

*На правах рукописи*



УДК: 669.77:621

**ШИРИНОВ Миркурбон Чиллаевич**

**СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК9  
С ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

**05.02.01– Материаловедение (в машиностроении)**

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

Душанбе – 2019

Работа выполнена в лаборатории «Коррозионностойкие материалы»  
Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

**Научные  
руководители:**

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

кандидат химических наук  
**Олимов Насруддин Солихович**

**Официальные  
оппоненты:**

доктор технических наук, доцент  
кафедры «Газотеплоснабжения, вентиляция и  
теплоэнергетика» Таджикского технического  
университета им. акад. М.С. Осими  
**Зарипова Мохира Абдусаломовны**

кандидат технических наук, доцент,  
Руководитель Центра исследования и  
использования возобновляемых источников  
энергии при Физико-техническом институте  
им. С.У. Умарова АН Республики Таджикистан  
**Кабутов Курбонджон**

**Ведущая организация:**

Горно-металлургический институт  
Таджикистана, заведующий кафедрой  
«Разработка месторождений полезных  
ископаемых»

Защита состоится 11 сентября 2019 года в 9<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета 6D.KOA-007 при Институте химии им. В.И. Никитина  
АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2.  
E-mail: z.r.obidov@rambler.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института  
химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан [www.chemistry.tj](http://www.chemistry.tj).

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 года

**Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор химических наук, доцент**



**Обидов З.Р.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

*Актуальность работы.* Силумины, которые являются алюминий-кремниевыми сплавами, широко применяются во многих литейных композициях на основе алюминия, их 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 улучшение структуры и механических свойств 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.

К недостаткам обработки расплава натрием относятся такие, как склонность к газопоглощению, уменьшение жидкотекучести расплава, 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.

Вопросы по возможности замены натрия или его соединений другими модифицирующими добавками изучены в работах многих исследователей. Были изучены модифицирующие способности различных химических элементов, одним 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 расплава и переплавах модифицированных сплавов несколько раз.

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.

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 с алюминиевыми промышленными сплавами и их основными компонентами, не разработаны принципы систематизации имеющейся информации.

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 изменений 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:**

- изучена температурная зависимость теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи сплава АК9 с ЩЗМ;
- установлены полиномы, описывающие температурную зависимость термодинамических функций сплава АК9 с ЩЗМ;
- определены кинетические и энергетические характеристики процесса окисления сплава АК9 с ЩЗМ, а также изучен механизм протекания процесса окисления;
- изучены концентрационные зависимости изменения анодных характеристик сплава АК9 с ЩЗМ;
- установлены влияния концентрации ионов хлора на коррозионностойкость сплавов в растворах хлорида натрия.

**Научная новизна работы:** получены математические модели температурных зависимостей теплоёмкости и термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) для сплава АК9 с ЩЗМ; определены энергетические и кинетические процесса окисления сплава АК9 с ЩЗМ; показано, что окисление сплавов подчиняется гиперболическим уравнениям; расшифрованы продукты окисления сплавов и показана их роль в

формировании механизма их окисления; установлены основные электрохимические параметры процесса коррозии сплава АК9 с ШЗМ и влияние концентрации хлорид-иона на скорость анодной коррозии.

**Практическая значимость работы:** экспериментально полученные данные по температурным зависимостям теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамическим функциям сплава АК9 с ШЗМ пополняют страницы соответствующих справочников; на основе выполненных исследований разработаны составы новых сплавов, которые защищены 2 малыми патентами Республики Таджикистан ТЖ 519 и 694.

**Методы исследования и использованная аппаратура:** Метод исследования теплоемкости металлов и сплавов в режиме «охлаждения» с использованием автоматической регистрации температуры образца от времени охлаждения; термогравиметрический метод изучения кинетики окисления металлов и сплавов; электрохимический метод исследования анодных свойств алюминиевых сплавов в потенциостатическом режиме (прибор ПИ-50.1.1); рентгенофазовый анализ сплавов и продуктов их окислений (ДРОН-2.5); металлографический метод микроструктурного анализа сплавов с помощью микроскопа «Neophot-31»; ИК-спектроскопическое исследование (UR-20) фазового состава образующихся плёнок.

**Основные положения, выносимые на защиту:** результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и изменений термодинамических функций сплава АК9 с ШЗМ; полученные энергетические и кинетические данные процесса высокотемпературного окисления сплава АК9 с ШЗМ; механизм окисления сплавов; основные характеристики процесса анодной коррозии сплава АК9 с ШЗМ и его концентрационные зависимости, в среде электролита NaCl; разработанные составы лигатуры, стабильного сплава бария с алюминием.

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

**Степень достоверности и апробация результатов.** Основные положения диссертации обсуждались на: Республиканской конференции «Основные задачи материаловедения в машиностроении и методика их преподавания», посвященной 20-летию XVI Сессии Верховного Совета и 15-летию Дня национального единства (Душанбе, 2012 г); Республиканской научно-теоретической конференции «Новые методы обучения технологических дисциплин в инновационном процессе» (Душанбе, 2013 г); Республиканской научно-практической конференции «Достижение инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения», посвященной 80-летию профессора кафедры «Технология и машиноведение» Каримова Н.К (Душанбе, 2014г.); Республиканской конференции «Применение современных технических средств в обучении предмета технологии», посвященной 20-летию Конституции Республики Таджикистан (Душанбе, 2015г).

Республиканской научно-теоретической конференции «Актуальные проблемы системы кредитного обучения в процессе подготовки высококвалифицированных кадров в области технологии», посвященной 40-летию кафедры «Технология и прикладная механика» ТГПУ им. С. Айни (Душанбе, 2015г.); Республиканской научно-теоретической конференции «Актуальные проблемы системы кредитного обучения в процессе подготовки высококвалифицированных кадров в области технологии», посвященной 40-летию кафедры «Технология и прикладная механика» ТГПУ им. С. Айни (Душанбе, 2016г.); Республиканской научно-практической конференции «Проблемы современной физики», посвященной 25-летию Государственной независимости Республики Таджикистан (Душанбе, 2016г.); XIII Нумановских чтениях «Достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан», посвящённые 70-летию образования Института химии имени В. И. Никитина Республики Таджикистан (Душанбе, 2016г.); Международный центр научного сотрудничества «Наука и просвещение» «Инновационное развитие современной науки: проблемы, закономерности, перспективы» (г. Пенза МЦНС 2017 г.); Международной научно – практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан» (Душанбе, 2018г).

**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 170 страницах компьютерного набора, включает 71 рисунок, 55 таблиц, 100 библиографических наименований.

**Во введении** изложены предпосылки и основные проблемы исследования, обоснована актуальность работы, раскрыта структура диссертации.

**В первой главе** описаны особенности модифицирования алюминиево-кремниевых сплавов натрием и стронцием; приведены сведения о теплоёмкость алюминия, кремния и щелочноземельных металлов; особенности окисления и коррозионно – электрохимическое поведение силуминов с различными элементами. На основе выполненного обзора показано, что теплофизические свойства алюминия, кремния и щелочноземельных металлами хорошо изучены. Имеются сведения о влиянии температуры и чистоты металлов на их тепловые и теплофизические свойства. Однако в литературе отсутствует информация о физическо-химических свойствах, коррозионно-электрохимическом поведении и особенностях окисления сплава АК9 с кальцием, стронцием и барием.

Таким образом, в связи с отсутствием систематических данных о физико-химических свойствах сплава АК9 с ЩЗМ последние были взяты в качестве объекта исследования в данной диссертационной работе.

**Во второй главе** приведены результаты исследования температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АК9 с ЩЗМ.

**Третья глава** посвящена экспериментальному исследованию кинетики окисления сплава АК9 с кальцием, стронцием и барием.

**В четвертой главе** приведены результаты потенциодинамического исследования алюминиевого сплава АК9 с кальцием, стронцием и барием, в среде электролита NaCl.

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

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК9, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ, СТРОНЦИЕМ И БАРИЕМ**

В работе измерение теплоемкости сплавов в режиме «охлаждения» производилось на установке, в основу работы которой положен метод С-калориметра с тепломером и адиабатической оболочкой.

Для измерения удельной теплоемкости металлов использован закон охлаждения Ньютона - Рихмана. Всякое тело, имеющее температуру выше окружающей среды, будет охлаждаться, причем скорость охлаждения зависит от величины теплоемкости тела и коэффициента теплоотдачи.

Если взять два металлических стержня определенной формы, то сравнивая кривые охлаждения (температуры как функции времени) этих образцов, один из которых служит эталоном (его теплоемкость и скорость охлаждения должны быть известны), можно определить теплоемкость другого, определив скорость его охлаждения.

Количество теплоты  $\delta Q$ , теряемое предварительно нагретым телом массы  $m$  при его охлаждении на  $dT$  градусов, будет

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

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

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

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

Если тело выделяет тепло так, что температура всех его точек изменяется одинаково, то будет справедливо равенство:

$$C_p^0 m dT = -\alpha(T - T_0) S d\tau. \quad (3)$$

Выражение (3) можно представить в виде

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

Полагая, что  $\alpha$ ,  $T$  и  $T_0$  в малом интервале температур не зависят от координат точек поверхности образца, нагретых до одной температуры и при одинаковой температуре окружающей среды, напишем соотношение (4) для двух образцов:

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

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

$$C_{P_1} m_1 \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_{P_2} m_2 \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_2. \quad (6)$$

Следовательно, зная массы образцов  $m_1$  и  $m_2$ , скорости их охлаждения  $\left( \frac{dT}{d\tau} \right)$  и удельную теплоемкость эталона  $C_{P_1}^0$ , можно вычислить теплоёмкость другого вещества  $C_{P_2}^0$ .

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

Для оправданности такого допущения экспериментально были установлены зависимости температуры образцов от времени охлаждения для алюминия и меди. Полученные значения теплоемкости хорошо согласуются с литературными данными. Температурный диапазон измерения - до 800К. Погрешность измерения теплоемкости по данной методике не превышает 6%.

*В рамках данной работы исследовано влияние кальция, стронция и бария на теплоемкость и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АК9.*

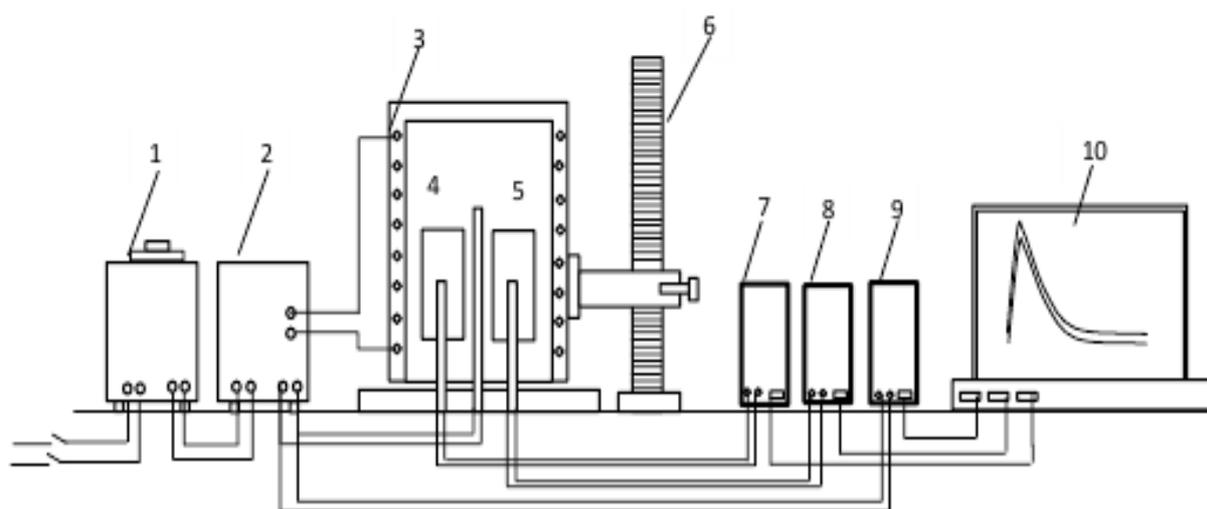
Для приготовления сплавов были использованы алюминий марки А7 (ГОСТ 11069-74), кремний – кристаллический КРОО, (ГОСТ 2169-69) кальций металлический марки КМ1 (ТУ 48-40-215-72), стронций металлический марки СтМ1 (ТУ 48-4-173-72), барий металлический марки БаМ1 (ТУ 48-4-465-85).

Синтез сплавов осуществлен в лабораторных шахтных печах сопротивления марки СШОЛ при температуре 750-850 °С с использованием лигатуры алюминий-кремний (9% Si), лигатур алюминия с 10 мас.% ЦЗМ. Из синтезированных сплавов в графитовые изложницы отливали цилиндрические образцы высотой 30мм и диаметром 16 мм. Шихтовка сплавов проводилась с учётом угара металлов. Дальнейшим исследованиям подвергались сплавы, вес которых отличался от веса шихты не более чем на 1-2%.

Измерение теплоемкости проводилось на установке, схема которой представлен на рисунке 1. Установка состоит из следующих узлов: электропечь (3) смонтирована на стойке (6), по которой она может перемещаться вверх и вниз (стрелкой показано направление перемещения). Образец (4) и эталон (5) (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндр длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые

вставлены термопары (4 и 5). Концы термопар подведены к цифровому многоканальному термометру (7), который подсоединен к компьютеру (8).

Включаем электропечь (3) через автотрансформатор (1), установив нужную температуру с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифрового многоканального термометра (7) отмечаем значение начальной температуры. Вдвигаем измеряемый образец (4) и эталон (5) в электропечь (3) и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифрового многоканального термометра на компьютере (10). Далее измеряемый образец (4) и эталон (5) одновременно выдвигаем из электропечи (3). С этого момента фиксируем снижение температуры. Записываем показания цифровых термометров (7)-(9) на компьютере (10) через фиксированное время (от 0,1 до 20 с). Охлаждаем образец и эталон ниже 30<sup>0</sup>С.



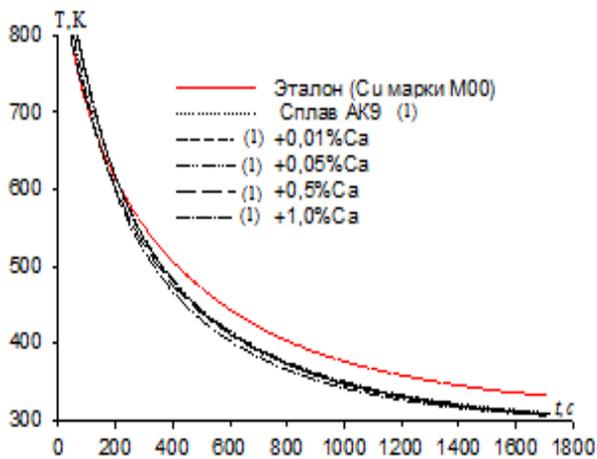
**Рисунок 1** – Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»: 1-автотрансформатор; 2-терморегулятор; 3-электропечь; 4-образец измеряемый; 5-эталон; 6-стойка электропечи; 7-цифровой термометр измеряемого образца; 8-цифровой термометр эталона; 9-цифровой термометр общего назначения;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

Температурную зависимость теплоемкости сплава АК9, модифицированного кальцием, изучали в режиме «охлаждения» в интервале температур 298,15-800К. На рисунке 2 представлены экспериментально полученные зависимости температуры образцов из сплава АК9, модифицированного кальцием, которые описываются уравнением:

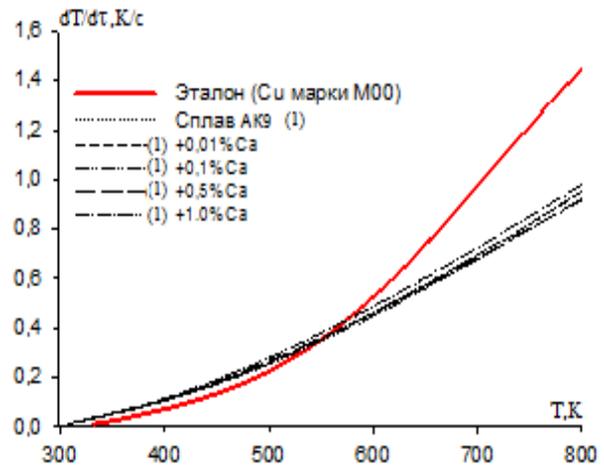
$$T = T_0 + \frac{1}{2} \left[ (T_1 - T_0) e^{-\tau/\tau_1} + (T_2 - T_0) e^{-\tau/\tau_2} \right] \quad (8)$$

Проводя дифференцирование уравнения (8) по  $\tau$ , получим уравнение для определения скорости охлаждения сплава АК9 с кальцием, вида:

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



**Рисунок 2** – Кривые зависимости температуры образцов из сплава АК9, модифицированного кальцием, от времени охлаждения.



**Рисунок 3** – Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплава АК9, модифицированного кальцием.

По дифференцированному уравнению (9) были рассчитаны скорости охлаждения образцов сплавов, которые графически приведены на рисунке 3. В таблице 1 для исследованных сплавов представлены экспериментальные значения коэффициентов  $\Delta T_{01}, \tau_1, \Delta T_{02}, \tau_2$  в уравнении (9). Результаты экспериментов обработаны по программе MS Excel, графики построены с помощью программы Sigma Plot. При этом коэффициент корреляции составлял не менее 0,998.

**Таблица 1** – Значения коэффициентов  $\Delta T_1, \tau_1, \Delta T_2, \tau_2$  в уравнении(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
Сплав АК9	387.96	128.89	377.66	465.55	3.01	0.81	293.30
(1) +0.01	305.90	147.95	356.59	524.93	2.07	0.68	293.95
(1) +0.1	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
Эталон (Cu марки M00)	388.04	129.62	376.28	466.72	2.99	0.81	298.83

Для вычисления удельной теплоемкости сплава АК9, модифицированного кальцием, использовали значения скорости охлаждения эталона (Cu марки M00) и сплавов по уравнению (7).

Температурная зависимость теплоемкости сплава АК9 с кальцием описывается общим уравнением:

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

С помощью (7) были получены нижеследующие коэффициенты уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости сплава АК9и сплавов, модифицированных кальцием (таблица 2).

**Таблица 2** – Значения коэффициентов а, b, с, d в уравнении (10) для эталона и сплава АК9 с кальцием

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

Рассчитанные значения удельной теплоемкости для сплава АК9, модифицированного кальцием через 100 К приведены в таблице 3.

**Таблица 3** – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) эталона и сплава АК9, модифицированного кальцием

Содержание кальция в сплаве АК9 , мас. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АК9 (1)	0.8750	1.1148	1.2490	1.3364	1.4358	1.6065
(1) +0.01	0.8895	1.1296	1.2683	1.3583	1.4527	1.6047
(1) +0.1	0.8523	1.1759	1.3495	1.4549	1.5739	1.7881
(1) +0.5	0.8705	1.2003	1.3767	1.4883	1.6237	1.8715
(1) +1.0	1.2555	1.4141	1.5375	1.6545	1.7940	1.9843
Эталон (Cu марки М00)	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.3850

Далее по рассчитанным данным теплоемкости и экспериментально полученным величинам скорости охлаждения образцов из сплавов была рассчитана температурная зависимость коэффициента теплоотдачи ( $\alpha$ , Вт/К·м<sup>2</sup>). Результаты расчёта представлены в таблице 4.

**Таблица 4** – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м<sup>2</sup>) сплава АК9, модифицированного кальцием и эталона

Содержание кальция в сплаве АК9 , мас. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
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
Эталон (Cu марки М00)	0.0003	0.0019	0.0049	0.0095	0.0152	0.0205

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по (11) - (13) были использованы интегралы от теплоемкости по (10) для сплава АК9 с кальцием:

$$H^0(T) - H^0(T_0) = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (11)$$

$$S^0(T) - S^0(T_0) = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (12)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (13)$$

где  $T_0=298,15$ .

Результаты расчёта температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава АК9, модифицированного кальцием и эталона (Cu марки М00) через 100К представлены в таблице 5.

**Таблица 5** – Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплава АК9, модифицированного кальцием и эталона (Cu марки М00)

Т. К	Эталон (Сумарки М00)	Сплав АК9 (1)	(1)+0.05% Ca	(1)+0.1% Ca	(1)+0.5% Ca	(1)+1.0% Ca
$[[H]^0(T) - H^0(T_0^*)], \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$ 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
$[[S]^0(T) - S^0(T_0^*)], \frac{\text{кДж}}{\text{кг}} \cdot \text{К}$ 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
$[[G]^0(T) - G^0(T_0^*)], \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$ 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

\*  $T_0 = 298,15\text{К}$

В таблицах 6 и 7 обобщены результаты исследования теплофизических свойств и термодинамических функций сплава АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием, на примере сплавов, содержащих 0,5 и 1.0 мас.% модифицирующего компонента.

**Таблица 6** – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплава АК9, модифицированного ЦЗМ

Сплав АК9	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
	0.8750	1.1148	1.2490	1.3364	1.4358	1.6065
Сплав АК9+0.5Ca	1.2555	1.4141	1.5375	1.6545	1.7940	1.9843
Сплав АК9+0.5Sr	1.3051	1.5850	1.8048	1.9761	2.1103	2.2192
Сплав АК9+0.5Ba	0.9562	1.3996	1.7714	2.1130	2.4661	2.8723
Эталон (Cu - M00)	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.3850

**Таблица 7** – Зависимость энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для сплава АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием

Т, К	Эталон (Cu - M00)	Сплав АК9 (1)	(1)+1.0% Ca	(1)+1.0% Sr	(1)+1.0% Ba
$[[H]^0(T) - H^0(T_0^*)], \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$ для сплавов					
300	0.7120	1.611316	2.3195	2.4088	1.7605
400	39.8686	102.059	136.2135	147.4476	120.3226
500	80.1679	220.571	283.9662	317.3612	279.2952
600	121.4193	349.4634	443.5014	506.7056	473.5893
700	163.5173	486.921	615.6225	711.1928	702.2739
800	206.4419	636.9977	804.0125	927.6908	968.5760
$[[S]^0(T) - S^0(T_0^*)], \frac{\text{кДж}}{\text{кг}} \cdot \text{К}$ для сплавов					
300	0.0024	0.005388	0.0077	0.0081	0.0059
400	0.1154	0.292712	0.391853	0.4234	0.3439
500	0.2058	0.556617	0.721043	0.8016	0.6971
600	0.2816	0.791382	1.011587	1.1464	1.0504
700	0.3473	1.003086	1.276638	1.4613	1.4022
800	0.4055	1.203241	1.527916	1.7502	1.7572
$[[G]^0(T) - G^0(T_0^*)], \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$ для сплавов					
300	-0.0042	-0.00498	-0.0071	-0.0075	-0.0054
400	-6.27802	-15.0258	-20.5275	-21.9022	-17.2427
500	-22.7266	-57.7372	-76.5553	-83.4460	-69.2600
600	-47.5615	-125.366	-163.451	-181.1084	-156.6545
700	-79.5877	-215.239	-278.024	-311.7244	-279.2857
800	-117.957	-325.595	-418.32	-472.5031	-437.2024

Видно, что с ростом температуры теплоемкость, энтропия и энтальпия сплавов увеличиваются, а величина энергии Гиббса уменьшается. Теплоемкость сплавов до температуры 600К при переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием растёт, далее к сплавам с барием – уменьшается. В интервале температуры 600-500К от сплавов с кальцием к сплавам с барием наблюдается рост теплоемкости (таблицы 6).

Энтальпия и энтропия сплавов с ростом концентрации ЦЗМ в целом растут. Изменений термодинамических функций сплава АК9 в результате модифицирования ЦЗМ объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов в результате модификации ЦЗМ их структуры.

Таким образом, исследована температурная зависимость удельной теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функции сплава АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием.

### **ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА АК9 С КАЛЬЦИЕМ, СТРОНЦИЕМ И БАРИЕМ**

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

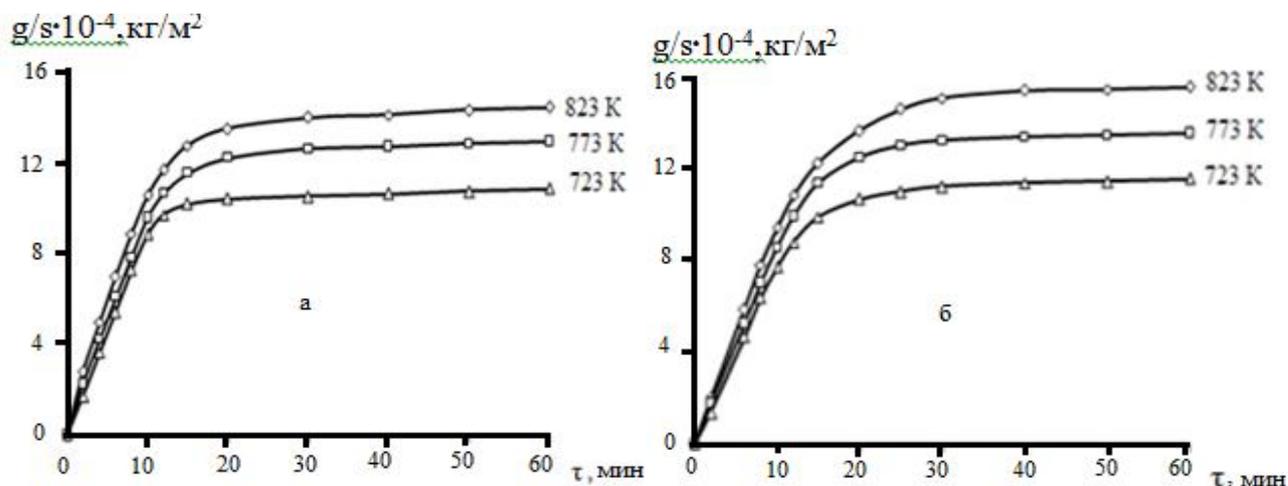
Кинетики процесса окисления сплава АК9, модифицированного кальцием, в количествах: 0.01; 0.1; 0.5; 1.0 мас.% изучалась термогравиметрическим методом. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления данных сплавов приведены в таблицах 8,9 и на рисунках 4-7. Характер кинетических кривых окисления алюминиевого сплава АК9 показывает, что окисление в начальных стадиях протекает интенсивно, о чем свидетельствует рост величины удельной массы образцов. Истинная скорость окисления сплава АК9 в зависимости от температуры изменяется в пределах  $2.45 \cdot 10^{-4}$  до  $3.00 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>. Кажущаяся энергия активации процесса окисления данного сплава, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg K - 1/T$ , составляет 124.5 кДж/моль (таблица 8).

Окисление сплава АК9, содержащего кальций, в твёрдом состоянии проводили при температурах 723К, 773К и 823К. Кинетические кривые окисления отдельных сплавов приведены на рисунке 4. Скорость окисления сплавов в зависимости от времени и температуры незначительно увеличивается. Однако рост величины удельной массы образца к 20 минутам приобретает постоянное значение. Кажущаяся энергия активации процесса окисления данного сплавов от содержания кальция уменьшается (таблица 8).

Добавки кальция в пределах до 0.1 мас.% незначительно влияют на окисляемость алюминиевого сплава АК9. Дальнейшее увеличение концентрации кальция повышает окисляемость исходного сплава АК9 (рисунок 5).

**Таблица 8** – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК9 с кальцием, в твердом состоянии

Содержание кальция в сплаве, 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	2.52	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 4** – Кинетические кривые окисления сплава АК9(а) с 0,01мас.% кальцием (б).

Приведенная на рисунке б зависимость  $\lg K - 1/T$  для алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием, показывает, что процесс окисления при вышеуказанных температурах с ростом содержания кальция в сплаве растёт.

В таблице 9 приведены результаты обработки квадратичных кривых окисления сплавов в виде зависимости  $(g/s)^2 - \tau$  (рисунок 7) для алюминиевого сплава АК9, содержащего от 0.01 до 1.0 мас.% кальция. Следует заключить, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости.

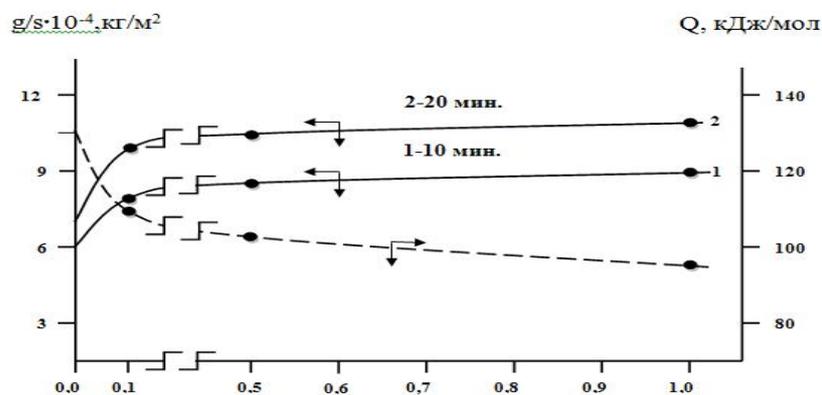


Рисунок 5 – Изохронны окисления сплава АК9 с кальцием при 723 К.

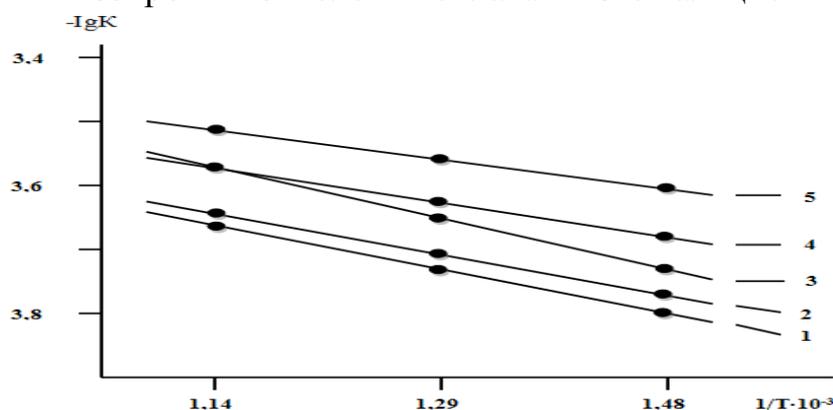
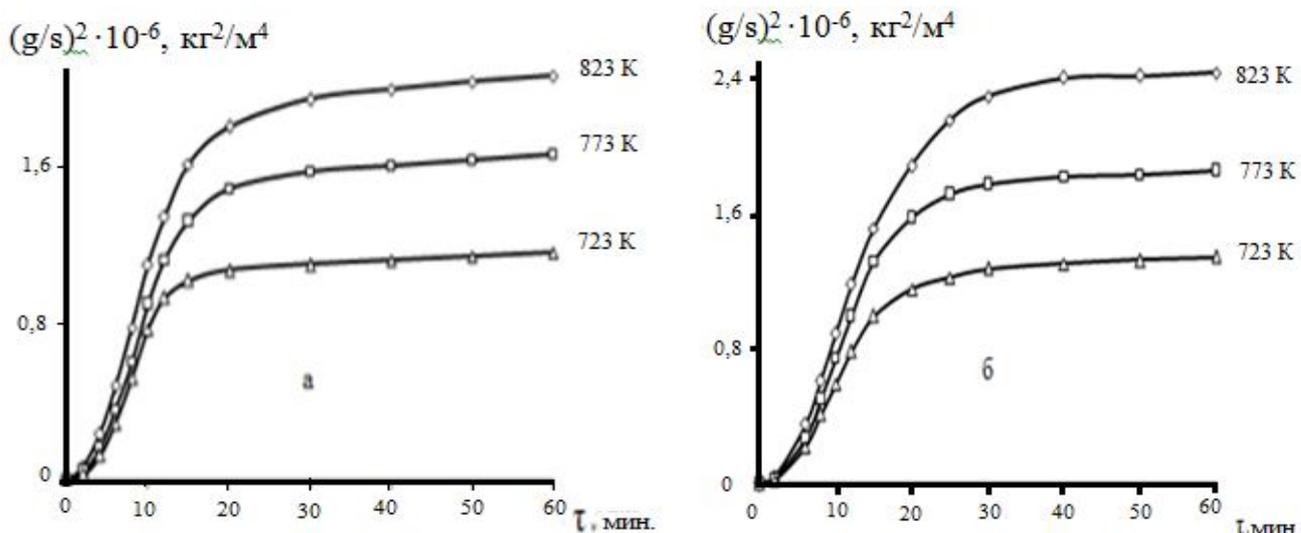


Рисунок 6 – Зависимость  $lgK$  от  $1/T$  для сплава АК9(1), модифицированного кальцием, мас. %: 0.01(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5).

Таблица 9 – Полиномы кривых окисления алюминиевого сплава АК9 с кальцием, в твёрдом состоянии

Содержание кальция в сплаве, 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
0.5	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



**Рисунок 7** – Квадратические кинетические кривые окисления сплава АК9 (а) с 0.01 мас.% (б) кальцием.

От Ca и Sr к Ba увеличиваются атомные ( $r_{\text{Ca}}=1.96$ ;  $r_{\text{Sr}}=2.15$ ;  $r_{\text{Ba}}=2.17$ ) и ионные радиусы (1.08; 1.25; 1.44), соответственно уменьшаются ионизационные потенциалы, теплота испарения и образование оксидов. Поэтому можно ожидать, что скорость окисления этих сплавов будет расти при переходе от кальция к барию. Результаты исследования кинетики окисления сплава АК9, модифицированного ЦЗМ, обобщены в таблице 10.

**Таблица 10** – Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления алюминиевого сплава АК9, в твердом состоянии от содержания кальция, стронция и бария

Содержание компонентов в сплаве, мас.%	Кажущаяся энергия активации окисления сплавов, 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

Видно, что при переходе от сплавов с кальцием к сплавам с барием окисление сплавов растёт, о чём свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации сплавов.

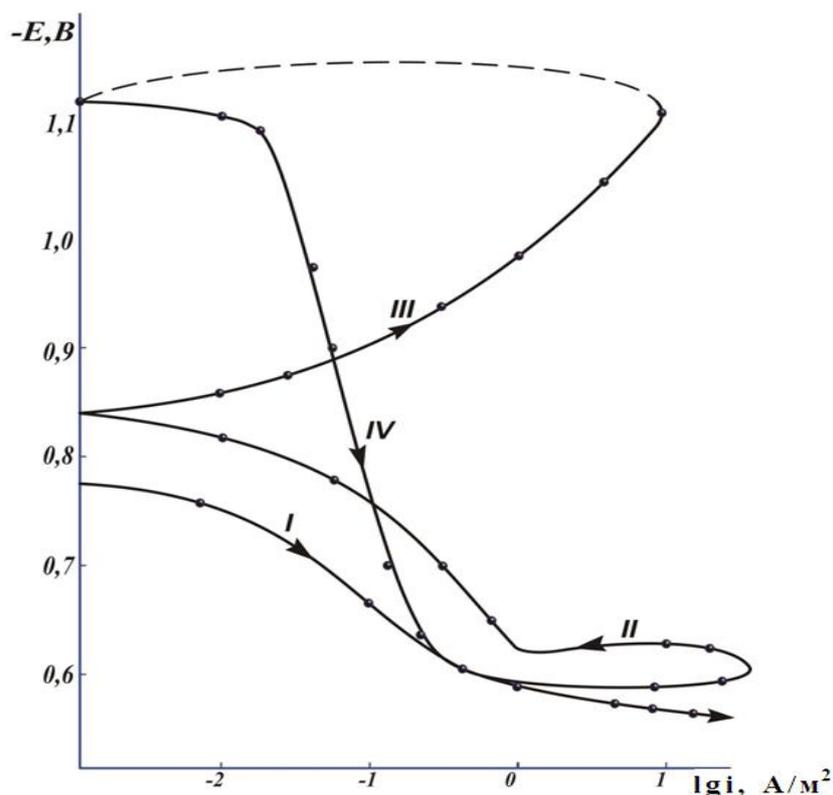
#### **ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АК9, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ, СТРОНЦИЕМ И БАРИЕМ**

Из полученных сплавов в графитовую изложницу отливали стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Нерабочая часть образцов изолировалась смолой (смесь 50% канифоли и 50% парафина). Рабочей поверхностью служил торец электрода. Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую

часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжировали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в раствор электролита NaCl. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянной -20<sup>0</sup>С с помощью термостата МЛШ-8.

Для изучения электрохимических свойств тройных сплавов применяли следующий метод исследования. Электрохимические испытания образцов проводили потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме на потенциостате ПИ-50-1.1 со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с, в среде электролита 0,03%, 0,3%, и 3,0%-ного NaCl. Электродом сравнения служил хлорид серебряный, вспомогательным - платиновый.

Полная поляризационная кривая сплава АК9, модифицированного барием, приведена на рисунке 8. Образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питтингообразования (рисунок 8, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении до потенциала - 0,840 В (рисунок 8, кривая II), в результате чего происходило подщелачивание приэлектродного слоя поверхности сплава. На следующем этапе исследования образцы поляризовали в катодную область (рисунок 8, кривая III), когда оксидная плёнка удалялась с поверхности рабочего электрода, наконец, образцы поляризовали вновь в положительном направлении (рисунок 8, кривая IV), и из анодных кривых определяли основные электрохимические параметры.



**Рисунок 8** – Полная поляризационная (2мВ/с) кривая сплава АК9, модифицированного барием, в среде электролита 3%-ного NaCl.

На полученных таким образом поляризационных кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: потенциал питтингообразования ( $E_{п.о.}$ ), потенциал и ток коррозии ( $E_{кор.}$  и  $i_{кор.}$ ). Потенциал репассивации ( $E_{р.п.}$ ), определялось графически как первый изгиб на обратном ходе анодной кривой или как точка пересечения прямого и обратного хода. Расчет тока коррозии как основной электрохимической характеристики процесса коррозии проводили по катодной кривой с учетом тафеловской наклонной  $b_k = 0,12$  В, поскольку в нейтральных средах процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода. Скорость коррозии в свою очередь является функцией тока коррозии, находимой по формуле:

$$K = i_{кор.} \cdot k,$$

где  $k = 0.335$  г/А· час для алюминия.

Обобщённые результаты коррозионно-электрохимического исследования сплава АК9 с ЦЗМ представлены в таблицах 11-13. Потенциал свободной коррозии сплавов с ЦЗМ с ростом концентрации модифицирующего элемента смещается в положительную область. С ростом концентрации хлорид-иона потенциал свободной коррозии исходного сплава смещается в отрицательную область от  $-0,524$  В, в среде 0.03%-ного NaCl до  $-0,780$  В, в среде 3,0%-ного NaCl (таблица 11).

**Таблица 11** – Изменение потенциала свободной коррозии ( $-E_{св. корр.}$ , В) сплава АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием, от концентрации электролита NaCl

Модифицирующий элемент	Содержание модифицирующего элемента в сплаве, мас. %	Среда		
		0,03% NaCl	0,3% NaCl	3.0% 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

**Таблица 12** – Зависимость потенциала питтингообразования ( $-E_{n.o.}$ , В) сплава АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием от концентрации электролита NaCl

Модифицирующий элемент	Содержание модифицирующего элемента в сплаве, мас. %	Среда		
		0,03% NaCl	0,3% NaCl	3,0% 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 13** – Скорость 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	
		$i_{кор}$ , А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^{-3}$ , г/м <sup>2</sup> ·ч	$i_{кор}$ , А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^{-3}$ , г/м <sup>2</sup> ·ч	$i_{кор}$ , А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^{-3}$ , 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

Такая закономерность наблюдается также для сплава АК9 с кальцием, стронцием и барием, т.к. при переходе от слабого электролита к более сильному электролиту происходит уменьшение величины потенциала свободной коррозии, независимо от содержания модифицирующего компонента. Величины потенциалов питтингообразования и репассивации сплава АК9 и сплавов с ЩЗМ, также по мере роста концентрации хлорид – иона в электролите смещаются в более отрицательную область. Увеличение концентрации модифицированного компонента способствует увеличению величины потенциалов питтингообразования и репассивации во всех средах независимо от концентрации хлорид – иона (таблица 12). Установленные зависимости характерны для сплава АК9 со всеми ЩЗМ. Это подтверждается расчетом скорости коррозии сплавов из катодной ветви потенциодинамических кривых. Результаты представлены в таблице 13.

Выполненные исследования свидетельствуют, что модифицирование алюминиево-кремниевой эвтектики в сплаве АК9 ЩЗМ значительно повышает коррозионную устойчивость сплава АК9. Установлено снижение скорости коррозии исходного сплава АК9 при модифицировании его ЩЗМ в 3-4 раз, что объясняется модифицирующим действием ЩЗМ на эвтектику ( $\alpha$ -Al+Si).

## ВЫВОДЫ

1. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) сплава АК9, модифицированного щелочноземельными металлами. Проведенные исследования показали, что с ростом температуры удельная теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. Добавки ЩЗМ к сплаву АК9 увеличивают его теплоемкость. Теплоемкость сплавов до температуры 600К при переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием растёт, далее к сплавам с барием – уменьшается. В интервале температуры 600-800К от сплавов с кальцием к сплавам с барием наблюдается рост теплоемкости.

2. Исследованиями температурных зависимостей термодинамических функций сплава АК9 с щелочноземельными металлами показано, что энтальпия и энтропия сплавов при переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием увеличиваются и к сплавам с барием уменьшаются. Величина энергии Гиббса при этом имеет обратную зависимость. С ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов растут, а значение энергии Гиббса уменьшается. С увеличением концентрации модифицирующего компонента в сплаве АК9 энтальпия и энтропия сплавов растут, энергия Гиббса уменьшается.

3. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплава АК9, модифицированного щелочноземельными металлами, и показано, что в твердом состоянии окисление сплавов подчиняется гиперболической зависимости. Установлено, что добавки кальция, стронция, бария уменьшают устойчивость исходного сплава АК9 к окислению. От кальция и стронция к

барии увеличиваются атомные и ионные радиусы, соответственно уменьшаются ионизационные потенциалы, теплота испарения и образование оксидов. Отсюда при переходе от сплавов с кальцием к сплавам с барием окисление сплавов растёт, о чём свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации сплавов.

4. Установлено, что фазовый состав продуктов окисления определяется активностью металла, входящего в состав сплава. При определенной их концентрации в сплаве они играют основную роль в формировании на поверхности образцов сплава оксидной пленки. Доминирующей фазой в продуктах окисления сплавов является оксид алюминия. Исследованные продукты окисления сплава АК9 методом ИКС подтверждают данные РФА и свидетельствуют, что оксидная плёнка на сплавах, в основном, состоит из  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , силлиманита  $\text{SiO}_2$ .

5. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение сплава АК9, модифицированного щелочноземельными металлами, в среде электролита 0,03; 0,3 и 3,0%-ного NaCl. Исследования свидетельствуют, что в первые минуты погружения сплава в раствор электролита NaCl происходит резкое смещение потенциала в положительную область. У сплавов с ЩЗМ стабилизация потенциала коррозии наблюдается в течение 30-40 мин. Исследования показывают, что добавки ЩЗМ в пределах 0,01-1,0% способствуют смещению потенциала свободной коррозии в положительную область. Подобная тенденция имеет место во всех трех исследованных средах. Добавки ЩЗМ до 1,0 мас.% снижают скорость коррозии исходного сплава в 3-4 раз.

6. Увеличение концентрации хлорид-иона способствует росту скорости коррозии сплавов. Установлено, что с увеличением концентрации ионов хлора в электролите в 1,5-2,0 раза возрастает скорость коррозии сплавов. При этом электрохимические потенциалы смещаются в отрицательную область. Выполненные исследования свидетельствуют, что модифицирование алюминиево-кремниевой эвтектики в сплаве АК9 ЩЗМ значительно повышает его коррозионную устойчивость. При этом увеличивается питтингоустойчивость сплавов, о чем свидетельствует сдвиг потенциалов питтингообразования и коррозии в более положительную область значений.

7. На основании выполненных физико-химических исследований научно обоснован диапазон модифицированного сплава АК9 щелочноземельными металлами и разработаны составы новых сплавов, которые защищены малыми патентами Республики Таджикистан № ТЈ519 от 2012г. и № ТЈ694 от 2015г.

УДК: 669.77:621

**ШИРИНОВ Мирқурбон Чиллаевич**

**ХОСИЯТИ ХҶЛАИ АЛЮМИНИЙИ АК9  
БО МЕТАЛЛҲОИ ИШҚОРЗАМИНӢ**

**05.02.01 – Маводшиносӣ (дар мошинсозӣ)**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т И**

диссертатсия барои дарёфти дараҷаи илмии  
номзади илмҳои техникӣ

Душанбе – 2019

Диссертатсия дар озмоишгоҳи «Маводҳои ба коррозия устувор»-и Институти кимиёи ба номи В.И. Никитини АИ Ҷумҳурии Тоҷикистон иҷро шудааст.

**Роҳбарони илмӣ:** доктори илмҳои химия, профессор,  
академики АИ Ҷумҳурии Тоҷикистон  
**Ғаниев Изатулло Наврӯзович,**  
номзади илмҳои химия  
**Олимов Насруддин Солиҳович**

**Муқарризони расмӣ:** доктори илмҳои техникӣ, дотсенти  
кафедраи «Газугармиҷаъминкунӣ,  
вентилятсия ва энергетикаи гармо»-и  
Донишгоҳи техникии Тоҷикистон  
ба номи академик М.С. Осимӣ  
**Зарипова Моҳира Абдусаломовна**

Номзади илмҳои техникӣ, дотсент,  
Роҳбари Маркази манбаъҳои барқароршавандаи  
Энергия дар институти Физикаю-техникаи  
АИ Ҷумҳурии Тоҷикистон ба номи  
С.У. Умарова  
**Кабутов Курбон**

**Муассисаи пешбар:** кафедраи «Қорқарди қонҳои қанданиҳои  
қоиданок»-и Донишқадаи кӯҳӣ-металлургии  
Тоҷикистон

Ҳимояи диссертатсия 11 сентябри соли 2019, соати 9<sup>00</sup> дар ҷаласаи  
Шӯрои диссертатсионии 6D.ҚОА-007 назди Институти кимиёи ба номи  
В.И. Никитини АИ Ҷумҳурии Тоҷикистон баргузор мегардад.  
Суроға: 734063, ш. Душанбе, хиёбони Айнӣ, 299/2.  
E-mail: z.r.obidov@rambler.ru

Бо матни пурраи диссертатсия метавонед дар китобхонаи илмӣ ва  
сомонаи Институти кимиёи АИ Ҷумҳурии Тоҷикистон ба номи В.И.  
Никитин шинос шавед: [www.chemistry.tj](http://www.chemistry.tj)

Автореферат санаи « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ соли 2019 тавзеъ шудааст.

**Қотиби илмӣ**  
**Шӯрои диссертатсионӣ,**  
доктори илмҳои химия, дотсент



**Обидов З.Р.**

## ТАВСИФИ УМУМИИ ДИССЕРТАТСИЯ

*Мубрамияти таҳқиқот.* Силуминҳо ин хӯлаҳои алюминий-силитсий мебошанд, ки дар бисёр рехтагарии мураккаб дар асоси алюминий ба сифати маводи конструксионӣ барои рехтагарӣ дар соҳаҳои гуногуни саноатӣ – фазоӣ, нақлиёт, сохтмон, истеҳсоли тракторҳо ва ғайраҳо васеъ истифода мешаванд. Вале аз рӯи хусусиятҳои мустақамӣ ва чандирӣ силуминҳо нисбат ба дигар хӯлаҳо ноустуворанд, зеро дар таркиби онҳо фазаҳои интерметаллидӣ мавҷуд буда, инчунин чарснокии ғашҳои воридотии силитсий, ки бо хусусиятҳои барои сохторҳои рехтагарии хӯлаҳои муҳим номусоид аст. Барои хӯлаҳои саноатии рехтагарии алюминий беҳбудкунии сохтор ва хосиятҳои механикӣ аз ҳисоби танзимои речаҳои гудохташавӣ ва рехтаҳо, инчунин шароити кристалшавии гудозаҳо (рехтаҳо зери фишор, шаклҳои металлӣ ва регӣ ва амсоли инҳо) имконпазир аст. Аммо яке аз омилҳои натиҷавӣ, ки қобилияти хуби сохторбандии силуминҳоро зоҳир менамояд, ин усули дигаргункунӣ, яъне хурдкунии сохторҳои гудохтаҳои додашуда ҳангоми ба он воридкунии миқдори камтарини компонентҳои модификатсионӣ мебошад. Дар айни замон бештарин модификатори силуминҳои тоэвтектикӣ ва эвтектикӣ ин натрийи металлӣ ё пайвастагии он мебошад, ки хурдкунии сохтори муҳими ташкилдиҳандаи ин хӯлаҳо – эвтектикаи алюминий-силитсийро таъмин менамояд.

Ба норасоии коркарди гудохтаҳо бо натрий ин майлқунӣ ба газҷаббӣ, камшавии шорандагӣ дар гудохтаҳо, эҳтимолияти зиёди ҳосилкунии начандон модификатсияшуда ё азнавмодификатсияшударо зоҳир менамояд. Норасоии асосии коркарди гудохтаҳо бо натрий ин маҳдудияти вақти нигоҳдории гудохта пас аз воридкунии модификатор (то 0,5 соат) мебошад, зеро оксидшавӣ ва бухоршавии натрийи зудгудоз ба вучуд меояд.

Суолоти ивазкунии натрий ё пайвастагии он аз рӯи имконот бо иловаҳои дигари модификатсионӣ дар қорҳои бисёр таҳқиқотчиён омӯхта шудааст. Қобилияти модификатсионии элементҳои гуногуни химиявӣ, ки дурнамои нақшавиро аз онҳо ин метали ишқорзаминии стронсий зоҳир намуд омӯхта шудааст. Стронсий чун натрий қобилияти хурдкунии эвтектикаи алюминий-силитсийро зоҳир менамояд, яъне элементҳои модификатсионӣ бо самараи устувор мебошад, ки ҳангоми фосилаҳои зиёди вақти нигоҳдории гудохтаҳо ва гудозаҳои модификатсионии хӯлаҳоро якҷанд маротиба ҳифз менамояд.

Вале истифодаи стронсий ба сифати компоненти модификатсионӣ барои хӯлаҳои саноатии алюминий-кремний ҳанӯз мавриди истифода қарор надорад. Стронсии металлӣ ба худсӯзиш қобил аст, бугҳои он пурзаҳранд, ҳангоми воридкунии он ҳарорати гудохта бояд хеле баланд бошад, ки ба газҷабандагии гудохта таъсир мерасонад ва ин ҳама истифодаи стронсийро ба сифати модификатор душвор мегардонад. Ғайр аз ин, нархи стронсий ва пайвастагиҳои он нисбат ба дигар модификаторҳо дар муқоисаи баландтар аст.

Дар айни замон амалиётҳои мубрами технологияи воридкунии стронсий ба гудохта дар намуди лигатура бо алюминий, силитсий ва магний, инчунин дигар

пайвастагиҳо коркард шудааст. Якчанд шумораи сарчашмаҳои адабиёт мавҷуд аст, ки дар он таъсири мусбии стронсий ба сохтор ва хосиятҳои хӯлаҳои алюминий баён шудааст. Вале маълумот дар сарчашмаҳои ватанӣ ва хориҷӣ номутобиқанд, зеро муаллифон микдори гуногуни оптималии модификаторро нишон додаанд ва технологияи ягонаи модификатсиякунонӣ мавҷуд нест. Инчунин заминаи назариявӣ оиди таҳқиқоти баҳамтаъсироти стронсий ва дигар металлҳои ишқорзаминии чадвали даврии Д.И. Менделеев бо хӯлаҳои саноатии алюминий ва компонентҳои асосии онҳо аз рӯйи маълумоти мавҷуда бо тартиби қоидавӣ коркард нашудааст.

Мавзӯи рисолаи диссертатсионӣ ба қисми ташкилии «Стратегияи Ҷумҳурии Тоҷикистон дар соҳаи илм ва технология барои солҳои 2007-2015» ва «Барномаи истифодаи ихтироотҳои муҳим дар Ҷумҳурии Тоҷикистон барои солҳои 2010-2015» мусоид аст. Таҳқиқоти мазкур ба омӯзиши таъсири металлҳои ишқорзаминӣ (МИЗ) ба хосиятҳои физикавӣ-химиявии намояндаи силуминҳо – хӯлаи саноатии алюминийи рехтагарии тамғаи АК9 бахшида шудааст.

**Мақсади таҳқиқот:** шарҳи вобастагии гармиғунҷоиш ва тағйирёбии функцияҳои термодинамикӣ аз ҳарорат; омӯзиши моҳияти оксидшавӣ ва хосиятҳои анодии хӯлаи АК9, ки бо металлҳои ишқорзаминӣ модификатсия карда шудааст; дар асоси хӯлаи додашуда коркарди хӯлаҳои нави композитсионӣ, ки хусусиятҳои беҳбудӣ доранд.

**Дар алоқамандӣ бо мақсади гузошташуда, дар рисолаи диссертатсионӣ вазифаҳои зерин иҷро гардиданд:**

- омӯзиши вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиш ва зариви гармидиҳии хӯлаи АК9 бо МИЗ;
- аниққунии полинома, ки вобастагии ҳароратии функцияҳои термодинамикии хӯлаи АК9 бо МИЗ-ро дарҷ менамояд;
- муайянқунии хусусиятҳои кинетикӣ ва энергетикӣ барои раванди оксидшавии хӯлаи АК9 бо МИЗ, инчунин омӯзиши механизми гузариши раванди мазкур;
- омӯзиши вобастагии консентратсионии тағйирёбии хусусияти анодии хӯлаи АК9 бо МИЗ;
- аниққунии таъсири консентратсияи ионҳои хлор ба коррозия устувории хӯлаҳо дар маҳлулҳои хлориди натрий.

**Навгониҳои илми таҳқиқот:** модели математикии вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиш ва функцияҳои термодинамикӣ (энталпия, энтропия, энергияи Гиббс) барои хӯлаи АК9 бо МИЗ коркард шудааст; қиматҳои энергетикӣ ва кинетикии раванди оксидшавии хӯлаи АК9 бо МИЗ муайян карда шудааст; нишон дода шудааст, ки оксидшавии хӯлаҳо ба муодилаи гипербола итоат мекунанд; маҳсули оксидшавии хӯлаҳо муайян карда шуда, нақши онҳо дар бавучудоии механизми оксидшавӣ нишон дода шудааст; нишондиҳандаҳои асосии электрохимиявии раванди коррозияи хӯлаи АК9 бо МИЗ ва таъсири консентратсияи хлорид-ион ба суръати коррозия аниқ карда шудааст.

**Аҳамияти амалии таҳқиқот.** Қиматҳои таҷрибавии ҳосилнамуда аз рӯйи вобастагиҳои ҳароратии гармиғунҷоиш, зариви гармидиҳӣ ва

функсияҳои термодинамикии ҳӯлаи АК9 бо МИЗ махзани адабиётҳои мутобиқро ғанӣ мегардонанд; дар асоси таҳқиқоти иҷронамуда таркиби нави ҳӯлаҳо коркард шуда, бо Нахустпатентҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон ТҶ 519 ва 694 ҳифз карда шудааст.

**Усулҳои таҳқиқот ва дастгоҳҳои истифодашуда:** Усули таҳқиқоти гармиғунҷоиши металлҳо ва ҳӯлаҳо дар реҷаи «хунуккунӣ» бо истифодаи бақайдгирии автоматии ҳарорати намуна аз вақти хунукшавӣ; усули термогравиметрии омӯзиши кинетикаи оксидшавии металлҳо ва ҳӯлаҳо; усули электрохимиявии таҳқиқоти хосиятҳои анодии ҳӯлаҳои алюминий дар реҷаи потенциодинамикӣ (асбоби Потенсиостат ПИ.50-1.1); таҳлили рентгенофазавии ҳӯлаҳо ва маҳсули оксидшавии онҳо (ДРОН-2.5); усули металлографии таҳлили микросохтори ҳӯлаҳо бо ёрии микроскопи «Neophot-31»; таҳқиқоти ИК-спектроскопии (UR-20) таркиби фазавии пардаҳои оксидии ҳосилшуда.

**Мазмуни асосии диссертатсия, ки дар ҳимоя пешкаш мегардад:** натиҷаҳои таҳқиқоти вобастагӣҳои ҳароратии гармиғунҷоиш, зарби гармидиҳӣ ва тағйирёбии функсияҳои термодинамикии ҳӯлаи АК9 бо МИЗ; қиматҳои ҳосилнамудаи энергетикӣ ва кинетикии рванди оксидшавии баландҳароратии ҳӯлаи АК9 бо МИЗ; механизми оксидшавии ҳӯлаҳо; хусусиятҳои асосии раванди анодии коррозияи ҳӯлаи АК9 бо МИЗ вобаста аз консентратсия, дар муҳити электролити NaCl; таркиби лигатураи коркарднамудаи ҳӯлаи устувори барий бо алюминий.

**Саҳми шахсии муаллиф** дар таҳлили маълумоти адабиётӣ, вазифагузорӣ ва ҳалли вазоифи таҳқиқот, омодагӣ ва гузаронидани таҳқиқоти амалӣ дар шароити озмоишгоҳӣ, таҳлили натиҷаҳои ҳосилнамуда, тавсияи ҳолатҳои асосӣ ва хулосаҳои диссертатсия анҷом меёбад.

**Дарҷаи саҳеҳият ва баррасии натиҷаҳо.** Ҳолатҳои асосии диссертатсия дар конференсияҳои зерин баррасӣ шуданд: 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 технологических дисциплин в инновационном процессе» (Душанбе, 2013 г); Республиканской научно-практической конференции «Достижение инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения», посвященной 80-летию профессора кафедры «Технология и машиноведение» Каримова Н.К (Душанбе, 2014г.); Республиканской конференции «Применение современных технических средств в обучении предмета технологии», посвященной 20-летию Конституции Республики Таджикистан (Душанбе, 2015г). Республиканской научно-теоретической конференции «Актуальные проблемы системы кредитного обучения в процессе подготовки высококвалифицированных кадров в области технологии», посвященной 40-летию кафедры «Технология и прикладная механика» ТГПУ им. С. Айни (Душанбе, 2015г.); Республиканской научно-теоретической

конференции «Актуальные проблемы системы кредитного обучения в процессе подготовки высококвалифицированных кадров в области технологии», посвященной 40-летию кафедры «Технология и прикладная механика» ТГПУ им С. Айни (Душанбе, 2016г.); Республиканской научно-практической конференции «Проблемы современной физики», посвященной 25-летию Государственной независимости Республики Таджикистан (Душанбе, 2016г.); XIII Нумановских чтениях «Достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан», посвященные 70-летию образования Института химии имени В. И. Никитина Республики Таджикистан (Душанбе, 2016г.); Международный центр научного сотрудничества «Инновационное развитие современной науки: проблемы, закономерности, перспективы» (г. Пенза МЦНС 2017 г.); Международной научно – практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан» (Душанбе, 2018г).

**Интишорот.** Аз рӯйи мавзӯи диссертатсия 12 мақола нашр шудааст, аз ҷумла 3 мақола дар маҷаллаи тавсиянамудаи ҚОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон, 9 мақола дар маводи конференсияи байналмилалӣ ва ҷумҳуриявӣ, инчунин 2 Нахустпатенти Ҷумҳурии Тоҷикистон дарёфт шудааст.

**Ҳаҷм ва сохтори диссертатсия.** Рисолаи диссертатсионӣ аз муқаддима, ҷаҳор боб ва замима иборат буда, дар ҳаҷми 170 саҳифаи ҳуруфи компютерӣ баён гардида, дорои 71 расм, 55 ҷадвал ва 100 номгӯи адабиётҳо мебошад.

**Дар муқаддима** масоили аввалия ва асосии таҳқиқот баён гардида, аҳамиятнокии мавзӯи диссертатсия асоснок карда шудааст.

**Дар боби аввал** моҳияти модификатсионии ҳӯлаҳои алюминий-силитсий, натрий ва стронсий дарҷ гардидааст; маълумот оиди гармиғунҷоиши алюминий, силитсий ва металлҳои ишқорзаминӣ оварда шудааст; моҳияти оксидшавӣ ва рафтори коррозсионӣ-электрохимиявии силуминҳо бо элементҳои гуногун. Дар асоси таҳлили иҷронамуда нишон дода шудааст, ки хосияти гармофизикавии алюминий, силитсий, металлҳои ишқорзаминӣ хуб омӯхта шудааст. Маълумот оиди таъсири ҳарорат ва тозагии металлҳо ба хосиятҳои гармӣ ва гармофизикавӣ оварда шудааст. Вале дар адабиёт маълумот оиди хосиятҳои физикавӣ-химиявӣ ва рафтори коррозсионӣ-электрохимиявӣ ва моҳияти оксидшавии ҳӯлаи АК9 бо калсий, стронсий ва барий мавҷуд нест.

Ҳамин тавр, дар алоқамандӣ бо набудани натиҷаҳои систематикӣ оиди хосиятҳои физикавӣ-химиявии ҳӯлаи АК9 бо МИЗ дар рисолаи диссертатсионӣ ба сифати маводи таҳқиқот ин ҳӯлаҳо мавриди таҳқиқоти хосиятҳои мазкури онҳо қарор гирифтанд.

**Дар боби дуюм** натиҷаҳои таҳқиқоти вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиш ва тағйирёбии функсияҳои термодинамикии ҳӯлаи АК9 бо МИЗ оварда шудааст.

**Боби сеюм** ба таҳқиқоти таҷрибавии кинетикаи оксидшавии ҳӯлаи АК9 бо калсий, стронсий ва барий бахшида шудааст.

**Дар боби чаҳорум** натиҷаҳои таҳқиқоти потенциодинамикии хӯлаи алюминии АК9 бо калсий, стронсий ва барий дар муҳити электролити NaCl оварда шудааст.

Рисолаи диссертатсионӣ бо хулосаҳои умумӣ, рӯйхати адабиётҳои истифодашуда ва замима хотима ёфтааст.

## **МАЗМУНИ АСОСИИ ДИССЕРТАТСИЯ**

### **БОБИ 2. ТАҲҚИҚОТИ ВОБАСТАГИИ ҲАРОРАТИИ ГАРМИҒУНҶОИШ ВА ТАҒЙИРӢБИИ ФУНКСИЯҲОИ ТЕРМОДИНАМИКИИ ХӢЛАИ АЛЮМИНИИ АК9, КИ БО КАЛСИЙ, СТРОНСИЙ ВА БАРИЙ МОДИФИКАТСИЯ КАРДА ШУДААСТ.**

Таҳқиқоти ченкунии гармиғунҷоиши хӯлаҳо бо речаи хунуккунӣ дар дастгоҳе, ки асоси корашро усули С-калориметрӣ бо пӯшиши адибатӣ ташкил медиҳад, анҷом дода шудааст.

Барои ченкунии гармиғунҷоиши хос бо хунуккунӣ қонуни Нютон-Рихман истифода гардид, ки мутобиқи он ҳама гуна ҷисмҳо, ки ҳарорати баландтар аз муҳити атроф доранд, ҳатман хунук шуда, суръати хунукшавӣ аз бузургии гармиғунҷоиши ҷисм ва зареби гармидиҳӣ вобаста аст.

Агар ду металли меҳваршакли муайяно гирифта, барои муқоиса бо қачхатҳои хунукшавии (ҳарорат, ҷун функсияи вақт) ин намунаҳо, ки яке аз он эталон буда, (гармиғунҷоиш ва суръати хунукшавӣ бояд маълум бошад), гармиғунҷоиши дигарро бо муайянкунии суръати хунукшавии он аниқ қардан мумкин аст.

Миқдори гармии  $dQ$  талафшудаи пешакӣ гармқардаи ҷисми вазнаш  $m$  ҳангоми хунукшавии он дар  $dT$  градусҳо, баробар мешавад:

$$dQ = c m dT, \quad (1)$$

дар ин ҷо  $c$  – гармиғунҷоиши хоси модда, ки аз ҷисм иборат аст.

Талафоти энергия дар сатҳи ҷисм рух медиҳад. Пайгирона, мумкин аст, ки миқдори гармии  $dQ_s$  талафшудаи дар сатҳи ҷисм дар муддати вақт  $d\tau$  ба вақт, масоҳати  $S$  сатҳи он, фарқияти ҳарорати ҷисм ( $T$ ) ва муҳити атроф ( $T_0$ ) мутаносиб аст, ҳисобида шавад:

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

Ҳангоми ҷудошавии гармӣ дар ҷисм ҳарорати ҳамаи нуқтаҳои он якхела тағйир меёбад, дар ин ҳолат баробарии зерин мувофиқ аст:

$$C_m dT = -\alpha (T - T_0) \cdot S d\tau \quad (3)$$

Баробарии (3) –ро мумкин аст дар намуди зерин пешкаш намуд:

$$C_m \frac{dT}{d\tau} = -\alpha (T - T_0) S. \quad (4)$$

Фарз қарда мешавад, ки  $C_p$ ,  $\alpha$ ,  $T$  ва  $T_0$  дар ҳудуди ҳароратӣ аз координати нуқтаҳои сатҳи намуна вобаста нест, ки то ҳарорати якхелаи муҳити атроф гарм қарда шудааст, вобастагии (4) барои ду намунаҳо ҷунин навишта мешавад:

$$C_{p1} m_1 S_1 \alpha_1 \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_{p2} m_2 S_2 \alpha_2 \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_2. \quad (5)$$

Ҳангоми истифодаи ин формулаҳо барои ду намунаҳо (эталон ва дигар намуд), ки андозаҳои якхела дорад  $S_1 = S_2$  ва ҳолати сатҳии он, зареби гармидиҳии он ба баробарии  $\alpha_1 = \alpha_2$  пешбинӣ мешавад:

$$C_{P_1} m_1 \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_{P_2} m_2 \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_2 \quad (6)$$

Пайгирона, вазни намунаҳоро доништа  $m_1$  ва  $m_2$ , суръати хунукшавии  $(dT/d\tau)_1$  намунаҳо ва гармиғунҷоиши хосро  $C_1$  истифода намуда, гармиғунҷоиш  $C_2$  ва суръати хунукшавӣ муайян карда мешавад  $(dT/d\tau)_2$ :

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

дар ин ҷо  $m_1$  и  $m_2$  - мутаносибан вазни эталон ва намуна,  $\alpha_1$  ва  $\alpha_2$  – зареби гармидиҳии онҳо ва  $S_1$ ,  $S_2$  – масоҳати сатҳи онҳо. Одатан ҳангоми истифодаи формулаҳои (7) иҷозат дода мешавад, ки  $\alpha_1 = \alpha_2$  баробар шавад.

Барои дурустии ин вобастагии ҳарорати намунаҳо аз вақти хунукшавӣ барои алюминий ва мис истифода гардид. Барои ин таҳқиқоти раванди хунукшавии мис, алюминий ва дигар металлҳо, ки гармиғунҷоиши онҳо аз ҳарорат маълум аст, гузаронида шуд. Қиматҳои қаноатбахш, ки бо қиматҳои адабиёт мувофиқ аст, ҳосил карда шуд. Ҳудуди ҳароратии ченкунӣ - то 800 К. Саҳвияти ченкунии гармиғунҷоиш аз рӯйи ин усул аз 6% бештар нест.

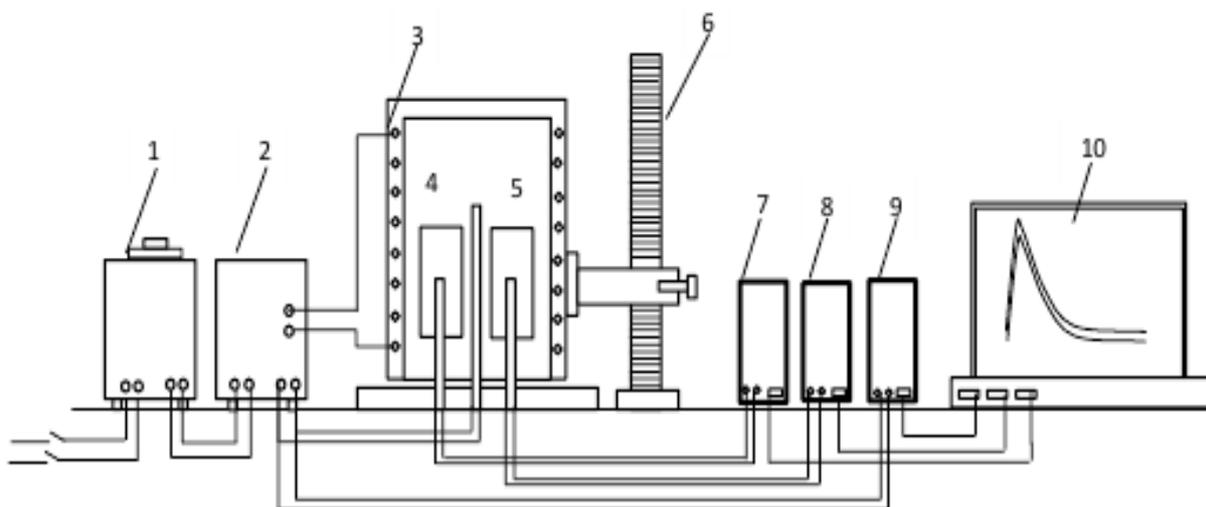
*Дар доираи рисолаи мазкур таъсири калсий, стронсий ва барий ба гармиғунҷоиш ва тағйирёбии функсияҳои термодинамики хӯлаи алюминии АК9 таҳқиқот шудааст.*

Барои ҳосилкунии хӯлаҳо алюминий – тамғаи А7 (ГОСТ 11069-74), силитсий – кристаллӣ КРОО, (ГОСТ 2169-69) калсий – металли тамғаи КМ1 (ТУ 48-40-215-72), стронсий – металли тамғаи СтМ1(ТУ48-4-173-72), барий - металли тамғаи БаМ1(ТУ 48-4-465-85) истифода шуданд.

Синтези хӯлаҳо дар кураи озмоишгоҳии муқовимати электрикии тамғаи СШОЛ ҳангоми ҳароратҳои 750-850 °С бо истифодабарии лигатураҳои алюминий-силитсий (9%Si), лигатураи алюминий бо 10%-и вазнӣ МИЗ амалӣ гардид. Аз хӯлаҳои ҳосилнамуда дар қолаби графитӣ намунаҳои силиндрӣ баландиаш 30 мм ва диаметраш 16 мм гудохта шуданд. Гудозагирии хӯлаҳо бо назардошти сузиши металлҳо гузаронида шуд. Барои таҳқиқот танҳо хӯлаҳои истифода шуданд, ки вазни онҳо аз вазни гудозаҳо на зиёда аз 1-2%-ро ташкил додааст.

Ченкунии гармиғунҷоиш дар дастгоҳе гузаронида шуд, ки тасвири он дар расми 1 оварда шудааст. Дастгоҳ аз чузъҳои зерин иборат аст: электропеч (3) ба пояк (6) маҳкам карда шудааст, ки метавонад ба боло ва поён давр занад (акрабак самти даврзаниро нишон медиҳад). Намуна (4) ва эталон (5) (ҳам давр мезананд) силиндри дарозиааш 30 мм ва диаметраш 16 мм бо роғи сурухшуда аз як охир, ки дар он термопараҳо (4 ва 5) гузошта шудааст. Охири термопар ба термометрии ададии бисёрканала (7) васл шудааст, ки ба компютер (8) пайваст карда шудааст.

Электродпечро (3) тавассути автотрансформатор (1) рушан намуда, ҳарорати заруриро бо ёрии терморегулятор (2) аниқ менамоем. Аз рӯи нишондоди термометри (7) ададии бисёрканала қимати ҳарорати авваларо қайд менамоем. Намунаи (4) ченкунанда ва эталонро (5) ба электродпеч (3) ворид намуда, то ҳарорати зарурӣ гарм карда, ҳароратро бо нишондоди термометри (7) ададии бисёрканала назорат менамоем, ки дар компютер (10) қайд мегардад. Баъдан намунаи ченшаванда (4) ва эталонро (5) дар як вақт аз электродпеч (3) берун меорем. Дар ин ҳолат камшавии ҳарорат ба қайд гирифта мешавад. Нишондоди термометрҳои ададии (7)-(9) дар компютер (10) тавассути вақти мушоҳида (аз 0,1 то 20 с) сабт мешавад. Намуна ва эталон аз 30<sup>0</sup>С поёнтар хунук карда мешаванд.



**Расми 1** – Дастгоҳ барои муайянкунии гармигунҷоиши ҷисмҳои саҳт дар речаи «хунуккунӣ»: 1-автотрансформатор; 2-терморегулятор; 3-электродпеч; 4-намунаи ченакӣ; 5-эталон; 6-пояи электродпеч; 7-термометрии ададии намуна ченкунанда; 8-термометрии эталон; 9-термометрии ададии таъйиноти умумӣ; 10-асбоби қайдкунанда (компютер).

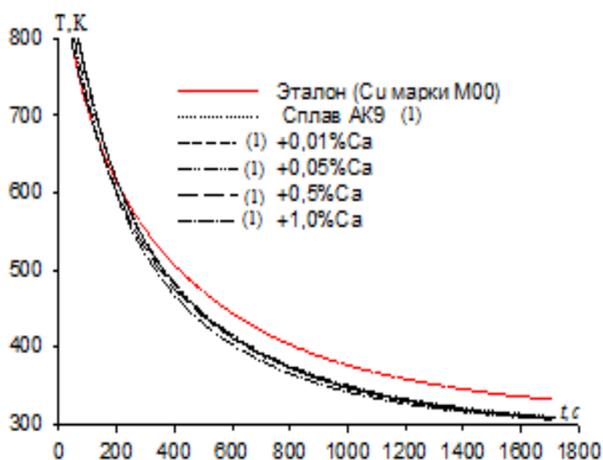
Вобастагии ҳароратии гармигунҷоиши хӯлаи АК9, ки бо калсий модификатсия карда шудааст, дар речаи «хунуккунӣ», дар ҳудуди ҳароратии 298.15-800К омӯхта шуд. Дар расми 2 вобастагии ҳароратии намунаҳо аз хӯлаи АК9, ки бо калсий модификатсия карда шудааст, таҷриба ҳосил карда шуд, ки муодилаи зерин навишта мешавад:

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

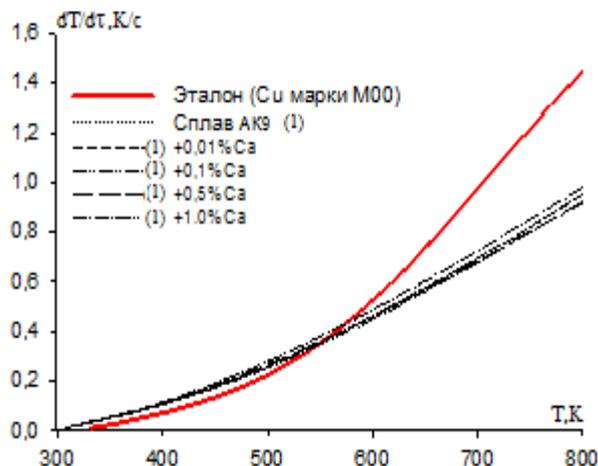
Муодиларо (8) аз рӯи  $\tau$  дифференсиронида барои муайянкунии суръати хунукшавии хӯлаи АК9 бо калсийро муодилаи намуди зеринро ҳосил менамоем:

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

Бо ин муодилаи дифференсиронида суръати хунукшавии намунаҳои хӯлаҳо ҳисоб карда шудааст, ки ба таври графикӣ дар расми 3 оварда шудааст.



**Расми 2** – Качхатҳои вобастагии ҳароратии намунаҳо аз хӯлаи АК9, ки бо калсий модификатсия карда шудааст, аз вақти хунукшавӣ.



**Расми 3** – Вобастагии ҳароратии суръати хунукшавии намунаҳо аз хӯлаи АК9, ки бо калсий модификатсия карда шудааст.

Дар ҷадвали 1 барои хӯлаҳои таҳқиқшуда қиматҳои таҷрибавии зарибҳои  $\Delta T_{01}, \tau_1, \Delta T_{02}, \tau_2$  дар муодилаи (9) нишон дода шудааст. Натиҷаҳои таҷрибавӣ бо барномаи MS Excel коркард шуда, графикҳо бо ёрии барномаи Sigma Plot тасвир карда шудаанд. Дар ин вақт зарибҳои ҳамгирӣ на кам аз 0,998-ро ташкил дод.

**Ҷадвали 1** – Қимати зарибҳои  $\Delta T_1, \tau_1, \Delta T_2, \tau_2$  дар муодилаи (8) барои хӯлаи АК9, ки бо калсий ва эталон модификатсия карда шудааст

Миқдори калсий дар хӯлаи АК9, %-и вазнӣ	$T_1 - T_0, K$	$\tau_1, c$	$T_2 - T_0, K$	$\tau_2, c$	$(T_1 - T_0)/\tau_1, K/c$	$(T_2 - T_0)/\tau_2, K/c$	$T_0, K$
Хӯлаи АК9	387.96	128.89	377.66	465.55	3.01	0.81	293.30
(1) +0.01	305.90	147.95	356.59	524.93	2.07	0.68	293.95
(1) +0.1	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
Эталон (Cu тамғаи M00)	388.04	129.62	376.28	466.72	2.99	0.81	298.83

Барои ҳисобкунии гармиғунҷоиши хоси хӯлаи АК9, ки бо калсий модификатсия карда шудааст, қимати суръати хунукшавии эталон (Cu тамғаи M00) ва хӯлаҳо муодилаи (7) –ро истифода намудем.

Вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиши хӯлаи АК9 бо калсий бо муодилаи умумӣ навишта мешавад:

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

Бо ёрии муодилаи (7) зарибҳои зерини муодилаи вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиши хоси хӯлаи АК9, ки бо калсий модификатсия карда шудааст, муайян карда шудаанд (ҷадвали 2).

**Чадвали 2** – Қимати зарибҳои  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  дар муодилаи (10) барои эталон ва хӯлаи АК9 бо калсий

Миқдори калсий дар хӯла, %-и вазнӣ	$a$ , Ц/кг·К	$b$ , Ц/кг·К <sup>2</sup>	$c$ , Ц/кг·К <sup>3</sup>	$d$ , Ц/кг·К <sup>4</sup>	Зариби хамгирӣ $R$ , %
Хӯлаи 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
Эталон (Си тамғай М00)	0.3245	$2.75 \cdot 10^{-4}$	$-2.87 \cdot 10^{-7}$	$1.42 \cdot 10^{-10}$	1,00

Қимати ҳисобкардашудаи гармиғунҷоиши хос барои хӯлаи АК9, ки бо калсий модификатсия карда шудааст, тавассути 100 К дар чадвали 3 оварда шудааст.

**Таблица 3** – Вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиши хоси (Ц/кг·К) эталон ва хӯлаи АК9, ки бо калсий модификатсия карда шудааст

Миқдори калсий дар хӯлаи АК9, %-и вазнӣ	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Хӯлаи АК9 (1)	0.8750	1.1148	1.2490	1.3364	1.4358	1.6065
(1) +0.01	0.8895	1.1296	1.2683	1.3583	1.4527	1.6047
(1) +0.1	0.8523	1.1759	1.3495	1.4549	1.5739	1.7881
(1) +0.5	0.8705	1.2003	1.3767	1.4883	1.6237	1.8715
(1) +1.0	1.2555	1.4141	1.5375	1.6545	1.7940	1.9843
Эталон (Си тамғай М00)	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.3850

Баъдан аз рӯи қиматҳои гармиғунҷоиш ва таҷрибаи ҳосилнамудаи бузургии суръати хунуқшавии намунаҳо аз хӯлаҳо вобастагии ҳароратии зариби гармидиҳӣ ( $\alpha$ , Вт/К·м<sup>2</sup>) ҳисоб карда шуд. Натиҷаҳои ҳисобкунӣ дар чадвали 4 оварда шудааст.

**Чадвали 4** – Вобастагии ҳароратии зариби гармидиҳии (Вт/К·м<sup>2</sup>) хӯлаи АК9, ки бо калсий модификатсия карда шудааст

Миқдори калсий дар хӯлаи АК9, %-и вазнӣ	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Хӯлаи 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
Эталон (Си тамғай М00)	0.0003	0.0019	0.0049	0.0095	0.0152	0.0205

Барои ҳисобкунии вобастагии ҳароратии тағйирёбии энталпия, энтропия ва энергияи Гиббс аз рӯи (11) - (13) интегралҳои аз гармиғунҷоиш барои (10) хӯлаи АК9 бо калсий:

$$H^0(T) - H^0(T_0) = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (11)$$

$$S^0(T) - S^0(T_0) = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (12)$$

$$[G^0(T) - G^0(T^0)] = [H^0(T) - H^0(T^0)] - T[S^0(T) - S^0(T^0)]. \quad (13)$$

дар ин ҷо  $T_0 = 298,15$ .

Натиҷаҳои ҳисобкунии вобастагии ҳароратии тағйирёбии энталпия, энтропия ва энергияи Гиббс барои хӯлаи АК9, ки бо калсий модификатсия карда шудааст ва эталон (Cu тамғайи M00) тавассути 100 К дар ҷадвали 5 оварда шудааст.

**Ҷадвали 5** – Вобастагии ҳароратии тағйирёбии функцияҳои термодинамикии хӯлаи АК9, ки бо калсий ва эталон (Cu тамғайи M00) модификатсия карда шудааст.

T, К	Эталон (Cu тамғайи M00)	Хӯлаи АК9 (1)	(1)+0.05% Ca	(1)+0.1% Ca	(1)+0.5% Ca	(1)+1.0% Ca
<b><math>[H^0(T) - H^0(T_0^0)],</math> кДж/кг барои хӯла</b>						
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
<b><math>[S^0(T) - S^0(T_0^0)],</math> кДж/кг·К барои хӯла</b>						
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
<b><math>[G^0(T) - G^0(T_0^0)],</math> кДж/кг барои хӯла</b>						
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

\*  $T_0 = 298,15\text{K}$

Натиҷаҳои таҳқиқоти хосиятҳои гармофизикавӣ ва функцияҳои термодинамикии хӯлаи АК9, ки бо калсий, стронсий ва барий, дар мисоли хӯлаҳо, ки 1.0%-и вазнӣ компоненти модификатсияшуда дар қадвалҳои 6 ва 7 оварда шудааст.

**Қадвали 6** – Вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиши хоси (Ҷ/кг·К) хӯлаи АК9, ки бо МИЗ модификатсия карда шудааст

Хӯлаи АК9	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
	0.8750	1.1148	1.2490	1.3364	1.4358	1.6065
Хӯлаи АК9+0.5Са	1.2555	1.4141	1.5375	1.6545	1.7940	1.9843
Хӯлаи АК9+0.5Sr	1.3051	1.5850	1.8048	1.9761	2.1103	2.2192
Хӯлаи АК9+0.5Ba	0.9562	1.3996	1.7714	2.1130	2.4661	2.8723
Эталон (Cu тамғаи М00)	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.3850

**Қадвали 7** – Вобастагии энталпия, энтропия ва энергияи Гиббс аз ҳарорат барои хӯлаи АК9, ки бо калсий, стронсий ва барий модификатсия карда шудааст

Т, К	Эталон (Cu- М00)	Хӯлаи АК9(1)	(1)+1.0% Са	(1)+1.0% Sr	(1)+1.0% Ba
	<b><math>[H^0(T) - H^0(T_0^*)]</math>, кДж/кг барои хӯла</b>				
300	0.7120	1.611316	2.3195	2.4088	1.7605
400	39.8686	102.059	136.2135	147.4476	120.3226
500	80.1679	220.571	283.9662	317.3612	279.2952
600	121.4193	349.4634	443.5014	506.7056	473.5893
700	163.5173	486.921	615.6225	711.1928	702.2739
800	206.4419	636.9977	804.0125	927.6908	968.5760
<b><math>[S^0(T) - S^0(T_0^*)]</math>, кДж/кг · К барои хӯла</b>					
300	0.0024	0.005388	0.0077	0.0081	0.0059
400	0.1154	0.292712	0.391853	0.4234	0.3439
500	0.2058	0.556617	0.721043	0.8016	0.6971
600	0.2816	0.791382	1.011587	1.1464	1.0504
700	0.3473	1.003086	1.276638	1.4613	1.4022
800	0.4055	1.203241	1.527916	1.7502	1.7572
<b><math>[G^0(T) - G^0(T_0^*)]</math>, кДж/кг барои хӯла</b>					
300	-0.0042	-0.00498	-0.0071	-0.0075	-0.0054
400	-6.27802	-15.0258	-20.5275	-21.9022	-17.2427
500	-22.7266	-57.7372	-76.5553	-83.4460	-69.2600
600	-47.5615	-125.366	-163.451	-181.1084	-156.6545
700	-79.5877	-215.239	-278.024	-311.7244	-279.2857
800	-117.957	-325.595	-418.32	-472.5031	-437.2024

Мушоҳида мешавад, ки бо афзоиши ҳарорат гармиғунҷоиш, энтропия ва энталпияи хӯлаҳо зиёд шуда, аммо бузургии энергияи Гиббс кам мешавад. Гармиғунҷоиши хӯлаҳо то ҳарорати 600К ҳангоми гузариш аз хӯлаҳои ба калсий ба хӯлаҳо бо стронсий афзуда, баъдан ба хӯлаҳо бо барий кам мешавад. Дар ҳудуди ҳарорати 600-500К аз хӯлаҳо бо калсий ба хӯлаҳо бо барий афзоиши гармиғунҷоиш ба назар мерасад. Энталпия ва энтропияи хӯлаҳо бо афзоиши консентратсияи МИЗ умуман меафзояд (ҷадвалҳои 6 ва 7). Тағйирёбии функсияҳои термодинамикии хӯлаи АК9 дар натиҷаи модификатсияи МИЗ бо афзоиши дараҷаи гетерогении сохтори хӯлаҳо дар натиҷаи модификатсияи сохтори онҳо бо МИЗ шарҳ дода мешавад.

Ҳамин тавр, вобастагии ҳарорати гармиғунҷоиши хос, зароби гармидиҳӣ ва функсияҳои термодинамикии хӯлаи АК9, ки бо калсий, стронсий ва барий модификатсия карда шудааст, баррасӣ шудааст.

### **БОБИ 3. ТАҲҚИҚОТИ КИНЕТИКАИ ОКСИДШАВИИ ХҶЛАИ АК9 БО КАЛСИЙ, СТРОНСИЙ ВА БАРИЙ**

Муҳофизати металлҳо ва хӯлаҳои моеъ аз оксидшавӣ дар шароити муносири истеҳсолот аҳамияти муҳим дорад, зеро онро сӯзиш, дараҷаи ифлосшавии оксидҳои воридотӣ, сифати сатҳ ва ғайраҳо муайян менамоянд. Омӯзиши равандҳои хӯлаҳои моеъ инчунин барои самаранок истифодабарии беоксидкуниҳо ва лигатураҳои комплекси зарур аст.

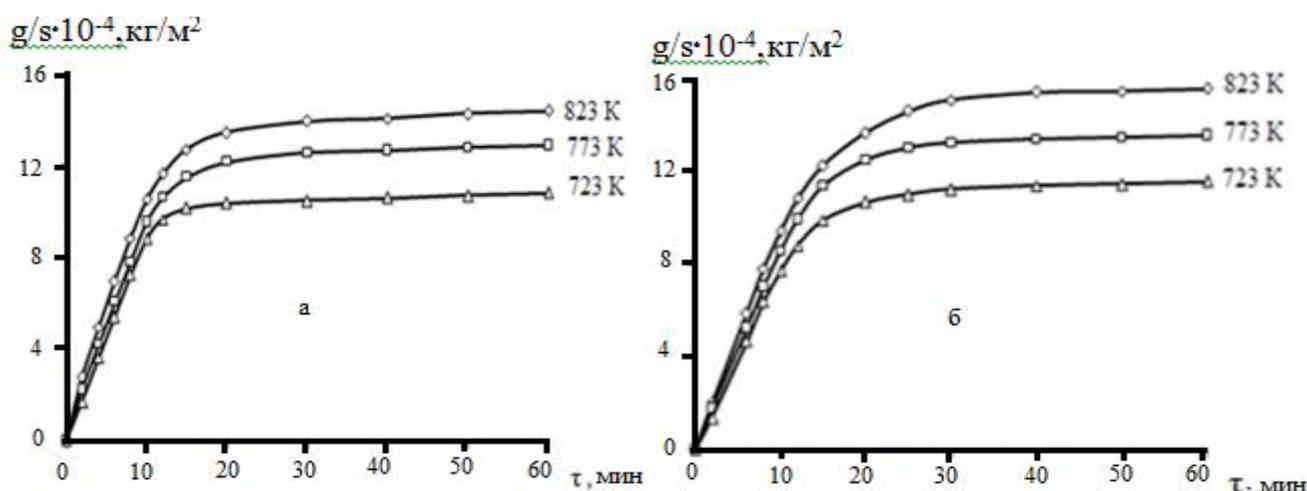
Кинетикаи оксидшавии раванди оксидшавӣ бо усули термогравиметри омӯхта шуд. Хӯлаи АК9 бо калсий ба миқдори 0.01; 0.1; 0.5; 1.0%-и вазнӣ модификатсия карда шудааст. Нишондиҳандаҳои кинетикӣ ва энергетикӣ раванди оксидшавии хӯлаҳои мазкур дар ҷадвалҳои 8, 9 ва дар расмҳои 4-7 оварда шудааст. Хусусияти қачхатҳои оксидшавии хӯлаи алюминийи АК9 нишон медиҳад, ки оксидшавӣ дар марҳилаи аввал мунтазам мегузарад, ки аз ин афзоиши бузургии вазни хоси намунаҳо шаҳодат медиҳад. Суръати ҳақиқии оксидшавии хӯлаи АК9 дар вобастагӣ аз ҳарорат дар ҳудуди  $2.45 \cdot 10^{-4}$  то  $3.00 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сон}^{-1}$  тағйир меёбад. Энергияи эҳтимолии фаъолкунандаи хӯлаи мазкур, ки аз рӯйи кунҷи тангенсӣ майлони рости вобастагии  $\lg K - 1/T$  ҳисоб карда шудааст, 124.5 кҶ/мол-ро ташкил медиҳад (ҷадвали 8).

Оксидшавии хӯлаи АК9, ки калсий дорад, дар ҳолати сахт, дар ҳароратҳои 723К, 773К ва 823К таҳқиқ шудааст. Қачхатҳои кинетикӣ оксидшавии хӯлаҳои алоҳида дар расми 4 оварда шудааст. Суръати оксидшавии хӯлаҳо дар вобастагӣ аз вақт ва ҳарорат андак зиёд мешаванд. Вале афзоиши бузургиҳои вазнӣ хоси намуна дар 20 дақиқа дорои қимати доимӣ мегарданд. Энергияи эҳтимолии фаъолкунандаи раванди оксидшавии хӯлаҳои мазкур аз миқдори калсий кам мешаванд (ҷадвали 8).

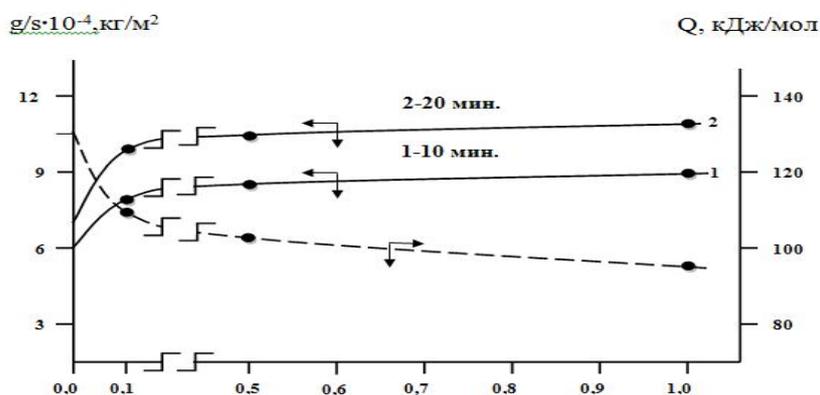
Иловаҳои калсий дар ҳудуди то 0.1%-и вазнӣ андак ба оксидшавии хӯлаи алюминийи АК9 таъсир мерасонанд. Зиёдшавии баъдии консентратсияи калсий оксидшавии хӯлаи аввалияи АК9-ро афзун менамояд (расми 5).

**Ҷадвали 8** – Нишондиҳандаҳои кинетикӣ ва энергетикӣ раванди оксидшавии хӯлаи АК9 бо калсий, дар ҳолати сахт

Миқдори калсий дар хӯла, %-и вазнӣ	Ҳарорати оксидшавӣ, К	Суръати ҳақиқии оксидшавӣ $K \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Энергияи эҳтимолии фаъолшавӣ, кҶ/мол
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	

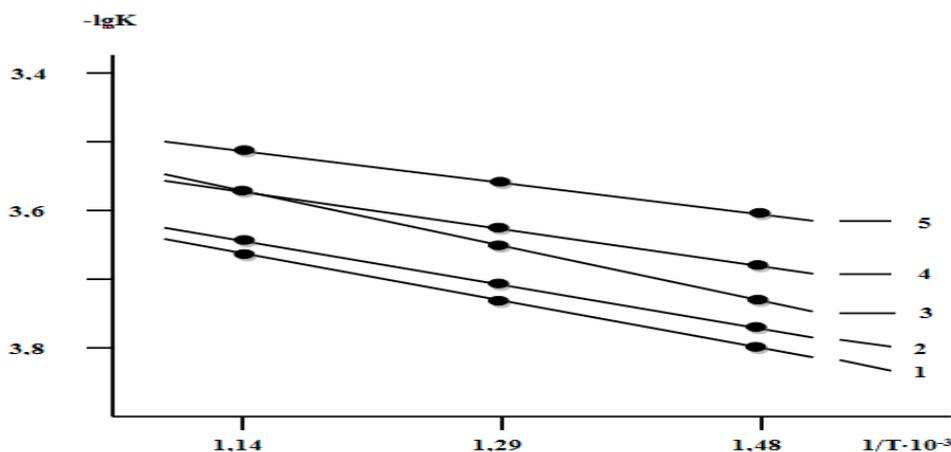


**Расми 4** – Қаҷҳатҳои кинетикӣ оксидшавии хӯлаи АК9 (а) бо 0,01%-и вазнии калсий (б).



**Расми 5** – Изохрони оксидшавии хӯлаи АК9 бо калсий ҳангоми 723 К.

Вобастагии  $\lg K-1/T$  барои хӯлаи алюминийи АК9, ки бо калсий модификатсия карда шудааст, дар расми 6 оварда шуда нишон медиҳад, ки раванди оксидшавӣ ҳангоми ҳароратҳои дар боло нишондодашуда бо афзоиши миқдори калсий дар хӯла афзун мегардад.

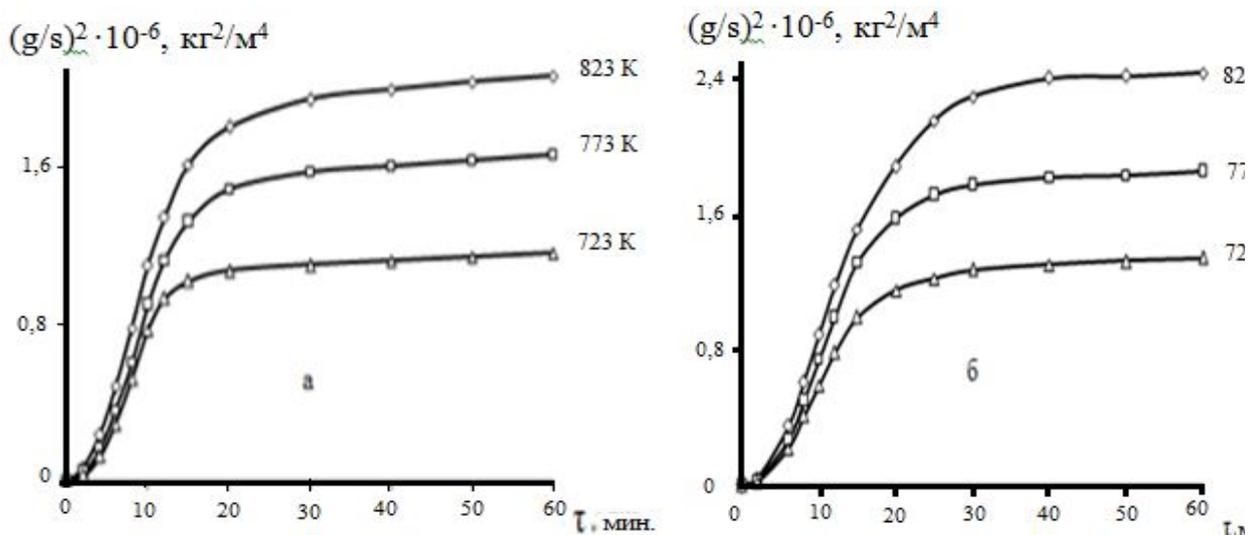


**Расми 6** – Вобастагии  $\lg K$  аз  $1/T$  барои хӯлаи АК9 (1), ки бо калсий, %-и вазнӣ: 0.01 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5) модификатсия карда шудааст.

Дар ҷадвали 9 натиҷаҳои коркарди қачхатҳои мураббаъи оксидшавии хӯлаҳо дар намуди вобастагии  $(g/s)^2$ -т барои хӯлаи алюминийи АК9, ки аз 0.01 то 1.0%-и вазнӣ калсий дорад, оварда шудааст (расми 7). Аз ин ба хулосае меоям, ки хусусияти оксидшавии хӯлаҳо ба қонунияти вобастагии гиперболола иттифоқ менамоянд.

**Ҷадвали 9** – Полиномаи қачхатҳои оксидшавии хӯлаи алюминийи АК9 бо калсий, дар ҳолати саҳт

Миқдори калсий дар хӯла, %-и вазнӣ	Ҳарорати оксидшавӣ, К	Полиномаҳои қачхатҳои оксидшавии хӯлаҳо	Зариби регрессия 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
0.5	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



**Расми 7** – Қаҷхатҳои мураббаи оксидшавии хӯлаи АК9 (а) бо 0.01%-и вазнӣ (б) калсий.

Аз Са ва Sr ба Ва радиусҳои ҳастай ( $r_{Ca}=1.96$ ;  $r_{Sr} =2.15$ ;  $r_{Ba}=2.17$ ) ва ионӣ (1.08; 1.25; 1.44) зиёд мешаванд, ки мутобиқан потенциалҳои ионизатсия, гармии бухоршавӣ ва ҳосилшавии оксидҳо кам мешаванд. Бинобар ин, зохиран суръати оксидшавии ин хӯлаҳо ҳангоми гузариш аз калсий ба барий имконпазир аст. Натиҷаҳои таҳқиқоти кинетикаи оксидшавии хӯлаи АК9, ки бо МИЗ модификатсия карда шудааст, дар ҷадвали 10 ҷамъбааст карда шудаанд.

**Ҷадвали 10** – Вобастагии энергияи эҳтимолии раванди оксидшавии хӯлаи алюминийи АК9 аз миқдори калсий, стронсий ва барий, дар ҳолати саҳт

Миқдори компонентҳо дар хӯла, %-и вазнӣ	Энергияи эҳтимолии фаъолкунандаи оксидшавии хӯлаҳо, кҶ/мол				
	Иловаҳо, %-и вазнӣ				
	0.0	0.01	0.1	0.5	1.0
Са	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

Дида мешавад, ки ҳангоми гузариш аз хӯлаҳо бо калсий ба хӯлаҳо бо барий оксидшавии хӯлаҳо меафзояд, ки аз ин камшавии бузургҳои энергияи эҳтимолии фаъолкунандаи хӯлаҳо шаҳодат медиҳад (ҷадвали 10).

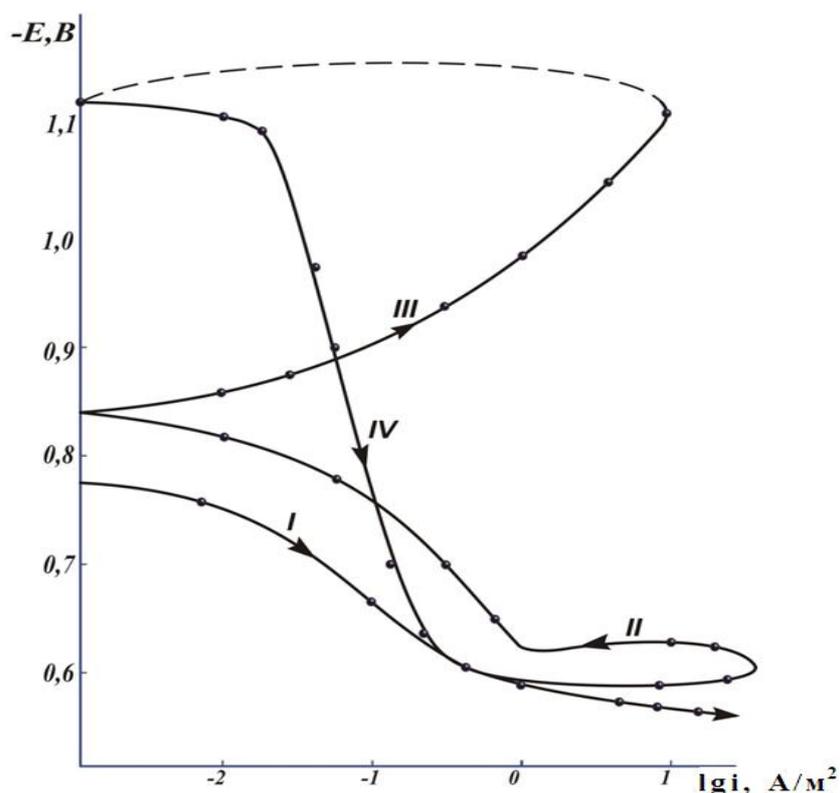
### **РАҲТОРИ ЭЛЕКТРОХИМИЯВИИ ХҶЛАИ АК9, КИ БО КАЛСИЙ, СТРОНСИЙ ВА БАРИЙ МОДИФИКАТСИЯ КАРДА ШУДААСТ.**

Аз хӯлаҳои дар қолаби графитӣ ҳосилнамуда гудохтаҳои меҳваршакли андозаашон диаметр-8 мм ва дарозӣ-140 мм ҳосил карда шуданд. Қисми нокории намунаҳо бо хамира (омехтаи 50% канифол ва 50% парафин) пӯшонида шуданд. Ба сифати сатҳи корӣ нӯги электрод хизмат намуд. Пеш аз воридкунии намуна ба маҳлули корӣ нӯги қисмати онро бо

коғази сунбода тоза намуда, сайқал дода, беравған гардонида, бодикқат бо спирт шўста, баъдан ба маҳлули электролити NaCl ворид намудем. Ҳарорати маҳлул дар зарфи электрохимиявӣ дар ҳарорати 20°C бо ёрии термостати МЛШ-8 доимӣ нигоҳ дошта шуд.

Барои омӯзиши хосиятҳои электрохимиявии ҳулаҳои сечанда усули зерини таҳқиқот истифода шуд. Санҷиши электрохимиявии намунаҳоро бо усули потенциостатикӣ дар речаи потенциодинамикӣ дар асбоби потенциостат ПИ-50-1.1 бо суръати тобиши потенциал 2мВ/с, дар муҳитҳои 0,03%, 0,3% ва 3,0%-и электролити NaCl гузаронида шуд. Ба сифати электроди муқоисавӣ хлорид-нуқрагӣ ва ёридиҳанда – платинагӣ хизмат намуд.

Қаҷхати пурраи поляризатсионии ҳулаи АК9, ки бо барий модификатсия карда шудааст, дар расми 8 оварда шудааст. Намунаҳоро потенциодинамикӣ аз потенциал ба самти мусбат поляризатсия намудем, ки ҳангоми воридкунӣ аниқ шуда буд то зуд афзоиши ҷараёни электрикӣ, ки дар натиҷа пикнинг ҳосилшавӣ ба вуҷуд омад (расми 8, қаҷхати I). Баъдан намунаҳоро ба самти баръакс то потенциали -0,840В поляризатсия намудем (расми 8, қаҷхати II), ки дар натиҷа зеришқоронии раванди электродии қабаати сатҳи ҳула ба вуҷуд омад. Дар марҳилаи баъдии таҳқиқот намунаҳоро ба фазои катодӣ поляризатсия намудем (расми 8, қаҷхати III), ки пардаи оксидӣ аз сатҳи электроди корӣ пок гардид, ниҳоят, намунаҳоро дубора ба самти мусбӣ поляризатсия намудем (расми 8, қаҷхати IV), ва аз қаҷхатҳои анодӣ нишондиҳандаҳои асосии электрохимиявӣ муайян карда шуд.



**Расми 8** – Қаҷхатҳои пурраи поляризатсионии (2мВ/с) ҳулаи АК9, ки бо барий дар муҳити электролити 3%-и NaCl модификатсия карда шудааст.

Ҳамин тавр, дар қачхатҳои поляризасионӣ нишондиҳандаҳои асосии таъсири электрохимиявии ҳулаҳо муайян карда шуданд: потенциали питтингҳосилшавӣ ( $E_{п.о.}$ ), потенциали коррозия ва қараёни электрикӣ ( $E_{кор.}$  ва  $i_{кор.}$ ). Потенсиали репассиватсия ( $E_{р.п.}$ ) графикӣ, ҳамчун қачии аввал дар рафти баръакси қачхати анодӣ ё чун нуқтаи бурриши рост ва баръакси равиш муайян карда шуд. Ҳисобкунии қараёни электрикиро ҳамчун таъсири асосии электрохимиявии раванди коррозия аз рӯи қачхати катодӣ бо назардошти майлони таффелӣ  $b_k=0,12В$  амалӣ намудем, зеро дар муҳити нейтралӣ раванди коррозияи питтингии алюминий ва ҳулаҳои он бо реаксияи ионизатсияи оксигени катодӣ назорат карда мешавад. Суръати коррозия дар навбати худ функсияи қараёни электрикӣ ҳисобида мешавад, ки бо муодилаи зерин ҳисоб карда мешавад:

$$K = i_{кор.} \cdot k,$$

дар ин ҷо  $k = 0.335 \text{ г/А} \cdot \text{соат}$  барои алюминий.

Қамъбасти натиҷаҳои таҳқиқоти коррозсионӣ-электрохимиявии ҳулаи АК9 бо МИЗ дар қадвалҳои 11-13 оварда шудааст. Потенсиали озоди коррозияи ҳулаҳо бо МИЗ бо афзоиши консентратсияи элементи модификатсияшуда ба самти мусбӣ майл менамояд. Бо афзоиши консентратсияи хлорид-ион потенциали озоди коррозияи ҳулаи аввалия ба самти манфӣ аз  $-0,524В$  дар муҳити 0.03%-и NaCl то  $-0,780В$  дар муҳити 3,0%-и NaCl майл менамояд (қадвали 11).

**Қадвали 11** – Тағйирёбии потенциали озоди коррозияи ( $-E_{корр.озод}$ , В) ҳулаи АК9, ки бо калсий, стронсий ва барий аз консентратсияи электролити NaCl модификатсия карда шудааст.

Элементи модификатсияшуда	Миқдори элементи дар ҳула модификатсияшуда, %-и вазнӣ	Муҳит		
		0,03% NaCl	0,3% NaCl	3.0% 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

**Ҷадвали 12** – Вобастагии потенциали питтингҳосилшавии (-E<sub>п.х.</sub>, В) ҳӯлаи АК9, ки бо калсий, стронсий ва барий аз концентратсияи электролити NaCl модификатсия карда шудааст.

Элементи модификатсияшуда	Миқдори элементи дар ҳӯла модификатсияшуда, %-и вазнӣ	Муҳит		
		0,03% 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

**Ҷадвали 13** – Суръати коррозияи ҳӯлаи АК9 аз миқдори калсий, стронсий ва барий, дар муҳити электролити NaCl

Элементи модификатсияшуда	Миқдори элементи дар ҳӯла модификатсияшуда, %-и вазнӣ	Суръати коррозия					
		0.03% NaCl		0.3% NaCl		3.0% NaCl	
		i <sub>кор</sub> А/м <sup>2</sup> .	K · 10 <sup>-3</sup> г/м <sup>2</sup> .ч	i <sub>кор</sub> А/м <sup>2</sup> .	K · 10 <sup>-3</sup> г/м <sup>2</sup> .ч	i <sub>кор</sub> , А/м <sup>2</sup> .	K · 10 <sup>-3</sup> , 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

Ҳамин гуна қонуният инчунин барои хӯлаи АК9 бо калсий, стронсий ва барий хос аст, зеро ҳангоми гузариш аз электролити заиф ба электролити қавӣ зиёдшавии бузургиҳои потенциали озоди коррозия новобаста аз миқдори компоненти модификатсияшуда ба вучуд меояд. Бузургиҳои потенциалҳои пitting-ҳосилшавӣ ва репассиватсияи хӯлаи АК9 ва хӯлаҳо бо МИЗ, инчунин бо афзоиши консентратсияи хлорид-ион дар электролит ба самти бештари манфӣ майл менамоянд. Зиёдшавии консентратсияи компоненти модификатсияшуда қобилияти камкунии бузургиҳои потенциалҳои пitting-ҳосилшавӣ ва репассиватсияро дар ҳама муҳитҳо новобаста аз консентратсияи хлорид-ион зоҳир менамояд (ҷадвали 12). Вобастагии аниқ кардашуда барои хӯлаҳои АК9 бо ҳамаи МИЗ мансубанд. Ин бо ҳисобкуниҳои суръати коррозияи хӯлаҳо аз шохаҳои катодии қатъатҳои потенциодинамикӣ тасдиқ карда мешавад. Натиҷаҳо дар ҷадвали 13 пешниҳод шудааст.

Таҳқиқоти иҷронамуда шаҳодат медиҳад, ки модификатсияи эвтектикии алюминий-силитсий дар хӯлаи АК9 МИЗ намоён устувории коррозсионии хӯлаи АК9-ро баланд менамояд. Аниқ карда шудааст, ки пастшавии суръати коррозияи хӯлаи аввалияи АК9 ҳангоми модификатсияи он бо МИЗ то 3-4 маротиба ба вучуд меояд, бо таъсири модификатсионии МИЗ дар эвтектикаи ( $\alpha$ -Al+Si) шарҳ дода мешавад.

## ХУЛОСАҲО

1. Дар речаи «хунуккунӣ» вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиш, зариби гармидиҳӣ ва тағйирёбии функсияҳои термодинамикии (энталпия, энтропия, энергияи Гиббс) хӯлаи АК9, ки бо металлҳои ишқорзаминӣ модификатсия карда шудааст, таҳқиқот шудааст. Таҳқиқоти гузаронидашуда нишон медиҳад, ки бо афзоиши ҳарорат гармиғунҷоиши хос, энталпия ва энтропияи хӯлаҳо зиёд гардида, қимати энергияи Гиббс кам мешавад. Иловаҳои МИЗ ба хӯлаи АК9 гармиғунҷоиши онро зиёд менамоянд. Гармиғунҷоиши хӯлаҳо то ҳарорати 600К ҳангоми гузариши хӯлаҳо аз калсий ба хӯлаҳо бо стронсий афзуда, баъдан ба хӯлаҳо бо барий кам мешаванд. Дар фосилаи ҳароратии 600-500К аз хӯлаҳо бо калсий ба хӯлаҳо бо барий афзоиши гармиғунҷоиш ба назар мерасад.

2. Бо таҳқиқоти вобастагии ҳароратии функсияҳои термодинамикии хӯлаи АК9 бо металлҳои ишқорзаминӣ нишон дода шудааст, ки энталпия ва энтропияи хӯлаҳо ҳангоми гузариш аз хӯлаҳо бо калсий ба хӯлаҳо бо стронсий зиёд гардида, ба хӯлаҳо бо барий кам мешаванд. Бузургии энергияи Гиббс дар ин вақт вобастагии баръак дорад. Бо афзоиши ҳарорат энталпия ва энтропияи хӯлаҳо меафзояд, вале қимати энергияи Гиббс кам мешавад. Бо зиёдшавии консентратсияи компоненти модификатсионӣ дар хӯлаи АК9 энталпия ва энтропияи хӯлаҳо кам гардида, энергияи Гиббс меафзояд.

3. Бо усули термогравиметрӣ кинетикаи оксидшавии хӯлаи АК9, ки бо металлҳои ишқорзаминӣ таҳқиқ шуда нишон дода шудааст, ки дар ҳолати саҳт оксидшавии хӯлаҳо ба вобастагии гипербола итоат менамоянд.

Аниқ карда шудааст, ки иловаҳои калсий, стронсий ва барий устувории хӯлаи аввалияи АК9 ба оксидшавӣ кам менамоянд. Аз калсий ба стронсий ва барий радиусҳои атомӣ ва ионӣ зиёд мешаванд, ки мутобиқан потенциалҳои ионизатсия, гармии бухоршавӣ ва ҳосилшавии оксидҳо кам мегарданд. Аз ин бармеояд, ки ҳангоми гузариш аз хӯлаҳо ба калсий ба хӯлаҳо ба барий оксидшавии хӯлаҳо меафзоянд, ки аз ин камшавии бузургҳои энергияи эҳтимолии фаъолкунандаи оксидшавии хӯлаҳо шаҳодат медиҳанд.

4. Аниқ карда шудааст, ки таркиби фазавии маҳсули оксидшавӣ бо фаъолнокии металл муайян карда мешавад, ки ба таркиби хӯла ворид мегардад. Ҳангоми концентратсияи муайяни онҳо дар хӯла зимни бавучудории пардаи оксидӣ дар сатҳи намунаҳои хӯла нақши асосӣ мебозад. Фазаи бартаринок дар маҳсули оксидшавии хӯлаҳо ин оксиди алюминий мебошад. Маҳсули оксидшавии хӯлаи АК9, ки бо усули ИКС таҳқиқ карда шудааст, натиҷаҳои РФА-ро тасдиқ менамоянд ва шаҳодат медиҳанд, ки пардаи оксидӣ дар хӯлаҳо, асосан аз  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ва силлиманити  $\text{SiO}_2$  иборат аст.

5. Бо усули потенциостатикӣ дар речаи потенциодинамикӣ бо суръати тобиши потенциал 2мВ/с рафтори анодии хӯлаи АК9, ки бо металлҳои ишқорзаминӣ модификатсия карда шудааст, дар муҳитҳои 0,03; 0,3 ва 3,0%-и электролити NaCl таҳқиқот шудааст. Таҳқиқотҳо шаҳодат медиҳанд, ки дар дақиқаҳои аввали воридкунии хӯлаҳо ба маҳлули электролити NaCl зудмайлкунии потенциал ба самти мусбӣ рух медиҳад. Доимияти потенциали коррозияи хӯлаҳо бо МИЗ дар муддати 30-40 дақиқа мушоҳида мегардад. Таҳқиқотҳо нишон медиҳанд, ки иловаҳои МИЗ дар ҳудуди 0,01-1,0% қобилияти майлдихии потенциали озоди коррозияро ба самти мусбӣ зоҳир менамоянд. Тамоюли монанд дар ҳама муҳитҳои таҳқиқшуда мушоҳида мегарданд. Иловаҳои МИЗ то 1,0%-и вазнӣ суръати коррозияи хӯлаи аввалияро то 3-4 маротиба кам менамоянд.

6. Зиёдшавии концентратсияи хлорид-ион қобилияти афзоиши суръати коррозияи хӯлаҳоро зоҳир менамояд. Аниқ карда шудааст, ки бо афзоиши концентратсияи ионҳои хлор дар электролит то 1,5-2,0 маротиба суръати коррозияи хӯлаҳо афзоиш меёбад. Дар ин ҳолат потенциалҳои электрохимиявӣ ба самти манфӣ майл менамоянд. Таҳқиқотҳои иҷронамуда шаҳодат медиҳанд, ки модификатсияи эвтектикии алюминий-силитсий дар хӯлаи АК9МИЗ намоён устувории коррозияи хӯлаи АК9-ро баланд менамоянд. Дар ин вақт пitting-устувории хӯлаҳо зиёд мегарданд, ки аз ин майлкунии потенциалҳои пitting-ҳосилшавӣ ва коррозия ба самти мусбии қиматҳо шаҳодат медиҳанд.

7. Дар асоси таҳқиқоти физикавӣ-химиявӣ иҷронамуда илман ҳудуди модификатсионии хӯлаи АК9 бо металлҳои ишқорзаминӣ асоснок карда шудааст.

8. Таркиби нави хӯлаҳо коркард шудааст, ки бо Нахустпатентҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон № ТҶ 519 ва 694 ҳифз карда шудаанд.

**Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях**  
*Статьи, опубликованные в научных журналах, определенных ВАК при  
Президенте Республики Таджикистан:*

1. **Ширинов, М.Ч.** Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций сплава АК9 / М.Ч. Ширинов, И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов, Н.Ф. Иброхимов // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования.- 2018.- №3 (43).- С. 27-29.

2. **Ширинов, М.Ч.** 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. 505-508.

3. **Ширинов, М.Ч.** Окисление сплавов системы барий-кремний, в жидком состоянии / М.Ч. Ширинов, Н.С. Олимов, И.Н. Ганиев, Б.Б. Джабборов // Вестник педагогического университета им. С. Айни.- 2012.- № 6 (49).- С. 37-39.

*Изобретения по теме диссертации:*

4. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 694. Стабильный сплав бария с алюминием / **М.Ч. Ширинов**, И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов, З.Р. Обидов, Б.Б. Джабборов / №1200742, заявл.17.02.12, опубл. 04.06.15, бюл.82, 2015.- 2 с.

5. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 519. Лигатура / **М.Ч. Ширинов**, И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов, З.Р. Обидов, А.Б. Бадалов / №1200702, заявл. 17.02.12, опубл. 14.06.12, бюл.74, 2012.- 2 с.

*Статьи, опубликованные в материалах международных и  
республиканских конференций:*

6. **Ширинов, М.Ч.** Влияние бария на температурную зависимость удельной теплоемкости алюминиевого сплава АК9 / М.Ч. Ширинов, И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов, Н.Ф. Иброхимов // Сб. мат. VIII Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан», посвященной «Дню химика».- 2018.- С. 51-53.

7. **Ширинов, М.Ч.** Анодное поведение сплава АК9, модифицированного барием, в среде 3% NaCl / М.Ч. Ширинов, И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов // В сб. матер. Межд. науч.-практ. конф. «Инновационное развитие современной науки: проблемы, закономерности, перспективы».- Пенза.- 2017.- С. 49-53.

8. **Ширинов, М.Ч.** Влияние хлорид-ионов на анодное поведение сплава АК9, легированного кальцием / М.Ч. Ширинов, И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов // Матер. XIII Межд. науч.-практ. конф. «Нумановские чтения», посвященной 70-летию основания Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан.- 2016.- С. 164-166.

9. **Ширинов, М.Ч.** Стабильность сплава «Альба», легированного кремнием / М.Ч. Ширинов, И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов, Б.Б. Джабборов // Матер. Респ. науч.-практ. конф. «Проблемы современной физики», посвященной 25-летию Государственной независимости Республики Таджикистан.- 2016.- С. 94-96.

10. **Ширинов, М.Ч.** Высокотемпературное окисление сплавов системы барий-кремний / М.Ч. Ширинов, И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов, Б.Б. Джабборов // Матер. Респ. науч.-теор. конф. «Актуальные проблемы системы кредитного обучения в процессе подготовки высококвалифицированных кадров в области технологии», посвященной 40-летию кафедры «технологии и прикладная механика».- Душанбе.- 2016.- С. 98-101.

11. **Ширинов, М.Ч.** Некоторые закономерности процесса окисления жидких металлов подгруппы кремния и их сплавов с алюминием / М.Ч. Ширинов, И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов // Матер. Респ. конф. «Применение современных технических средств в обучение предмета технологии», посвященной 20-летию конституции Республики Таджикистана.- Душанбе.- 2015.- С. 227-230.

12. **Ширинов, М.Ч.** Окисление жидких алюминиевых сплавов с элементами подгруппы кремния / М.Ч. Ширинов, И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов // Матер. Респ. науч.-практ. конф. «Достижение инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения», посвященной 80-летию профессора кафедры «Технология и машиноведения» Н.К. Каримова.- Душанбе.- 2014.- С. 8-9.

13. **Ширинов, М.Ч.** Коррозия жидких сплавов системы барий-кремний / М.Ч. Ширинов, И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов // Матер. Респ. науч.-теор. конф. «Новые методы обучения технологических дисциплин в инновационном процессе».- Душанбе.- 2013.- С. 81-82.

14. **Ширинов, М.Ч.** Кинетика окисления жидких сплавов систем Al-BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> / М.Ч. Ширинов, И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов // Матер. Респ. конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроение и методика их преподавания», посвященной 20-летию XVI Сессии Верховного Совета и 15-летию Дня национальной солидарности.- Душанбе.- 2012.- С. 15-18.

## АННОТАТСИЯ

### ба диссертатсияи Ширинов Мирқурбон Чиллаевич «Хосияти хӯлаи алюминийи АК9 бо металлҳои ишқорзаминӣ», барои дарёфти дараҷаи илмӣ номзади илмҳои техникӣ аз рӯи ихтисоси 05.02.01 – Маводшиносӣ (дар мошинсозӣ)

*Мақсади таҳқиқот:* шарҳи вобастагии гармиғунҷоиш ва тағйирёбии функсияҳои термодинамикӣ аз ҳарорат; омӯзиши моҳияти оксидшавӣ ва хосиятҳои анодии хӯлаи АК9, ки бо металлҳои ишқорзаминӣ модификатсия карда шудааст; дар асоси хӯлаи додашуда коркарди хӯлаҳои нави композитсионӣ, ки хусусиятҳои беҳбудӣ доранд.

Ба сифати маводи таҳқиқот алюминий – тамғаи А7 (ГОСТ 11069-74), силитсий – кристаллӣ КРОО, (ГОСТ 2169-69) калсий – металли тамғаи КМ1 (ТУ 48-40-215-72), стронсий – металли тамғаи СтМ1(ТУ48-4-173-72), барий - металли тамғаи БаМ1(ТУ 48-4-465-85) истифода шуданд.

Дар речаи «хунуккунӣ» вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиш, зареби гармидиҳӣ ва тағйирёбии функсияҳои термодинамикии (энталпия, энтропия, энергияи Гиббс) хӯлаи АК9, ки бо металлҳои ишқорзаминӣ модификатсия карда шудааст, таҳқиқот шудааст. Таҳқиқоти гузаронидашуда нишон медиҳад, ки бо афзоиши ҳарорат гармиғунҷоиши хос, энталпия ва энтропияи хӯлаҳо зиёд гардида, қимати энергияи Гиббс кам мешавад. Энталпия ва энтропияи хӯлаҳо ҳангоми гузариш аз хӯлаҳо бо калсий ба хӯлаҳо бо стронсий зиёд гардида, ба хӯлаҳо бо барий кам мешаванд. Бузургии энергияи Гиббс дар ин вақт вобастагии баръакс дорад.

Бо усули термогравиметрӣ кинетикаи оксидшавии хӯлаи АК9, ки бо металлҳои ишқорзаминӣ таҳқиқ шудааст, ва нишон дода шудааст, ки дар ҳолати саҳт оксидшавии хӯлаҳо ба вобастагии гипербола итоат менамоянд. Аниқ карда шудааст, ки иловаҳои калсий, стронсий ва барий устувории хӯлаи аввалияи АК9 ба оксидшавӣ кам менамоянд. Аниқ карда шудааст, ки таркиби фазавии маҳсули оксидшавӣ бо фаъолнокии металл муайян карда мешавад, ки ба таркиби хӯла ворид мегардад. Маҳсули оксидшавии хӯлаи АК9, ки бо усули ИКС таҳқиқ карда шудааст, натиҷаҳои РФА-ро тасдиқ менамоянд ва шаҳодат медиҳанд, ки пардаи оксидӣ дар хӯлаҳо, асосан аз  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ва силлиманити  $\text{SiO}_2$  иборат аст.

Бо усули потенциостатикӣ дар речаи потенциодинамикӣ бо суръати тобиши потенциал 2мВ/с рафтори анодии хӯлаи АК9, ки бо металлҳои ишқорзаминӣ модификатсия карда шудааст, дар муҳитҳои 0,03; 0,3 ва 3,0%-и электролити NaCl таҳқиқот шудааст. Таҳқиқотҳо нишон медиҳанд, ки иловаҳои МИЗ дар ҳудуди 0,01-1,0% қобилияти майлдиҳии потенциали озоди коррозияро ба самти мусбӣ зоҳир менамоянд. Тамоюли монанд дар ҳама муҳитҳои таҳқиқшуда мушоҳида мегарданд. Иловаҳои МИЗ то 1,0%-и вазнӣ суръати коррозияи хӯлаи аввалияро то 3-4 маротиба кам менамоянд.

Рисолаи диссертатсионӣ аз муқаддима, чаҳор боб ва замима иборат буда, дар 170 саҳифаи ҳуруфи компютерӣ баён гардида, дорои 71 расм, 55 ҷадвал ва 100 номгӯи адабиётҳо аст.

Аз рӯи мавзӯи диссертатсия 12 мақола нашр шудааст, аз ҷумла 3 мақола дар маҷаллаи тавсиянамудаи КОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон, 9 мақола дар маводи конфронсҳои байналмилалӣ ва ҷумҳуриявӣ, инчунин 2 Нахустпатенти Ҷумҳурии Тоҷикистон дарёфт шудааст.

*Калимаҳои калидӣ:* хӯлаи АК9, калсий, стронций, барий, речаи «хунуккунӣ», гармиғунҷоиш, энталпия, энтропия, энергияи Гиббс, усулҳои потенциостатикӣ ва термогравиметрӣ, оксидшавӣ, ИКС ва РФА, суръати коррозия, рафтори анодӣ.

## АННОТАЦИЯ

**к диссертации Широнова Миркурбона Чиллаевича «Свойства алюминиевого сплава АК9 с щелочноземельными металлами», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – Материаловедение (в машиностроении)**

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

В качестве объекта исследования использовались алюминий марки А7 (ГОСТ 11069-74), кремний – кристаллический КРОО, (ГОСТ 2169-69) кальций металлический марки КМ1(ТУ 48-40-215-72), стронций металлический марки СтМ1(ТУ48-4-173-72), барий металлический марки БаМ1(ТУ 48-4-465-85).

В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и изменение термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) сплава АК9, модифицированного щелочноземельными металлами. Проведенные исследования показали, что с ростом температуры удельная теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. Теплоемкость сплавов до температуры 600К при переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием растёт, далее к сплавам с барием –уменьшается. Энтальпия и энтропия сплавов при переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием увеличиваются и к сплавам с барием уменьшаются. Величина энергии Гиббса при этом имеет обратную зависимость.

Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплава АК9, модифицированного щелочноземельными металлами, и показано, что в твердом состоянии окисление сплавов подчиняется гиперболической зависимости. Установлено, что добавки кальция, стронция, бария уменьшают устойчивость исходного сплава АК9 к окислению. Установлено, что фазовый состав продуктов окисления определяется активностью металла, входящего в состав сплава. Исследованные продукты окисления сплава АК9 методом ИКС подтверждают данные РФА и свидетельствуют, что оксидная плёнка на сплавах, в основном, состоит из  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , силлиманита  $SiO_2$ .

Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение сплава АК9, модифицированного щелочноземельными металлами, в среде электролита 0,03; 0,3 и 3,0%-ного NaCl. Исследования показывают, что добавки ЩЗМ в пределах 0,01-1,0% способствуют смещению потенциала свободной коррозии в положительную область. Подобная тенденция имеет место во всех трех исследованных средах. Добавки ЩЗМ до 1,0 мас.% снижают скорость коррозии исходного сплава в 3-4 раз.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и приложения, изложена на 170 страницах компьютерного набора, включает 71 рисунок, 55 таблиц, 100 библиографических наименований.

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.

*Ключевые слова:* сплав АК9, кальций, стронций, барий, режим «охлаждения», теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, потенциостатический и термогравиметрический методы, окисления, ИКС и РФА, скорость коррозии, анодное поведение.

## ANNOTATION

### **to the dissertation of Shirinov Mirkurbon Chillaevich “Properties of aluminum alloy AK9 with alkaline earth metals”, submitted for the degree of candidate of technical sciences in specialty 05.02.01 - Materials Science (in mechanical engineering)**

*Objective:* to identify the dependences of heat capacity and changes in thermodynamic functions on temperature, to study the features of oxidation and anodic properties of the alloy AK9 modified with alkaline-earth metals, to develop new composite alloys based on this alloy with improved characteristics.

Aluminum A7 (GOST 11069-74), crystalline silicon CRPD, (GOST 2169-69) calcium metal KM1 (TU 48-40-215-72), strontium metal StM1 (TU 48-4-173-72), barium were used as an object of research, metal grade BAM1 (TU 48-4-465-85).

In the “cooling” mode, the temperature dependence of the heat capacity, the heat transfer coefficient, and the change in the thermodynamic functions (enthalpy, entropy, Gibbs energy) of the AK9 alloy modified with alkaline earth metals were investigated. Studies have shown that with increasing temperature, the specific heat, enthalpy and entropy of alloys increase, and the value of Gibbs energy decreases. The heat capacity of alloys to a temperature of 600 K on the transition from alloys with calcium to alloys with strontium increases, then to alloys with barium decreases. The enthalpy and entropy of alloys in the transition from alloys by scaltium to alloys with strontium increase and to alloys with barium decrease. The value of the Gibbs energy is inversely related.

The thermogravimetry method was used to study the kinetics of oxidation of the AK9 alloy modified with alkaline earth metals, and it was shown that in the solid state, the oxidation of the alloys obeys a hyperbolic dependence. It has been established that the addition of calcium, strontium, barium reduces the oxidation resistance of the starting AK9 alloy. It is established that the phase composition of oxidation products is determined by the activity of the metal that is part of the alloy. The investigated oxidation products of the AK9 alloy using the X-ray method confirm the XRD data and indicate that the oxide film on the alloys mainly consists of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sillimanite SiO<sub>2</sub>.

Using the potentiostatic method in a potentiodynamic mode with a potential sweep rate of 2 mV / s, the anodic behavior of the AK9 alloy modified with alkaline earth metals in the electrolyte medium of 0.03 was studied; 0.3 and 3.0% NaCl. Studies show that additives AEM in the range of 0.01-1.0% contribute to the displacement of the potential of free corrosion in the positive area. A similar trend occurs in all three media studied. Additives AEM to 1.0 wt.%, reduce the corrosion rate of the original alloy by 3-4 times.

The thesis work consists of an introduction, four chapters and an application, set out on 170 pages of computer typing, includes 71 figures, 55 tables, 100 bibliographic names.

On the topic of the thesis 12 works were published, including 3 articles in journals recommended by the HAC under the President of the Republic of Tajikistan, 9 works in materials of international and republican conferences, 2 small patents of the Republic of Tajikistan received.

Key words: AK9 alloy, calcium, strontium, barium, “cooling” mode, heat capacity, heat transfer coefficient, enthalpy, entropy, Gibbs energy, potentiostatic and thermogravimetric methods, oxidation, X-ray and X-ray diffraction, corrosion rate, anodic behavior.

Подписано в печать \_\_.05.2019г.  
Формат 60x84 1/16 Бумага офсетная 80 гр.  
Объём \_\_ п.л. Тираж \_\_ экз. Заказ № \_\_.

---

Типография ТГПУ им. С.Айни  
г. Душанбе, пр. Рудаки 121.

