подтверждается зависимостью  $\lg K - 1/T$  для указанного сплава (рисунок 3.6).

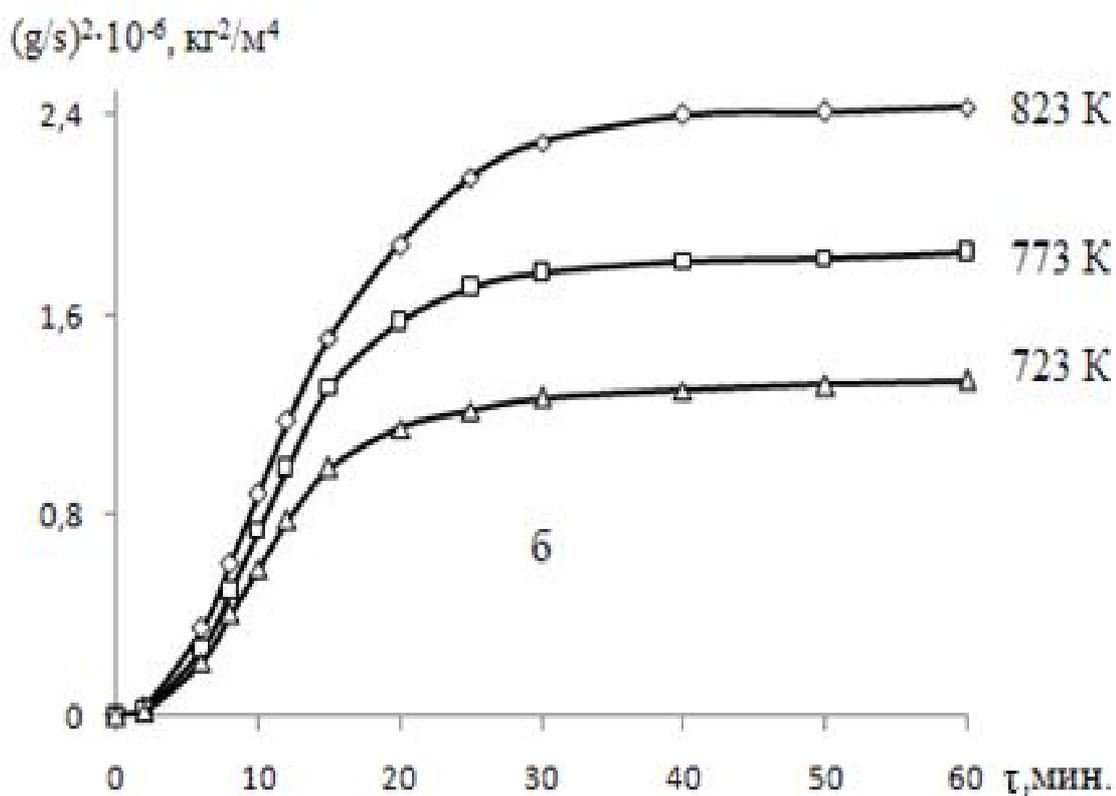
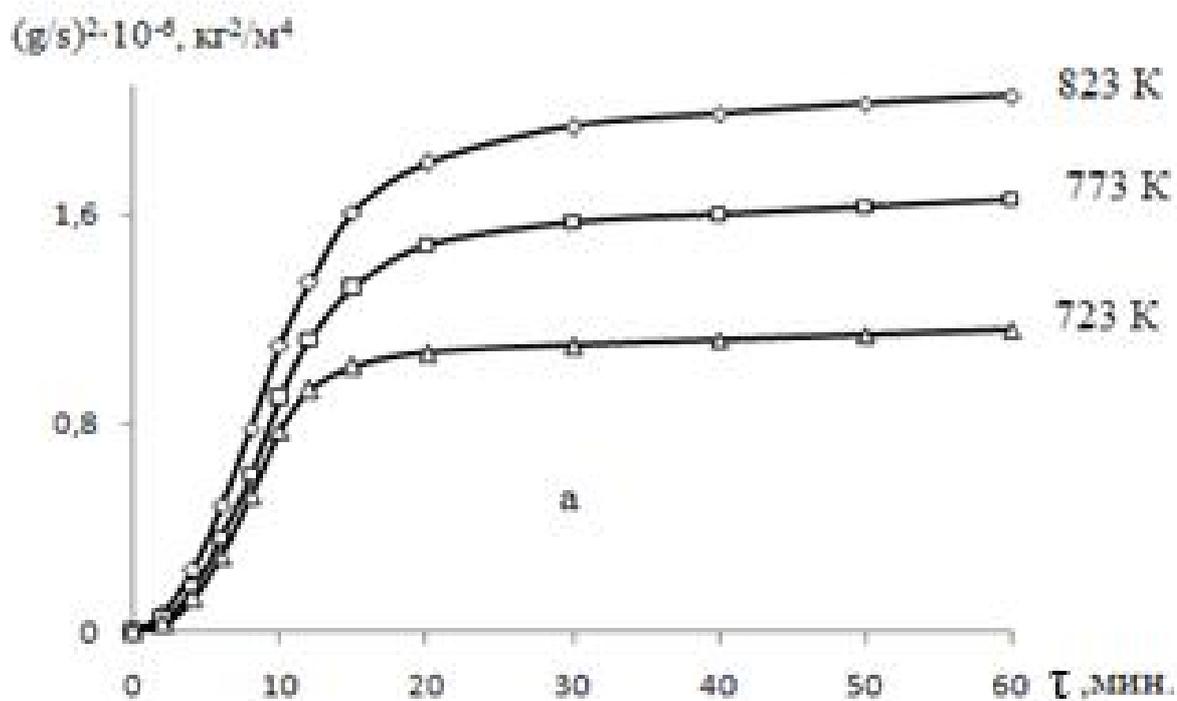


Рисунок 3.7 - Квадратичные кривые окисления сплава АК9 (а), с 0.01 мас% (б) кальция.

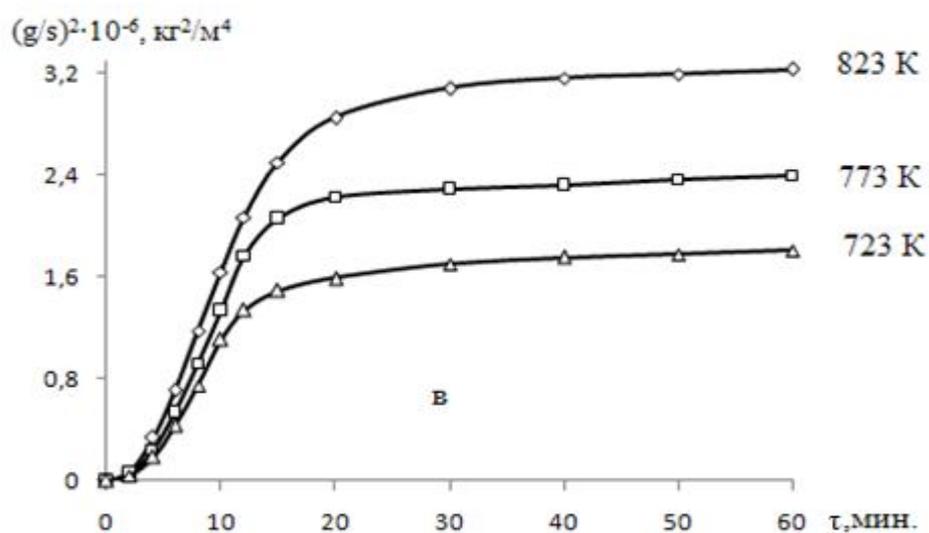
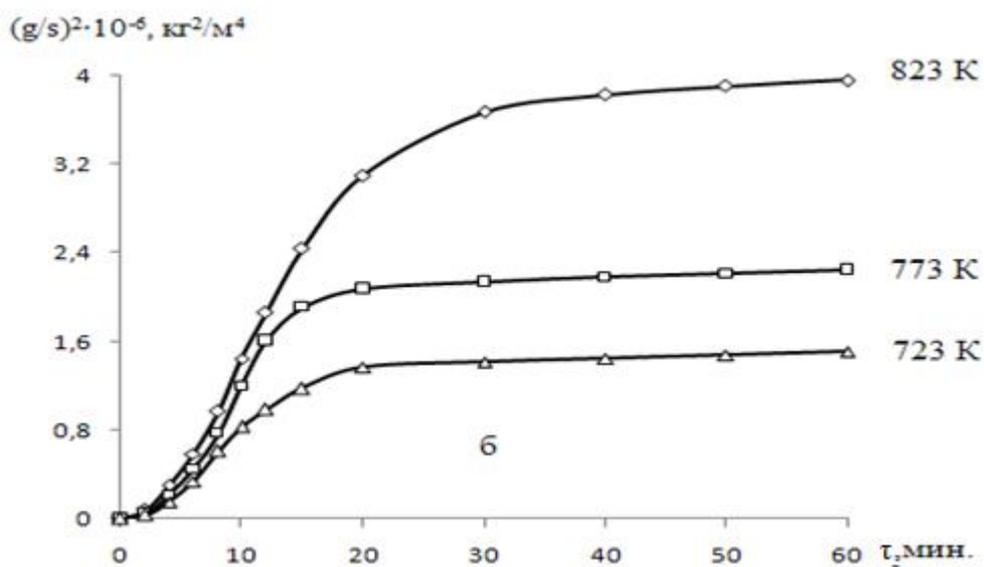
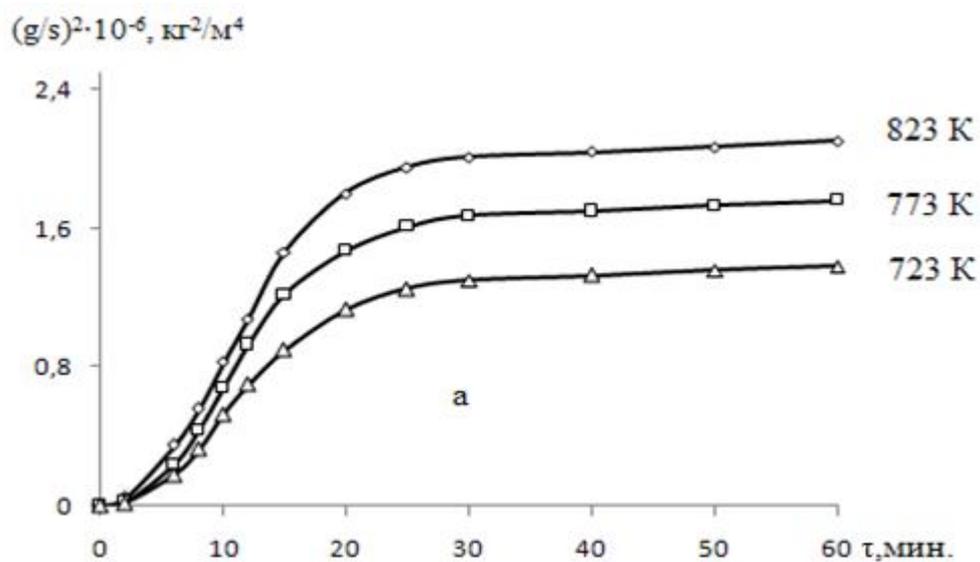


Рисунок 3.8 - Квадратичные кривые окисления сплава АК9 с кальцием, мас%: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в).

Проведена обработка квадратичных кривых окисления сплавов в виде зависимости  $(g/s)^2$ - $\tau$  (рисунки 3.7 и 3.8) для сплава АК9 с содержанием кальция от 0.01 до 1.0 мас% (таблица 3.2). Отмечается, что окисление сплавов носит гиперболический характер.

Таблица 3.2 - Полиномы кривых окисления алюминиевого сплава АК9 с кальцием, в твёрдом состоянии

| Содержание кальция в сплаве АК9, мас% | Температура окисления, К | Полиномы кривых окисления сплавов             | Коэффициент регрессии R, % |
|---------------------------------------|--------------------------|---|----------------------------|
| 0.0                                   | 723                      | $y = 1E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,052x^2 + 1,263x$ | 0,988                      |
|                                       | 773                      | $y = 0,000x^3 - 0,051x^2 + 1,353x$            | 0,996                      |
|                                       | 823                      | $y = 0,001x^3 - 0,061x^2 + 1,540x$            | 0,989                      |
| 0.01                                  | 723                      | $y = 0,000x^3 - 0,036x^2 + 1,071x$            | 0,994                      |
|                                       | 773                      | $y = 0,000x^3 - 0,035x^2 + 1,170x$            | 0,996                      |
|                                       | 823                      | $y = 0,000x^3 - 0,037x^2 + 1,268x$            | 0,998                      |
| 0.1                                   | 723                      | $y = 0,000x^3 - 0,026x^2 + 0,946x$            | 0,995                      |
|                                       | 773                      | $y = 0,000x^3 - 0,031x^2 + 1,104x$            | 0,995                      |
|                                       | 823                      | $y = 0,000x^3 - 0,038x^2 + 1,252x$            | 0,998                      |
| 0.5                                   | 723                      | $y = 0,000x^3 - 0,049x^2 + 1,299x$            | 0,995                      |
|                                       | 773                      | $y = 0,000x^3 - 0,055x^2 + 1,537x$            | 0,991                      |
|                                       | 823                      | $y = 0,000x^3 - 0,046x^2 + 1,598x$            | 0,999                      |
| 1.0                                   | 723                      | $y = 0,001x^3 - 0,060x^2 + 1,499x$            | 0,990                      |
|                                       | 773                      | $y = 0,001x^3 - 0,063x^2 + 1,664x$            | 0,992                      |
|                                       | 823                      | $y = 0,001x^3 - 0,068x^2 + 1,834x$            | 0,997                      |

### 3.4. Кинетика окисления алюминиевого сплава АК9 со стронцием

Для исследования процесса окисления алюминиевого сплава, модифицированного стронцием, содержание стронция варьировали от 0,1 до 1,0%. Результаты исследования кажущейся энергии активации, скорости и температуры окисления приводятся в таблицах 3.3 и 3.4, а также на рисунках 3.9- 3.15.

Таблица 3.3 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК9 со стронцием, в твёрдом состоянии

| Содержание стронция в сплаве АК9, мас% | Температура окисления, К | Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ | Кажущаяся энергия активации, кДж/моль |
|--|--------------------------|---|---------------------------------------|
| 0.0                                    | 723                      | 2.45  | 124.5                                 |
|  | 773                      | 2.71  |                                       |
|  | 823                      | 3.00  |                                       |
| 0.01                                   | 723                      | 2.70  | 110.3                                 |
|  | 773                      | 2.96  |                                       |
|  | 823                      | 3.22  |                                       |
| 0.1                                    | 723                      | 2.83  | 100.7                                 |
|  | 773                      | 3.10  |                                       |
|  | 823                      | 3.35  |                                       |
| 0.5                                    | 723                      | 2.96  | 89.4                                  |
|  | 773                      | 3.24  |                                       |
|  | 823                      | 3.55  |                                       |
| 1.0                                    | 723                      | 3.14  | 78.1                                  |
|  | 773                      | 3.44  |                                       |
|  | 823                      | 3.78  |                                       |

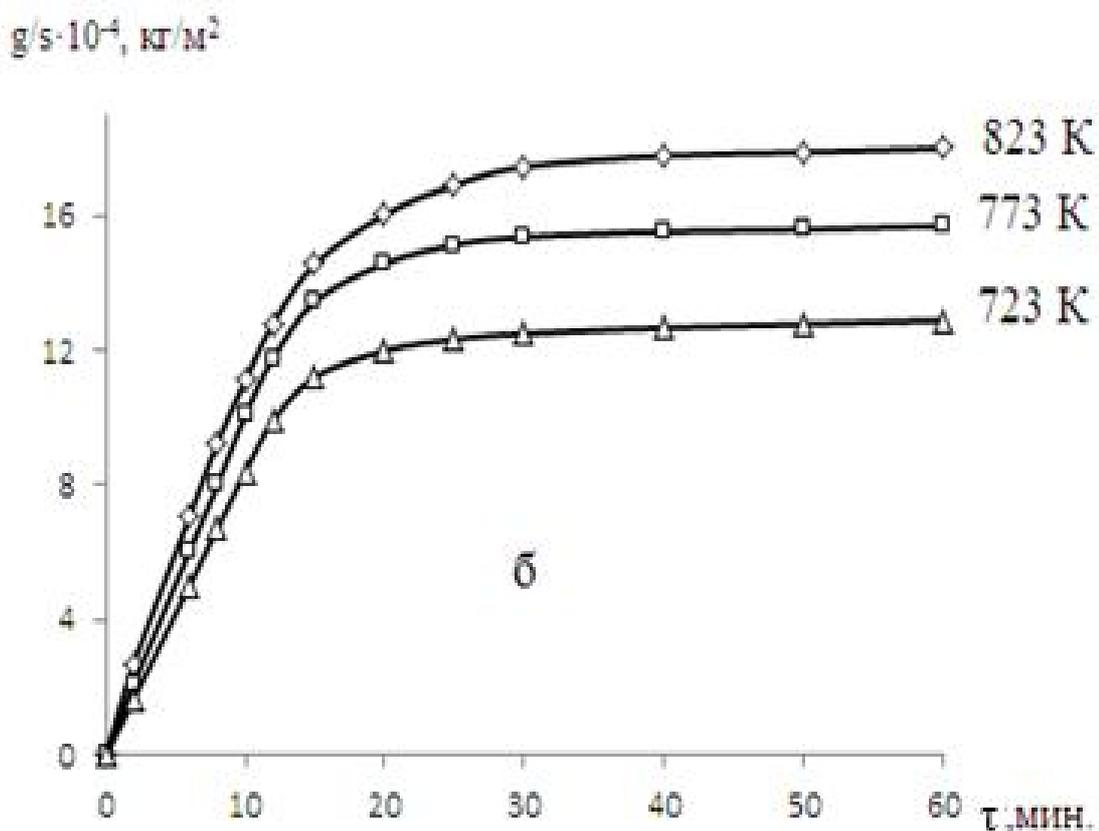
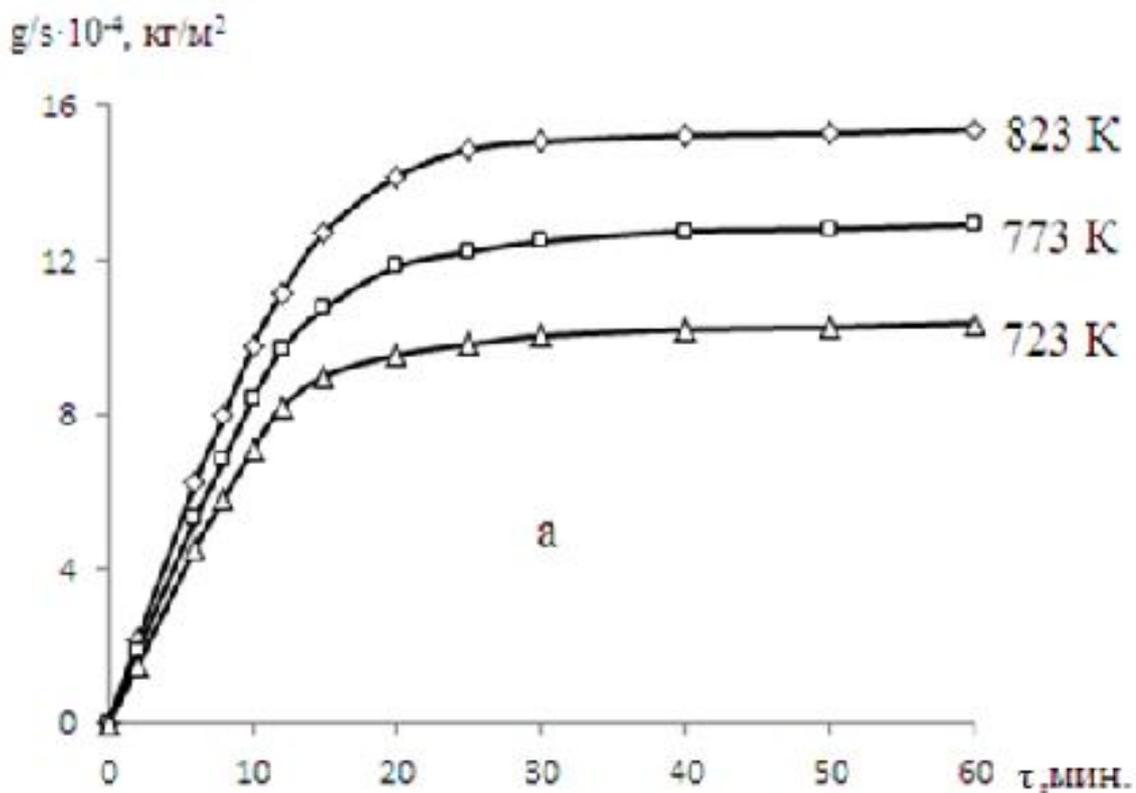


Рисунок 3.9 - Кинетические кривые окисления сплава АК9 со стронцием, мас%: 0.01 (а); 0.1 (б).

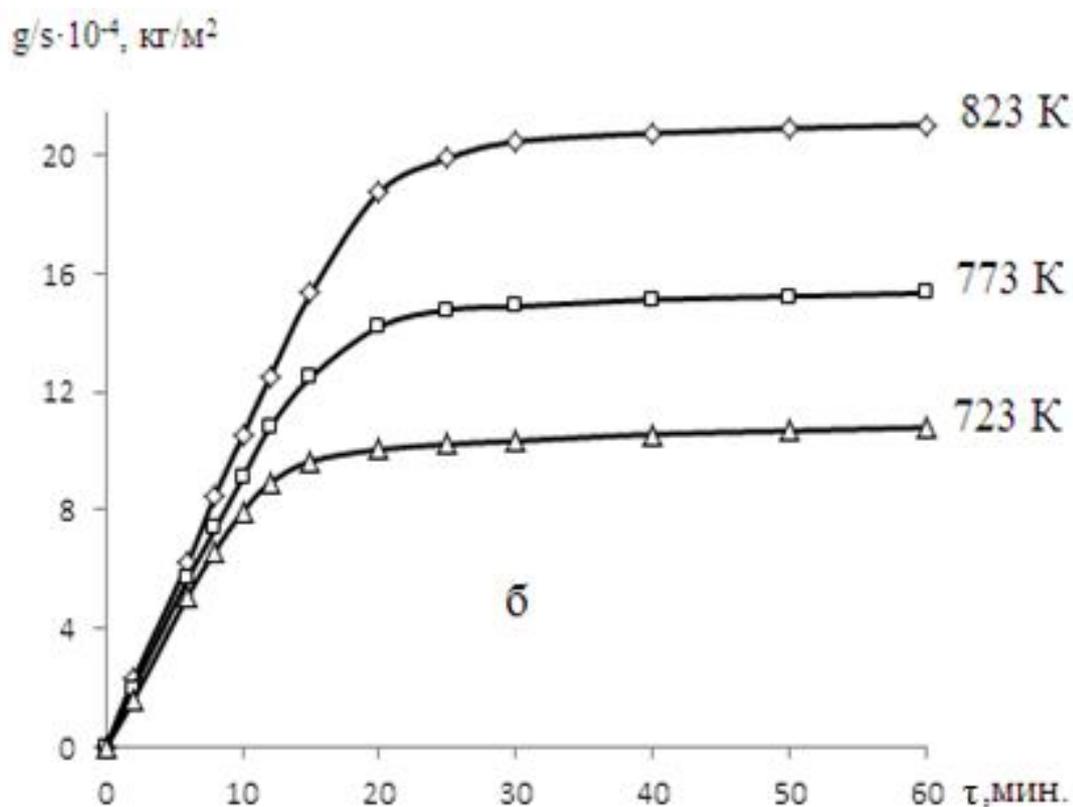
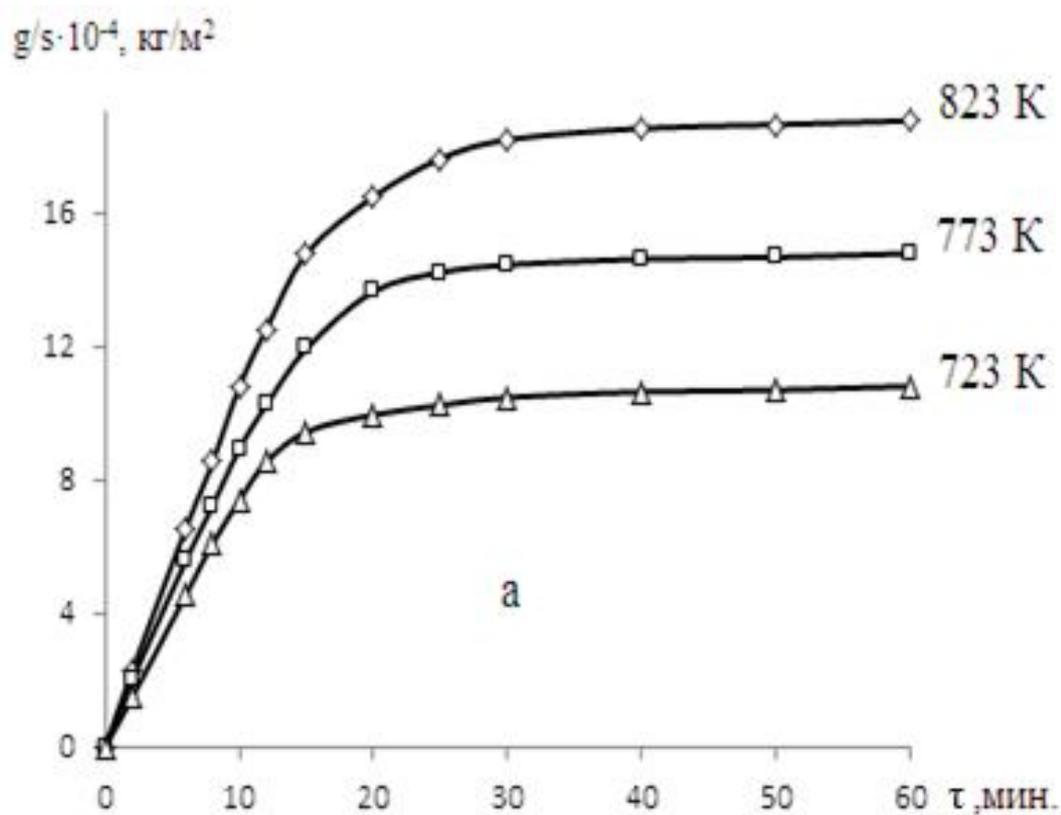


Рисунок 3.10 - Кинетические кривые окисления сплава АК9 со стронцием, мас%: 0.5 (а); 1.0 (б).

Как видно из рисунков 3.9а и 3.9б, при окислении алюминиевого сплава АК9 с содержанием стронция 0.01 и 0.1 мас% стронция, на начальной стадии окисления оксидная плёнка формируется более медленно. Температура и время окисления оказывают на эти сплавы, модифицированные 0,01 и 0,1 мас% стронция, незначительное влияние. Скорости окисления данных сплавов при температуре 723 К вычисляли по касательным, которые проводили от начальных точек координат к кривым, по которым значения скорости составили, соответственно,  $2.70 \cdot 10^{-4}$  и  $2.83 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>. Для указанных сплавов также была рассчитана энергия активации процесса окисления, которую рассчитывали по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg K - 1/T$ , она составила при температуре 723 К значения, соответственно, 110.3 и 100.7 кДж/моль (таблица 3.3).

На рисунке 3.10а и 3.10б приведены кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АК9, содержащего 0.5 и 1.0 мас% стронция. Окисление проведено при температурах 723, 773 и 823 К. Процесс окисления в течение первых 15 минут развивается линейно, а затем стабилизируется. Из кинетических кривых окисления данных сплавов можно сделать вывод, что вначале процесса окисления образуется прерывистая плёнка. С течением времени происходит образование более плотной однородной плёнки.

При модифицировании алюминиевого сплава АК9 стронцием (1.0 мас%) скорость окисления возрастает в зависимости от времени процесса (рисунок 3.10б). После 10 минут окисления при температуре 723 К скорость окисления составляет  $10.08 \cdot 10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup>, а при 823 К увеличивается и составляет  $20.10 \cdot 10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup>. Как видно из таблицы 3.3, для исследуемого сплава кажущаяся энергия активации является самой низкой и составляет 78.1 кДж/моль.

Для сплавов с различным содержанием стронция изучены зависимости  $\lg K$  от обратной температуры (рисунок 3.11). Видно, что с ростом содержания стронция скорость окисления сплавов увеличивается. Об этом свидетельствуют кривые, относящиеся к сплавам со стронцием, которые располагаются выше кривой, относящейся к исходному сплаву.

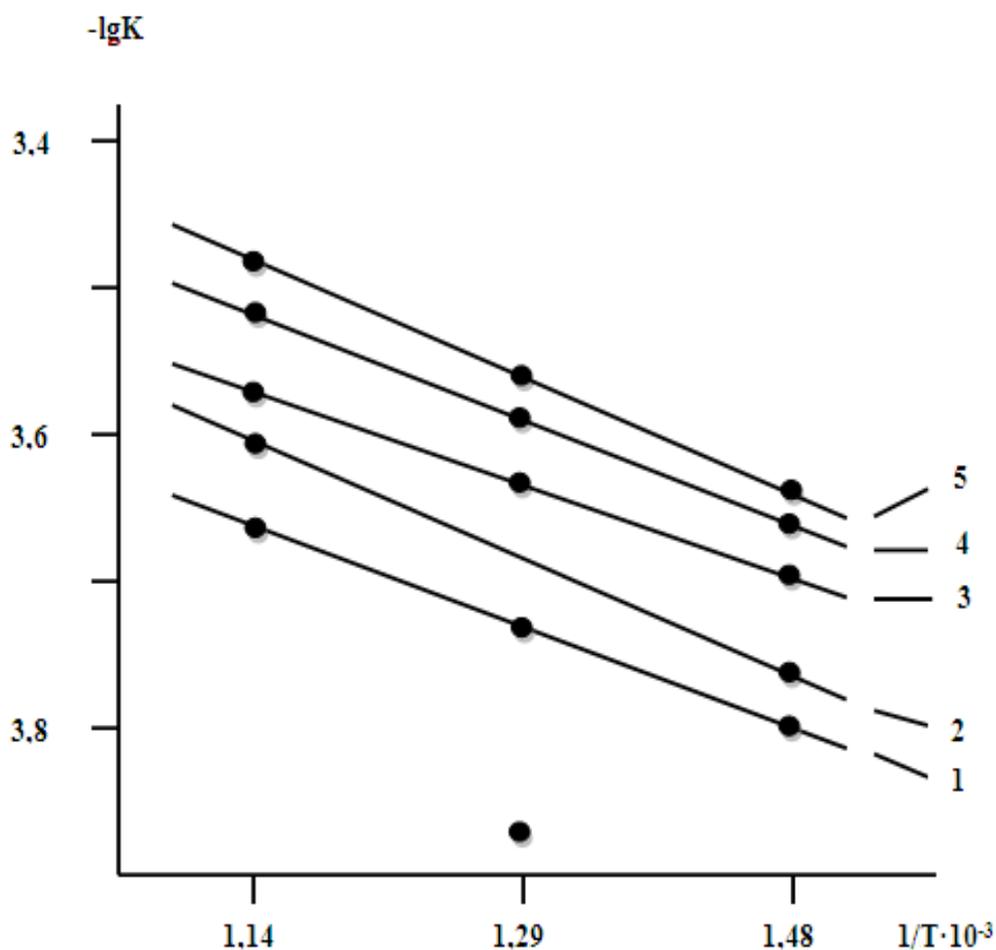


Рисунок 3.11 - Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для сплава АК9 (1), модифицированного стронцием, мас%: 0.01 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5).

По результатам исследования построены изохроны окисления алюминиевого сплава АК9 с различным содержанием стронция (рисунки 3.12 и 3.13). Как видно из рисунков, при увеличении содержания стронция в сплаве скорость окисления увеличивается, как при окислении в течение 10 минут (кривая 1), так и при выдержке 20 минут (кривая 2). Построенные изохроны также подтверждают, что при увеличении содержания стронция в сплаве значения энергии активации снижаются.

Проведена обработка квадратичных кривых окисления сплавов в виде зависимости  $(g/s)^2$ - $\tau$  (рисунки 3.14 и 3.15) для сплава АК9 с содержанием стронция от 0.01 до 1.0 мас% (таблица 3.4). Отмечается, что окисление сплавов носит гиперболический характер.

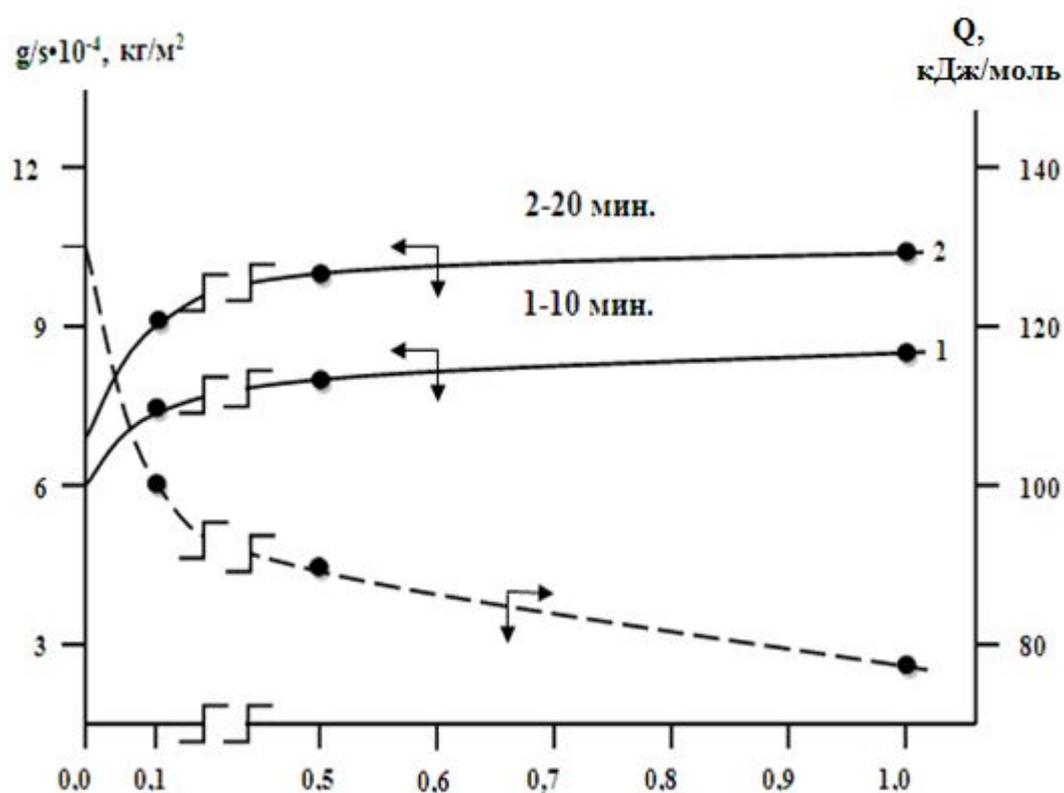


Рисунок 3.12 – Изохроны окисления сплава АК9 со стронцием при 723 К.

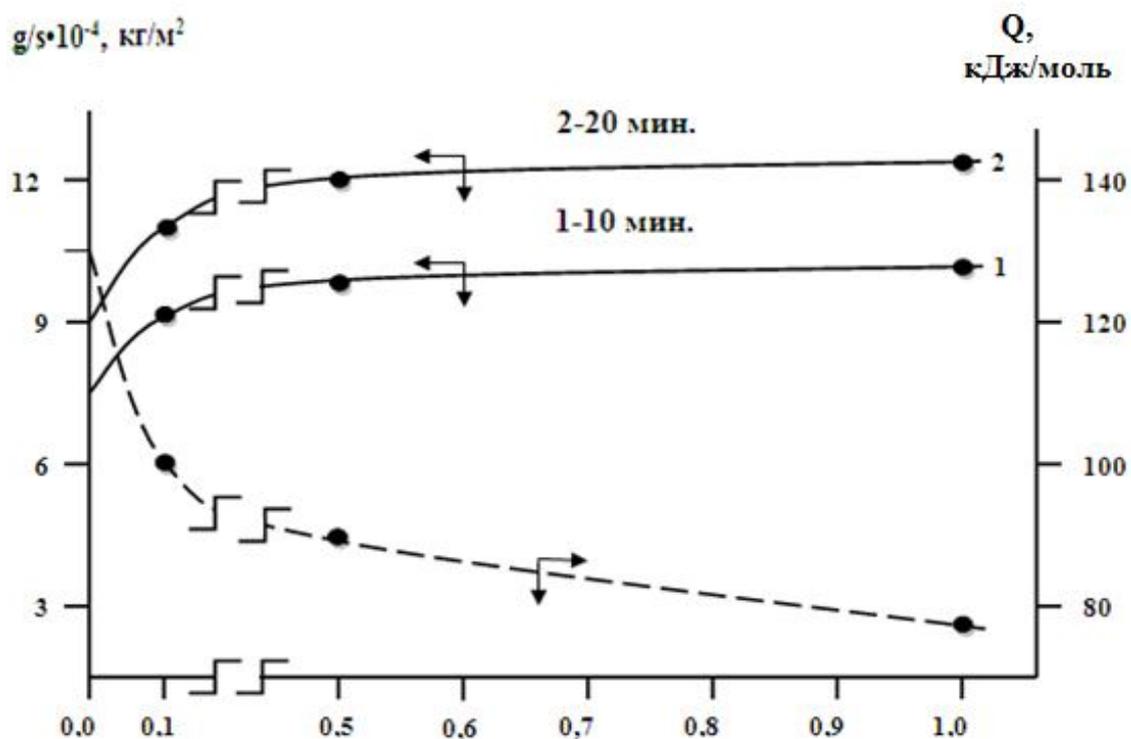


Рисунок 3.13 - Изохроны окисления сплава АК9 со стронцием при 823 К.

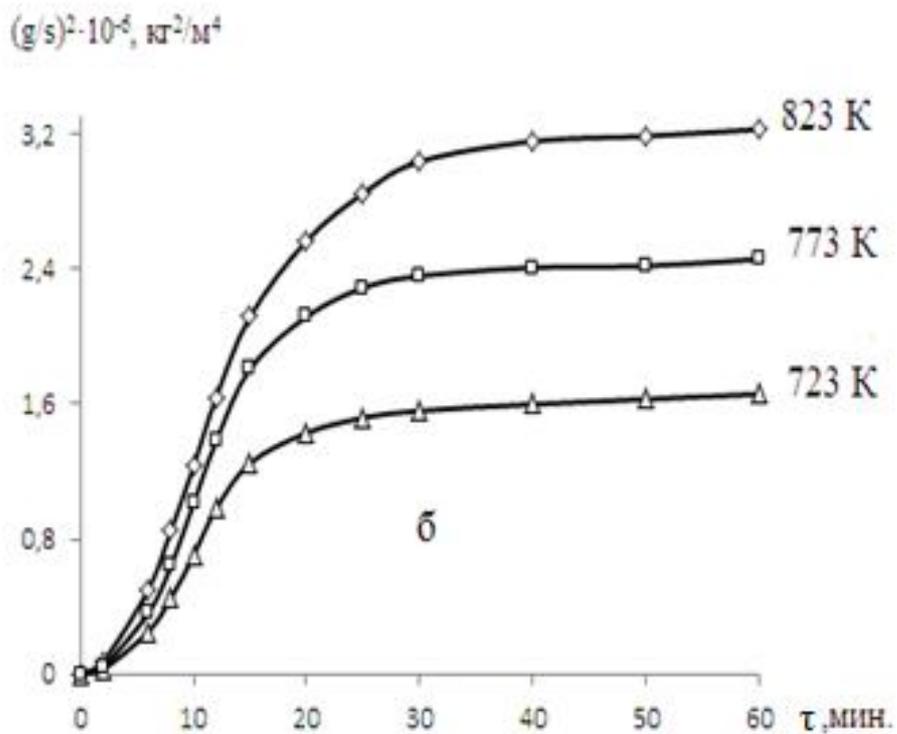
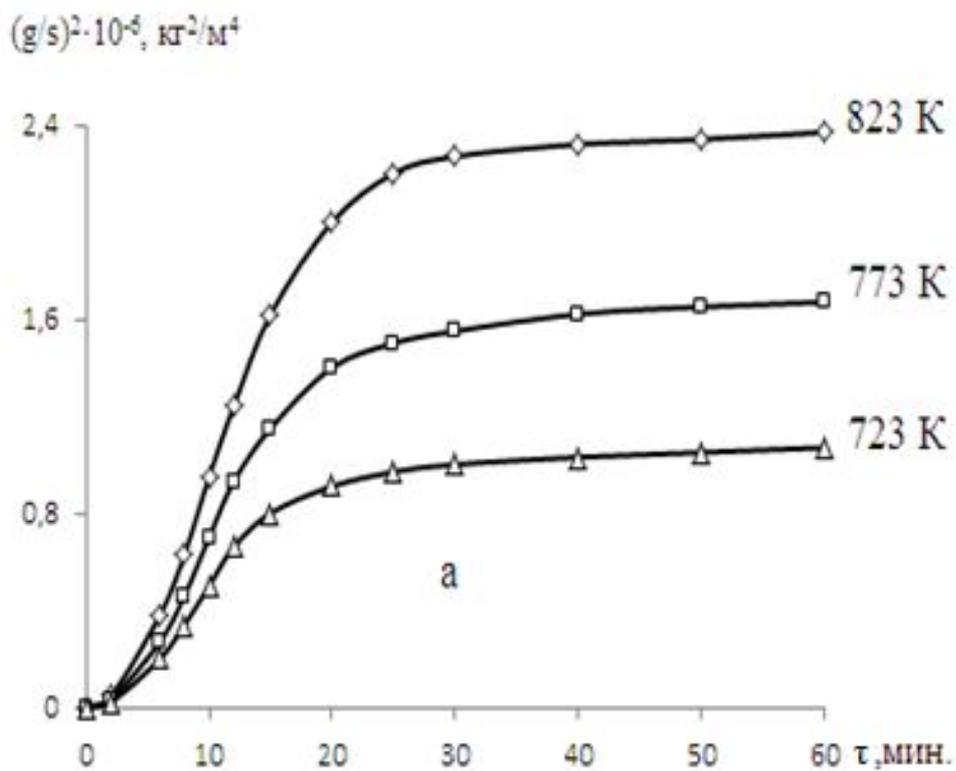


Рисунок 3.14 - Квадратичные кривые окисления сплава АК9 со стронцием, мас%: 0.01 (а); 0.1 (б).

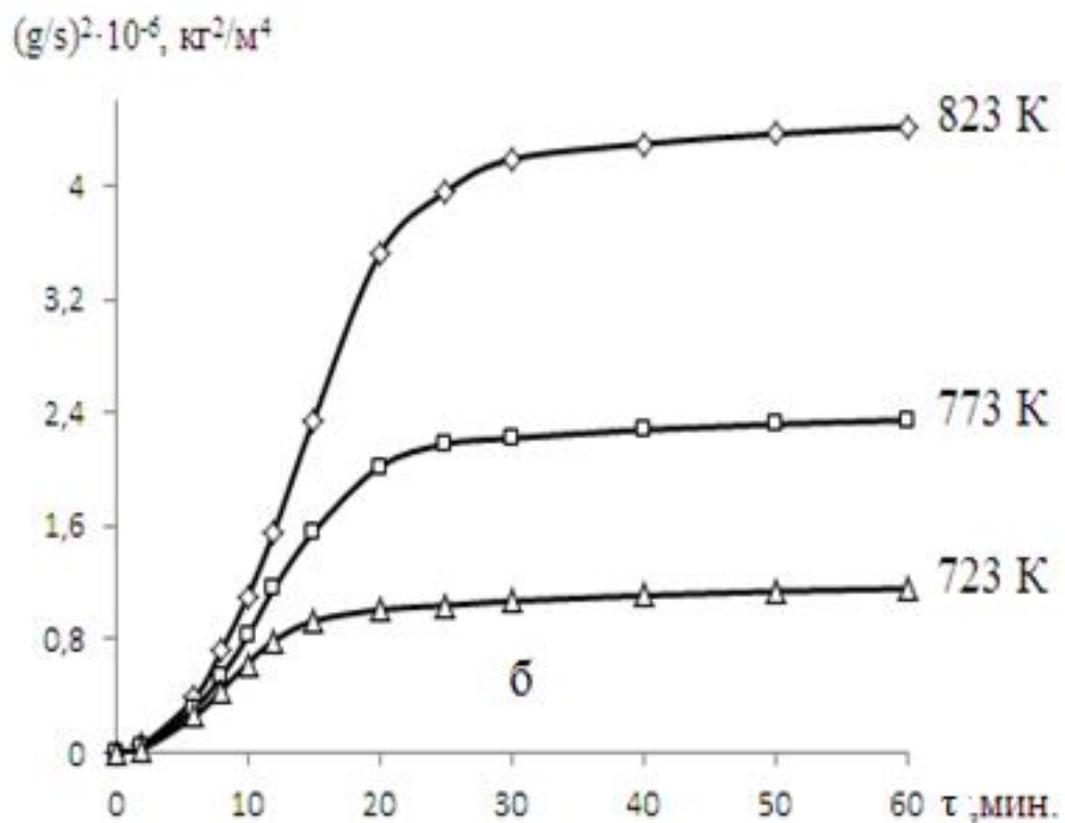
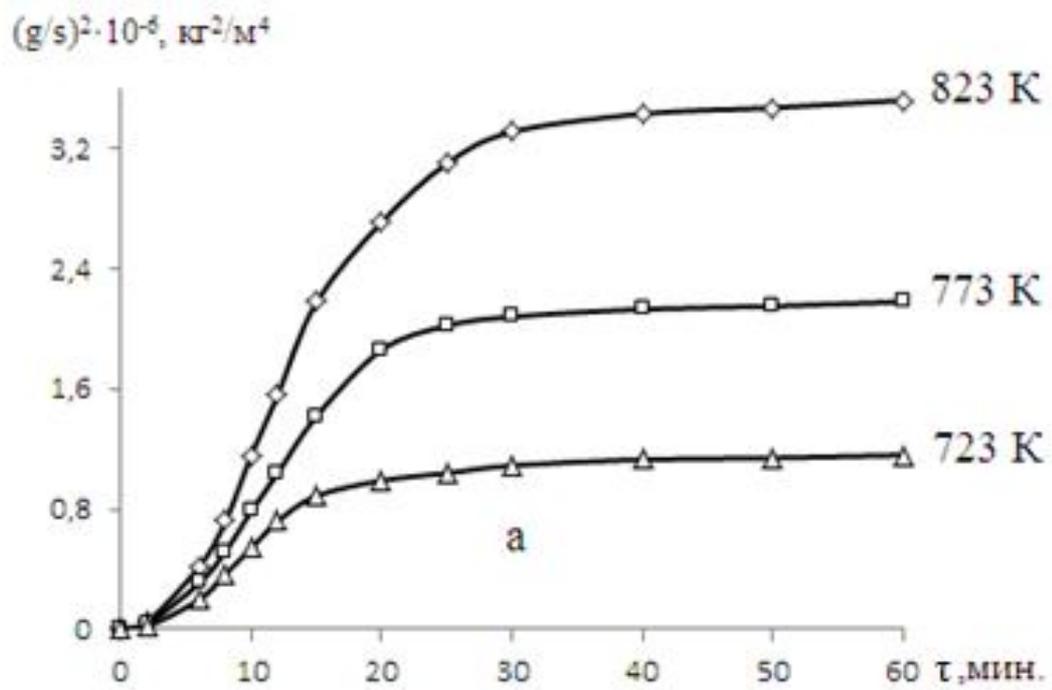


Рисунок 3.15 – Квадратичные кривые окисления сплава АК9 со стронцием, мас%: 0.5 (а); 1.0 (б).

Таблица 3.4 - Полиномы кривых окисления алюминиевого сплава АК9 со стронцием, в твёрдом состоянии

| Содержание стронция в сплаве АК9, мас% | Температура окисления, К | Полиномы кривых окисления сплавов                 | Коэффициент регрессии R, % |
|--|--------------------------|---|----------------------------|
| 0.0                                    | 723                      | $y = 1E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,052x^2 + 1,263x$     | 0,988                      |
|  | 773                      | $y = 0,000x^3 - 0,051x^2 + 1,353x$                | 0,996                      |
|  | 823                      | $y = 0,001x^3 - 0,061x^2 + 1,540x$                | 0,989                      |
| 0.01                                   | 723                      | $y = 1E-05x^4 - 8E-05x^3 - 0,024x^2 + 0,940x$     | 0,999                      |
|  | 773                      | $y = 2E-05x^4 - 0,000x^3 - 0,021x^2 + 1,059x$     | 0,997                      |
|  | 823                      | $y = 2E-05x^4 - 0,000x^3 - 0,017x^2 + 1,188x$     | 0,996                      |
| 0.1                                    | 723                      | $y = 3E-05x^4 - 0,001x^3 - 0,005x^2 + 0,974x$     | 0,995                      |
|  | 773                      | $y = 4E-05x^4 - 0,001x^3 - 0,006x^2 + 1,158x$     | 0,996                      |
|  | 823                      | $y = 1E-05x^4 - 0,000x^3 - 0,032x^2 + 1,434x$     | 0,999                      |
| 0.5                                    | 723                      | $y = 1E-05x^4 - 0,000x^3 - 0,021x^2 + 0,952x$     | 0,995                      |
|  | 773                      | $y = 3E-05x^4 - 0,001x^3 - 0,003x^2 + 1,010x$     | 0,999                      |
|  | 823                      | $y = 4E-05x^4 - 0,001x^3 + 0,000x^2 + 1,175x$     | 0,998                      |
| 1.0                                    | 723                      | $y = -5E-06x^4 + 0,0008x^3 - 0,0478x^2 + 1,1757x$ | 0,994                      |
|  | 773                      | $y = -5E-07x^4 + 0,0003x^3 - 0,0316x^2 + 1,209x$  | 0,995                      |
|  | 823                      | $y = -2E-06x^4 + 0,0005x^3 - 0,0403x^2 + 1,3219x$ | 0,997                      |

### 3.5. Кинетика окисления алюминиевого сплава АК9 с барием, в твёрдом состоянии

Окисление алюминиевого сплава АК9 с добавками бария 0.01-1.0 мас% изучалось в широком диапазоне температур. Результаты изучения окисления сплава АК9, модифицированного барием, представлены в таблицах 3.5 и 3.6 и на рисунках 3.16-3.22.

Таблица 3.5 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК9 с барием, в твёрдом состоянии

| Содержание бария в сплаве АК9, мас% | Температура окисления, К | Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$ , $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$ | Кажущаяся энергия активации, кДж/моль |
|-------------------------------------|--------------------------|--|---------------------------------------|
| 0.0                                 | 723                      | 2.45   | 124.5                                 |
|                                     | 773                      | 2.71   |                                       |
|                                     | 823                      | 3.00   |                                       |
| 0.01                                | 723                      | 2.84   | 101.6                                 |
|                                     | 773                      | 3.03   |                                       |
|                                     | 823                      | 3.36   |                                       |
| 0.1                                 | 723                      | 3.04   | 92.0                                  |
|                                     | 773                      | 3.24   |                                       |
|                                     | 823                      | 3.55   |                                       |
| 0.5                                 | 723                      | 3.26   | 80.3                                  |
|                                     | 773                      | 3.48   |                                       |
|                                     | 823                      | 3.77   |                                       |
| 1.0                                 | 723                      | 3.40   | 70.9                                  |
|                                     | 773                      | 3.59   |                                       |
|                                     | 823                      | 3.90   |                                       |

Отмечается рост массы образцов алюминиевого сплава при увеличении температуры и времени процесса окисления (рисунок 3.16а и 3.16б), то есть скорость окисления растёт при повышении температуры. У сплавов с более высокими содержаниями бария (0.5 мас%) процесс формирования оксидной плёнки занимает больше времени, чем у сплавов с более низкими содержаниями бария (таблица 3.5), что связано с формированием на поверхности сплавов оксидов более сложного состава со слабыми защитными свойствами.

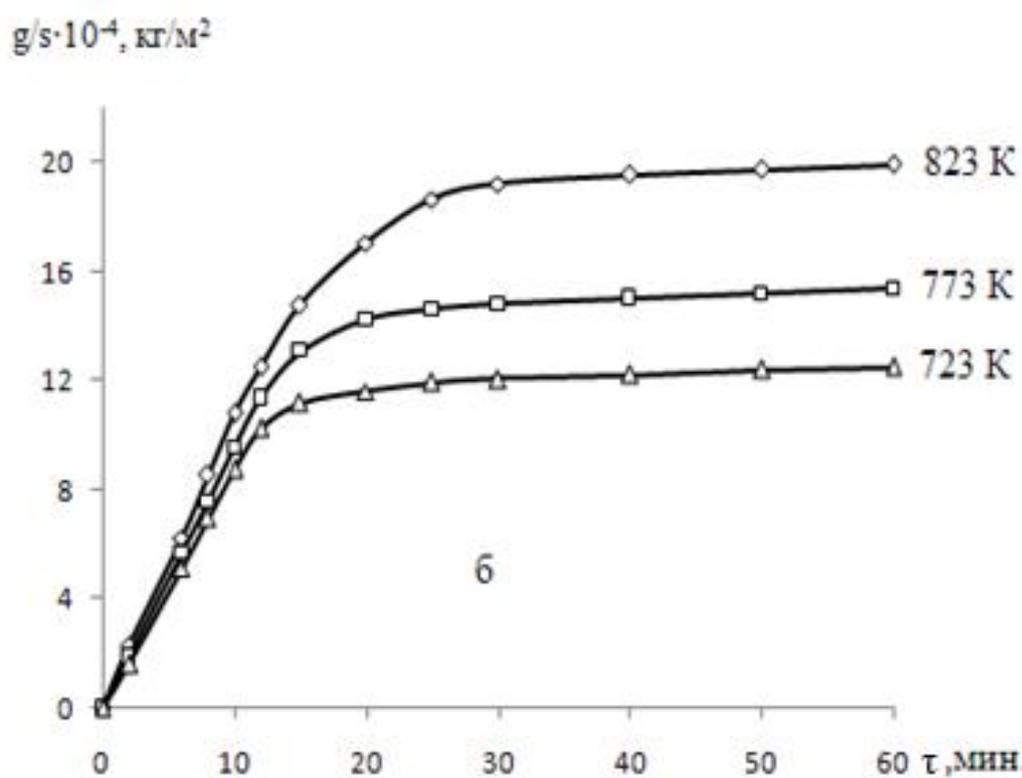
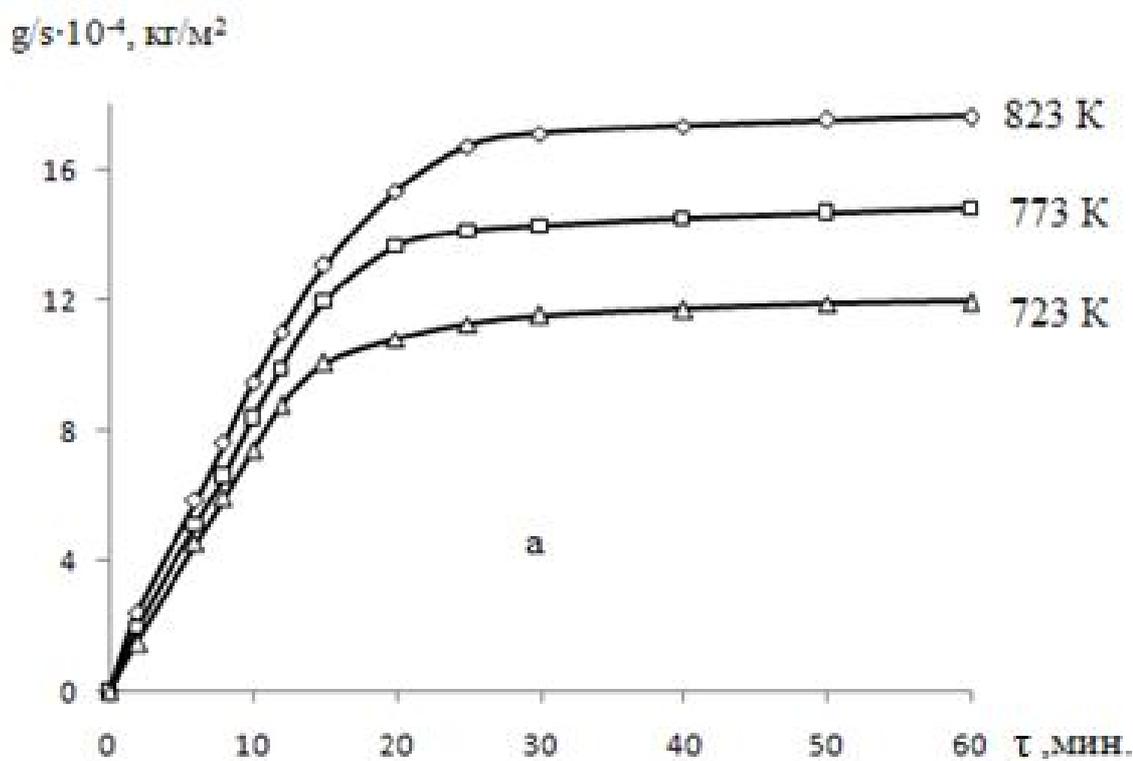


Рисунок 3.16 - Кинетические кривые окисления сплава АК9 с барием, мас%: 0.01 (а); 0.1 (б).

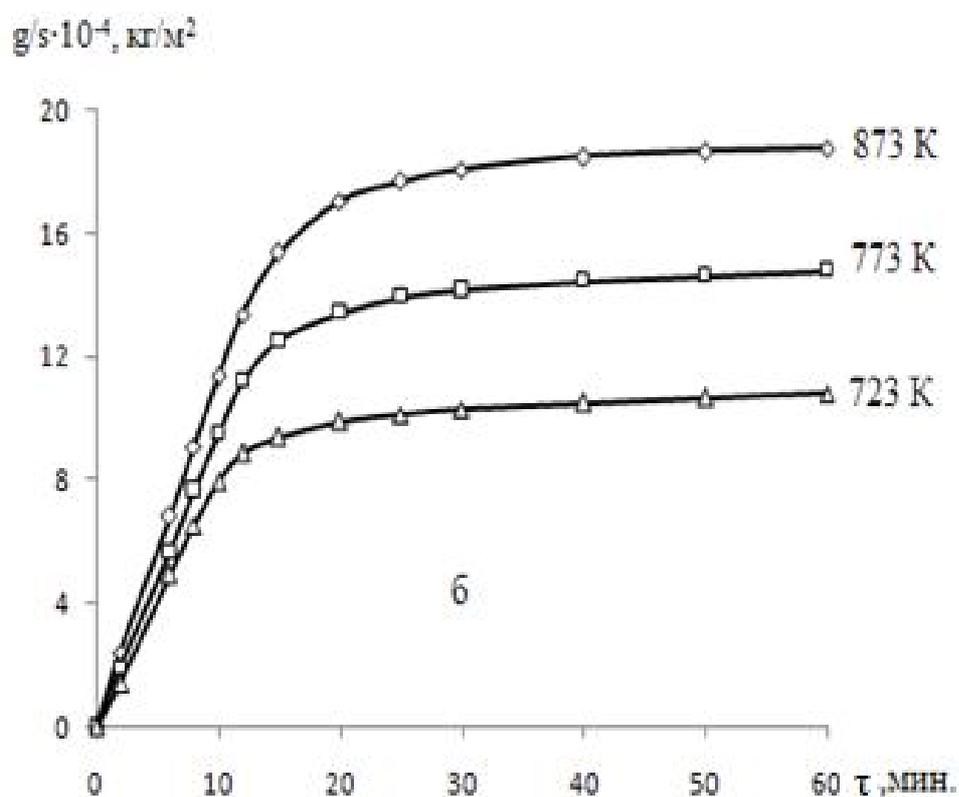
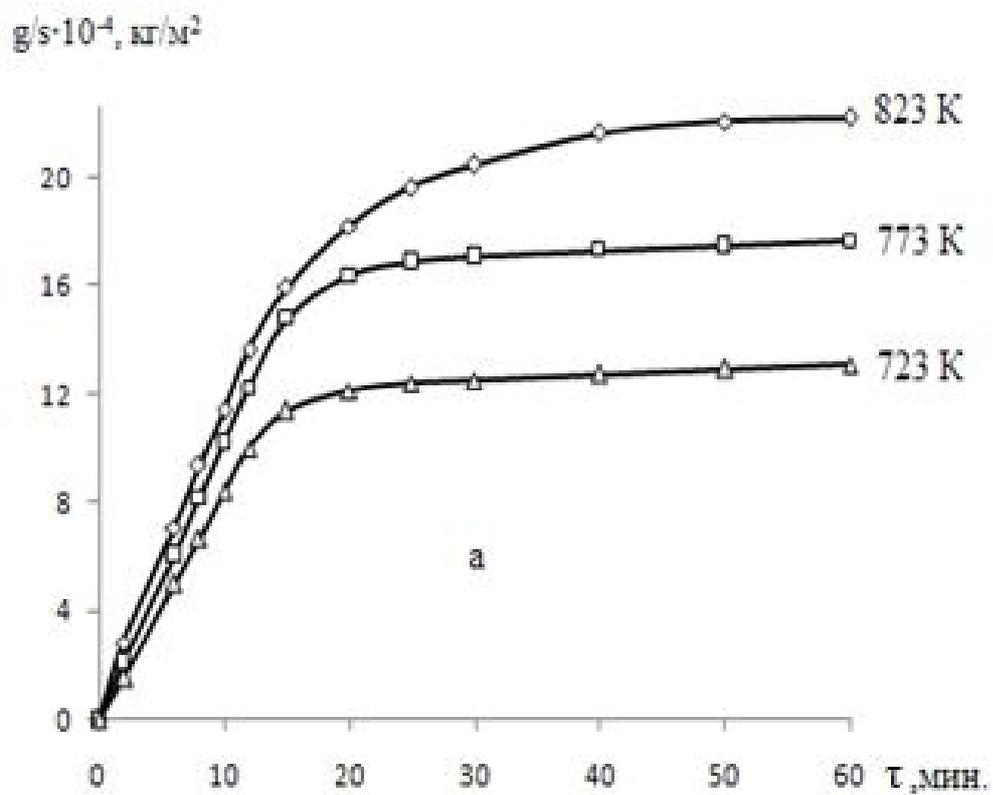


Рисунок 3.17 - Кинетические кривые окисления сплава АК9 с барием, мас%: 0.5 (а); 1.0 (б).

Как видно из таблицы 3.5 и рисунка 3.17, наблюдается увеличение скорости окисления и снижение энергии активации при увеличении концентрации бария в сплаве АК9).

В обобщённом виде изохроны окисления алюминиевого сплава АК9, модифицированного различными содержаниями бария в течение 10 и 20 минут приводятся на рисунках 3.18 и 3.19. Снижение значений энергии активации сплавов свидетельствует об увеличении скорости окисления исходного алюминиевого сплава АК9.

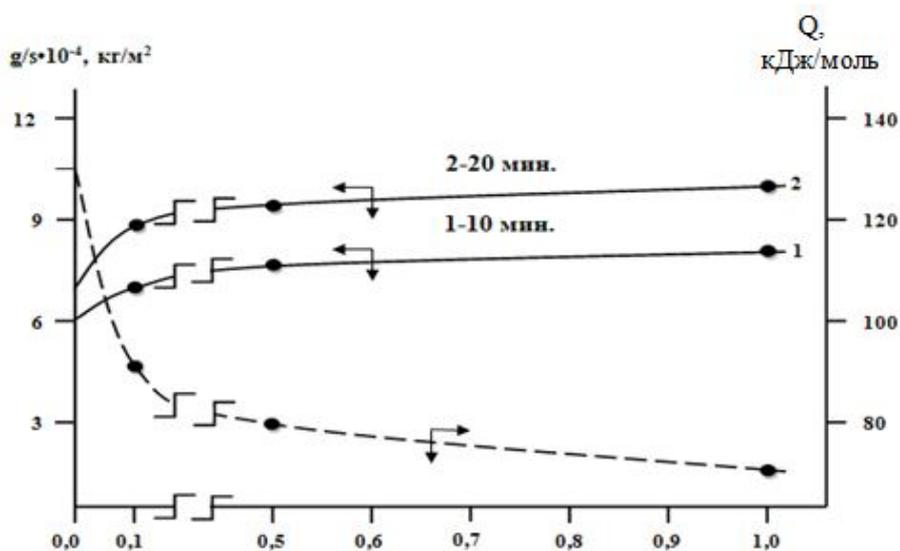


Рисунок 3.18 - Изохроны окисления сплава АК9 с барием при 723 К.

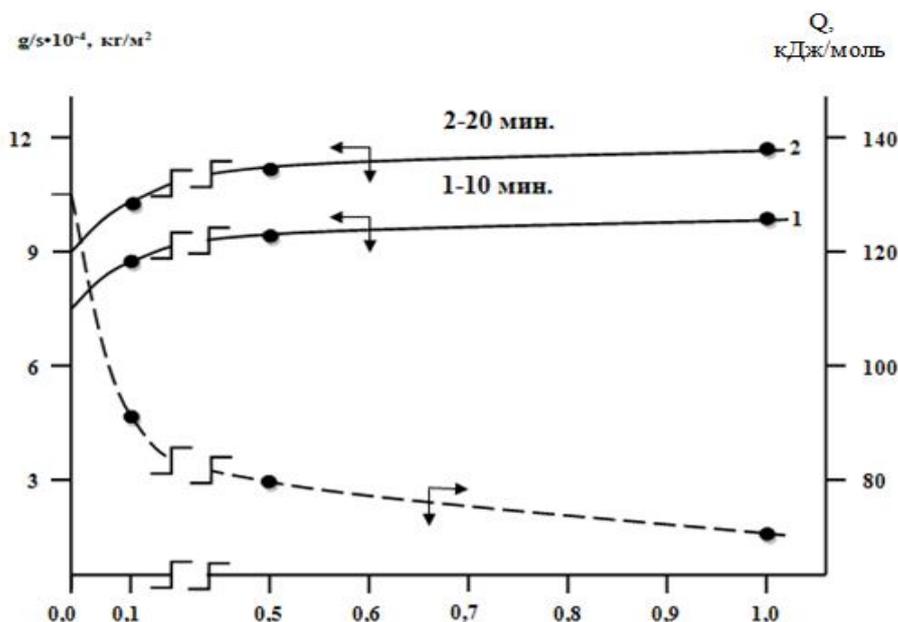


Рисунок 3.19 - Изохроны окисления сплава АК9 с барием при 823 К.

Зависимости  $\lg K$  от  $1/T$  для алюминиевого сплава АК9 с различными содержаниями бария имеют прямолинейный вид (рисунок 3.20).

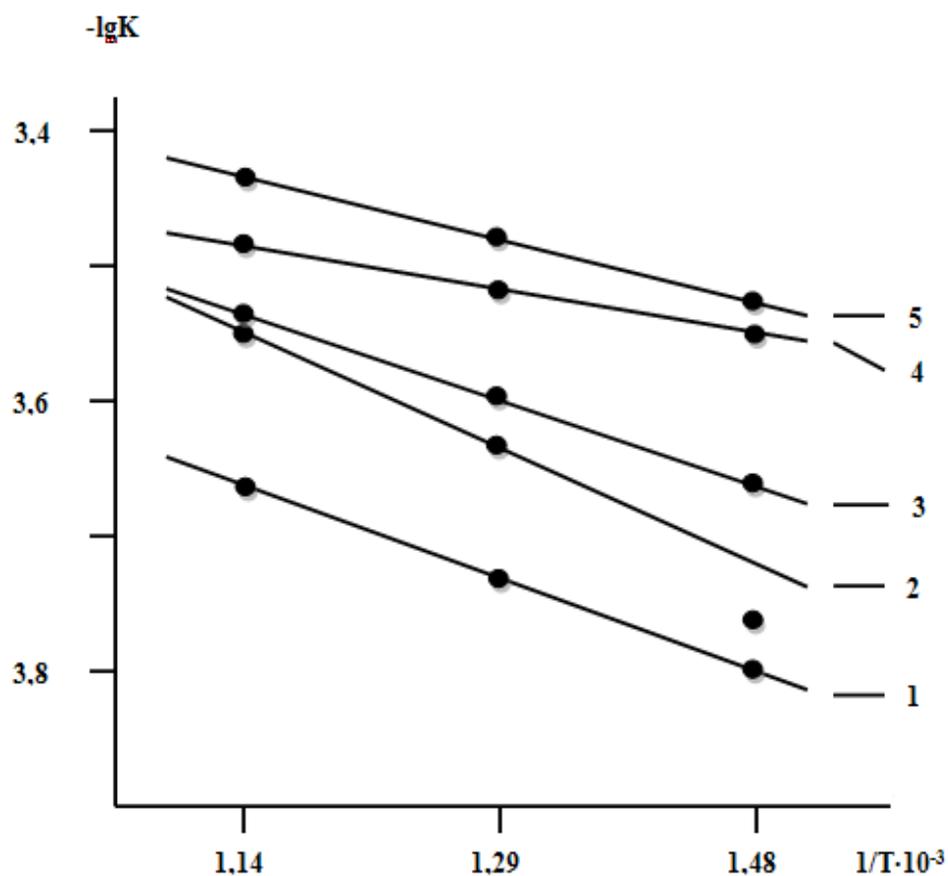


Рисунок 3.20 - Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для сплава АК9 (1), модифицированного барием, мас%: 0.01 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5).

Для сплава АК9 с различными содержаниями бария (0,01-1,0 мас%) были вычислены зависимости  $(g/s)^2$ - $\tau$ , которые в виде кривых окисления представлены на рисунках 3.21 и 3.22, а также в таблице 3.6 рассчитаны их полиномы окисления. Как следует из таблицы 3.6, окисление указанных сплавов носит гиперболический характер, так как в уравнении  $Y=KX^n$  значения  $n=2?4$ .

Таблица 3.6 - Полиномы кривых окисления алюминиевого сплава АК9 с барием, в твёрдом состоянии

| Содержание бария в сплаве АК9, мас% | Температура окисления, К | Полиномы кривых окисления сплавов             | Коэффициент регрессии R, % |
|-------------------------------------|--------------------------|---|----------------------------|
| 0.0                                 | 723                      | $y = 1E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,052x^2 + 1,263x$ | 0,988                      |
|                                     | 773                      | $y = 0,000x^3 - 0,051x^2 + 1,353x$            | 0,996                      |
|                                     | 823                      | $y = 0,001x^3 - 0,061x^2 + 1,540x$            | 0,989                      |
| 0.01                                | 723                      | $y = 3E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,030x^2 + 1,008x$ | 0,993                      |
|                                     | 773                      | $y = 0,000x^3 - 0,023x^2 + 1,076x$            | 0,993                      |
|                                     | 823                      | $y = 3E-05x^4 - 0,001x^3 + 0,005x^2 + 1,005x$ | 0,999                      |
| 0.1                                 | 723                      | $y = 3E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,044x^2 + 1,232x$ | 0,998                      |
|                                     | 773                      | $y = 4E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,037x^2 + 1,289x$ | 0,991                      |
|                                     | 823                      | $y = 4E-05x^4 - 0,001x^3 + 0,011x^2 + 1,089x$ | 0,999                      |
| 0.5                                 | 723                      | $y = 4E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,036x^2 + 1,157x$ | 0,990                      |
|                                     | 773                      | $y = 6E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,031x^2 + 1,333x$ | 0,991                      |
|                                     | 823                      | $y = 0,000x^3 - 0,035x^2 + 1,484x$            | 0,998                      |
| 1.0                                 | 723                      | $y = 0,000x^3 - 0,046x^2 + 1,151x$            | 0,992                      |
|                                     | 773                      | $y = 0,000x^3 - 0,042x^2 + 1,312x$            | 0,993                      |
|                                     | 823                      | $y = 0,000x^3 - 0,043x^2 + 1,516x$            | 0,995                      |

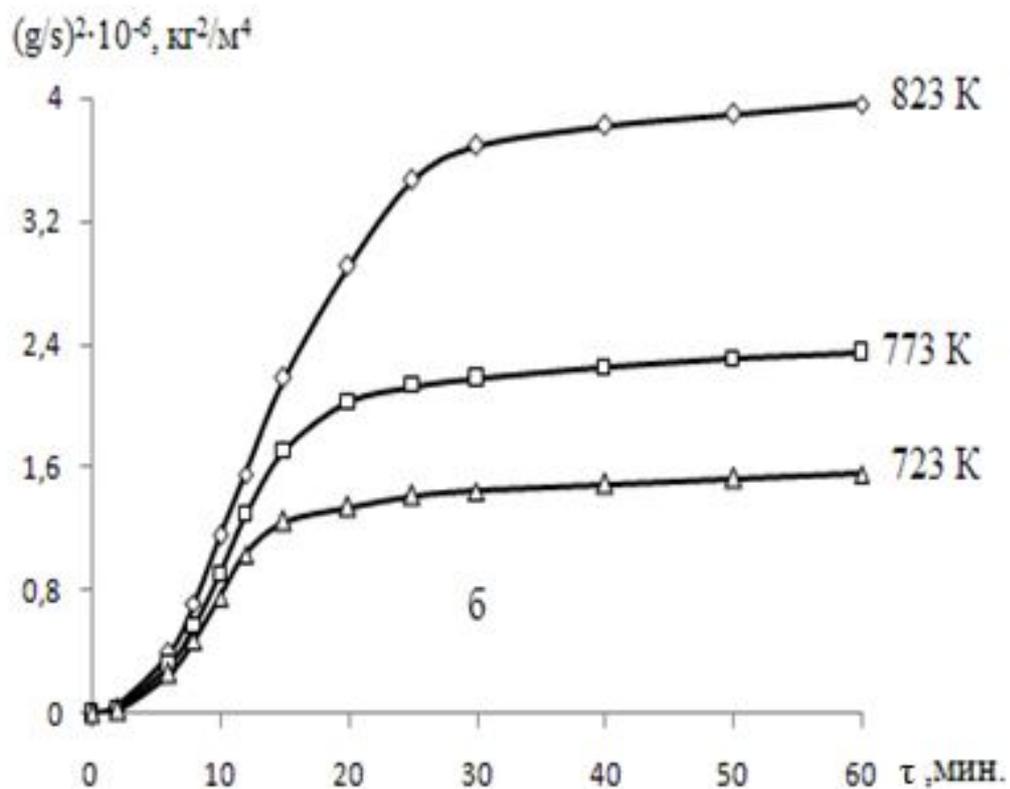
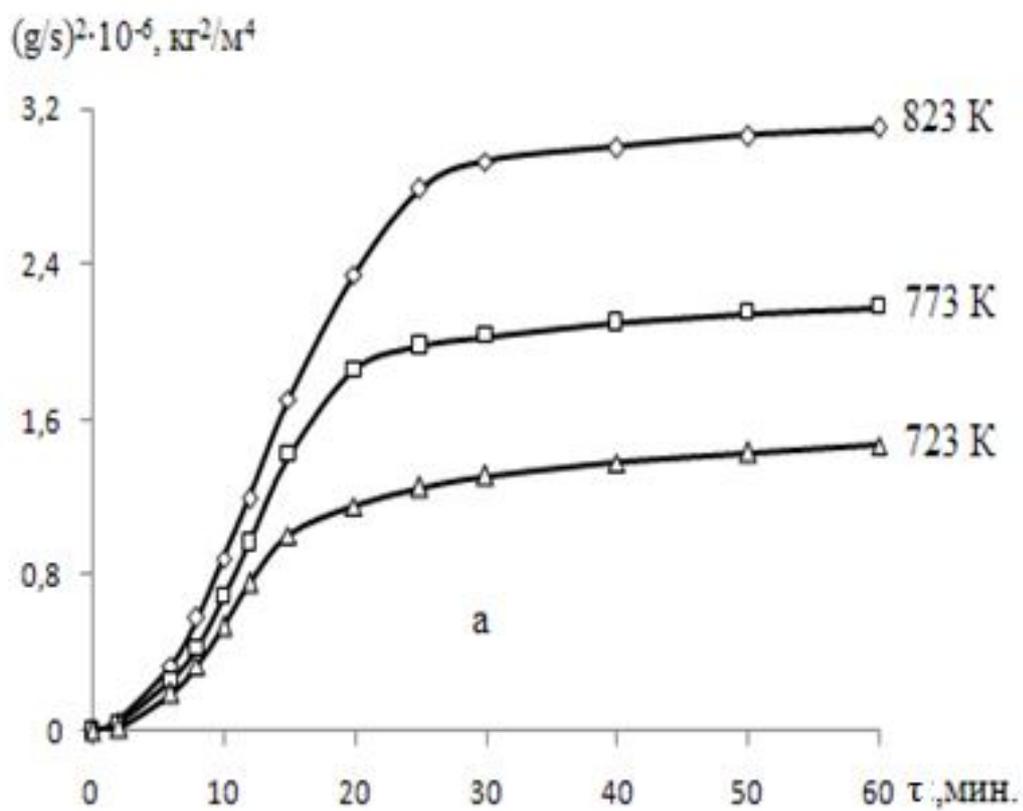


Рисунок 3.21 - Квадратичные кривые окисления сплава АК9 с барием, мас%: 0.01 (а); 0.1 (б).

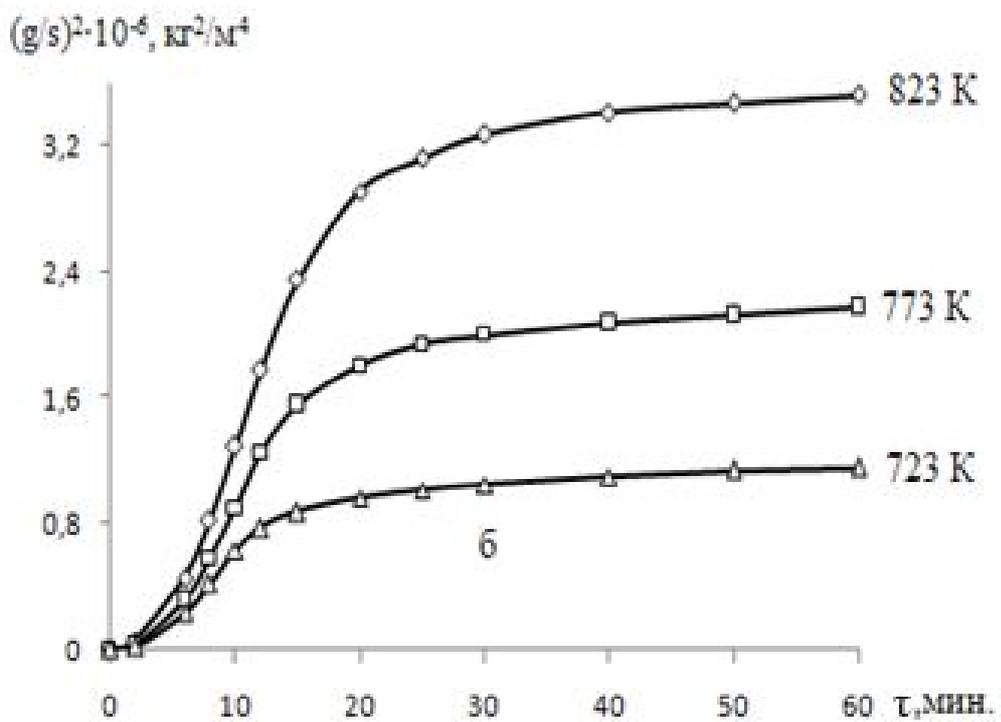
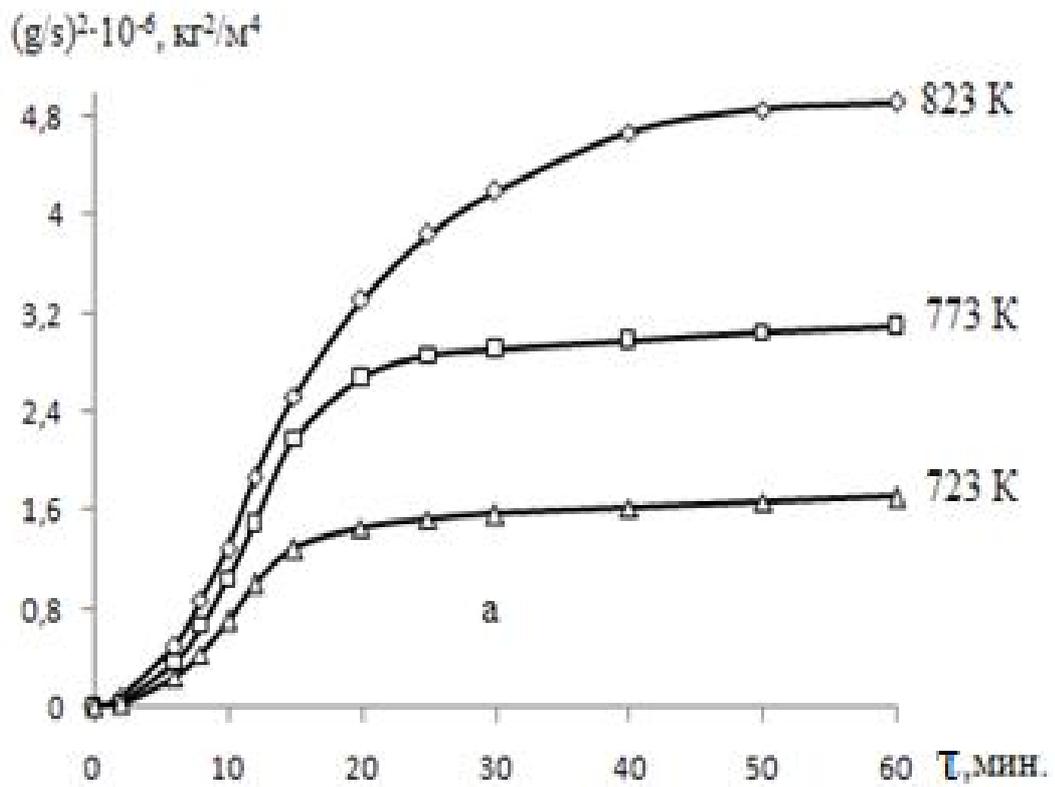


Рисунок 3.22 - Квадратичные кривые окисления сплава АК9 с барием, мас%: 0.5 (а); 1.0 (б).

### 3.6. Заключение по третьей главе

При изучении процесса окисления сплавов и металлов и в кислороде воздуха практический интерес представляет также изучение кинетических характеристик указанного процесса. Взаимодействие металла или сплава с кислородом с последующим окислением первого снижает механические свойства сплава или металла, происходит ухудшение их поверхностей. Поэтому изучение кинетики окисления сплавов (кинетических параметров и механизмов) даёт дополнительную информацию и процессах окисления. Отмечается, что если в процессе окисления происходит массопередача, то процесс протекает под диффузионным контролем, Если взаимодействие металла и кислорода происходит на границе раздела фаз – то под кинетическим контролем.

В ряду кальций – стронций – барий происходит увеличение атомных ( $r_{Ca}=1.96$ ;  $r_{Sr}=2.15$ ;  $r_{Ba}=2.17$ ) и ионных радиусов (1.08; 1.25; 1.44) от Са к Ва, а процесс образования оксидов, теплоты испарения и ионизационные потенциалы уменьшаются также от кальция к барию. Исходя из этого, можно также сделать предположение, что в ряду кальций → барий скорость окисления также будет увеличиваться от Са к Ва.

Исходя из вышеизложенного, нами изучены кинетические параметры окисления сплава АК9, который был модифицирован различными содержаниями щёлочноземельных металлов (таблица 3.7).

Как видно из таблицы 3.7, при переходе от сплавов с кальцием к сплавам с барием окисление сплавов растёт, о чём свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации сплавов.

Исследуя продукты окисления, можно получить важную информацию о самом процессе окисления сплавов. При изучении равновесной диаграммы состояния  $Al_2O_3-SiO_2$  можно увидеть, что при взаимодействии оксидов алюминия и кремния происходит образование муллита -  $Al_6SiO_{13}(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$  [94]. Температура плавления муллита составляет  $1910^\circ C$ , а само соединение муллита находится в эвтектическом равновесии с оксидами кремния и алюминия. Изменение фазового состояния для оксида кремния происходит при температуре  $1585^\circ C$ , а

для оксида алюминия - при 1850°C. Данные эвтектические состояния для оксидов алюминия и кремния свидетельствуют, что поверхности сплавов или металлов происходит образование твёрдой плёнки. Однако авторы работы [94 ] считают, что в процессе окисления образуется синтетический аналог природного минерала силлиманита – с химической формулой  $Al_2SiO_5$  или  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ , температура плавления которого составляет 1860°C. Проведённые нами методом РФА исследования продуктов окисления сплава АК9 показали образование силлиманита ( $Al_2SiO_5$ ) и  $\alpha-Al_2O_3$  при температурах окисления от 557 до 577°C (рисунок 3.23). Несогласие с равновесной диаграммой состояния объясняется, на наш взгляд, тем, что при высоких скоростях охлаждения, по-видимому, образуется  $Al_2SiO_5$ , а не  $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$ .

Образование  $Al_2SiO_5$  происходит в неравновесных условиях процесса окисления, а для образования  $\alpha-Al_2O_3$  требуется дополнительный обжиг с более высокими температурами.

Количественный и процентный состав фаз -  $Al_2SiO_5$  и  $\alpha-Al_2O_3$ , которые образуются в процессе окисления сплава, зависит от состава исходного сплава и физико-химических параметров проведения процесса окисления. В продуктах окисления сплавов, содержащих кремний, наблюдается образование фаз  $Al_2SiO_5$ ,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  в составе продуктов окисления (таблица 3.8).

Таблица 3.7 - Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления алюминиевого сплава АК9 в твёрдом состоянии от содержания кальция, стронция и бария

| Содержание<br>компонентов<br>в сплаве АК9, мас% | Кажущаяся энергия активации, кДж/моль |       |       |       |      |
|---|---------------------------------------|-------|-------|-------|------|
|   | Добавка, мас%                         |       |       |       |      |
|   | 0.0                                   | 0.01  | 0.1   | 0.5   | 1.0  |
| Ca  | 124.5                                 | 116.2 | 109.0 | 102.8 | 96.6 |
| Sr  | 124.5                                 | 110.3 | 100.7 | 89.4  | 78.1 |
| Ba  | 124.5                                 | 101.6 | 92.0  | 80.3  | 70.9 |

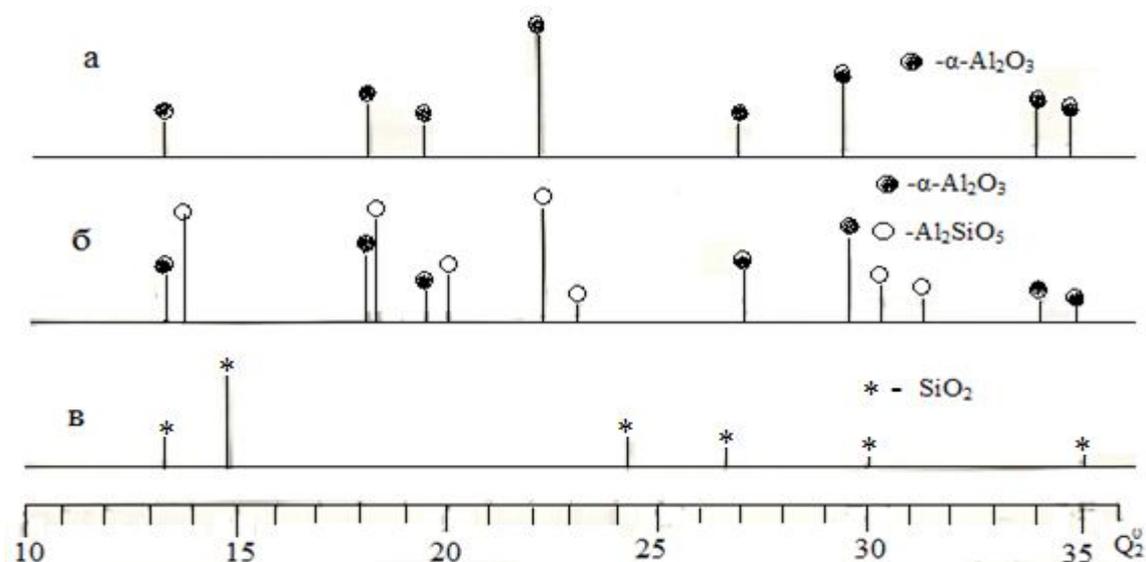


Рисунок 3.23 - Штрих-дифрактограммы продуктов окисления алюминия (а), сплава АК9 (б) и кремния (в).

Таблица 3.8 - Частоты в ИК-спектрах продуктов окисления сплава АК9, алюминия и кремния

| Состав сплава до окисления, мас% |     | Частоты                        |  |
|----------------------------------|-----|--------------------------------|--|
| Al                               | Si  | см <sup>-1</sup>               | отнесённые к                             |
| 100,0                            | 0,0 | 455, 491, 598, 630, 1090       | $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|                                  |     | 700, 800, 1160                 | Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>         |
| 91,0                             | 9,0 | 460, 600, 1100                 | $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|                                  |     | 435, 470, 700, 800, 1160       | Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>         |
|                                  |     | 465, 1030                      | SiO <sub>2</sub>                         |
| 0,0                              | 100 | 470, 590, 730, 960, 1035, 1060 | SiO <sub>2</sub>                         |

Исследование продуктов окисления сплава АК9 было проведено двумя независимыми методами – РФА и методом ИК-спектроскопии, которыми одновременно был подтверждён состав оксидной плёнки, образующейся в процессе окисления сплавов. Подтверждён следующий состав оксидной плёнки – оксид кремния, оксид алюминия и силлиманит. Указанные соединения подтверждаются

проявлением характерных линий на ИК-спектрах и относятся к продуктам окисления сплава АК9, алюминия и кремния (таблица 3.8).

Изучение продуктов окисления сплавов ИК-спектроскопическим, РФА методами показало, что они в основном состоят из оксида алюминия (410, 435, 455-470, 520-600  $\text{см}^{-1}$ ). В сплавах с высоким содержанием ЦЗМ (0.5 мас%) обнаружены полосы поглощения, относящиеся к оксидам щёлочноземельных металлов, как CaO (858  $\text{см}^{-1}$ ); SrO (400, 425, 700-705, 860-1070 $^{-1}$ ); BaO (402, 693, 860, 1060  $\text{см}^{-1}$ ). На ИК-спектрах сплавов также имеются характерные полосы поглощения, которые относятся к оксидам железа FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Также встречаются отдельные полосы поглощения при 840, 875, 1080, 1440  $\text{см}^{-1}$ , и при 677, 850, 826 и т.д., которые относятся к оксидам сложного состава типа 3SrO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; SrO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т.д.

## **ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АК9, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ, СТРОНЦИЕМ И БАРИЕМ**

### **4.1. Материалы и методики исследования алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием**

Для изучения электрохимических и коррозионных характеристик сплавы АК9 были получены с алюминиевыми лигатурами с кальцием (10 мас%) и кремнием (12 мас%) в печи сопротивления СШОЛ.

Использование лигатур снижает угары для модифицирующих металлов, позволяет при более низких температурах получать сплавы различных составов.

Для исследования готовили образцы следующим образом. Получали сплавы определённых составов, из них отливали стержни размерами – длина 140 мм и диаметр 8 мм. Стержень со стороны нерабочей части изолировался смесью 50% парафина + 50% канифоли. В качестве рабочей поверхности использовали торец электрода, который обрабатывали наждачной бумагой, полировали, промывали спиртом для обезжиривания поверхности. После предварительной обработки стержень опускали в раствор 3% NaCl, который являлся электролитом, поддерживая постоянную температуру раствора 20°C.

В тройных сплавах электрохимические свойства изучали в среде электролита NaCl с концентрациями 0,03, 0,3 и 3% потенциостатическим методом на потенциостате ПИ-50-1.1 (скорость развёртки потенциала составляла 2 мВ/с). Согласно рекомендациям авторов [95], для сравнения использовали два электрода (основной - хлорсеребряный, вспомогательный - платиновый).

Для сплава АК9, модифицированного барием, получена поляризационная кривая (рисунок 4.1). Образцы сплава поляризовали потенциодинамически в положительном направлении, за исходную точку принимая потенциал при погружении образца в раствор. Окончанием опыта считали резкое возрастание тока, свидетельствующее о питтингообразовании (рисунок 4.1, кривая I). Следующим этапом была поляризация образцов в обратном направлении до нулевого потенциала, в результате чего поверхность сплава подщелачивалась (рисунок 4.1, кривая II). Далее с поверхности электрода снимали оксидную плёнку и поляризовали

образцы в катодной области (рисунок 4.1, кривая III). В завершении опыта образцы вновь поляризовали в положительном направлении (рисунок 4.1, кривая IV). Далее по методикам, описанным в работах [96-100] по полученным анодным кривым проводили определение основных электрохимических параметров.

При исследовании поведения полной поляризационной кривой были использованы такие электрохимические параметры, как:

$E_{ст}$  или  $E_{св.к.}$  – стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии;

$E_{рп}$  – потенциал репассивации;

$E_{по.}$  – потенциал питтингообразования (или потенциал пробоя) до катодной поляризации;

$E_{по}^1$  – потенциал питтингообразования после катодной поляризации;

$E_{кор}$  – потенциал коррозии;

$E_{пп}$  – потенциал начала пассивации;

$E_{пш}$  – потенциал полной пассивации.

На основании данных параметров рассчитывали следующие величины:

$\Delta E_{пас}$  – ширина пассивной области, рассчитанная по формуле:

$$\Delta E_{пас} = (E_{пш} - E_{по}^1);$$

$\Delta E_{по}$  - характеристика питтингостойкости, рассчитанная по формуле:

$$\Delta E_{по} = (E_{по} - E_{св.к.}).$$

$K$  - скорость коррозии, основной показатель коррозионной устойчивости, рассчитывался по формуле:

$$K = i_{кор} \cdot k,$$

где:  $k = 0.335$  г/А·ч для алюминия;  $i_{кор}$  - ток коррозии [97].

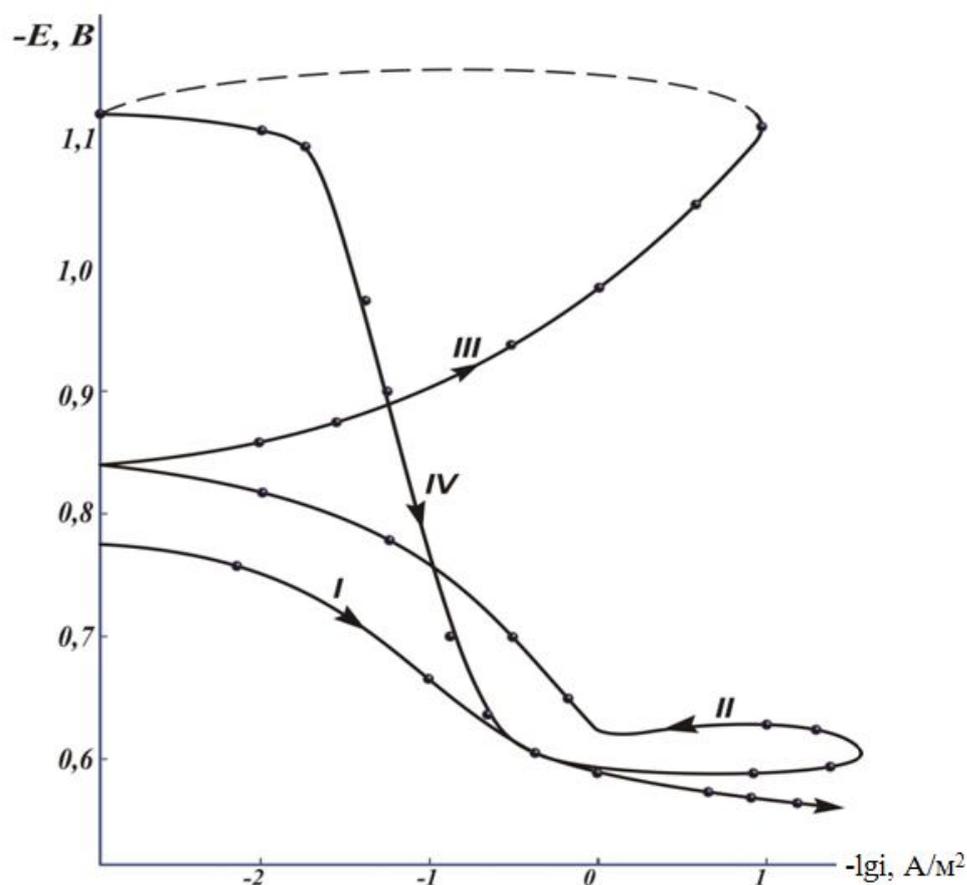


Рисунок 4.1 - Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая сплава АК9, модифицированного барием, в среде электролита 3% NaCl.

#### 4.2. Анодное поведение алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием

Как известно, коррозия оказывает негативное влияние на металлические изделия. Коррозия металлов объясняется термодинамической неустойчивостью металлов. Поэтому для промышленного производства металлов является важным изучение свойств сплавов при введении в них добавок различных металлов (модификация для улучшения их коррозионной стойкости). Нами изучено коррозионное поведение сплава АК9, модифицированного кальцием. Последний подвергался модифицированию кальцием в количестве от 0.01 до 1.0 мас% [98].

Для сплава АК9 с различным содержанием кальция была изучена зависимость потенциала свободной коррозии от времени процесса (рисунок 4.2 и таблицы 4.1-4.3)

Таблица 4.1 - Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии ( $-E_{\text{св. кор.}}$ , В) сплава АК9 от содержания кальция, в среде 0.03% NaCl [99-100]

| Время выдержки,<br>минут | Содержание кальция, мас% |       |       |       |       |
|--------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                          | 0                        | 0.01  | 0.1   | 0.5   | 1.0   |
| 0                        | 0,620                    | 0,540 | 0,536 | 0,532 | 0,526 |
| 0,15                     | 0,616                    | 0,535 | 0,530 | 0,527 | 0,520 |
| 0,2                      | 0,613                    | 0,532 | 0,527 | 0,524 | 0,517 |
| 0,3                      | 0,610                    | 0,528 | 0,523 | 0,520 | 0,512 |
| 0,4                      | 0,606                    | 0,524 | 0,518 | 0,515 | 0,507 |
| 0,5                      | 0,602                    | 0,520 | 0,513 | 0,511 | 0,503 |
| 0,6                      | 0,598                    | 0,515 | 0,509 | 0,506 | 0,498 |
| 2                        | 0,592                    | 0,508 | 0,501 | 0,498 | 0,490 |
| 3                        | 0,585                    | 0,501 | 0,493 | 0,491 | 0,482 |
| 4                        | 0,579                    | 0,496 | 0,486 | 0,482 | 0,476 |
| 5                        | 0,573                    | 0,488 | 0,479 | 0,474 | 0,468 |
| 10                       | 0,566                    | 0,474 | 0,467 | 0,464 | 0,460 |
| 20                       | 0,555                    | 0,460 | 0,454 | 0,450 | 0,447 |
| 30                       | 0,543                    | 0,448 | 0,442 | 0,440 | 0,435 |
| 40                       | 0,528                    | 0,440 | 0,436 | 0,434 | 0,422 |
| 50                       | 0,520                    | 0,438 | 0,435 | 0,430 | 0,421 |
| 60                       | 0,520                    | 0,438 | 0,434 | 0,430 | 0,420 |

Выявлено, что при погружении в раствор электролита хлорида натрия изучаемого сплава, в первые минуты наблюдается скачок значений потенциала в область положительных значений. При модификации изучаемых сплавов различными содержаниями кальция отмечается, что потенциал коррозии стабилизируется в течение времени от 30 до 40 минут. Из таблицы 4.2 видно, что для исходного сплава АК9 потенциал свободной коррозии после часовой выдержки в среде 0,3% NaCl равен  $-0,580$  В), при введении в сплав модификатора кальция в количестве

1,0% данное значение составляет -0.435 В. Таким образом, выявлена зависимость смещения потенциала свободной коррозии в область положительных значений при модификации сплава различными содержаниями кальция (от 0,01 до 1,0%). Указанная зависимость наблюдалась для всех исследуемых сред (0,03, 0,3 и 3% NaCl) [98].

Таблица 4.2 – Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии ( $-E_{\text{св.кор.}}$ , В) сплава АК9 от содержания кальция в среде электролита 0,3% NaCl [99-100]

| Время выдержки,<br>минут | Содержание кальция, мас% |       |       |       |       |
|--------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                          | 0                        | 0.01  | 0.1   | 0.5   | 1.0   |
| 0                        | 0,660                    | 0,575 | 0,571 | 0,565 | 0,562 |
| 0,15                     | 0,656                    | 0,568 | 0,566 | 0,558 | 0,556 |
| 0,2                      | 0,654                    | 0,564 | 0,561 | 0,554 | 0,552 |
| 0,3                      | 0,651                    | 0,557 | 0,554 | 0,547 | 0,545 |
| 0,4                      | 0,647                    | 0,550 | 0,548 | 0,541 | 0,538 |
| 0,5                      | 0,644                    | 0,544 | 0,542 | 0,535 | 0,533 |
| 0,6                      | 0,640                    | 0,537 | 0,535 | 0,529 | 0,527 |
| 2                        | 0,634                    | 0,530 | 0,528 | 0,520 | 0,518 |
| 3                        | 0,629                    | 0,521 | 0,519 | 0,512 | 0,510 |
| 4                        | 0,623                    | 0,512 | 0,510 | 0,504 | 0,500 |
| 5                        | 0,618                    | 0,502 | 0,500 | 0,492 | 0,489 |
| 10                       | 0,610                    | 0,492 | 0,487 | 0,478 | 0,475 |
| 20                       | 0,598                    | 0,478 | 0,475 | 0,466 | 0,460 |
| 30                       | 0,588                    | 0,466 | 0,460 | 0,452 | 0,449 |
| 40                       | 0,584                    | 0,456 | 0,449 | 0,440 | 0,438 |
| 50                       | 0,580                    | 0,446 | 0,440 | 0,438 | 0,435 |
| 60                       | 0,580                    | 0,444 | 0,440 | 0,437 | 0,435 |

Таблица 4.3 – Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии ( $-E_{св.кор.}$ , В) сплава АК9 от содержания кальция в среде электролита 3% NaCl [98-100]

| Время выдержки,<br>минут | Содержание кальция, мас% |       |       |       |       |
|--------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                          | 0                        | 0.01  | 0.1   | 0.5   | 1.0   |
| 0                        | 0,900                    | 0,852 | 0,848 | 0,845 | 0,840 |
| 0,15                     | 0,880                    | 0,850 | 0,845 | 0,840 | 0,836 |
| 0,2                      | 0,870                    | 0,849 | 0,843 | 0,838 | 0,834 |
| 0,3                      | 0,865                    | 0,847 | 0,840 | 0,834 | 0,831 |
| 0,4                      | 0,854                    | 0,845 | 0,837 | 0,830 | 0,827 |
| 0,5                      | 0,850                    | 0,843 | 0,834 | 0,826 | 0,823 |
| 0,6                      | 0,845                    | 0,841 | 0,830 | 0,821 | 0,818 |
| 2                        | 0,840                    | 0,837 | 0,824 | 0,813 | 0,809 |
| 3                        | 0,835                    | 0,833 | 0,820 | 0,805 | 0,801 |
| 4                        | 0,830                    | 0,828 | 0,815 | 0,797 | 0,794 |
| 5                        | 0,825                    | 0,822 | 0,809 | 0,790 | 0,788 |
| 10                       | 0,820                    | 0,810 | 0,797 | 0,779 | 0,767 |
| 20                       | 0,810                    | 0,790 | 0,780 | 0,768 | 0,756 |
| 30                       | 0,800                    | 0,777 | 0,768 | 0,756 | 0,745 |
| 40                       | 0,790                    | 0,768 | 0,756 | 0,744 | 0,736 |
| 50                       | 0,780                    | 0,760 | 0,748 | 0,735 | 0,733 |
| 60                       | 0,780                    | 0,760 | 0,746 | 0,735 | 0,730 |

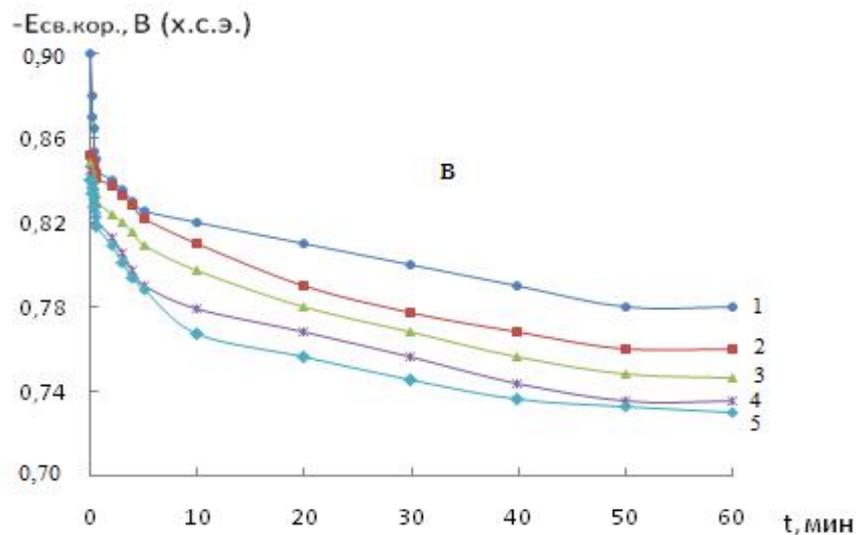
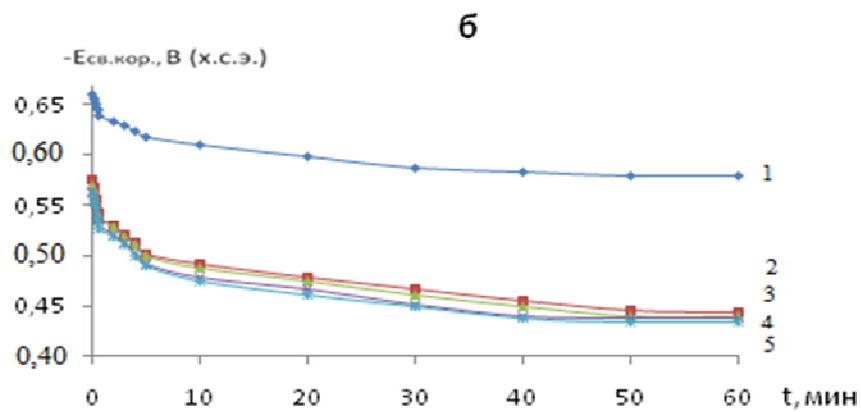
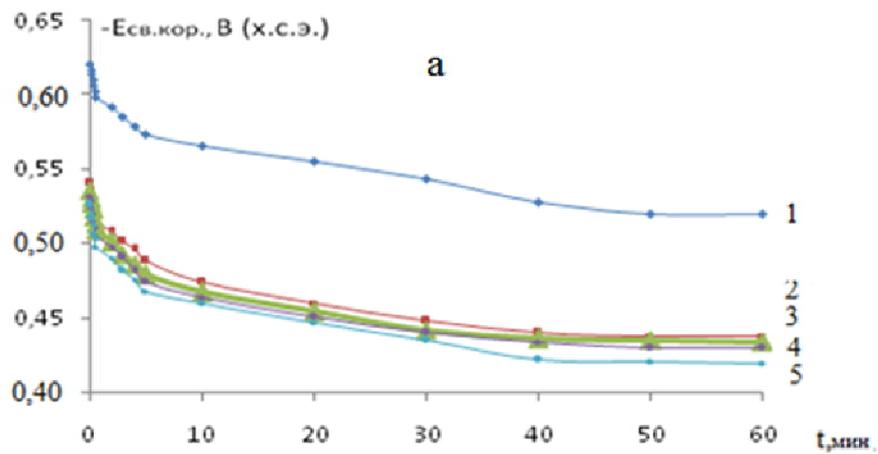


Рисунок 4.2 - Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ( $-E_{св.кор.}$ , В) сплава АК9 (1) содержащего кальций, мас%: 0.01 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1,0 (5), в среде 0,03% (а), 0,3% (б) и 3% (в) электролита NaCl [99].

В таблице 4.4. представлены результаты потенциодинамического исследования сплавов АК9, модифицированного кальцием, в среде электролита NaCl различной концентрации.

Таблица 4.4 - Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АК9, модифицированного кальцием в среде электролита NaCl [98]

| Среда NaCl, мас% | Содержание кальция, мас% | Электрохимические потенциалы х.с.э., В |                    |                   |                  | Скорость коррозии                    |  |
|------------------|--------------------------|--|--------------------|-------------------|------------------|--------------------------------------|--|
|                  |                          | -E <sub>св.кор.</sub>                  | -E <sub>кор.</sub> | -E <sub>п.о</sub> | -E <sub>рп</sub> | I <sub>кор.</sub> , А/м <sup>2</sup> | K·10 <sup>-3</sup> , г/м <sup>2</sup> ·ч |
|                  | -                        | 0,520                                  | 1,020              | 0,360             | 0,480            | 0,019                                | 6,36                                     |
|                  | 0.01                     | 0,438                                  | 0,985              | 0,350             | 0,460            | 0,010                                | 3,35                                     |
|                  | 0.10                     | 0,430                                  | 0,960              | 0,340             | 0,440            | 0,0084                               | 2,81                                     |
|                  | 0.50                     | 0,424                                  | 0,940              | 0,340             | 0,420            | 0,0075                               | 2,51                                     |
|                  | 1.00                     | 0,414                                  | 0,920              | 0,320             | 0,420            | 0,0060                               | 2,01                                     |
| 0,3              | -                        | 0,600                                  | 1,100              | 0,480             | 0,600            | 0,022                                | 7,37                                     |
|                  | 0.01                     | 0,444                                  | 1,060              | 0,460             | 0,580            | 0,015                                | 5,02                                     |
|                  | 0.10                     | 0,440                                  | 1,000              | 0,450             | 0,560            | 0,011                                | 3,68                                     |
|                  | 0.50                     | 0,437                                  | 0,982              | 0,420             | 0,550            | 0,009                                | 3,02                                     |
|                  | 1.00                     | 0,430                                  | 0,970              | 0,410             | 0,540            | 0,0074                               | 2,48                                     |
| 3,0              | -                        | 0,780                                  | 1,124              | 0,580             | 0,620            | 0,030                                | 10,05                                    |
|                  | 0.01                     | 0,760                                  | 1,108              | 0,570             | 0,600            | 0,019                                | 6,36                                     |
|                  | 0.10                     | 0,746                                  | 1,056              | 0,550             | 0,580            | 0,016                                | 5,36                                     |
|                  | 0.50                     | 0,735                                  | 1,002              | 0,520             | 0,560            | 0,010                                | 3,35                                     |
|                  | 1.00                     | 0,726                                  | 0,998              | 0,510             | 0,550            | 0,009                                | 3,02                                     |

Из таблицы 4.4 видно, что при модифицировании сплава АК9 кальцием потенциал свободной коррозии постепенно смещается в область более положительных значений во всех изученных средах электролита хлорида натрия. Выявленная закономерность характерна и для потенциалов коррозии (-E<sub>кор.</sub>), питтингообразо-

вания ( $-E_{п.о.}$ ) и репассиации ( $-E_{реп.}$ ). При добавлении в исходный сплав кальция с содержанием до 1,0 мас% скорость коррозии значительно снижается. Скорость коррозии сплавов увеличивается при увеличении в среде электролита содержания хлорид-ионов. Электрохимические потенциалы при этом смещаются в область отрицательных значений. При модифицировании исходных сплавов добавками кальция от 0,01 до 1,0% отмечается, что скорость коррозии сплавов уменьшается в 2-3 раза по сравнению с исходным сплавом АК9 (таблица 4.4).

Изучено изменение скорости анодной коррозии в зависимости от концентрации электролита (0.03, 0.3 и 3% NaCl), результаты исследования представлены на рисунках 4.3-4.5.

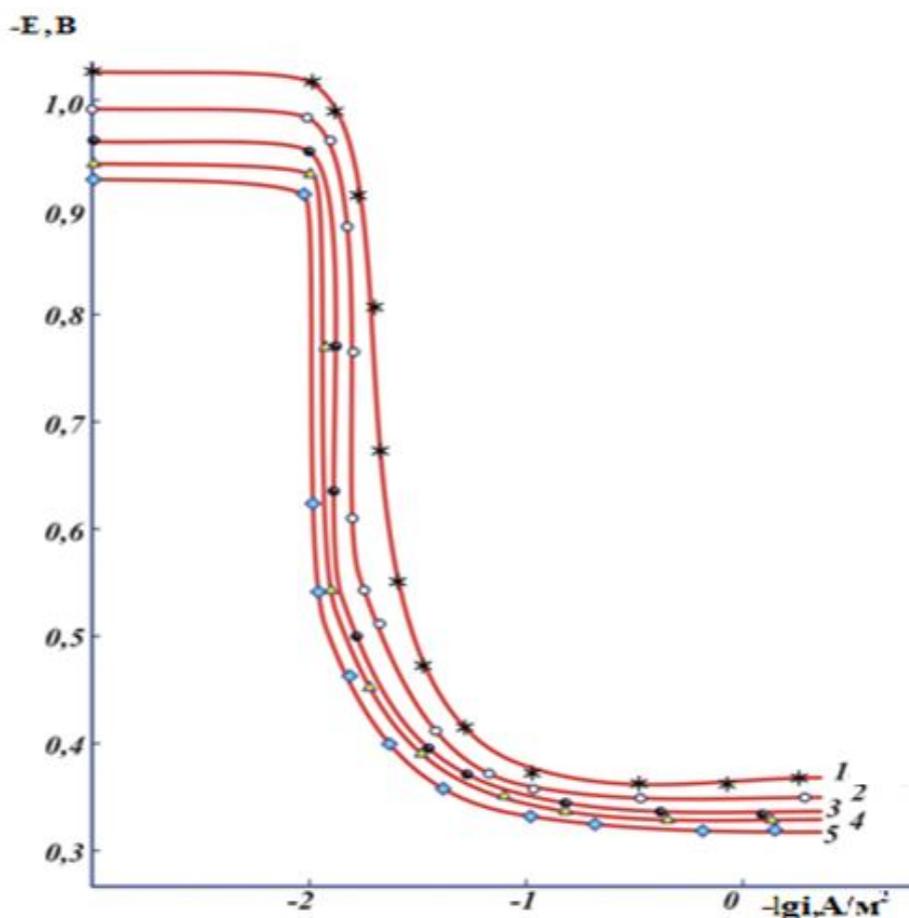


Рисунок 4.3 - Потенциодинамические анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые сплава АК9 (1), содержащего кальций, мас%: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5(4), 1.0 (5), в среде электролита 0,03% NaCl.

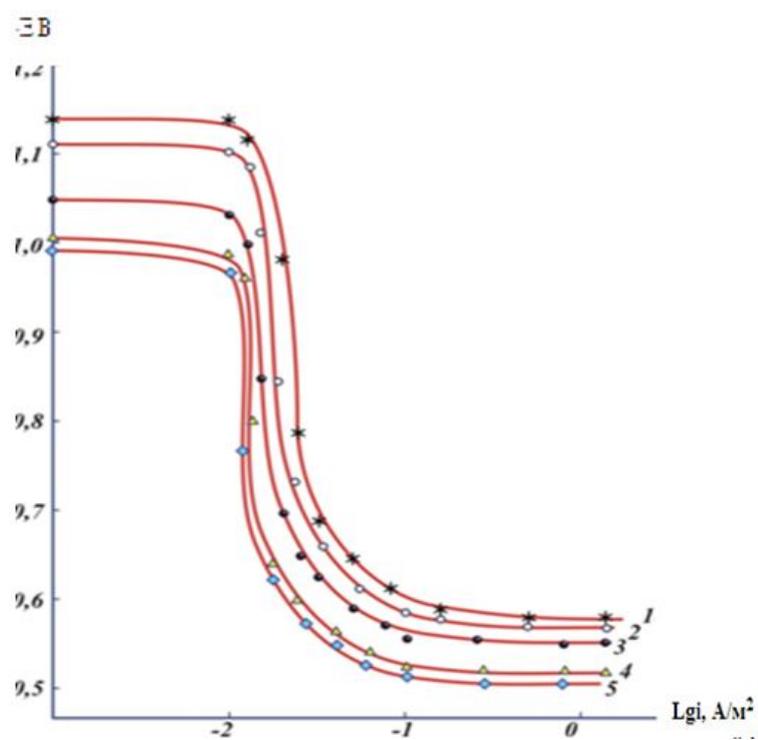


Рисунок 4.4 - Потенциодинамические анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые сплава АК9 (1), содержащего кальций, мас%: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), в среде электролита 0,3% NaCl.

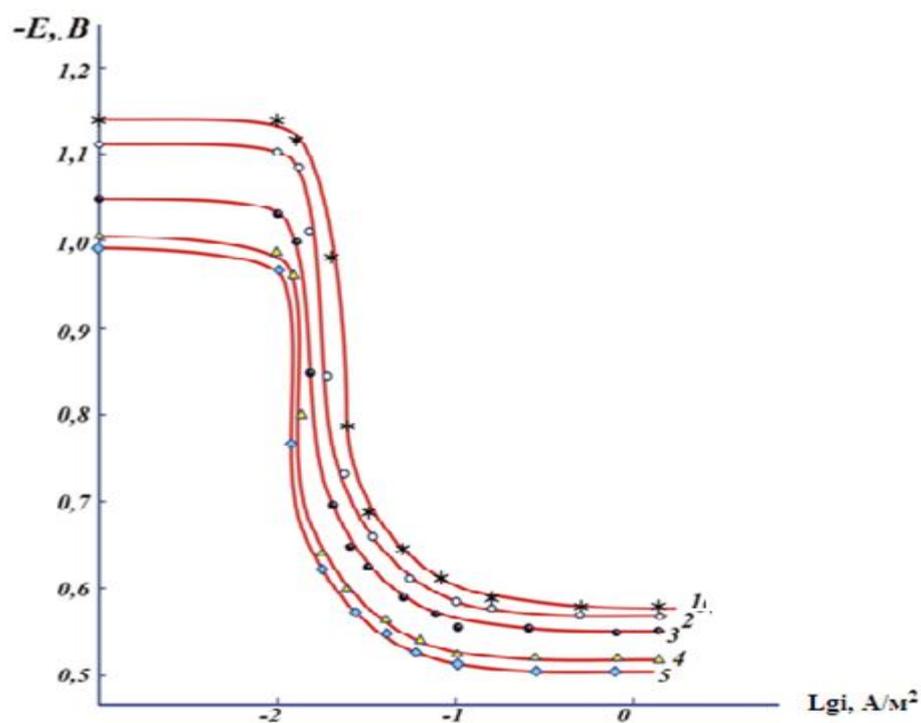


Рисунок 4.5 - Потенциодинамические анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые сплава АК9 (1), содержащего кальций, мас%: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), в среде электролита 3% NaCl [98].

Таким образом, из рисунков 4.3-4.5 видно, что добавки к сплаву АК9 кальция снижают скорости анодной коррозии, что видно по сдвигу анодных ветвей потенциодинамических кривых в область более положительных значений.

### **4.3. Влияние стронция на анодное поведение алюминиевого сплава АК9 в нейтральной среде электролита NaCl**

С целью улучшения свойств сплава АК9 нами исследовано влияние стронция, как легирующего компонента, на коррозионно-электрохимические характеристики данного сплава. В литературе и сети Интернет нами не обнаружены подобные сведения.

Содержание стронция в сплаве АК9 составляло 0,01, 0,1, 0,5, 1,0 мас%. Приведенные в таблицах 4.5-4.7 основные электрохимические характеристики сплава АК9, модифицированного стронцием, показывают характер и направление изменения основных показателей коррозии.

В таблицах 4.5-4.8 и на рисунках 4.6-4.8 приведены результаты исследования коррозионно-электрохимических характеристик сплава АК9 со стронцием, изученные в среде электролита NaCl различной концентрации (0,03, 0,3 и 3%). Потенциал свободной коррозии в среде 3% NaCl фиксировался в течение одного часа. Отмечается, что стабилизация  $E_{св.кор.}$  у исходного сплава АК9 наступала через 40-50 минут, то у сплавов с добавлением стронция стабилизация наступала значительно быстрее – в промежуток времени от 20 до 40 минут, то есть защитный слой на сплаве формировался значительно быстрее. Показано, что сплав АК9, модифицированный стронцием с содержанием 1,0 мас%, в среде 0,03% NaCl характеризуется наиболее положительным потенциалом свободной коррозии, значение которого для указанного сплава составляет -0,408 В.

Таким образом, выявлена зависимость увеличения коррозионностойкости при модификации сплава различными содержаниями стронция (от 0,01 до 1,0%). Указанная зависимость наблюдалась для всех исследуемых сред (0,03, 0,3 и 3% NaCl) [98].

Таблица 4.5 - Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава АК9, модифицированного стронцием, от времени в среде электролита 0,03% NaCl

| Время выдержки,<br>минут | Содержание стронция, мас% |       |       |       |       |
|--------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                          | 0                         | 0.01  | 0.1   | 0.5   | 1.0   |
| 0                        | 0,620                     | 0,534 | 0,530 | 0,525 | 0,522 |
| 0,15                     | 0,616                     | 0,528 | 0,524 | 0,520 | 0,517 |
| 0,2                      | 0,613                     | 0,525 | 0,520 | 0,517 | 0,514 |
| 0,3                      | 0,610                     | 0,521 | 0,514 | 0,512 | 0,509 |
| 0,4                      | 0,606                     | 0,516 | 0,510 | 0,507 | 0,504 |
| 0,5                      | 0,602                     | 0,511 | 0,504 | 0,501 | 0,499 |
| 0,6                      | 0,598                     | 0,507 | 0,498 | 0,495 | 0,484 |
| 2                        | 0,592                     | 0,499 | 0,492 | 0,488 | 0,477 |
| 3                        | 0,585                     | 0,491 | 0,485 | 0,480 | 0,470 |
| 4                        | 0,579                     | 0,484 | 0,477 | 0,472 | 0,463 |
| 5                        | 0,573                     | 0,477 | 0,470 | 0,465 | 0,456 |
| 10                       | 0,566                     | 0,465 | 0,458 | 0,450 | 0,444 |
| 20                       | 0,555                     | 0,452 | 0,446 | 0,434 | 0,430 |
| 30                       | 0,543                     | 0,440 | 0,437 | 0,422 | 0,421 |
| 40                       | 0,528                     | 0,428 | 0,428 | 0,414 | 0,410 |
| 50                       | 0,520                     | 0,426 | 0,424 | 0,413 | 0,408 |
| 60                       | 0,520                     | 0,425 | 0,420 | 0,412 | 0,408 |

Таблица 4.6 - Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава АК9, модифицированного стронцием, от времени в среде электролита 0,3% NaCl

| Время выдержки,<br>минут | Содержание стронция, мас% |       |       |       |       |
|--------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                          | 0                         | 0.01  | 0.1   | 0.5   | 1.0   |
| 0                        | 0,660                     | 0,569 | 0,565 | 0,560 | 0,556 |
| 0,15                     | 0,656                     | 0,564 | 0,558 | 0,553 | 0,548 |
| 0,2                      | 0,654                     | 0,559 | 0,554 | 0,549 | 0,544 |
| 0,3                      | 0,651                     | 0,552 | 0,548 | 0,543 | 0,539 |
| 0,4                      | 0,647                     | 0,546 | 0,542 | 0,537 | 0,533 |
| 0,5                      | 0,644                     | 0,540 | 0,535 | 0,530 | 0,527 |
| 0,6                      | 0,640                     | 0,533 | 0,529 | 0,524 | 0,520 |
| 2                        | 0,634                     | 0,526 | 0,520 | 0,514 | 0,510 |
| 3                        | 0,629                     | 0,517 | 0,512 | 0,505 | 0,501 |
| 4                        | 0,623                     | 0,508 | 0,504 | 0,496 | 0,490 |
| 5                        | 0,618                     | 0,498 | 0,496 | 0,488 | 0,481 |
| 10                       | 0,610                     | 0,485 | 0,482 | 0,475 | 0,468 |
| 20                       | 0,598                     | 0,473 | 0,468 | 0,460 | 0,452 |
| 30                       | 0,588                     | 0,458 | 0,455 | 0,447 | 0,438 |
| 40                       | 0,584                     | 0,447 | 0,444 | 0,436 | 0,429 |
| 50                       | 0,580                     | 0,440 | 0,434 | 0,432 | 0,427 |
| 60                       | 0,580                     | 0,438 | 0,434 | 0,430 | 0,427 |

Таблица 4.7 – Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава АК9, модифицированного стронцием, от времени в среде электролита 3% NaCl

| Время выдержки,<br>минут | Содержание стронция, мас% |       |       |       |       |
|--------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                          | 0                         | 0.01  | 0.1   | 0.5   | 1.0   |
| 0                        | 0,900                     | 0,849 | 0,845 | 0,840 | 0,835 |
| 0,15                     | 0,880                     | 0,845 | 0,840 | 0,836 | 0,831 |
| 0,2                      | 0,870                     | 0,843 | 0,837 | 0,833 | 0,828 |
| 0,3                      | 0,865                     | 0,840 | 0,833 | 0,829 | 0,824 |
| 0,4                      | 0,854                     | 0,836 | 0,829 | 0,825 | 0,820 |
| 0,5                      | 0,850                     | 0,831 | 0,824 | 0,820 | 0,814 |
| 0,6                      | 0,845                     | 0,827 | 0,820 | 0,816 | 0,807 |
| 2                        | 0,840                     | 0,820 | 0,814 | 0,809 | 0,796 |
| 3                        | 0,835                     | 0,812 | 0,809 | 0,799 | 0,789 |
| 4                        | 0,830                     | 0,804 | 0,798 | 0,790 | 0,780 |
| 5                        | 0,825                     | 0,796 | 0,790 | 0,781 | 0,772 |
| 10                       | 0,820                     | 0,782 | 0,778 | 0,767 | 0,760 |
| 20                       | 0,810                     | 0,771 | 0,764 | 0,754 | 0,748 |
| 30                       | 0,800                     | 0,762 | 0,752 | 0,740 | 0,738 |
| 40                       | 0,790                     | 0,758 | 0,746 | 0,736 | 0,730 |
| 50                       | 0,780                     | 0,756 | 0,740 | 0,732 | 0,728 |
| 60                       | 0,780                     | 0,755 | 0,740 | 0,732 | 0,726 |

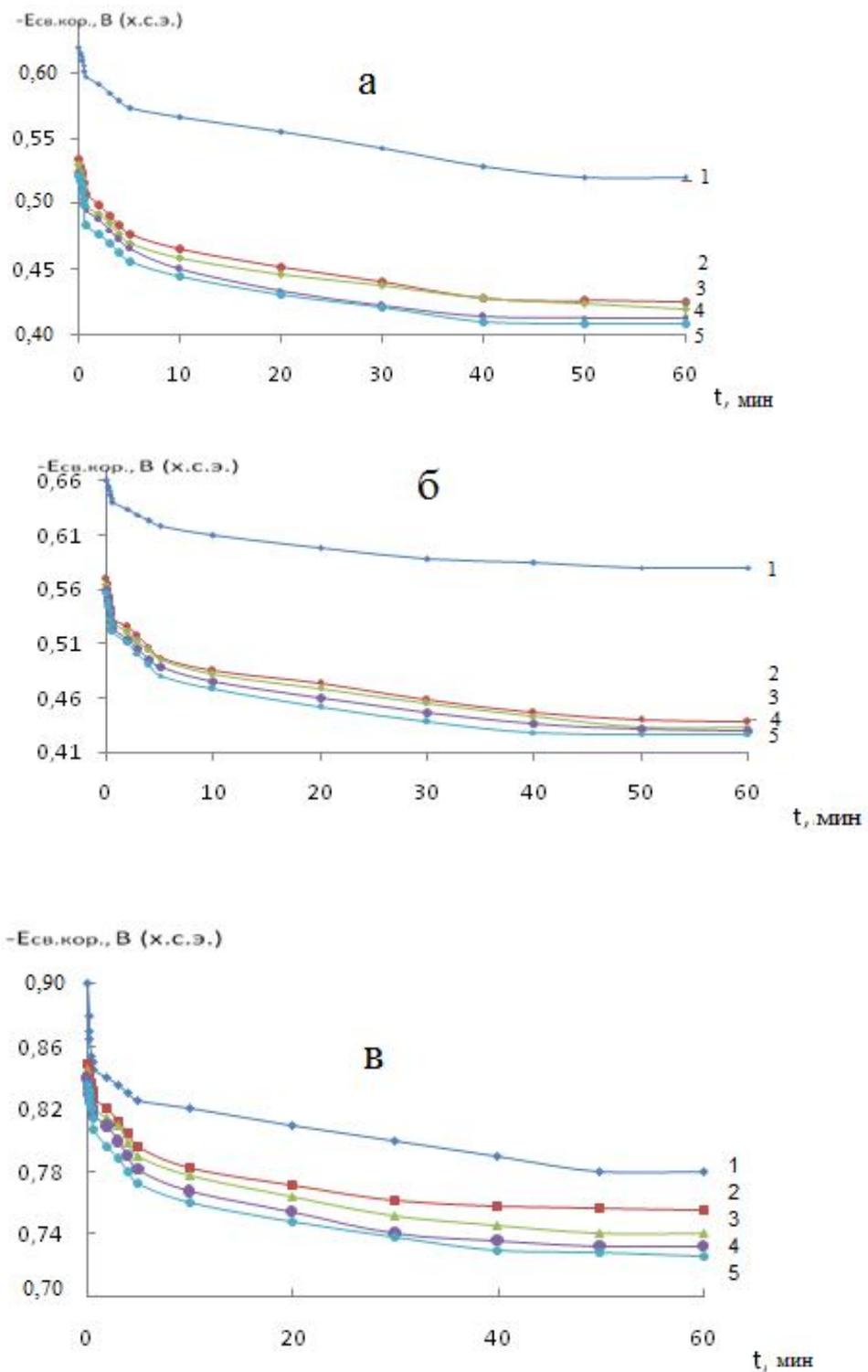


Рисунок 4.6 - Временная зависимость потенциала свободной коррозии ( $-E_{св.кор.}$ , В) сплава АК9, (1) содержащего стронций, мас%: 0,01 (2); 0,1 (3); 0,5 (4); 1,0 (5) в среде 0,03% (а), 0,3% (б), 3% (в) электролита NaCl.

Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АК9 в среде электролита NaCl различной концентрации (0,03, 0.3 и 3,0 мас%) приводятся в таблице 4.8.

Таблица 4.8 - Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АК9, модифицированного стронцием, в среде электролита NaCl

| Среда NaCl мас% | Содержание стронция, мас% | Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В |                   |                   |                  | Скорость коррозии                    |  |
|-----------------|---------------------------|--|-------------------|-------------------|------------------|--------------------------------------|--|
|                 |                           | -E <sub>св.кор</sub>                     | -E <sub>кор</sub> | -E <sub>п.о</sub> | -E <sub>рп</sub> | i <sub>кор.</sub> , А/м <sup>2</sup> | K·10 <sup>-3</sup> , г/м <sup>2</sup> ·ч |
| 0,03            | -                         | 0,520                                    | 1,020             | 0,360             | 0,480            | 0,019                                | 6,36                                     |
|                 | 0.01                      | 0,425                                    | 1,010             | 0,360             | 0,440            | 0,078                                | 2,61                                     |
|                 | 0.10                      | 0,420                                    | 0,980             | 0,340             | 0,420            | 0,0062                               | 2,08                                     |
|                 | 0.50                      | 0,412                                    | 0,940             | 0,330             | 0,400            | 0,0055                               | 1,84                                     |
|                 | 1.00                      | 0,408                                    | 0,920             | 0,320             | 0,380            | 0,004                                | 1,34                                     |
| 0,3             | -                         | 0,600                                    | 1,100             | 0,480             | 0,600            | 0,022                                | 7,37                                     |
|                 | 0.01                      | 0,440                                    | 1,070             | 0,460             | 0,560            | 0,010                                | 3,35                                     |
|                 | 0.10                      | 0,434                                    | 1,010             | 0,450             | 0,540            | 0,0072                               | 2,41                                     |
|                 | 0.50                      | 0,430                                    | 0,970             | 0,440             | 0,530            | 0,0060                               | 2,01                                     |
|                 | 1.00                      | 0,427                                    | 0,964             | 0,400             | 0,520            | 0,0055                               | 1,84                                     |
| 3,0             | -                         | 0,780                                    | 1,124             | 0,580             | 0,620            | 0,030                                | 10,05                                    |
|                 | 0.01                      | 0,755                                    | 1,092             | 0,560             | 0,580            | 0,012                                | 4,02                                     |
|                 | 0.10                      | 0,740                                    | 1,040             | 0,540             | 0,550            | 0,0085                               | 2,84                                     |
|                 | 0.50                      | 0,730                                    | 0,980             | 0,520             | 0,540            | 0,0070                               | 2,35                                     |
|                 | 1.00                      | 0,720                                    | 0,974             | 0,500             | 0,520            | 0,0062                               | 2,07                                     |

Как видно из таблицы 4.8, модификация сплава АК9 стронцием с содержаниями от 0,01 до 1,0 мас% смещает значения коррозии и потенциалов коррозии указанного сплава в область более положительных значений. Также отмечается, сдвиг значений потенциалов репассивации и питтингообразования в область бо-

лее положительных значений. При этом для сплавов с содержанием стронция от 0.01 до 1.0% скорость коррозии значительно меньше скорости коррозии исходного сплава (в 4-5 раз).

Для сплава АК9 с различными содержаниями стронция потенциодинамическим методом изучены поляризационные анодные кривые (рисунки 4.7-4.8). Выявлено, что при добавлении различных содержаний стронция в исходный сплав анодные кривые изменяют своё направление в более положительные области значений потенциалов и области меньших значений токов, а также снижают скорости анодной коррозии указанных модифицированных сплавов.

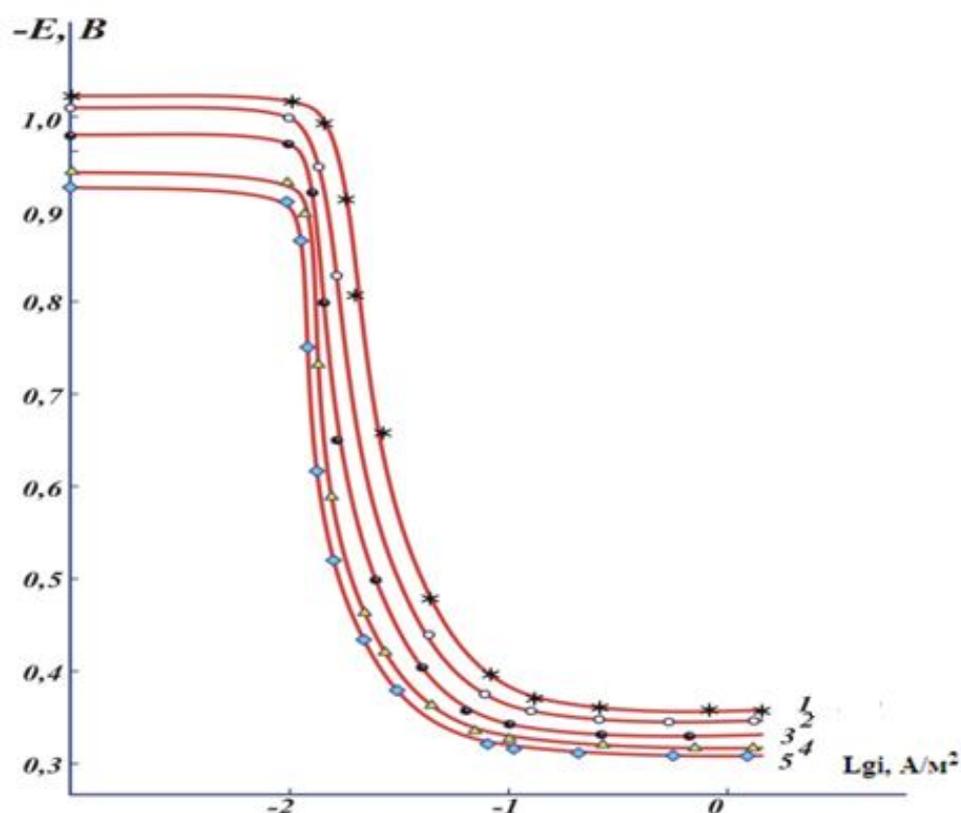


Рисунок 4.7 - Потенциодинамические анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые сплава АК9 (1), содержащего стронций, мас%: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), в среде электролита 0,03% NaCl.

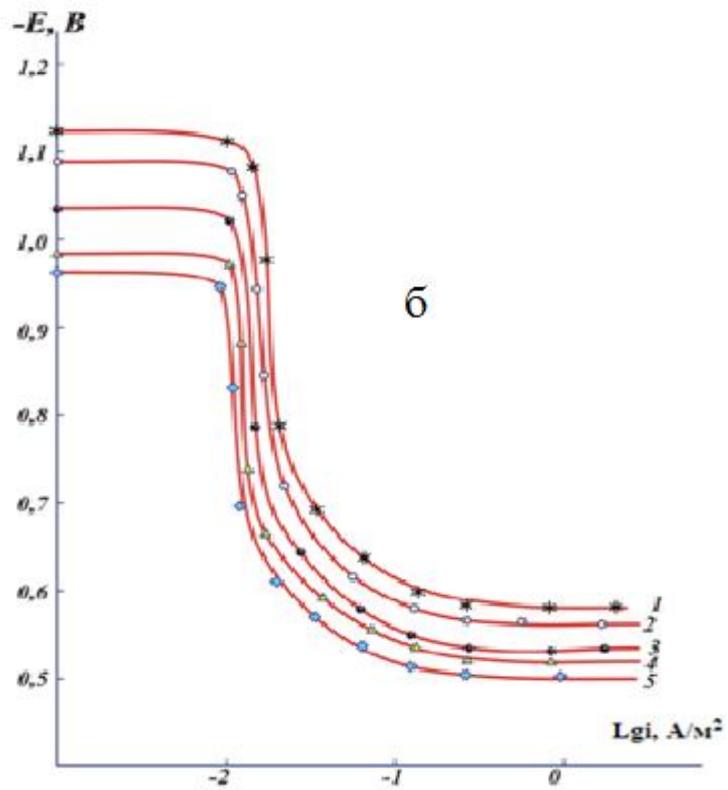
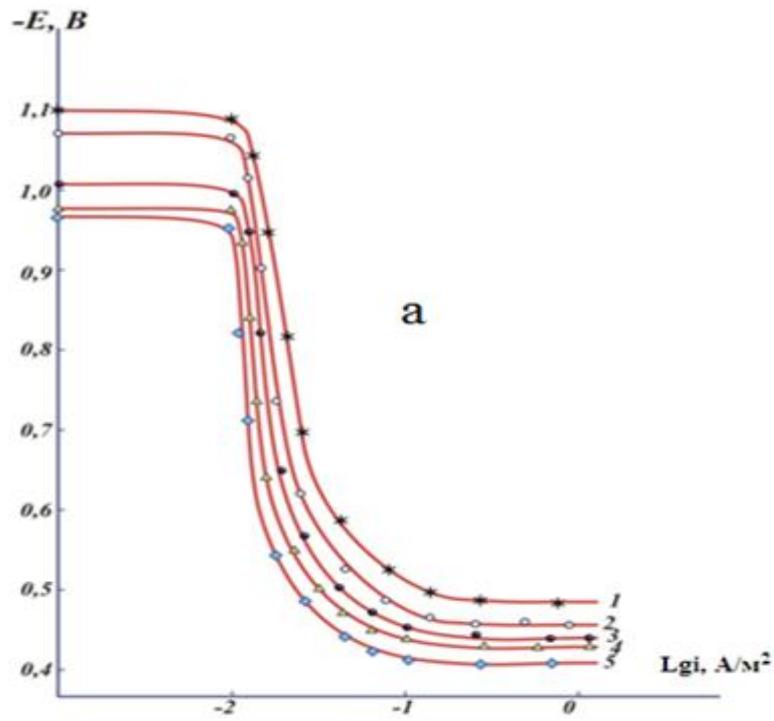


Рисунок 4.8 - Потенциодинамические анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые сплава АК9 (1), содержащего стронций, мас%: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), в среде 0,3% (а) и 3,0% (б) NaCl.

Таким образом, в данном подразделе для сплава АК9 со стронцием найдены основные электрохимические и коррозионные характеристики в среде электролита с различной концентрацией хлорида натрия.

#### **4.4. Потенциодинамическое исследование алюминиевого сплава АК9, модифицированного барием, в среде электролита NaCl**

В настоящем разделе работы представлены результаты исследования влияния добавок бария, как модификатора алюминий-кремниевой эвтектики, в сплаве АК9 на его коррозионно-электрохимические характеристики в среде электролита с различной концентрацией хлорида натрия.

С целью улучшения свойств сплава АК9 нами исследовано влияние бария, как модифицирующего компонента, на коррозионно-электрохимические характеристики данного сплава.

Содержание бария в сплаве АК9 варьировалось в пределах 0.01, 0.1, 0.5, 1.0 мас% с целью изучения характера и направления изменения основных показателей коррозии и электрохимических характеристик указанного сплава (рисунок 4.9 и таблица 4.9). Отмечается, что при погружении в раствор электролита NaCl исследуемого сплава потенциал коррозии смещается в область с более положительными значениями, что свидетельствует о формировании на поверхностях образцов защитных оксидных плёнок. Отмечается, что стабилизация  $E_{св.кор.}$  у исходного сплава АК9 наступала через 1 час, то у сплавов с добавлением бария стабилизация наступала значительно быстрее – в промежуток времени от 30 до 40 минут, то есть защитный слой на сплаве формировался значительно быстрее.

Показано, что сплав АК9, модифицированный барием с содержанием 1,0 мас%, в среде 0,3% NaCl характеризуется наиболее положительным потенциалом свободной коррозии, значение которого для указанного сплава составляет -0,423 В. Указанная зависимость наблюдалась для всех исследуемых сред (0,03, 0,3 и 3% NaCl).

На рисунке 4.9 приведены результаты исследования коррозионно-электрохимических характеристик сплава АК9 с барием, изученные в среде электролита NaCl с концентрацией 3%.

Таблица 4.9 - Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ( $-E_{\text{св.кор.}}$ , В) сплава АК9 от содержания бария в среде электролита NaCl (0.3% - числитель и 3% - знаменатель)

| Время выдержки,<br>минут | Содержание бария, мас% |       |       |       |       |
|--------------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                          | 0                      | 0.01  | 0.1   | 0.5   | 1.0   |
| 0                        | 0.660                  | 0.563 | 0.560 | 0.556 | 0.550 |
|                          | 0,760                  | 0,844 | 0,839 | 0,836 | 0,832 |
| 0.15                     | 0.656                  | 0.556 | 0.553 | 0.549 | 0.544 |
|                          | 0,754                  | 0,839 | 0,835 | 0,831 | 0,827 |
| 0,2                      | 0.654                  | 0.552 | 0.549 | 0.545 | 0.540 |
|                          | 0,750                  | 0,836 | 0,832 | 0,828 | 0,824 |
| 0.3                      | 0.651                  | 0.546 | 0.543 | 0.540 | 0.535 |
|                          | 0,745                  | 0,832 | 0,828 | 0,824 | 0,819 |
| 0,4                      | 0.647                  | 0.540 | 0.538 | 0.534 | 0.530 |
|                          | 0,739                  | 0,828 | 0,824 | 0,819 | 0,814 |
| 0.5                      | 0.644                  | 0.534 | 0.532 | 0.528 | 0.524 |
|                          | 0,734                  | 0,823 | 0,820 | 0,815 | 0,809 |
| 0,6                      | 0.640                  | 0.527 | 0.525 | 0.522 | 0.518 |
|                          | 0,729                  | 0,819 | 0,815 | 0,810 | 0,803 |
| 2                        | 0.634                  | 0.518 | 0.515 | 0.511 | 0.509 |
|                          | 0,721                  | 0,812 | 0,809 | 0,801 | 0,796 |
| 3,0                      | 0.629                  | 0.510 | 0.507 | 0.502 | 0.498 |
|                          | 0,712                  | 0,807 | 0,800 | 0,794 | 0,787 |
| 4,0                      | 0.623                  | 0.502 | 0.498 | 0.492 | 0.490 |
|                          | 0,705                  | 0,796 | 0,793 | 0,787 | 0,780 |

|      |       |       |       |       |       |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 5,0  | 0.618 | 0.494 | 0.488 | 0.481 | 0.478 |
|      | 0,694 | 0,788 | 0,785 | 0,780 | 0,773 |
| 10,0 | 0610  | 0.480 | 0.474 | 0.469 | 0.465 |
|      | 0,779 | 0,776 | 0,772 | 0,771 | 0,760 |
| 20,0 | 0.598 | 0.466 | 0.461 | 0.456 | 0.450 |
|      | 0,666 | 0,761 | 0,760 | 0,758 | 0,747 |
| 30,0 | 0.588 | 0.453 | 0.448 | 0.440 | 0.436 |
|      | 0,647 | 0,750 | 0,751 | 0,747 | 0,734 |
| 40,0 | 0.584 | 0.442 | 0.437 | 0.429 | 0.428 |
|      | 0,635 | 0,748 | 0,742 | 0,739 | 0,726 |
| 50,0 | 0.580 | 0.434 | 0.430 | 0.428 | 0.423 |
|      | 0,630 | 0,748 | 0,736 | 0,730 | 0,720 |
| 60,0 | 0.580 | 0.433 | 0.430 | 0.426 | 0.423 |
|      | 0,630 | 0,748 | 0,736 | 0,727 | 0,720 |

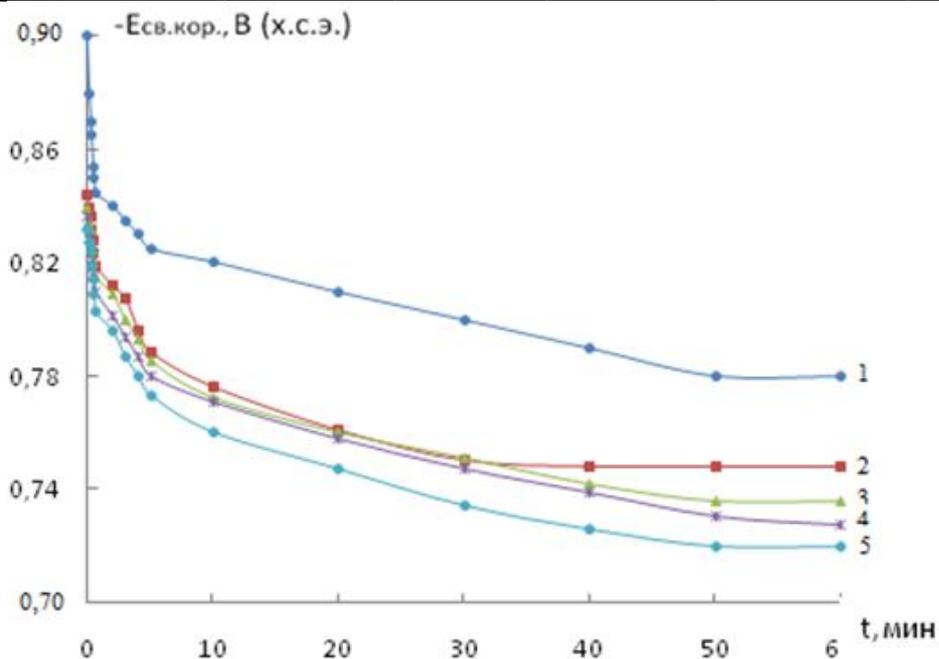


Рисунок 4.9 - Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ( $-E_{св.кор.}$ , В) сплава АК9 (1), содержащего барий, мас%: 0,01 (2); 0,1 (3); 0,5 (4); 1,0 (5) в среде электролита 3% NaCl.

Как видно из таблицы 4.10, электрохимические и коррозионные характеристики исследуемого сплава АК9 с модификацией различными содержаниями бария в среде электролита NaCl подтверждают, смещение потенциала свободной коррозии, а также потенциалов репассивации и питтингообразования в область более положительных значений при увеличении в сплаве содержания модифицирующего компонента – бария.

Таблица 4.10 - Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АК9, модифицированного барием, в среде электролита NaCl

| Среда NaCl, мас% | Содержание бария, мас% | Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В |                    |                    |                   | Скорость коррозии                    |  |
|------------------|------------------------|--|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------------------------|--|
|                  |                        | -E <sub>св.кор.</sub>                    | -E <sub>кор.</sub> | -E <sub>п.о.</sub> | -E <sub>рп.</sub> | i <sub>кор.</sub> , А/м <sup>2</sup> | К·10 <sup>-3</sup> , г/м <sup>2</sup> ·ч |
| 0,03             | -                      | 0,520                                    | 1,020              | 0,360              | 0,480             | 0,019                                | 6,36                                     |
|                  | 0.01                   | 0,410                                    | 1,00               | 0,275              | 0,420             | 0,064                                | 2,14                                     |
|                  | 0.10                   | 0,400                                    | 0,960              | 0,250              | 0,410             | 0,0052                               | 1,74                                     |
|                  | 0.50                   | 0,380                                    | 0,950              | 0,240              | 0,400             | 0,0050                               | 1,68                                     |
|                  | 1.00                   | 0,385                                    | 0,900              | 0,220              | 0,360             | 0,0035                               | 1,17                                     |
| 0,3              | -                      | 0,600                                    | 1,100              | 0,480              | 0,600             | 0,022                                | 7,37                                     |
|                  | 0.01                   | 0,432                                    | 1,006              | 0,450              | 0,540             | 0,090                                | 3,01                                     |
|                  | 0.10                   | 0,428                                    | 0,980              | 0,380              | 0,520             | 0,0065                               | 2,18                                     |
|                  | 0.50                   | 0,424                                    | 0,960              | 0,340              | 0,510             | 0,0054                               | 1,81                                     |
|                  | 1.00                   | 0,420                                    | 0,942              | 0,320              | 0,500             | 0,0046                               | 1,54                                     |
| 3,0              | -                      | 0,780                                    | 1,124              | 0,580              | 0,620             | 0,030                                | 10,05                                    |
|                  | 0.01                   | 0,748                                    | 1,045              | 0,535              | 0,560             | 0,011                                | 3,68                                     |
|                  | 0.10                   | 0,730                                    | 0,984              | 0,530              | 0,540             | 0,0070                               | 2,34                                     |
|                  | 0.50                   | 0,724                                    | 0,965              | 0,520              | 0,540             | 0,064                                | 2,14                                     |
|                  | 1.00                   | 0,716                                    | 0,950              | 0,510              | 0,520             | 0,0055                               | 1,84                                     |

Как видно из расположения анодных ветвей поляризационных кривых, полученных для сплава АК9, модифицированного барием, в среде электролита 3% NaCl (рисунок 4.10), добавки в исходный сплав АК9 различных содержаний бария смещает расположение анодных кривых в область более положительных потенциалов и в области более низких значений токов.

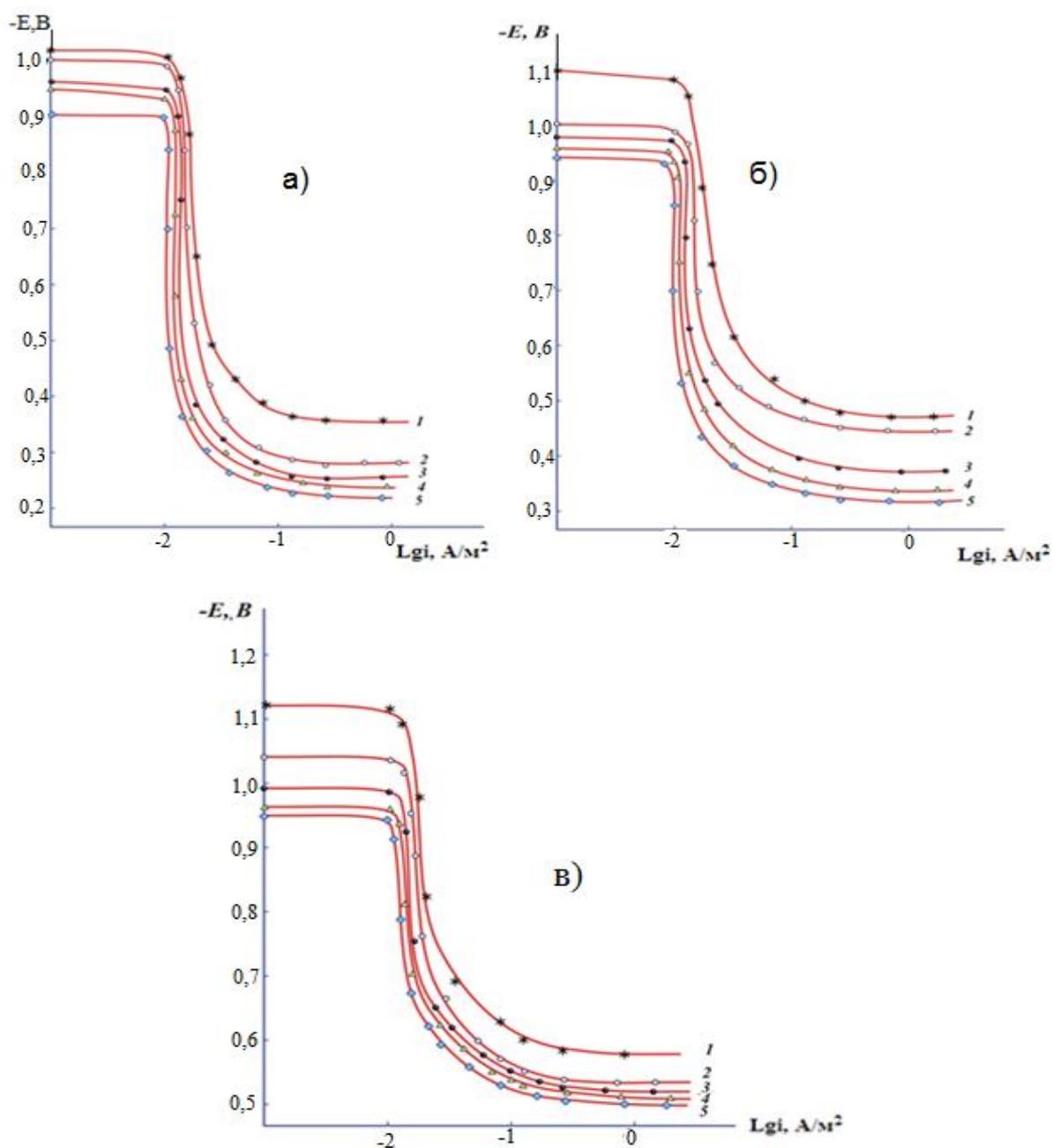


Рисунок 4.10 - Потенциодинамические анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые сплава АК9 (1), содержащего барий, мас%: 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), в среде электролита 0.03% (а), 0.3% (б), 3% (в) NaCl.

При исследовании в других средах анодных кривых сплавов отмечается, что по мере разбавления электролита NaCl (происходит ослабление влияния хлорид-ионов среды) образцы сплавов менее реакционноспособными, и приобретают устойчивость против коррозии (рисунок 4.10). О скорости снижения коррозии также свидетельствует сдвиг  $E_{п.о.}$  в область более положительных значений потенциалов, который происходит под воздействием разбавления электролита.

Таким образом, установлено, что добавки бария в 5-6 раз снижают скорость коррозии исходного сплава АК9, что объясняется модифицирующим его влиянием на структуру алюминиевого-кремниевой эвтектики.

#### 4.5. Заключение по четвёртой главе

В литературе по модифицированию сплавов Al-Si стронцием рассматриваются в основном технологические аспекты: выбор оптимального состава модификатора, способы его ввода в расплав, длительность действия, дегазация и т.д. Главная цель этих исследований – подтвердить повышение механических свойств литья из силуминов. Вопросы же самого механизма модифицирования стронцием обходятся стороной. Это объясняется отсутствием цельной и надёжной общей теории модифицирования. Тем не менее, имеются предположения, что механизмы кристаллизации силуминов, модифицированных щелочными и щёлочноземельными металлами, весьма схожи.

Казалось бы, натрий и стронций по своей природе и характеру взаимодействия с алюминием и кремнием – совершенно различные элементы. Натрий плавится при 98°C, кипит при 883°C, интенсивно окисляется и испаряется в процессе обработки Al-Si-расплава. Он не имеет аллотропических переходов, совершенно не растворим в твёрдом и очень слабо растворим в жидком алюминии (от ~0,10 мас% при 700 до 0,13 мас% при 800°C), одновалентен, с конфигурацией внешних электронов  $3s^1$ . Температура плавления стронция 770°C, кипения – 1383°C. Он имеет три модификации (при комнатной температуре  $\alpha$ -, при 248°C -  $\beta$ -, при 614°C -  $\gamma$ -стронций); конфигурация внешних электронов  $5s^2$ . Полностью растворяется в жидком алюминии и незначительно (~0,4 мас% при 500°C) в твёрдом.

Несмотря на различия в свойствах, арий и стронций оказывают на расплавы силуминов аналогичное действие – в процессе эвтектической кристаллизации диспергируют кремниевую составляющую. Большинство авторов отмечают, эффект модифицирования стронцием выражен слабее, чем натрием, что особенно заметно при пониженных скоростях охлаждения. Наоборот, при высоких скоростях охлаждения добавки стронция вызывают большую измельченность структуры, чем присадки натрия.

Из анализа имеющихся экспериментальных данных можно определенно утверждать одно: добавки стронция, как и натрия, существенно изменяют свойства Al-Si-расплава в предкристаллизационный период. В некоторых работах отмечается повышенная жидкотекучесть силумина, модифицированного стронцием, в других говорится о пониженной жидкотекучести.

Механизм модифицирующего действия стронция можно объяснить наличием кластеров кремния различных видов или его гетерофазных комплексов, что подтверждается микронеоднородностью жидкости в интервале температур, который предшествует кристаллизации.

Известно, что процесс кристаллизации можно охарактеризовать двумя основными параметрами: количеством центров, в которых зарождается кристаллизация и скоростью роста указанных центров. При воздействии на два этих параметра мы можем изменять скорость охлаждения, а также применять легирование или модифицирование различными элементами, защищать от перегрева, варьировать скорость охлаждения и др., то есть контролировать структурообразование и управлять им. Введение модификаторов в процесс кристаллизации  $\alpha_{Al}+Si$ -эвтектики, по-видимому, влияет на возникновение центров эвтектики и, как следствие, на образование агрегатов, состоящих из двух фаз. На рост эвтектической колонии оказывает влияние коэффициент диффузионного распределения примесей на начальных стадиях кристаллизации.

Как уже отмечалось выше, образование кристаллов кремния, а следовательно, и их центров эвтектики осуществляется на базе ГФК (гетерофазных комплексов)  $Si_i$ , которые имеют ковалентный тип связи  $Si_k$ . При наличии модификаторов

образование частиц кремния происходит сложнее, а эвтектические превращения происходят с видимым переохлаждением. Также устойчивые гетерофазные комплексы кремния, образующиеся на фронте кристаллизации, способствуют усилению эффективной концентрации кремния (отмечается их перенасыщение в жидкости), что усиливает кремниевую фазу и огрубляет структуру.

Наличие в расплаве модификатора (например, щёлочноземельного металла), по-видимому, в результате донорно-акцепторных свойств дестабилизирует и ослабляет воздействие гетерофазных комплексов  $Si_k$  путём перевода их в металлическое состояние. Добавки стронция оказывают именно такое действие. Стронций и натрий способствуют снижению эффективной концентрации кремния при эвтектической кристаллизации, а также оказывают благоприятное воздействие на согласованный рост фаз и образование тонкодифференцированных эвтектических структур.

Основу большинства литейных алюминиевых сплавов составляют сплавы Al+Si, в которых модифицирующими добавками являются Zn, Ti, Mg, Mn, Cu и другие химические элементы. Среди алюминиевых литейных сплавов сплав АК9 пользуется большой популярностью ввиду своих физико-химических свойств. Для алюминиево-кремниевых литейных сплавов с целью улучшения их эксплуатационных свойств используют легирование, а также модифицирование, то есть специальное введение в расплавы микродобавок различных элементов, среди которых щёлочноземельные металлы (ЩЗМ), обладая способностью длительного сохранения модифицирующего эффекта, заняли ведущее место.

Однако влияние добавок щёлочноземельных металлов в качестве модификаторов в сплавы и влияние модифицирования на электрохимические и их коррозионные свойства изучено недостаточно. Как видно из результатов исследования, модификация алюминиево-кремниевой эвтектики ЩЗМ значительно увеличивает коррозионностойкость сплава АК9, что происходит за счет модифицирования микроструктуры сплавов и сдвига в область положительных значений потенциала свободной коррозии указанных сплавов (рисунок 4.11).

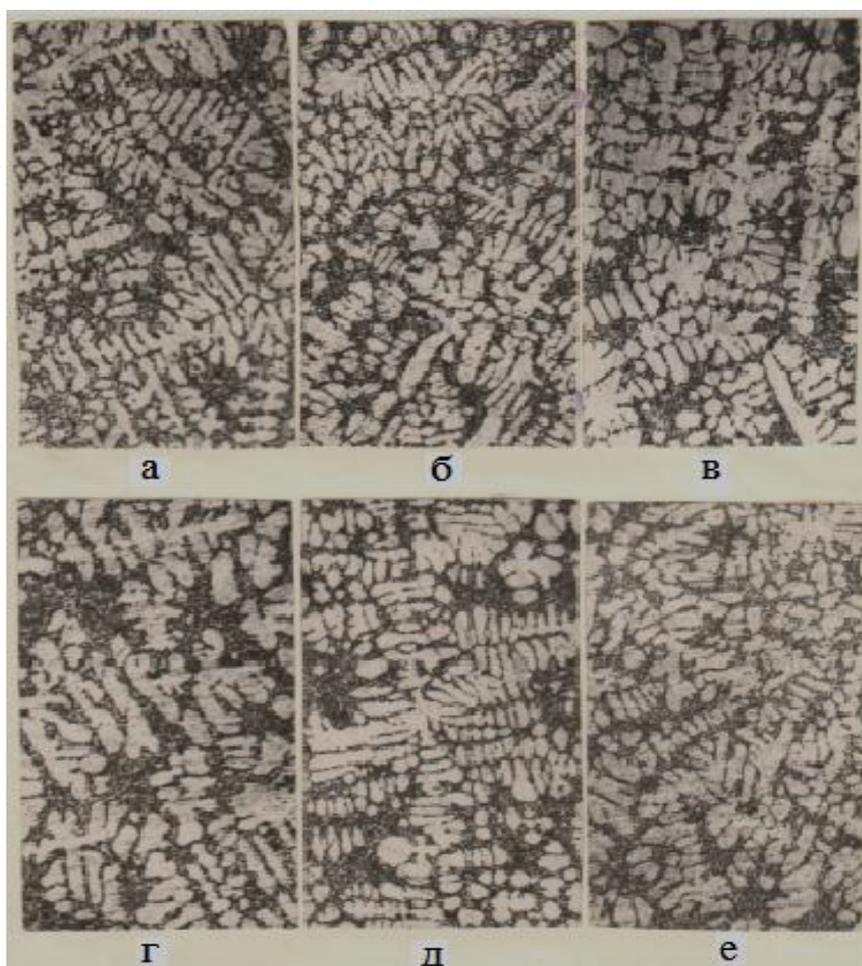


Рисунок 4.11 - Микроструктура (x160) силумина марки АК9, модифицированного стронцием, в зависимости от времени выдержки расплава: а – после модифицирования; б - через 2,5 часа; в - через 4 часа; г - через 6 часов; д - через 8 часов; е - после переплава.

Обобщение результатов исследований электрохимических и коррозионных характеристик сплава АК9 с ЩЗМ, в частности, с кальцием, стронцием и барием, приводится в таблицах 4.11-4.13. Можно констатировать, что при повышении содержания в сплаве модифицирующего компонента отмечается сдвиг в область положительных значений потенциалов свободной коррозии исследуемых сплавов. При повышении в электролите содержания хлорид-ионов потенциалы свободной коррозии исходного сплава смещаются в отрицательную область - от  $-0,524$  В в среде  $0,03\%$  NaCl до  $-0,780$  В, в среде  $3,0\%$  NaCl (таблица 4.11).

Таблица 4.11 - Изменение потенциала свободной коррозии сплава АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием, от концентрации электролита NaCl

| Модифицирующий элемент | Содержание модифицирующего элемента в сплаве, мас% | -E <sub>св. корр.</sub> , В |           |         |
|------------------------|--|-----------------------------|-----------|---------|
|                        |  | 0,03% NaCl                  | 0,3% NaCl | 3% NaCl |
| Ca                     | -  | 0,524                       | 0,600     | 0,780   |
|                        | 0.01   | 0,515                       | 0,444     | 0,760   |
|                        | 0.10   | 0,505                       | 0,440     | 0,746   |
|                        | 0.50   | 0,485                       | 0,437     | 0,735   |
|                        | 1.00   | 0,475                       | 0,430     | 0,726   |
| Sr                     | 0.01   | 0,425                       | 0,440     | 0,755   |
|                        | 0.10   | 0,420                       | 0,434     | 0,740   |
|                        | 0.50   | 0,412                       | 0,430     | 0,730   |
|                        | 1.00   | 0,408                       | 0,427     | 0,720   |
| Ba                     | 0.01   | 0,410                       | 0,432     | 0,748   |
|                        | 0.10   | 0,400                       | 0,428     | 0,730   |
|                        | 0.50   | 0,380                       | 0,424     | 0,724   |
|                        | 1.00   | 0,385                       | 0,420     | 0,716   |

Такая закономерность наблюдается также для сплава АК9 с кальцием, стронцием и барием, так как потенциал свободной коррозии не зависит от содержания модифицирующего компонента, на наблюдается при переходах от слабых электролит к более сильным электролитам.

Для сплавов АК9, модифицированных ЦЗМ, отмечается, что их потенциалы репассивации и питтингообразования смещаются в области более отрицательных значений при увеличении в электролите концентрации хлорид-ионов. Как видно из таблицы 4.12, при повышении в сплаве содержания модифицирующе-

го элемента значения потенциалов репассивации и питтингообразования снижаются во всех средах электролитах и не зависят от концентрации хлорид-ионов в электролите. Указанные зависимости отмечены для всех сплавов АК9, модифицированных кальцием, стронцием и барием, что подтверждается расчетами скорости коррозии сплавов в зависимости от содержания щёлочноземельных металлов (таблица 4.13).

Таблица 4.12 – Изменение потенциала питтингообразования ( $-E_{п.о.}$ , В) сплава АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием, от концентрации электролита NaCl

| Модифицирующий элемент | Содержание модифицирующего элемента в сплаве, мас% | $-E_{п.о.}$ , В |           |         |
|------------------------|--|-----------------|-----------|---------|
|                        |  | 0,03% NaCl      | 0,3% NaCl | 3% NaCl |
| Ca                     | -  | 0,360           | 0,480     | 0,580   |
|                        | 0.01   | 0,350           | 0,460     | 0,570   |
|                        | 0.10   | 0,340           | 0,450     | 0,550   |
|                        | 0.50   | 0,340           | 0,420     | 0,520   |
|                        | 1.00   | 0,320           | 0,410     | 0,510   |
| Sr                     | 0.01   | 0,360           | 0,460     | 0,560   |
|                        | 0.10   | 0,340           | 0,450     | 0,540   |
|                        | 0.50   | 0,330           | 0,440     | 0,520   |
|                        | 1.00   | 0,320           | 0,400     | 0,500   |
| Ba                     | 0.01   | 0,275           | 0,450     | 0,535   |
|                        | 0.10   | 0,250           | 0,380     | 0,530   |
|                        | 0.50   | 0,240           | 0,340     | 0,520   |
|                        | 1.00   | 0,220           | 0,320     | 0,510   |

Таблица 4.13 – Изменение скорости коррозии сплава АК9 от содержания кальция, стронция и бария в среде электролита NaCl

| Модифицирующий элемент | Содержание модифицирующего элемента в сплаве, мас% | Скорость коррозии                  |  |                                    |  |                                    |  |
|------------------------|--|------------------------------------|--|------------------------------------|--|------------------------------------|--|
|                        |  | 0,03% NaCl                         |  | 0,3% NaCl                          |  | 3,0% NaCl                          |  |
|                        |  | $i_{кор.}$ ,<br>А/м <sup>2</sup> . | $K \cdot 10^{-3}$ ,<br>г/м <sup>2</sup> ·ч | $i_{кор.}$ ,<br>А/м <sup>2</sup> . | $K \cdot 10^{-3}$ ,<br>г/м <sup>2</sup> ·ч | $i_{кор.}$ ,<br>А/м <sup>2</sup> . | $K \cdot 10^{-3}$ ,<br>г/м <sup>2</sup> ·ч |
| Ca                     | -  | 0,019                              | 6,36                                       | 0,022                              | 7,37                                       | 0,030                              | 10,05                                      |
|                        | 0.01   | 0,010                              | 3,35                                       | 0,015                              | 5,02                                       | 0,019                              | 6,36                                       |
|                        | 0.10   | 0,0084                             | 2,81                                       | 0,011                              | 3,68                                       | 0,016                              | 5,36                                       |
|                        | 0.50   | 0,0075                             | 2,51                                       | 0,009                              | 3,02                                       | 0,010                              | 3,35                                       |
|                        | 1.00   | 0,0060                             | 2,01                                       | 0,0074                             | 2,48                                       | 0,009                              | 3,02                                       |
| Sr                     | 0.01   | 0,078                              | 2,61                                       | 0,010                              | 3,35                                       | 0,012                              | 4,02                                       |
|                        | 0.10   | 0,0062                             | 2,08                                       | 0,0072                             | 2,41                                       | 0,0085                             | 2,84                                       |
|                        | 0.50   | 0,0055                             | 1,84                                       | 0,0060                             | 2,01                                       | 0,0070                             | 2,35                                       |
|                        | 1.00   | 0,004                              | 1,34                                       | 0,0055                             | 1,84                                       | 0,0062                             | 2,07                                       |
| Ba                     | 0.01   | 0,0064                             | 2,14                                       | 0,090                              | 3,01                                       | 0,011                              | 3,68                                       |
|                        | 0.10   | 0,0052                             | 1,74                                       | 0,0065                             | 2,18                                       | 0,0070                             | 2,34                                       |
|                        | 0.50   | 0,0050                             | 1,68                                       | 0,0054                             | 1,81                                       | 0,064                              | 2,14                                       |
|                        | 1.00   | 0,0035                             | 1,17                                       | 0,0046                             | 1,54                                       | 0,0055                             | 1,84                                       |

Таким образом, в результате проведённых исследований можно констатировать, что модификация алюминиево-кремниевой эвтектики в сплаве АК9 ЦЗМ значительно повышает коррозионную устойчивость сплава АК9. Установлено снижение скорости коррозии исходного сплава АК9 при модифицировании его ЦЗМ в 5-6 раз, что объясняется модифицирующим действием ЦЗМ на эвтектику ( $\alpha$ -Al+Si).

Высказанное подтверждается исследованием микроструктуры модифицированного стронцием сплава АК9, представленного на рисунке 4.11.

## ВЫВОДЫ

1. В режиме «охлаждения» для сплава АК9, модифицированного различными содержаниями щёлочноземельных металлов, исследовано изменение термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса), а также температурные зависимости коэффициента теплоотдачи и теплоемкости от температуры. Показано, что значения энтальпии и энтропии, удельной теплоёмкости изученных сплавов при увеличении температуры увеличиваются, а величины энергии Гиббса снижаются. Теплоёмкость сплава при модифицировании сплава АК9 щёлочноземельными металлами увеличивается. В ряду кальций → стронций до температуры 600°С увеличивается теплоёмкость сплавов, однако с переходом к барию значения теплоёмкости снижаются. При температурах от 500 до 600 К увеличение теплоёмкости отмечено в ряду кальций → барий.
2. Исследованы зависимости термодинамических характеристик от температуры сплавов АК9 с модифицирующими добавками ЩЗМ и показан рост энтропии и энтальпии в ряду кальций → стронций, и их снижение в ряду стронций → барий. Энергия Гиббса в ряду кальций → стронций → барий снижается. При увеличении содержания модифицирующих элементов энтропия и энтальпия сплавов имеют тенденцию к снижению, а энергия Гиббса – к увеличению.
3. Изучены кинетические параметры окисления модифицированного ЩЗМ сплава АК9 термогравиметрическим способом. Показано, что окисление сплавов имеет гиперболический характер. Добавки Са, Sr и Ва замедляют окисление исходного сплава АК9. В ряду Са → Sr → Ва происходит увеличение ионных (1.08; 1.25; 1.44) и атомных радиусов ( $r_{Ca}=1.96$ ;  $r_{Sr}=2.15$ ;  $r_{Ba}=2.17$ ), что способствует снижению теплоты испарения, ионизационных потенциалов и образованию оксидов. Скорость окисления сплавов растёт в ряду Са → Ва, о чём свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации сплавов.

4. Показано что активность модифицирующих металлов определяет фазовый состав продуктов окисления. Формирование оксидной плёнки, образующейся на поверхности сплавов, зависит от концентрации модификаторов. Среди продуктов окисления доминирующей фазой является  $Al_2O_3$ . Методом ИК-спектроскопии изучен состав оксидной плёнки и показано, что она представлена в основном силлиманитом  $SiO_2$  и  $\alpha-Al_2O_3$ .
5. Потенциостатическим способом изучено анодное поведение сплава АК9, модифицированного Ca, Sr и Ba (скорость развёртки потенциала составляла 2 мВ/с) в среде электролита NaCl различных концентраций (0,03; 0,3 и 3,0%). Определено, что сразу после погружения сплава в раствор электролита потенциал коррозии резко смещается в область более положительных значений. При модифицировании исходного сплава Ca, Sr и Ba потенциалы коррозии стабилизируются через 30-40 мин. Для исходного сплава через 1 час выдержки в электролите (0,3% NaCl) потенциал свободной коррозии равен  $-0,580$  В, а для сплава АК9, модифицированного кальцием (1.0%) составляет  $-0.435$  В. Показано, что добавки Ca, Sr и Ba с содержанием от 0,01 до 1,0% смещают потенциалы свободной коррозии в области более положительных значений, что характерно для всех трёх исследованных сред. Добавки в исходный сплав модифицирующих добавок Ca, Sr и Ba до 1,0 мас% способствуют снижению скорости коррозии.
6. Скорость коррозии сплава увеличивается при росте концентрации хлорид-ионов. Выявлено, что при увеличении в электролите содержания хлорид-ионов в 1,5-2,0 раза скорости коррозии сплавов резко увеличиваются, происходит сдвиг электрохимических потенциалов в область отрицательных значений. При модифицировании исходного сплава кальцием (0.01-1.0%) скорость коррозии снижается 2-3 раза. Показано, что модификация кремниево-алюминиевой эвтектики в сплаве АК9 щелочноземельными металлами значительно повышает коррозионную устойчивость сплава. При этом наблюдается увеличение питтингоустойчивости сплавов, что видно из сдвигов потен-

циалов коррозии и питтингообразования в области более положительных значений.

7. На основе проведённых физико-химических исследований выявлен диапазон модифицирования сплава АК9 щёлочноземельными металлами.
8. Разработаны составы новых сплавов, которые защищены малыми патентами Республики Таджикистан: № TJ519 от 2012 г. и № TJ694 от 2015 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бочвар, А.А. Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа / А.А. Бочвар. -М., ОНТИ, 1935. -175 с. с ил.
2. Natta, G., Botschwar, A.A. // Z. Anorg. Chemie. -1926. – Bd.26. -S.157-158.
3. Строганов, Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием / Г.Б. Строганов, В.А. Ротенберг, Г.Б. Гермшан. - М.: Metallurgia, 1977. - 272 с.
4. Hellowell, A. // Progress in Material Science. – 1970. -V.15. -Part 1. -P.1-78.
5. Steen, H.A.H., Hellowell, A. // Acta Metallurgica. – 1972. -V.20. -P.363-370.
6. Gigliotti, M.F.X. (Ir), Colligan, G.A. // Met. Trans. -1972. -V.3. -P.933-940.
7. Таран, Ю.Н. - В кн.: Рост и несовершенство металлических кристаллов. – Киев: Наукова думка, 1966. -С.105-112.
8. Bell, J.E., Winegard, W.C. // J. Inst. Met. -1965. -V. 93. -P.318-319.
9. McLeod, A.J., Ноган, L.M., Adat, C. [et al.] // J. Cryst. Growth. -1973. -V.19. - P.301-309.
10. Капустникова, С.В., Мазур, В.И., Таран, Ю.Н. // Известия вузов. Цветная металлургия. -1973. -№1. -С.108-111.
11. Романова, А.В., Мельник, Б.А. // Известия АН СССР. Металлы. -1964. -№4. - С.76-79.
12. Кит, С.В., Heine, R.W. // J. Inst. Metals. -1964. -V. 92. -№11. -P.367-376.
13. Southip, R.T., Ниптер, M.J., Chadwicr, G.A. (в печати, цитир. по [194]).
14. Ниптер, M.J., Chadwicr, G.A. // British Foundruman. -1973. -V.66. -P.112-117.
15. Сапп, J.W., Hillig, W.B., Sears, G.W. // Acta Met. -1964. -V.12. -P.1421-1439.
16. Day, M.G., Hellowell, A. // Proc. Roy. Soc. A. -1968. -V.305. -P.473-481.
17. Строителев, С.А. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. -1968. - Т.4. -С.1411-1415.
18. Chadwicr, G.A. // Progr. Mater. Science. -1963. -V.12. -P.97-102.
19. А.с. №125042 (СССР) / Д.П. Ловцов, В.В. Сергеев. Бюл. изобр., 1959, №24. - С.137.

20. Тихонов, А.С. Элементы физико-химической теории деформируемости сплавов / А.С. Тихонов. -М.: Metallurgiya, 1972. -203 с.
21. Строителев, С.А. // Известия СО АН СССР. Серия химия. -1966. -№3. -С.57-61.
22. Day, M.G. // J. Inst Met. -1970. -V.98. -P. 57-59.
23. Пат. 41777 (ГДР), 1920.
24. Alker, K. Erfahrungen mit der Dauerveredelung von Aluminium – Silisium GuBlegierungen / K. Alker, U. Hielseher // Aluminium. – 1972. -Bd.48. -№5. -S.362-367.
25. Dunkel, E. Vortrag anla Blich der Setzung des Fachausdchusses Leichtmetallgu B am 9 und 10,5/ E. Dunkel. - Linz, Donau, 1966.
26. Indian Pat. 76415 / S.S. Bhatnager, Mitarbeiter, 1961.
27. Enriquer, J.L., Marttin, L.L. // Revista Metallurga. -1969. -№5-6. –S.745-746.
28. Бочвар, А.А. Исследование явлений модифицирования хрупких фаз при помощи малых добавок элементов II, III и IV групп периодической системы Менделеева / А.А. Бочвар, М.В. Мальцев, Г.М. Кузнецов. –М.: Минцветмет-золото, 1952. -70 с.
29. Пат. 459408 (ГДР), 1921.
30. Альтман, М.Б. Metallurgiya литейных алюминиевых сплавов / М.Б. Альтман. - М.: Metallurgiya, 1972. – 153 с.
31. Fommei, F. Modification treatments of Al-Si alloys / F. Fommei // Aluminio. - 1977. –V.46. -№3. -P.121-133.
32. Залинова, И.М. Кинетика окисления стронция в Al-Si-расплаве / И.М. Залинова, А.П. Гудченко, Л.Е. Панкова // Литейное производство. -1974. -№10. -С.20-21.
33. Alker, K. Varedelung von Al-Si Ligierungen durch Narium oder Strontium: Eine Gegenüberstellung / K. Alker // Gei?erai – Praxis. -1972. -№24. -S.434-438.

34. Залинова, И.М. Влияние многократных переливов и переплавов на свойства силуминов, модифицированных стронцием / И.М. Залинова, Н.П. Барышева // Литейное производство. -1977. -№7. -С.36.
35. Hess, P.D. Strontium as a modifylne for hypoeutectic aluminum – silicon alloys / P.D. Hess, E.V. Blackman. –AFS Transactiona, 1976. -P.87-90.
36. Hess, P.D. Strontium ais Verdel fùr unterutektische / P.D. Hess, E.V.Blackman // Gei?eraí – Praxis. -1976. -№8. –P.115-119.
37. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушкова. –М.: Наука, 1982. –559 с.
38. Свойства элементов: Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. –М.: Металлургия, 1985. –671 с.
39. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справочное издание / В.Е. Зиновьев. -М.: Металлургия, 1989. -384 с.
40. Иброхимов, Н.Ф. Физикохимия сплава АМг2 с редкоземельными металлами / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Х.О. Одинаев. - Душанбе, Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, 2016. -153 с.
41. Thermal properties of metter, V 10 Thermal diffusivity ed by Touloukian Y S–N Y, W IFI // Plenum, 1973. –649 p.
42. Зиновьев, В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах: Справочник / В.Е. Зиновьев. -М.: Металлургия, 1984. -200 с.
43. Но, С.У. Thermal conductivity of the elements a comprehensive review / С.У. Но, R.W. Powell, P.E. Liley // J. Phys. Chem. Rev. Data. –1974. –V.3. -Suppl. №1.
44. Теплопроводность твердых тел: Справочник / Под ред. А.С. Охотника. –М.: Энергоатомизадат, 1984. –321 с.

45. Измерение удельной теплоёмкости твёрдых тел методом охлаждения / З. Низомов, Б. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Аvezов // Вестник Таджикского национального университета. -2010. -Вып. 3(59). -С.136-141.
46. Тонков, Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Е.Ю. Тонков. – М.: Наука, 1979. – 192 с.
47. Chi, T.C. Electrical resistivity of alkaline earths elements / T.C. Chi // J. Phys. Chem. Ref. Data. -1979. –V.8. –P. 439-497.
48. Комплексные исследования теплофизических свойств жидких щелочноземельных металлов / Э.Э. Шпильрайн, Д.Н. Каган, В.А. Фомин [и др.] // Инженерно-физический журнал. -1980. –Т.39. -№ 6. –С.972 – 979.
49. Свойства элементов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. –М.: Металлургия, 1976. - 599 с.
50. Mitchell, M.H. Electrical resistivity of beryllium / M.H. Mitchell // J. Appl. Phys. -1975. –V.46. –P. 4742-4746.
51. Новикова, С.И. Тепловое расширение твёрдых тел / С.И. Новикова. – М.: Наука, 1974. -291 с.
52. Шпильрайн, Э.Э. Измерение теплоёмкости и теплот фазовых переходов бария импульсно-дифференциальным методом / Э.Э. Шпильрайн, Д.Н. Каган, С.П. Ульянов // Теплофизика высоких температур. -1980. –Т.18. –С.1184-1190.
53. Rashid, M.S. The electrical resistivity of a commercial grade of strontium from 80 to 400 K / M.S. Rashid, F.Y. Kayser // J. Less. Comm. Met. -1971. –V.25. – P.107.
54. Смитлз, К.Дж. Металлы: Справочник; 5-е изд., перераб. и доп.; Сокр. пер. с англ. / К.Дж. Смитлз / Под ред. С.Г. Глазунова. - М.: Металлургия, 1980. -447 с.
55. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук. -М.: Металлургия, 1976. -472 с.

56. Металлические примеси в алюминиевых сплавах. Проблемы цветной металлургии / А.В. Курдюмов, С.В. Инкин, В.С. Чулков, Г.Г. Шадрин. – М.: Металлургия, 1988. -143 с.
57. Исследование процессов плавки и литья цветных металлов и сплавов / С.В. Инкин, В.Д. Белов, В.А. Лагунов, А.В. Курдюмов. -М.: Металлургия, 1984. - С.31-36.
58. Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых расплавов / А.В. Курдюмов, С.В. Инкин, В.С. Чулков, Н.И. Графас. -М.: Металлургия, 1980. -196 с.
59. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А.А. Киташев, А.А. Белоусов. - М.: Наука, 1979. - 116 с.
60. Радин, А.Я. Свойства расплавленных металлов / А.Я. Радин. -М.: Наука, 1974. -С.116-122.
61. Кузмичев, Л.В., Майзлин, Л.Я., Радин, А.Я., Гуреев, Б.Д. // Технология легких сплавов. – 1975. - №8. -С.18-22.
62. Naginoya, Ikiyo, Fukusako, Tatsuichi // Imono, J. Jap. Poundingmens Soc. -1982. - Vol.54. -№10. -P.664-669.
63. Dolling, H., Faller, F. // Ermetall. - 1979. - V.32. -S.161-165.
64. Csapady, A., Marton, D., Kover, L. // Aluminium. - 1982. - V.52. -№5. –S.280-284.
65. Naginoya, I., Fukusako, T. // Trans. Jap. Inst. Metals. -1983. -V.24. -№9. -P.613-619.
66. Мальцев, М.В., Чистяков, Ю.Д., Ципин, М.И. // Известия АН СССР. Серия физика. -1956. -Т.20. -№7. -С.824-826.
67. Курдюмов, А.В., Инкин, С.В., Герасимов, С.П. [и др.] // Цветные металлы. - 1984. -№6. - С.68-70.
68. Coutiri, L., Joud, J.C. // Acta met. - 1982. -№7. -P.1397-1405.
69. Постников, Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы / Н.С. Постников. -М.: Металлургия, 1976. -298 с.

70. Абеяшева, Ю.М., Батраков, В.П., Постников, Н.С. [и др.] // Литейное производство. -1973. -№8. -С.15-18.
71. Окунев, Ю.К., Чубукова, В.В. // Технология судостроения. -1971. -№8. -С.55-59.
72. Чубукова, В.В., Климова, В.А., Окунев, Ю.К. // Технология судостроения. – 1970. -№8. -С.25-31.
73. Засыпкин, В.А. - В кн.: Алюминиевые сплавы. Вып.6. -М.: Metallurgy, 1969. -С.51-58.
74. Батраков, В.П., Будюгин, Г.Р., Иличев, В.И. [и др.] // Литейное производство. -1973. -№5. -С.19-20.
75. Стромская, Н.П., Смирнова, Т.И., Сыромятникова, М.А. - В кн.: Алюминиевые литейные сплавы. -Вып.1. -М.: Оборонгиз, 1963. –С.234-238.
76. Амонова, А.В. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn55Al, легированного эрбием / А.В. Амонова, З.Р. Обидов, А.Б. Бадалов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2010. -Т.53. -№6. -С.486-489.
77. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме / Е.С. Платунов. –М.: Энергия, 1973. - 144 с.
78. Измерение удельной теплоёмкости твёрдых тел методом охлаждения / З. Низомов, Б. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Авезов // Вестник Таджикского национального университета. -2010. -Вып.3(59). -С.136-141.
79. Brooks, R.E. Bingham the specific heat of aluminum from 330 to 890 K and contributions from the formation of Cencies and anharmonic effects Original Research Article / R.E. Brooks // Journal of Physics and Chemistry of Solids. -1968. –V.29. – Is.9. -P.1553-1560.
80. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание / Под ред. В.П. Глушко. - Т.1. - Кн.1 / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, С.П. Медведев и [др.]. -М.: Наука, 1978. -496 с.

81. Гулов, Б.Н. Исследование температурной зависимости термодинамических свойств сплава АК1+2% Cu / Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Низомов // Вестник Таджикского технического университета. -2011. -Вып.3. -С.123-130.
82. Теплоёмкость особо чистого алюминия в зависимости от температуры / Х. Маджидов, Б. Аминов, М. Сафаров и [др.] // Доклады АН ТаджССР. -1990. - Т.33. -№6. -С.380-383.
83. Исследование температурной зависимости удельной теплоёмкости алюминия марок ОСЧ и А7 / З. Низомов, Б. Гулов, И.Н. Ганиев и [др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2011. -Т.54. -№1. -С.53-59.
84. Дасоян, М.А. Химические источники тока // М.А. Дасоян. -М.-Л.: Госэнергоиздат, 1961. -231 с.
85. Раджабалиев, С.С. Теплофизические свойства алюминия марки А7 и сплава Al + 2,18% Fe / С.С. Раджабалиев, И.Н. Ганиев, Н.Ф. Иброхимов // Международная научно-практическая конференция «Новая наука: от идеи к результату». -Сургут, Российская Федерация, 2016.
86. Теплофизические свойства и термодинамические функции алюминия, железа и сплава Al + 2,18% Fe / С.С. Раджабалиев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Н.Ф. Иброхимов // Республиканская научно-практическая конференция «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан», посвящённая Дню химика и 80-летию со дня рождения доктора технических наук, профессора, академика Международной инженерной академии А.В. Вахобова: Сборник материалов. –Душанбе, 2016. -С.88-91.
87. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АК9 / М.Ч. Ширинов, И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов, Н.Ф. Иброхимов // Политехнический вестник. – Душанбе. 2018. -№3(43). - С.27-29.
88. Миркин, Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов / Л.И. Миркин. -М.: Машиностроение, 1979. -136 с.

89. Миркин, Л.М. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.М. Миркин. -М.: Гос. изд-во физико-математической литературы, 1961. – 836 с.
90. Васильев, Е.К. Качественный рентгенофазовый анализ / Е.К. Васильев, С.С. Нахмансон. –Новосибирск: Наука, сибирское отделение, 1986. -200 с.
91. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. -М.: Металлургия. 1982. - 632 с.
92. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер. -М.: Металлургия, 1987. -184 с.
93. Олимов, Н.С. Окисление жидких алюминиевых сплавов с элементами подгруппы кремния / Н.С. Олимов, И.Н. Ганиев, М.Ч. Ширинов // Республиканская научно-практическая конференция «Достижения инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения», посвящённой 80-летию профессора кафедры «Технология и машиноведение» Н.К. Каримова. – Душанбе, 2014. -С.8-9.
94. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. -Т.1 / Н.А. Тропов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. – Л.: Наука, 1969. - 807 с.
95. Модифицирование силуминов стронцием / И.Н. Ганиев, П.А. Пархутик, А.В. Вахобов, И.Ю. Куприянова. -Минск: Наука и техника, 1985. -143 с.
96. Фрейман, Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Под ред. акад. Я.М. Колотыркина / Л.И. Фрейман, В.А. Макаров, И.Е. Брыксин. - Л.: Химия, 1972. - 240 с.
97. Влияние лантана на анодное поведение сплава Al+6% Li / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова [и др.] // Обработка сплошных и слоистых материалов. -2016. -№1(44). -С.49-53.
98. Анодное поведение сплава АК9, легированного кальцием / М.Ч. Ширинов, И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов, Н.К. Каримов // Доклады АН Республики Таджикистан. 2016. –Т.59. -№11-12. -С.505-507.

99. Широнов, М.Ч. Анодное поведение сплава АК9, модифицированного барием, в среде 3% NaCl / М.Ч. Широнов, И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов // Международная конференция «Инновационное развитие современной науки: проблемы, закономерности, перспективы». – Пенза, 2017. - С.49-52.
100. Широнов, М.Ч. Влияние хлорид-ионов на анодное поведение сплава АК9, легированного кальцием / М.Ч. Широнов, И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов // Республиканская научно-практическая конференция «Достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан». – Душанбе, Институт химии им. В.И.Никитина, 2016. - С.164-166.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

**ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН**



**ИДОРАИ  
ПАТЕНТӢ**

### ГУВОҲНОМА

Шахрванд **Ширинов М.Ч.**

муаллифи ихтирои *Хулаи устувори барий бо алюминий*

Ба ихтироъ  
нахустпатенти № ТҶ 694 дода шудааст.

Дорандаи нахустпатент **Ганиев И.Н., Олимов Н.С., Чабборов Б.Б., Обидов З.Р., Ширинов М.Ч.**  
Сарзамин **Ҷумҳурии Тоҷикистон**

Ҳаммуаллиф(он) **Ганиев И.Н., Олимов Н.С., Чабборов Б.Б.,  
Обидов З.Р.**

Аввалияти ихтироъ **17.02.2012**

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза **17.02.2012**  
Аризаи № **1200742**

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон  
4 юни с. 2015 ба кайд гирифта шуд

Нахустпатент  
этибор дорад аз **17 феврал** с. 2012 то **17 феврал** 2022с.

Ин гувоҳнома хангоми амали гардонидани ҳукуку  
имтиёзҳои ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории  
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

**ДИРЕКТОР**  **Чумъахонзода Ч.Ч.**



ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ДАВЛАТИИ  
ПАТЕНТИ

## ГУВОҲНОМА

Шахрванд Ширинов М.Ч.

муаллифи ихтирои *Лигатура*

Ба ихтироъ мебошад  
нахустпатенти № ТҶ 519 дода шудааст.

Дорандаи нахустпатент Ғаниев И.Н., Олимов Н.С., Обидов З.Р., Ширинов М.Ч., Бадалов А.Б.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ғаниев И.Н., Олимов Н.С., Обидов З.Р., Бадалов А.Б.

Аввалияти ихтироъ 17.02.2012

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 17.02.2012

Аризаи № 1200702

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

14 юни с. 2012 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент  
эътибор дорад аз 17 феввали с. 2012 то 17 феввали с. 2022

Ин гувоҳнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳукуку  
имтиёзҳои, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории  
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Қурбонов Ч.Ч.

