

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

На правах рукописи

Осими Окил

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛУМИНОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУРЬМОЙ**

Специальность: 05.02.01-Материаловедение в машиностроение

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Назаров Холмурод Марипович

кандидат технических наук, доцент

Бердиев Асадкул Эгамович

Душанбе 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИЛУМИНОВ С МОДИФИКАТОРАМИ И АНОДНЫЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ...	8
1.1. Структура и свойства сплавов системы алюминий-кремний	8
1.2. Современные технологии модифицирования доэвтектических и эвтектических алюминиевых сплавов	17
1.3. Анодные процессы при электрохимической коррозии металлов	24
1.4. Постановка задача	26
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ СУРЬМА НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛУМИНОВ	27
2.1. Методы исследования и материалы	27
2.2. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функции сплава АК12	32
2.3. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава АК12, модифицированного сурьмой.....	36
2.4. Теплоемкость и термодинамические функции сплава АК12М2	45
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ СУРЬМЫ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИЛУМИНОВ	51
3.1. Методики исследования анодные поведение сплавов.....	51
3.2. Анодное поведение модифицированного сурьмой сплава АК7, в среде электролита NaCl	53
3.3. Влияние характера среды на анодное поведение сплава АК12, в среде электролита NaCl.....	55
3.4. Анодное поведение модифицированного сурьмой сплава АК12М2, в среде электролита хлорида натрия	66
3.5. Обсуждение результатов	77

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОМЫШЛЕННЫХ СИЛУМИНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУРЬМОЙ	82
4.1.Методики исследование кинетики и продуктов процесса окисления твердых сплавов	82
4.2.Влияние сурьмы на кинетику окисления сплава АК12 в твердом состоянии.....	83
4.3.Влияние сурьмы на кинетику окисления сплава АК12М2 в твердом состоянии	88
4.4.Исследование механических и акустодемпфирующих свойств промышленных силуминов, модифицированных сурьмой	92
ВЫВОДЫ	98
ЛИТЕРАТУРА	100
ПРИЛОЖЕНИЕ	109

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Системы алюминиево-кремниевых сплавов служат основой большинства литейных алюминиевых композиций. Прочностные характеристики силуминов невысокие, особенно низка пластичность в связи со структурными особенностями литых сплавов – грубыми хрупкими включениями кремния и интерметаллических фаз. Для улучшения механических свойств и структуры литейных промышленных сплавов алюминия регулируют режимы плавки литья, условия кристаллизации отливок [1]. Но наиболее действенным фактором, определяющим благоприятное структурообразование силуминов, остается известный метод – модифицирование, т.е. измельчение структуры за счет введения в расплав перед его заливкой малых добавок модифицирующих элементов [1]. Применение системы алюминиево-кремниевых сплавов обеспечивает снижение удельной металлоёмкости узлов и конструкции при минимальной по сравнению с черными сплавами их изготовления. Силумины используются в основном как конструкционные материалы, именно механические свойства являются для них основными показателями качества [1]. Влияние состава силуминов на их механические свойства определяется в основном их фазовым составом. В литературе сведений о влиянии сурьмы на состав и свойства силумина отсутствует, побудило к изучению и разработке, на их основе, новых коррозионностойких алюминиево-кремниевых сплавов, легированного сурьмой [2].

Цель работы заключается в усовершенствовании и разработке новых алюминиево-кремниевых сплавов, на основе промышленных силуминов, модифицированных сурьмой.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

-исследованы влияние сурьмы на теплофизические свойства сплава АК12;

-изучено анодное поведение промышленных силуминов (АК7, АК12,

AK12M2), модифицированного сурьмой в среде электролита хлорида натрия;

-определены энергетические и кинетические параметры процесса окисления сплавов АК12 и АК12М2, модифицированного сурьмой в твердом состоянии;

-установлено модифицирующее влияние сурьмы на механические и акустодемфирующие свойства промышленных силуминов (АК7 и АК12), модифицированных сурьмой.

Научная новизна работы. На основе экспериментальных исследований определено влияние сурьмы на теплофизические свойства и термодинамические функции сплава АК12. Показано, что с ростом температуры зависимость удельной теплоёмкости, энтальпия и энтропия сплава АК12 увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается.

Изучен анодное поведение промышленных силуминов (АК7, АК12, АК12М2), модифицированного сурьмой в среде электролита хлорида натрия. Установлены, что оптимальная концентрация сурьмы не должна превышать 1,0 мас.% для улучшения коррозионной стойкости силуминов.

Изучен механизм процесса окисления промышленных силуминов, модифицированных сурьмой. Определены фазовые составляющие продуктов окисления и их роль в процессе окисления.

Выявлены закономерности влияния легирующих добавок на механические свойства и структуру сплавов.

Практическая значимость работы заключается в разработке новых алюминиевых сплавов с повышенными антикоррозионными, механическими и акустодемпфирующими свойствами. Разработанные сплавы на основе промышленных силуминов, модифицированных сурьмой, также обладают хорошими литейными свойствами и из них могут отливаться изделия различными способами литья.

Методы исследования и использованная аппаратура:

-метод измерения теплоемкости сплавов в режиме «охлаждения»;

-термогравиметрический метод изучения кинетики окисления сплавов (катетометра КМ-8);

-потенциостатический метод исследования сплавов (потенциостат ПИ-50.1.1).

Исследования сопровождались металлографическим (микроскоп Neophot-21), ИКС (UR-20), РФА (Дрон-1,5) методами.

Основное положения, выносимое на защиту:

-закономерности изменения теплофизических свойств и термодинамических функций сплава АК12, модифицированного сурьмой;

-коррозионно-электрохимические характеристики силуминов (АК7, АК12, АК12М2), модифицированных сурьмой в нейтральной среде;

-механизм и закономерности окисления силумина марки АК12 и АК12М2, модифицированного сурьмой, в твёрдом состоянии;

-механические и акустодемпфирующие свойства промышленных силуминов (АК7 и АК12), модифицированных сурьмой.

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

Апробация работы. Основные положения диссертации обсуждались на: республиканской научной конференции «Проблемы современной координационной химии» (Душанбе, 2011); республиканской научно-практической конференции «Из недр земли до горных вершин» (Чкаловск, 2011); республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, 2011); Международной конференции «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред» (Душанбе, 2011); республиканской конференции «Перспективы синтеза в области химии и технологии

гетеросоединений», посвященной 20-летию кафедры высокомолекулярных соединений и химической технологии (Душанбе, 2013); V Международной научно-практической конференции (Киев, 2014); V Международной научно-практической конференции «Проблемы горно-металлургической промышленности и энергетики республики Таджикистан» (Чкаловск, 2014); республиканской научно-практической конференции «Достижение инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения» (Душанбе, 2014); Международной научно-практической конференции «Вода для жизни» (Чкаловск, 2015); республиканской научно-практической конференции «Технология комплексной переработки полезных ископаемых Таджикистана» (Бустон, 2016); республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в машиностроении республики Таджикистан» (Душанбе, 2016).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 26 работ, из них 5 статьи в журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации – «Известия ВУЗов. Химия и химическая технология», «Доклады АН Республики Таджикистан», «Вестник ТГУ им. М.С.Осими» и 18 публикаций в материалах международных и республиканских конференциях. Получены 3 малых патента Республики Таджикистан на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, приложения и списка использованной литературы, включающего 80 наименований. Диссертация изложена на 117 страницах компьютерного набора, включая 41 рисунок и 30 таблиц.

ГЛАВА I. ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИЛУМИНОВ С МОДИФИКАТОРАМИ И АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ

1.1. Структура и свойства сплавов системы алюминий-кремний

Диаграмма состояния системы алюминий-кремний является базовой для всех силуминов, поскольку кремний обязательно присутствует в их составе в количестве не менее 3,4-5,0%. Эта диаграмма имеет простой эвтектический характер (Рисунок1.1) [1], эвтектика (Al-Si) кристаллизуется при 577°С и 12,5% Si [2, 3].

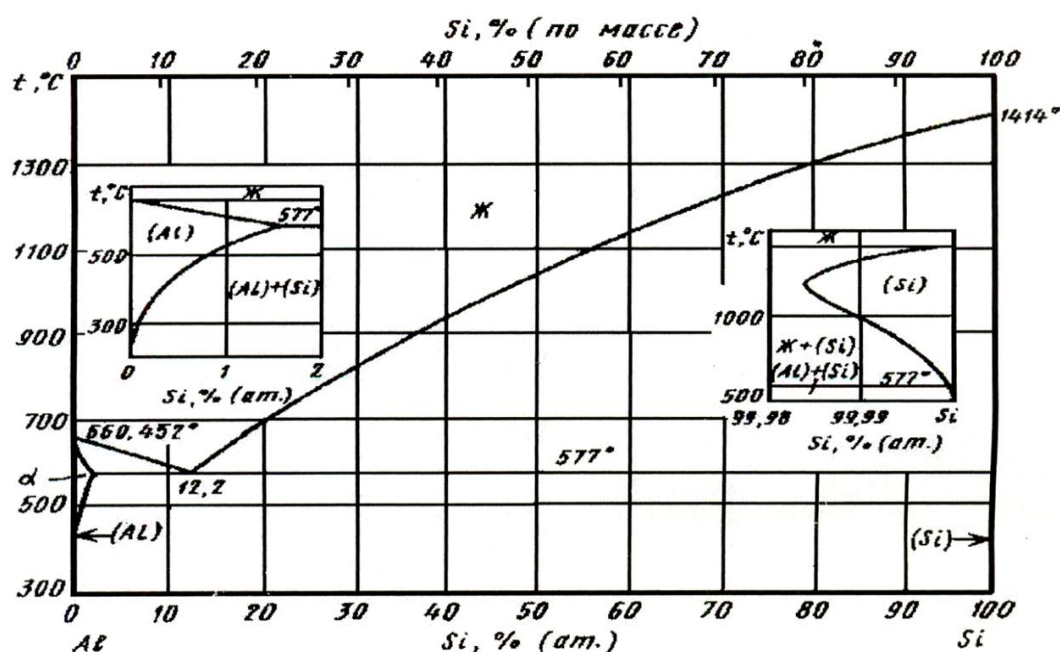


Рисунок1.1. Диаграмма состояния Al-Si [3]

Растворимость кремния в твердом алюминиевом растворе сильно зависит от температуры (табл.1.1) [4].

Таблица 1.1

Растворимость кремния в твердом алюминиевом растворе [2, 4, 5]

Растворимость Si в Al	Температура, °C								
	577	552	527	477	427	377	327	277	227
% (по массе)	1,64	1,31	1,12	0,71	0,44	0,26	0,12	0,05	0,02
% (ат.)	1,59	1,26	1,06	0,68	0,45	0,25	0,12	0,05	0,02

Быстрое охлаждение из жидкого состояния повышает растворимость кремния до 16% и смещает эвтектическую точку до 17% Si [2, 5].

Силумины обычно классифицируются по содержанию кремния относительно эвтектической концентрации: доэвтектические, эвтектические и заэвтектические. Доэвтектические силумины часто условно делят на малокремнистые (<6...7% Si) высокремнистые (>7...8% Si). Увеличение содержания кремния до эвтектической концентрации приводит к снижению температуры ликвидуса и соответственно, к уменьшению интервала кристаллизации, что благоприятно сказывается на литейных свойствах [2].

Фаза Si имеет кубическую решетку алмаза (пространственная группа Fd3m, 8) атомов в элементарной ячейке) с параметром $a=5,4285\text{Å}$, если она находится в равновесии с алюминием $\gamma=2,5\text{ г/см}^2$, HV 8700-1350 МН/м² последняя постоянно до 327°C и уменьшается до 3000 МН/м² при 628°C [2]. При температуре ниже 628°C имеет место очень небольшая деформация в кремнии и вследствие этого разрушение на границе раздела между алюминием и крупными частицами кремния [2, 6].

Давления порядка 3 ГН/м² смещает эвтектическую точку до концентрации выше 24% Si, повышает эвтектическую температуру до 1028°C и увеличивает предельную растворимость кремния до 8%. Структура сплавов вблизи эвтектического состава зависит в большей степени от скорости охлаждения, чем от содержания кремния: быстрое охлаждения способствует образованию первичного кремния, медленно увеличивает количество эвтектики [2]. Параметр решетки (a) уменьшается линейно, достигая $4,0486\text{Å}$ при 1% Si и $4,0365\text{Å}$ при 11% (в случае охлаждения методом набрызгивания на металлическую подложку). Плотность несколько увеличивается до $2,704\text{ г/см}^3$, соответствуя сплаву с 1,3% Si (если кремний входит в твердый раствор), а затем уменьшается до $2,680\text{ г/см}^3$ при 10% Si. В отожженных сплавах это снижение носит линейный характер; при 15% Si $\gamma=2,665\text{ г/см}^3$, а при 20% Si $\gamma=2,640\text{ г/см}^3$ [2]. Температурный коэффициент линейного

расширения заметно снижается: уменьшение более резкое чем при линейной зависимости; в интервале 26-328°C $\alpha=26 \cdot 10^{-6}$ м/(м·К) при 15% Si и $13 \cdot 10^{-6}$ м/(м·К) при 45% Si [при $25 \cdot 10^{-6}$ м/(м·К) для чистого алюминия]. Подобное снижение характерно и для коэффициентов, соответствующих другим температурным интервалам. Из-за различия в величинах коэффициентов линейного расширения в двухфазных сплавах возникают термические напряжения, которые могут превышать предел текучести и приводить к разрушениям вследствие термической усталости [2, 7].

Изменение объема при кристаллизации по мере увеличения содержания кремния снижается линейно и прекращается при 25% Si. Вязкость при постоянной температуре растет, достигая максимума в сплаве, отвечающем предельной растворимости Si (1,55%), а затем снижается (даже для составов за эвтектической точкой), несмотря на рост температуры ликвидуса [2].

Удельное электросопротивление увеличивается линейно до значения $3,8-3,9 \cdot 10^{-8}$ Ом м, соответствующего предельной концентрации кремния, для закаленного состояния, до $2,95 \cdot 10^{-8}$ Ом м, для отожженного состояния, а затем до $5,8 \cdot 10^{-8}$ Ом м для сплава с 25% Si. Удельное электросопротивление в жидком состоянии при 728°C быстро растет до максимума $33 \div 34 \cdot 10^{-8}$ Ом м при 2,5-6% Si, затем падает до минимума $28 \cdot 10^{-8}$ Ом м при 8% Si и вновь поднимается до $45 \cdot 10^{-8}$ Ом м при 15% Si. В доэвтектических сплавах кривые зависимости электросопротивления от температуры имеют разрывы у линий солидуса и ликвидуса. Температурный коэффициент электросопротивления медленно уменьшается до $3,3 \cdot 10^{-12}$ Ом м/К [1], соответствуя сплаву с 70% Si. Магнитная восприимчивость несколько снижается до $15 \cdot 10^{-3}$ мм³/моль; отвечая 1,55% Si [1, 8].

Твердость по Виккерсу растет почти линейно, достигая 550-750 МН/м² при 20% Si и 1000 МН/м² при 70% Si. Механические свойства бинарных сплавов в меньшей степени зависят от состава, чем от распределения и

формы кристаллов кремния. Небольшие округлые, равномерно распределенные частицы (эвтектические или избыточные) приводят к высокой пластичности и относительно высокой прочности; граненные игольчатые кристаллы несколько повышают прочность, но существенно снижают пластичность, сопротивление удару и усталости. Разрушение возникает около частиц кремния, после чего деформируется матрица. Можно повысить прочность на 60-70% с помощью электроннолучевой плавки и быстрой последующей кристаллизации. На рисунок 1.2 показано изменение свойств в зависимости от содержания кремния [2].

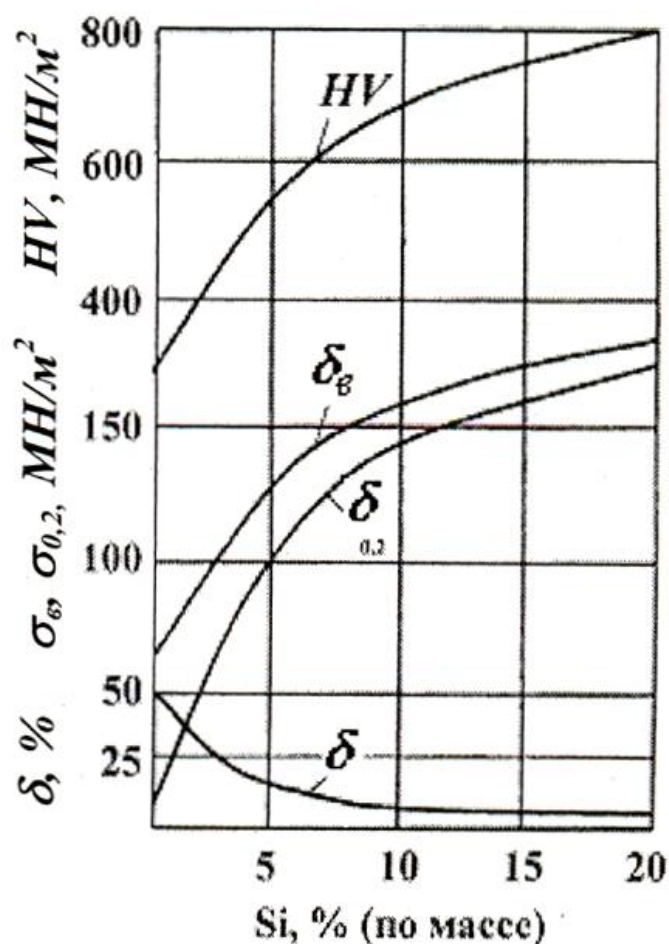


Рисунок 1.2. Механические свойства сплавов Al-Si в зависимости от содержания кремния [2, 8].

Закалка мало влияет на свойств силумина. Наблюдается некоторый прирост прочности, но меньший, чем в результате холодной деформации. Сплавы Al-Si очень быстро разупрочняются с увеличением температуры.

Удлинение достигает максимума примерно при температуре солидуса и потом быстро снижается. Увеличение модуля упругости носит линейный характер, при 30% Si он равен 90 ГН/м^2 . Не наблюдается различия в модуле упругости модифицированных и не модифицированных сплавов. Скорость ультразвука немного увеличивается, а демпфирующая способность уменьшается по мере роста содержания кремния [2, 4].

Увеличение сопротивления ползучести с увеличением концентрации кремния незначительное; вместе с тем, важное значение имеет исходная структура и чистота сплавов. Энергия активации ползучести в интервале $228 - 328^\circ\text{C}$ составляет 1,56 эВ. Сопротивление усталости низкое, особенно при наличии первичных кристаллов кремния или если он находится в немодифицированной форме [4].

В сплавах с 1%Si и менее наибольшее сопротивление усталости соответствует закаленному состоянию; искусственное старение увеличивает предел прочности, но уменьшает усталостную прочность [4].

Электродный потенциал кремния составляет -0,28В, а у сплава с 1%Si (входящего в твердый раствор) - 0,82В при потенциале алюминия -0,86В. Большое различие в потенциалах этих двух фаз должно приводить к быстрой коррозии [2, 4]. Однако, кремний инертен в большинстве коррозионных сред, поэтому сопротивление коррозии сплавов с кремнием одинаковое или лучше, чем у алюминия. Кремний практически не оказывает модифицирующего действия при кристаллизации алюминия, но заметно влияет на горячеломкость при литье и сварке. Горячеломкость достигает максимума при концентрации, отвечающей пределу растворимости в твердом состоянии в области максимального интервала между солидусом и ликвидусом. Далее она снижается до минимума при эвтектическом составе.

Кремний снижает пластичность алюминия. Выше 428°C сплавы сверхпластичны. Это явление, вероятно, связано со сфероидизацией и коагуляцией кремния, которые наблюдаются при повышенных температурах.

При старении из-за большего несоответствия между выделениями и матрицей очень рано теряется когерентность и упрочняющий эффект невелик [1, 2]. Высокие температуры закалки и скорости охлаждения приводят к определенному ускорению ранних стадий старения и измельчению выделений, но сплавы, закаленные из жидкого состояния, старятся замедленно. Нерастворенные частицы кремния влияют незначительно или не влияют совсем на процесс старения. Зоны ГП, образовавшиеся на кластерах из избыточных вакансий, мало растут по достижении диаметра $10\div 15\text{Å}$; после этого они заменяются пластинчатыми выделениями в плоскостях матрицы (111) или (100), или округлыми беспорядочно ориентированными выделениями. Дислокации, которые на ранних стадиях проходят через когерентные зоны, теперь огибают их. Параметр решетки непрерывно растет по мере старения, причем тем быстрее, чем выше температура; при повышенных температурах возможно превышение равновесной величины, после чего решетка сжимается до значения, отвечающего равновесному состоянию. Почти такой же характер претерпевает изменения длины [2]. Удельное электросопротивление изменяется от $3,8\cdot 10^{-8}$ Ом м для закаленного сплава с 1,5% Si до $5\cdot 10^{-8}$ Ом м для плотностью состаренного сплава по режиму: 227°C , 20 ч или 327°C , 10 мин. Максимумы твердости и предела прочности совпадают: после старения при 227°C в течение 5 ч $\text{HV}=400\div 500\text{MN}/\text{m}^2$, а после старения при 427°C в течение 1 мин $\text{HV}=350\text{MN}/\text{m}^2$ [1, 2]. Поведение термоэлектродвижущей силы очень близко к поведению удельного электросопротивления. Внутреннее трение достигает максимума в процессе распада твердого раствора. Коррозионная стойкость самая высокая в свеж закаленном состоянии и самая плохая в состоянии наивысшей твердости, что соответствует структуре с максимальной дисперсностью выделений. Энергия активации, отвечающая указанному изменению свойств, составляет 1,3-1,5 эВ и очень близка к величине энергии активации диффузии, равной 1,5 эВ. Влияние содержания кремния, скорости

охлаждения при закалке, холодной деформации на процесс старения обычное: чем выше содержание кремния, выше скорость закалки и больше искажение решетки в результате деформации, тем быстрее протекает процесс старения [1, 2].

Коррозионная стойкость – второй по важности после механических свойств параметр эксплуатационной надежности конструкционных силуминов. В целом их уровень коррозионной стойкости можно назвать средним: они могут эксплуатироваться в промышленной атмосфере без защиты, либо с защитной поверхности отливок, которая обычно осуществляется окраской. Силумины не склонны к коррозии под напряжением, а скорость их коррозии на воздухе и в воде существенно зависит от состава. Окисление жидких сплавов Al-Si изучены в работах [2, 8, 10] результаты исследований процесса окисления жидких сплавов Al-Si приведены в табл.1.2 [2].

Окисление образцов сплавов околоэвтектического (10%Si) и заэвтектического (12,6% Si) составов протекает более интенсивно. Для этих сплавов характерна достаточно высокая первоначальная скорость окисления, соответствующая привесу образца $40 \div 150$ мг/см². Образование защитной пленки заканчивается через $15 \div 20$ мин. Интенсивная скорость окисления для сплава эвтектического состава при 873, 923 и 973К составляет соответственно $8,5 \cdot 10^{-4}$, $11,25 \cdot 10^{-4}$ и $15,165 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹. Кажущаяся энергия активации процесса окисления равна 52,07 кДж/моль (табл.1.2) [2].

Таким образом, если проанализировать особенности окисления силуминов доэвтектического и эвтектического составов при одинаковой (973К) температуре, то можно отметить, что с увеличением содержания кремния в алюминии вплоть до эвтектического состава наблюдается рост истинной скорости окисления от $2,77 \cdot 10^{-4}$ для чистого алюминия до $14,165 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ для сплава эвтектического состава [2].

Таблица 1.2

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления жидких сплавов Al-Si [2, 10, 11]

Содержание, мас. %		Температура окисления, K	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^4 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации (Q), кДж/моль
Al	Si			
100	0	973	2,77	74,40
		1023	4,66	
		1073	6,60	
98	2	973	3,36	65,32
		1023	5,00	
		1073	7,50	
96	4	973	3,56	64,90
		1023	5,83	
		1073	9,16	
92	8	923	3,70	61,13
		973	6,60	
		1073	14,10	
90	10	923	5,00	56,94
		973	7,22	
		1073	14,16	
87,4	12,6	873	8,30	51,08
		923	12,22	
		973	14,166	
84	16	923	6,00	68,67
		973	10,55	
		1023	12,55	
		1073	16,60	
60	40	1223	8,30	103,00
		1273	11,16	
		1323	16,66	
50	50	1373	8,33	136,91
		1423	12,50	
		1473	22,22	
40	60	1423	9,43	139,01
		1473	13,33	
		1523	20,00	
20	80	1573	12,50	159,11
		1623	16,66	
		1673	25,00	
0	100	1703	6,60	175,90
		1853	18,80	

Увеличение скорости окисления сопровождается уменьшением кажущейся энергии активации окисления от 74, 48 (для нелегированного металла) до 51,08 кДж/моль (для силумина эвтектического состава) [1]. Все это свидетельствует о значительном ухудшении структуры защитной оксидной пленки при легировании алюминия кремнием. Кроме того, при окислении немаловажную роль играет строение самой эвтектики, образующей в жидком состоянии кластеры, природа которых в доэвтектических сплавах несколько отличается от заэвтектических [2].

В работах Е.С.Филиппова и А.Н.Крестовникова [2, 12] установлено, что ближний порядок в жидких металлических сплавах изменяется с повышением температуры не монотонно, как это предполагалось ранее, а дискретно в области на 20-60°С выше линии ликвидуса и его можно рассматривать как превращение II рода [2]. При этом последнее структурное превращение перед кипением, сопровождающееся резким изменением физических свойств, было названо переходом к статистической упаковке атомов, для которой время оседлой жизни атомов равно времени перемещения атомов. Начальный этап окисления заэвтектических силуминов, содержащих 15 и 26 мас.% Si значительно растянут, особенно при более низких температурах. Процесс формирования оксидных пленок начинается через 25÷55 мин и сопровождается сложными процессами, протекающими на поверхности расплава при образовании оксидных пленок [2]. При более высоких температурах, оксидные пленки формируются быстрее и с минимальным количеством кислородных вакансий. Кажущаяся энергия активации окисления в течение первых 10÷15 мин взаимодействия с кислородом газовой фазы составляет 67, 68 для сплава с 15 мас.% Si и 88, 40 кДж/моль для сплава с 25 мас.% Si [2].

Равновесная диаграмма состояния $Al_2O_3-SiO_2$ показывает, что при взаимодействии $Al_2O_3-SiO_2$ образуется лишь одно соединение $Al_6Si_2O_{13}(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$, так называемый муллит [2, 13]. Последний плавится

с открытым максимумом при 1915°C и находится в эвтектическом равновесии с SiO_2 и Al_2O_3 . Эвтектическое превращение муллита с SiO_2 протекает при 1580°C , а с Al_2O_3 - при 1855°C , т.е. в интервале температур, при которых исследуемые сплавы подвергались окислению и оксидная пленка на их поверхности находится еще в твердом состоянии. Однако в ранее проведенных исследованиях [1, 2, 14] сообщается об образовании синтетического аналога природного минерала силлиманита состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ или Al_2SiO_5 , плавящегося конгруэнтно при 1860°C [1, 2, 4].

Проведенные авторами [13] исследования продуктов окисления сплавов системы Al-Si методом РФА свидетельствуют о том, что при температурах окисления $925 \div 1855\text{K}$ в основном образуются $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и силлиманит состава Al_2SiO_5 . Отличие от равновесной диаграммы состояния можно объяснить тем, что при высоких скоростях охлаждения образуется Al_2SiO_5 , а не $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ [1, 2].

Силумины, как эвтектического состава, так и с пониженным содержанием кремния характеризуются вполне удовлетворительной коррозионной стойкостью, преимущественно, уступая литейным сплавам типа магналий. На коррозионную стойкость сплавов типа силумина не оказывает заметное влияние содержание основного регулирующего элемента – кремния и количество эвтектики в структуре сплавов. Значительно большую зависимость несет коррозионная стойкость сплавов от строения эвтектики в этих сплавах. Так, потери массы сплава марки АК12 подвергнутого модифицированию, в два раз меньше потерь не модифицированного сплава, имеющего в структуре грубую эвтектическую составляющую [2].

1.2. Современные технологии модифицирования доэвтектических и эвтектических алюминиевых сплавов

В связи с созданием новых сплавов системы алюминий-кремний вновь возрос интерес к проблеме модифицирования структуры силуминов и других

алюминиевых литейных сплавов [15].

Несмотря на почти полувековую историю работ по модифицированию силуминов, до настоящего времени не создано единой теории, которая могла бы объяснить все многообразие явлений и последствий, связанных с осуществлением операции модифицирования [15, 16].

При использовании до- и эвтектических силуминов возникает задача модифицирования как первичных кристаллов α -Al, так и эвтектики.

В настоящее время существуют следующие теории модифицирования силуминов:

- торможение роста зарождающихся кристаллов жидкой фазой (натрий), адсорбирующейся на их поверхности (данная теория является приоритетной);

- кристаллизация силумина, которая проходит коллоидальную стадию с очень малым размером частиц твердой фазы. Добавка модификатора устраняет процесс коалесценции (укрупнения) частиц, тем самым обеспечивается получение мелкозернистой структуры [15].

В целом, известно более 40 элементов, оказывающих модифицирующее воздействие на структуру силуминов. Однако практическое применение получили только такие модификаторы, воздействующие на морфологию эвтектики, как натрий, стронций, добавки щелочных и щелочноземельных металлов [15, 17, 18].

Наибольшее распространение получил тройной модифицирующий флюс (состав, %: 40%NaCl, 45%NaF, 15%KCl), который вводят в расплав в количестве 1,6% от массы шихты при температуре 740-750°C. Другой способ введения данного флюса заключается в его введении при температуре 725-740°C после предварительного перегрева расплава до 900-1000°C. Этот способ усиливает модифицирующий эффект и повышает механические свойства [15, 19].

В работе [15, 20] отмечается, что в силуминах с содержанием кремния более 8 % эвтектический кремний занимает большую часть площади металлографического образца. При содержании кремния от 6 до 12.8 % тип эвтектической структуры, например, зернистый или модифицированный, значительно влияет на механические свойства материала, в частности, на пластичность или на относительное удлинение. Поэтому, когда при испытании образца необходимо получить более высокое относительное удлинение, алюминиевые сплавы с содержанием кремния от 6 до 12.8 % подвергают модифицированию путем добавления приблизительно 0,005–0,011% натрия [15].

Вместе с тем, применение натрия для модифицирования связано с рядом существенных недостатков: увеличение газонасыщения, снижением жидкотекучести, развитием усадочной пористости (из-за повышения коэффициента объемного сжатия при затвердевании), быстрым выгоранием, что требует возобновления модифицирования через каждые 30 мин, потерей модифицирующего эффекта после рафинирования, фильтрации, вакуумирования и др. В силуминах с содержанием кремния около 11 %, особенно для литья при низком давлении, в качестве долговременного модификатора применяют стронций. Отличие стронция от натрия как модификатора в том, что он значительно меньше выгорает из расплава, чем натрий. Стронций добавляют в количестве 0,014–0,040%. При низких скоростях охлаждения отливок модифицирование стронцием значительно менее эффективно и поэтому оно не рекомендуется к применению, например, при литье в песчаные формы [15, 19].

В работе [15, 21] было установлено, что Sr в количестве 0,02 % изменяет форму фазы эвтектического кремния с крупных пластин и игл в малые, тонко разделенные волокна в литых алюминиевых блоках цилиндров.

Стронций используется в основном в металлической форме сплава, например $AlSr_{10}$, $AlSr_5$, $AlSi_{13}Sr_{10}$ т.д. [15, 22-25]. Состав лигатуры и тип его

производства имеют решающее влияние на начало и продолжительность эффекта модифицирования. Это явление объясняется временем образования частиц Al_4Sr , которое зависит от их размера. Влияние размера и формы частиц Al_4Sr на морфологию эвтектической кремнезема и о начале и продолжительности эффекта модифицирования было изучено в работе [15, 22].

Основным недостатком стронцийсодержащих лигатур является высокая пористость сплавов [15, 26, 27].

В работе [15, 28] показано, что при введении стронция из расчета всей массы шихты с отходами в алюминиевый сплав необходимо рафинировать после модифицирования. Если стронций вводят из расчета массы шихты без учета отходов, то сплав можно рафинировать до модифицирования. При введении стронция вместо натрия необходимо учитывать его влияние на усадочные процессы [15].

В работе [15, 19] было показано, что для повышения механических свойств доэвтектического силумина АК9, содержащего титан, а следовательно и для снижения брака литых колес по вине металла, можно предложить модифицирование сплава 0,04 % Sr совместно с 0,02 % В. Временное сопротивление разрыву такого сплава составляет 250 МПа, относительное удлинение – 6,3 % [15].

В работе [15, 28] отмечается, что при литье под давлением фосфор, как и натрий, обладает существенным недостатком: продолжительные выдержки расплава в раздаточной печи приводят к выгоранию модификатора и потере модифицирующего эффекта.

В работе [15, 19] предложено в качестве модификатора использовать сурьму в количестве до 0,3 %. Модифицирующий эффект при этом не снижается при выдержке до 4 ч, но полностью снижается в присутствии натрия. Модифицирование силуминов сурьмой сопровождается улучшением жидкотекучести, уменьшением усадочной пористости и склонности к

образованию трещин. Этот способ модифицирования применяется во Франции [15].

В работе [15, 19] отмечается также возможность и целесообразность модифицирования эвтектики в силуминах кальцием, что, по сравнению с модифицированием натрием, в меньшей степени приводит к образованию усадочных рыхлота. Кроме того, кальций резко усиливает действие натрия [15].

Известна также возможность модифицирования сложнолегированных силуминов германием. Отмечается, что введение 0,2–0,4 % германия способствует выделению эвтектики в структуре сплавов в ориентированной каркасной форме, что благоприятно сказывается на прочностных характеристиках и герметичности. Кроме того, существенно возрастает жидкотекучесть сплавов, уменьшается зона пористости и измельчается макрозерно [15, 19].

Наиболее эффективными модификаторами α Al в сплавах на основе алюминия являются переходные металлы (Sc, Ti, Nb, Zr и другие), а также В. Наиболее распространено модифицирование алюминиевых сплавов титаном, который вводят, как правило, в виде лигатуры, реже используют цирконий и бор. Очень хорошие результаты дает совместное модифицирование титаном и бором [15, 19].

В работе [15, 29] показано, что применение мелкокристаллической лигатуры для модифицирования сплава АК9Т целесообразнее, чем использование Cl- и F- содержащего флюса.

Принципиальная возможность применения мелкокристаллического сплава на основе алюминия, содержащего титан и сурьму, в качестве модификатора основных фазовых составляющих структуры алюминиево-кремниевых сплавов приведен в работе [15, 30]. Установлено, что обработка этими модификаторами доэвтектических и эвтектических силуминов в количестве 0,6 мас% от веса расплава позволяет одновременно

диспергировать основные фазовые составляющие отливок от 3 до 30 раз и повысить экологическую безопасность процессов литья. При литье под давлением отливок из силумина АК12 введение таких мелкокристаллических алюминиевых сплавов позволяет снизить брак по газо-усадочной пористости в среднем на 13,7%.

Возможность модифицирования силуминов лигатурами Al–Ti–V и Al–Ti описана в работах [15,31, 32]. В немодифицированном сплаве, прежде всего, обращает на себя внимание характерная для структур, отлитых под давлением сплавов, ярко выраженная разнотернистость, которая в образцах опытного сплава при введении лигатуры Al–5%Ti–1%V сведена к минимуму. Степень измельчения зерна первичных кристаллов твердого раствора составила от 0,09–0,18 до 0,06 мкм, то есть достигнуто измельчение в 1,6–3 раза. Строение дендритов стало дисперснее – толщина вторичных ветвей дендритов уменьшилась от 0,027–0,036 до 0,008–0,016 мкм. При этом следует особо отметить более равномерное распределение по сечению образца и очевидную стабилизацию размеров зерен [15].

Изменение морфологии дендритов также существенно. Дендриты нерегулярной формы исходного сплава в результате модифицирования преобразовались в дендриты с внешними очертаниями, близкими к сферическим. В отливках цилиндр мотопилы «Дружба» обнаружено уменьшение разнотернистости, измельчение зерна, лучшая равномерность распределения по сечению стенки отливки, стабилизация размеров зерен выражена также достаточно ясно. Изменение морфологии дендритов после модифицирования в отливке выражено менее четко. Модифицирование позволило практически полностью устранить пористость в этом сечении, что объясняется положительным действием титана, связывающего водород в гидриды до кристаллизации основной массы сплава [15, 31].

В работе [15, 23] предложена технология получения лигатур с переходными металлами, обладающими повышенными модифицирующими

и легирующими свойствами. Сплавы АЛ9 и АЛ5М обрабатывали лигатурами двух типов: стандартной (полученной литьем в кокиль) и опытной (полученной высокоскоростной кристаллизацией перегретого расплава). Составы чушковых (стандартных) лигатур – Al–2,4%Zr и Al–2,7%Ti, опытных – Al–5%Zr и Al–2,6%Ti. Выявлено, что легирование сплава до 0,7 % Zr не влияет на размер макрозерна, а при его увеличении до 0,14 % зерно измельчается вдвое. Дополнительное легирование Ti усиливает эффект модифицирования литой структуры. При суммарной концентрации Ti и Zr появляются избыточные алюминиды сложного состава $Al_3(Zr,Ti)$. Обнаружено, что опытные лигатуры не вызывают измельчения литого зерна, однако положительно влияют на размеры дендритной ячейки и эвтектического Si, а в структуре отливок, несмотря на повышенное суммарное содержание Ti и Zr (0,30 мас%), отсутствуют избыточные алюминиды [15].

В работе [15, 34] в качестве модификатора доэвтектического силумина предложено использовать лигатуру 55Zr–45Cu, полученную закалкой из жидкого состояния при скоростях охлаждения 107–108 К/с в виде аморфной ленты толщиной 0,08 мм с прочностью 500 МПа, и показано, что цирконий в составе лигатуры 55Zr–45Cu обеспечивает при расходе лигатуры 0,3 % от массы модифицируемого сплава повышение предела прочности на растяжение сплава АК7М2 на 35 % и относительного удлинения в 2,6 раза по сравнению с немодифицированным сплавом и на 24 % и в 1,6 раза, соответственно, по сравнению со сплавом, модифицированным пластинами толщиной 6 мм [15].

В последнее время в литературе появляется все больше публикаций, оценивающих возможность модифицирования литейных сплавов ультрадисперсными порошками [15, 35-37]. Это связано с тем, что ультрадисперсные порошки (УДП) обладают высокой поверхностной активностью, способны существенно улучшать микроструктуру сплава,

увеличивать когезию частиц порошкового материала. А при образовании мелкозернистой структуры в процессе кристаллизации важное значение, как известно из литературы [15, 38-41], играет концентрация зародышей кристаллизации [15].

Таким образом, разработка методов модифицирования алюминиевых сплавов является одним из перспективных направлений повышения качества отливок, получаемых методом литья под низким давлением [15].

1.3. Анодные процессы при электрохимической коррозии металлов [42]

Простейшими анодными реакциями являются такие, в результате которых образуются растворимые гидратированные и комплексные катионы, которые отводятся от анода путем диффузии, миграции (перенос за счет электрического поля) или конвекции [42].

Полярные молекулы жидкости электростатически взаимодействуют с заряженными ионами, образуют сольватные (в случае воды-гидратные) комплексы. Обладающие значительно меньшим запасом энергии чем ионы в кристаллической решетки металла. Величину этого понижения можно оценить, исходя из соображений предложенных Борном. Полный электрический заряд в вакууме обладает энергией, равной потенциальной энергии. Для определения величины энергии заряда представим, что проводящая сфера радиусом r имеет заряд q . Внесение еще одной части заряда dq в сферу должно быть встречено отталкивающими силами $df=qdq/r$. Поистине огромное уменьшение энергии иона в водном растворе указывает на устойчивость такого состояния в нем. Таким образом, причиной перехода атомов металла с поверхности и их ионизация является электростатическое взаимодействие (сольватация) ионов металла с полярными молекулами растворителя. Следовательно, схему реакции ионизации в контакте с растворителем правильнее записать в виде [43]:



При значительном торможении анодной реакции ионизации металла

скорость коррозионного процесса может понизиться на несколько порядков. Такое состояние металла принято называть анодной пассивностью. Пассивность можно определить следующим образом: пассивность - состояние повышенной коррозионной устойчивости металла или сплава (в условиях, когда термодинамически он является реакционно способным), вызванное преимущественным торможением анодного процесса т.е. может произойти так, что в реальных условиях скорость коррозии "активных" элементов оказывается весьма незначительной в следствии наступления пассивного состояния. На склонность к пассивному состоянию влияет природа системы металл-раствор. Наибольшую склонность к переходу в пассивное состояние проявляют Ti, Ni, Al, Mg, Fe, Co и др. [42, 44, 45].

При наличии в растворе газообразного кислорода и не возможностью протекания процесса коррозии с водородной деполяризацией основную роль деполяризатора исполняет кислород. Коррозионные процессы, у которых катодная деполяризация осуществляется растворенным в электролите кислородом, называют процессами коррозии металлов с кислородной деполяризацией. Это наиболее распространенный тип коррозии металла в воде, в нейтральных и даже в слабокислых солевых растворах, в морской воде, в земле, в атмосфере воздуха [46].

Общая схема кислородной деполяризации сводится к восстановлению молекулярного кислорода до иона гидроксида:



Каждый процесс с кислородной деполяризацией включает следующие последовательные стадии:

- растворение кислорода воздуха в растворе электролита.
- транспортировка растворенного кислорода в растворе электролита (за счет диффузии или перемешивания) к слою Прандтля.
- кислородное перенос в диффузионном слое электролита толщиной или в пленке продуктов коррозии металла к катодным участкам поверхности.

-Ионизация кислорода:

а) в щелочных и нейтральных растворах $O_2 + 4e + 2 H_2O = 4OH_{(водн)}$ [42]

б) в кислых растворах $O_2 + 4e + 4 H^+_{(водн)} = 2H_2O$ [42]

Диффузионный или конвективный перенос ионов OH от катодных участков поверхности корродирующего металла в глубь электролита [42].

В реальных условиях коррозии металла наиболее затрудненными стадиями процесса являются:

а) реакция ионизации кислорода на катоде. Возникающую при этом поляризацию называют перенапряжением кислорода. Говорят, что процесс идет с кинетическим контролем.

б) диффузия кислорода к катоду, либо перенапряжение диффузии. В этом случае, говорят, что процесс идет с диффузионным контролем [42].

Возможны случаи когда обе стадии - ионизация кислорода и диффузия кислорода оказывают влияние на процесс [42].

1.4. Постановка задача

Анализ литературных источников показал, что самым распространенным модификатором доэвтектических и эвтектических силуминов является натрийсодержащий флюс, позволяющий наиболее эффективно измельчать алюминиево-кремневую эвтектику, но практически не изменяющий размеры включений зерен α -фазы. Для модифицирования включений первичного кремния заэвтектических силуминов в основном используют фосфорсодержащие лигатуры. Оба вида модификаторов являются экологически небезопасными веществами и не позволяют одновременно измельчать основные фазовые составляющие алюминиево-кремниевых сплавов [42, 47].

В связи с этим авторы [42, 47], изучали теплофизических, механических свойства и анодное поведение промышленных силуминов, модифицированного сурьмой представляет интерес и были сформулированы следующие задачи:

- исследовать влияние сурьмы на теплофизические свойства сплава АК12;
- изучить анодное поведение промышленных силуминов (АК7, АК12, АК12М2), модифицированного сурьмой в среде электролита хлорида натрия;
- определить модифицированного сурьмой на кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов АК12 и АК12М2, в твердом состоянии;
- установить модифицирующее влияние сурьмы на механические и акустодемпфирующие свойства промышленных силуминов (АК7 и АК12), модифицированных сурьмой.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ СУРЬМА НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛУМИНОВ

2.1. Методы исследования и материалы

Измерение теплоемкости твердых тел режиме охлаждения.

Теплоемкость представляет собой одно из важнейших физических свойств твердых тел, характеризующее изменение состояния вещества с температурой. Изучение зависимости удельной теплоёмкости является одним из основных методов исследования структурных и фазовых превращений в сплавах. Из температурной зависимости теплоемкости можно определить другие физические характеристики твердого тела: температуру и тип фазового превращения, температуру Дебая, энергию образования вакансий, коэффициент электронной теплоемкости и др [48].

Для оценки теплоемкости твердых химических соединений может быть использовано правило Неймана-Коопа, в соответствии с которым мольная теплоемкость твердого химического соединения равна сумме атомарных теплоемкостей элементов, атомы которых входят в состав молекулы данного соединения [4, 48].

В данной работе для измерения удельной теплоемкости металлов использован метод охлаждения. 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 dQ , теряемое предварительно нагретым телом массы m при его охлаждении на dT градусов, будет равно [48, 49, 50, 51]:

$$dQ = cm dT, \quad (2.1)$$

где: c -удельная теплоемкость вещества, из которого состоит тело [48].

Потеря энергии происходит через поверхность тела. Следовательно, можно считать, что количество теплоты dQ_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 [48]:

$$dQ_s = -\alpha(T - T_0)Sd\tau. \quad (2.2)$$

где: α - коэффициент теплоотдачи - плотность теплового потока при перепаде температур на 1К, который измеряется в Вт/(м²·К). В реальности он не всегда постоянен и может даже зависеть от разности температур, делая закон приближительным. Если рассматривать тепловой поток как вектор, то он направлен перпендикулярно площади поверхности, через которую протекает. α - количество теплоты, отдаваемое с 1 м² поверхности за единицу времени при единичном температурном напоре. Оно зависит от вида теплоносителя и его температуры; от температуры напора, вида конвекции и режима течения; от состояния поверхности и направления обтекания; от геометрии тела. Поэтому α величина расчётная, а не табличная, определяется экспериментально [48, 52].

Если тело выделяет тепло так, что температура всех его точек изменяется одинаково, то будет справедливо равенство [48]:

$$dQ = dQ_s \text{ и } C m dT = -\alpha(T - T_0)Sd\tau. \quad (2.3)$$

Выражение (2.3) можно представить в виде [4]

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

Полагая, что C , α , T и T_0 в работе [4] малом интервале температур не зависят от координат точек поверхности образцов, нагретых до их одинаковой температуры при одинаковой температуре окружающей среды, напомним соотношение (2.4) для двух образцов в следующем виде [48]:

$$C_1 m_1 S_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_2 m_2 S_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2. \quad (2.5)$$

При использовании этой формулы для двух образцов (эталоны и любого другого), имеющих одинаковые размеры $S_1 = S_2$ и состояние поверхностей, предполагают, что их коэффициенты теплоотдачи равны $\alpha_1 = \alpha_2$ и тогда [4, 48]:

$$C_1 \tau_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_2 \tau_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2. \quad (2.6)$$

Следовательно, зная массы образцов m_1 и m_2 , скорости охлаждения образцов и удельную теплоемкость C_1 , можно вычислить скорости охлаждения и удельную теплоемкость C_2 из уравнения [53, 48]:

$$C_2 = C_1 \frac{m_1}{m_2} \cdot \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 / \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2 \quad (2.7)$$

Зависимость температуры от времени охлаждения образцов подчиняется следующей формуле [48]:

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau} \quad (2.8)$$

где: a, b, p, k – константы.

Дифференцируя (2.8) по τ , получим [53, 54]

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau} \quad (2.9)$$

По формуле (2.9) нами была вычислена скорость охлаждения образцов. Используя вычисленные данные по теплоемкости сплава и экспериментально полученные величины скоростей охлаждения, был вычислен коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ ($\text{Вт/К} \cdot \text{м}^2$) по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{Cm \frac{d\dot{Q}}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}. \quad (2.10)$$

где m , и S – масса и площадь поверхности образца, T и T_0 – температура образца и окружающей среды, соответственно [48, 55-57].

Измерение теплоемкости сплавов производилось на установке [48], представленной на рисунке 2.1 [48].

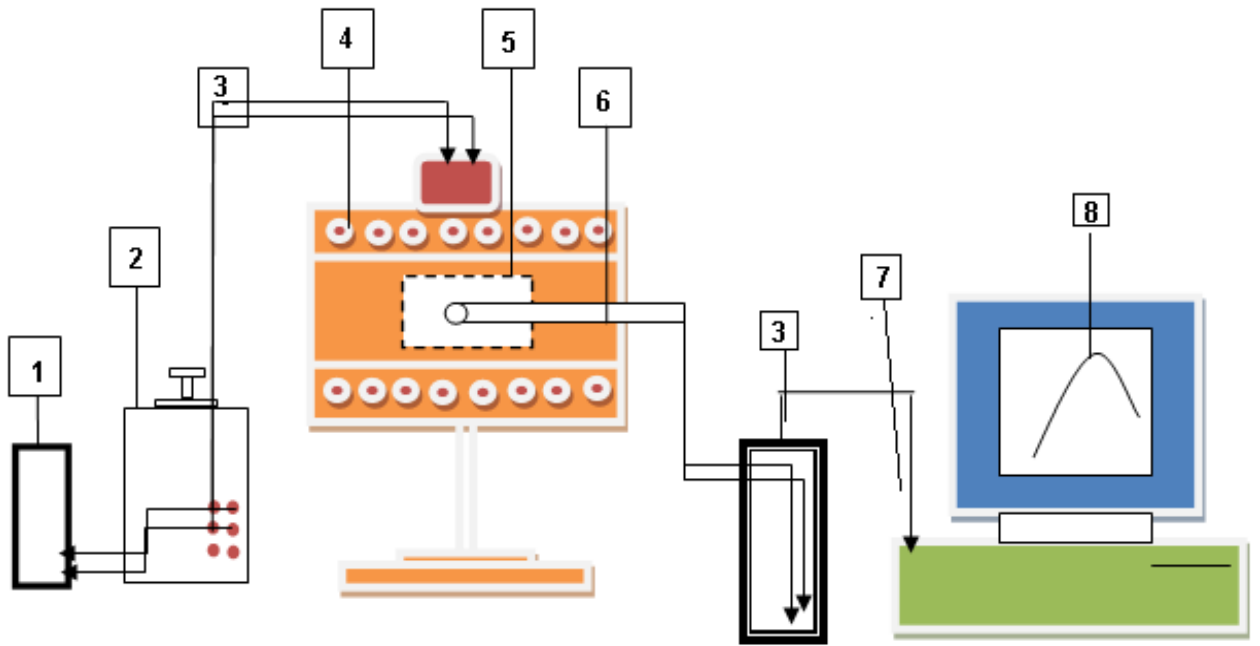


Рисунок 2.1.Схема установки для измерения теплоёмкости металлов и сплавов [4, 53]

Электродпечь 4 смонтирована на скамье, по которой она может перемещаться вправо и влево. Образец 5 (тоже может перемещаться) представляет собой цилиндр высотой 30 мм и диаметром 16 мм с высверленным каналом с одного конца, в который вставлена термопара 6. Термопары подведены к цифровому измерителю UT71B7 [4, 48], который производит прямую фиксацию результатов измерений на компьютере 8 в виде таблицы. Точность измерения температуры 0.1°C [4, 48]. Печь включается через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) 2, при напряжении 30 В, которое показывает цифровой измеритель 9208 L1. По показаниям термометра отмечается значение начальной температуры [4, 48]. Вдвигается образец в печь и нагревается до определённой температуры. Температура контролируется по показаниям цифрового измерителя UT71B7 [4, 48]. Затем образец быстро выдвигается из печи, фиксируется на компьютере 8 температура и одновременно начинается отсчет времени через каждые 10 сек. при охлаждении образца до комнатной температуры [4, 48]. Вся обработка результатов измерений производилась с помощью программы

MSExcel [4, 48]. Графики зависимости температуры охлаждения (Т) образца от времени (t): $T=f(t)$ строились с помощью программы SigmaPlot [4, 48]. Коэффициент регрессии составлял 0.998 [4, 48].

Образцы для исследование. Сплавы для исследования были получены в тиглях из оксида алюминия в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 750-850°C с использованием промышленных силуминов (АК7, АК12 и АК12М2) и металлический сурьма (марка СуМ1) [2, 48, 58]. Шихтовка сплавов проводилась с учётом угара металлов. Состав полученных сплавов выборочно контролировался химическим анализом, а также взвешиванием образцов до и после сплавления.

Аналитический контроль основных компонентов промышленных силуминов проводилось спектральным методом по стандартным (эталонным) образцам. Химический состав исследованных сплавов приведены в табл.2.1. [59, 60]

Таблица 2.1

Химический состав исследованных сплавов [59, 60]

Марка сплава	Содержание основных компонентов, мас.%					
	Si	Cu [61]	Mg [61]	Mn [61]	Ti [61]	Fe [61]
АК7	7,5	-	0,32	0,35	-	0,40
АК12	11,1	-	-	-	-	0,83
Медистый силумин	8,0	3,0	0,25	0,30	0,12	0,36

В дальнейшем исследованию подвергались сплавы, у которых разница в массе до и после сплавления не превышала 2% (отн.) [1].

Образцы для исследования представляли собой стержни диаметром 16 мм, длиной 30 мм [48].

2.2. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функции сплава АК12

Исследования проводились в интервале температур 293-873К. По формуле (2.11) вычисляли температурную зависимость скорости охлаждения образцов сплава АК12, который представлен на рисунке 2.2:

$$T = 457.1194 \exp(-0.003307 \tau) + 334.4543 \exp(-9.3002 \cdot 10^{-5} \tau) \quad (2.11)$$

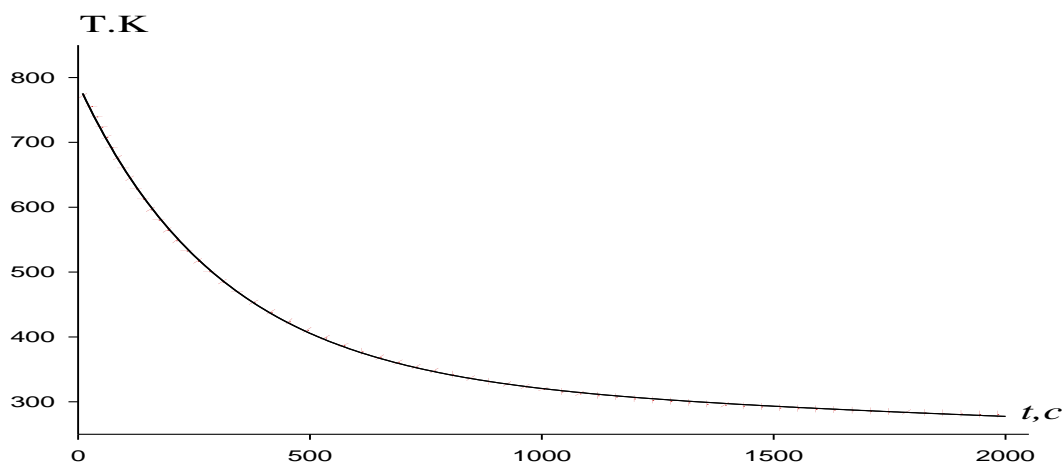


Рисунок 2.2. Зависимость температуры от скорости охлаждения сплава АК12 [62, 64, 65]

Дифференцируя уравнение (2.11) от τ , для скорости охлаждения сплава АК12. По методике [50, 57, 62, 63] нами были вычислены скорости охлаждения образцов, графический вид которого приведена на Рисунок 2.3.

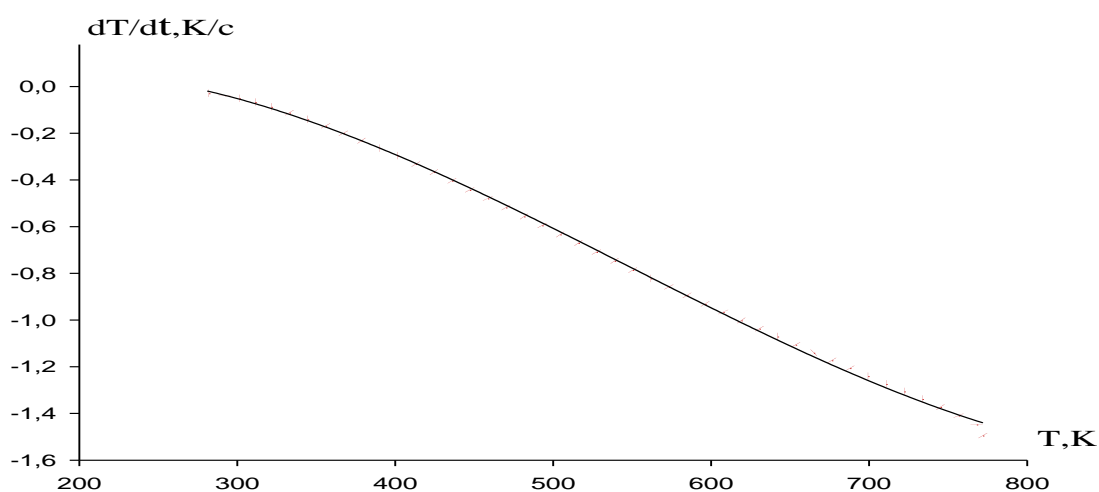


Рисунок 2.3. Зависимость скорости охлаждения сплава АК12 от температуры [62, 64, 65]

Ввиду того, что в литературе отсутствуют сведения о величине коэффициента теплоотдачи кремния и меди, авторами [4, 58, 59, 64, 65] выполнен расчёт температурной зависимости $\alpha(T)$, C_p для данных металлов по уравнению:

$$\alpha = \frac{Cm \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}, \quad (2.12)$$

где m , и S - масса и площадь поверхности образца, T и T_0 – температура образца и окружающей среды, соответственно.

Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АК12 имеет вид (рис. 2.4):

$$|\alpha(T)| = -5.6268 + 0.0030428T + 9.16 \cdot 10^{-5}T^2 - 7.7012 \cdot 10^{-8}T^3, \quad (2.13)$$

На рисунок 2.5 приведена удельная теплоемкость сплава АК12. Для температурной зависимости удельной теплоемкости Дж/(кг·К) сплава АК12 в интервале температур 300 - 850К экспериментально получено следующее уравнение:

$$C_p^{AK12} = 641.7026 + 0.6704T - 7.2262 \cdot 10^{-4}T^2 + 6.5482 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (2.14)$$

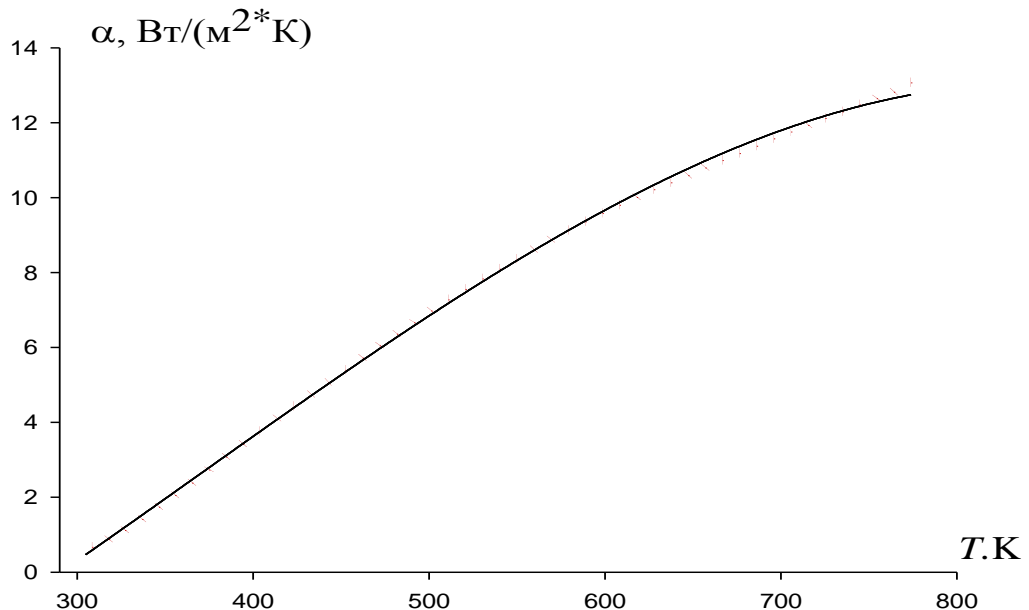


Рисунок 2.4. Зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АК12 от температуры [62, 64, 65]

Использованы интегралы от молярной теплоемкости (Дж/моль·К) для расчета температурной зависимости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса:

$$C_p = 17.4029 + 0.0181T - 1.9597 \cdot 10^{-5} T^2 + 1.7758 \cdot 10^{-8} T^3 \quad (2.15)$$

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p(T) dT, \quad S(T) = \int_0^T C_p(T) d \ln T, \quad G(T) = H(T) - TS(T). \quad (2.16)$$

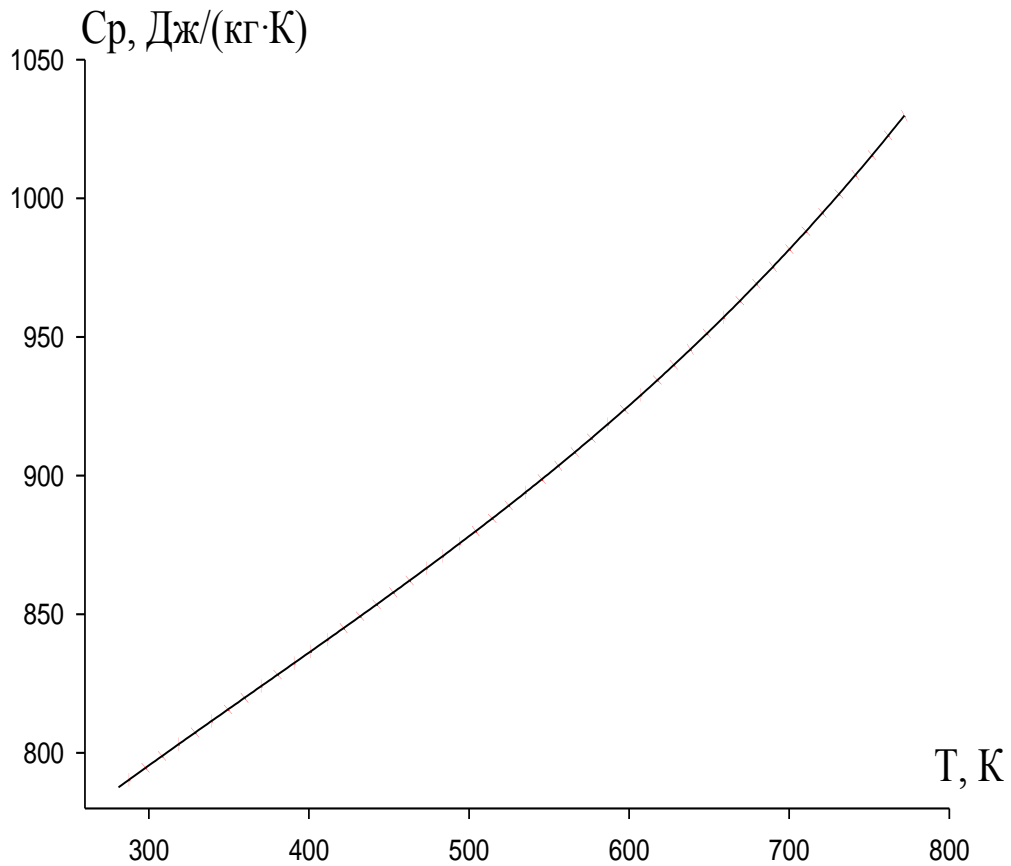


Рисунок 2.5. Зависимость температуры и удельной теплоёмкости (C_p) для сплава АК12 [62, 64, 65]

Для температурных зависимостей, энтальпии (Дж/моль), энтропии (Дж/(моль·К)) и энергии Гиббса (Дж/моль) сплава АК12 получены следующие уравнения (рис. 2.6-2.8):

$$H(T) = H(0) + 17.4029T + 0.00905T^2 - 6.5323 \cdot 10^{-6} T^3 + 4.4395 \cdot 10^{-9} T^4$$

$$S(T) = 17.4029 \ln T + 0.0181T - 9.7985 \cdot 10^{-6} T^2 + 5.9193 \cdot 10^{-9} T^3$$

$$G(T) = -17.4029T(\ln T - 1) - 0.00905T^2 + 3.2662 \cdot 10^{-6} T^3 - 1.4798 \cdot 10^{-9} T^4$$

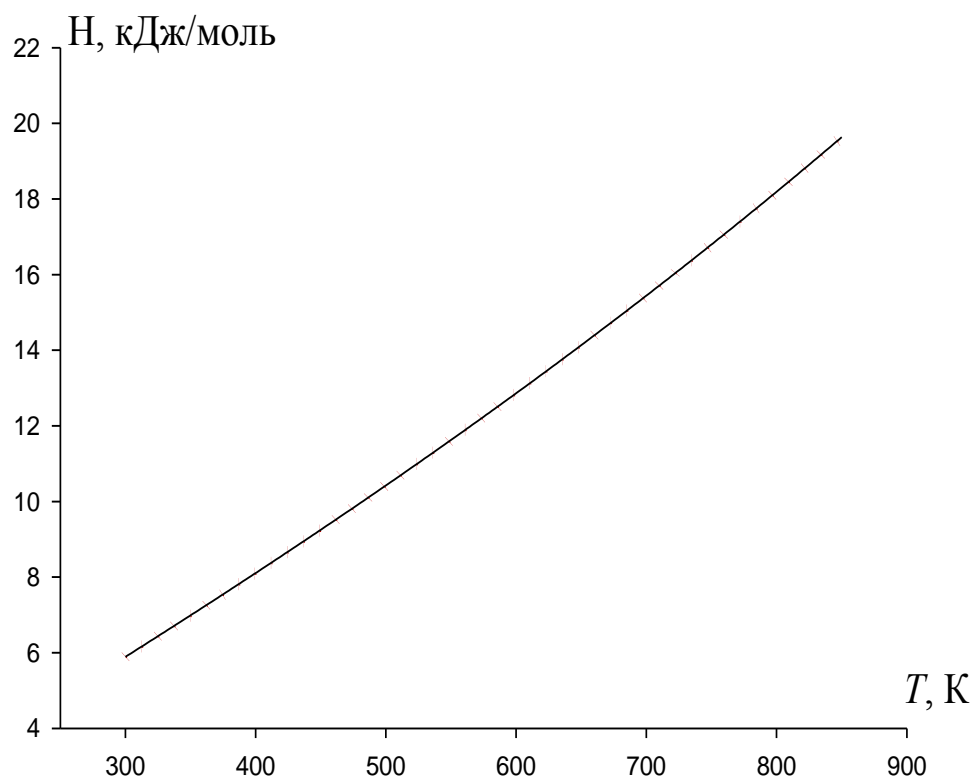


Рисунок 2.6. Зависимость энтальпии сплава АК12 от температуры [62, 64, 65]

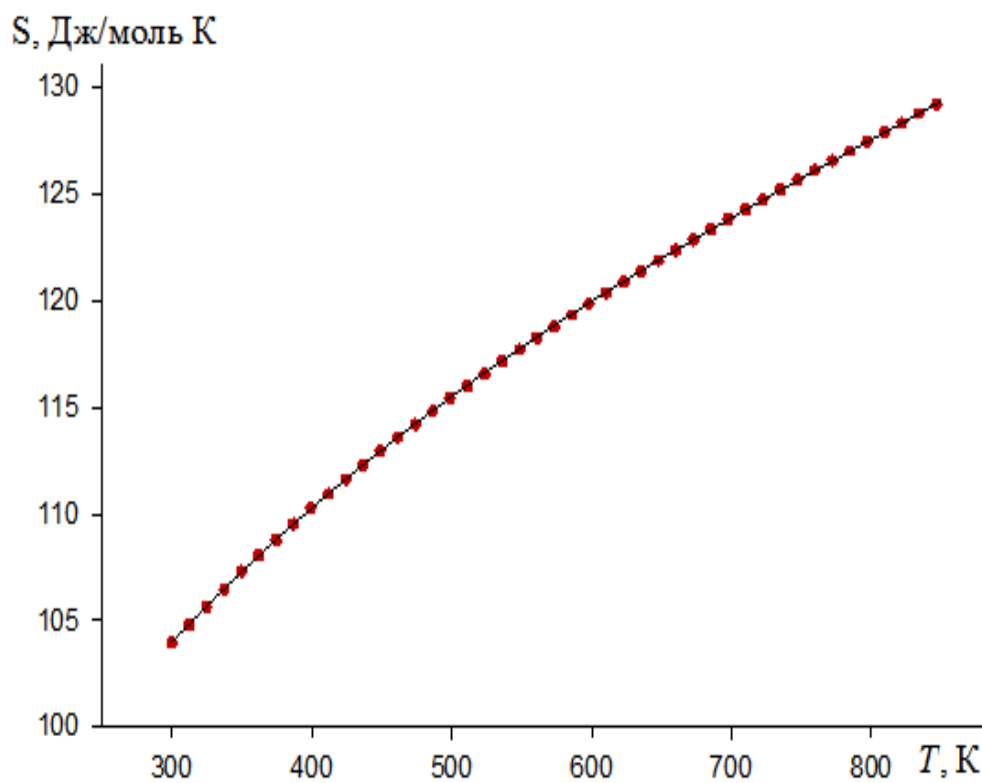


Рисунок 2.7. Зависимость энтропии сплава АК12 от температуры [62, 64, 65]

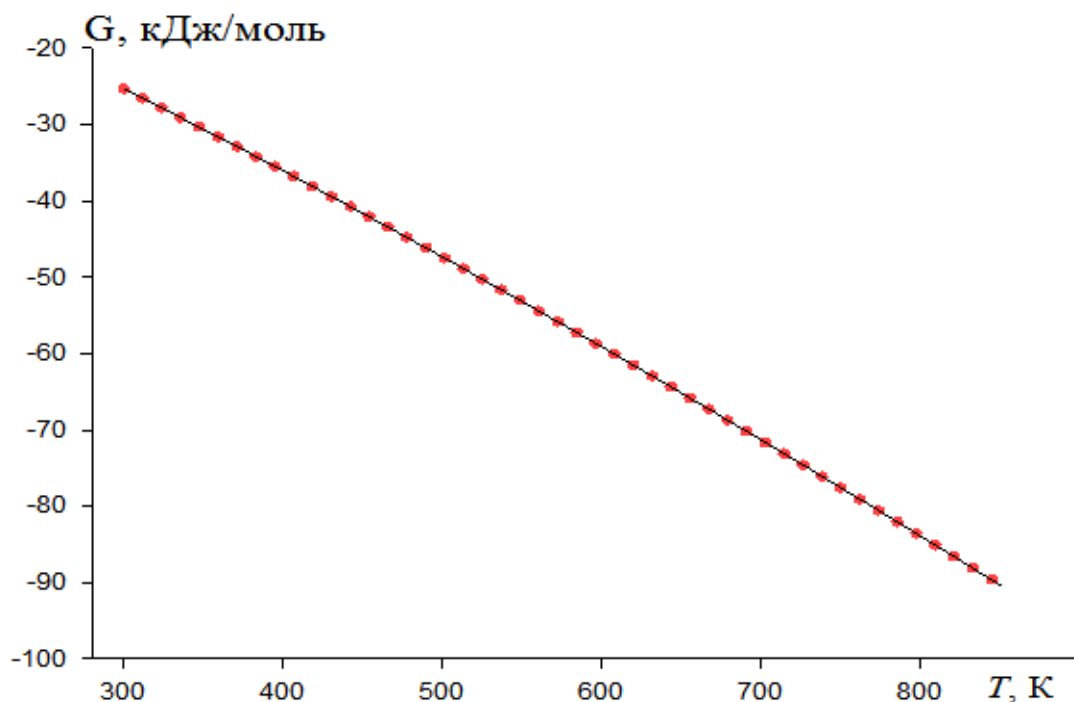


Рисунок 2.8. Зависимость энергии Гиббса сплава АК12 от температуры [62, 64, 65]

С ростом температуры удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплава АК12 увеличивается. Таким образом, получены уравнения температурной зависимости термодинамических функций сплава АК12 энтальпия, энтропия и энергии Гиббса, которые с точностью $R_{\text{корр}} = 0.999$ описывают эти свойства.

2.3. Теплофизические свойства и термодинамические функции модифицированного сурьмой сплава АК12 [62, 64, 65]

Экспериментально полученные зависимости температуры образцов модифицированного сурьмой сплава АК12 представлены на рисунок 2.9.

Дифференцируя полученные зависимости температуры охлаждения образцов сплавов от времени получаем уравнение для определения скорости охлаждения сурьмой с сплава АК12 в виде:

$$\frac{dT}{d\tau} = -ab \exp(-b\tau) - pkk \exp(-k\tau). \quad (2.17)$$

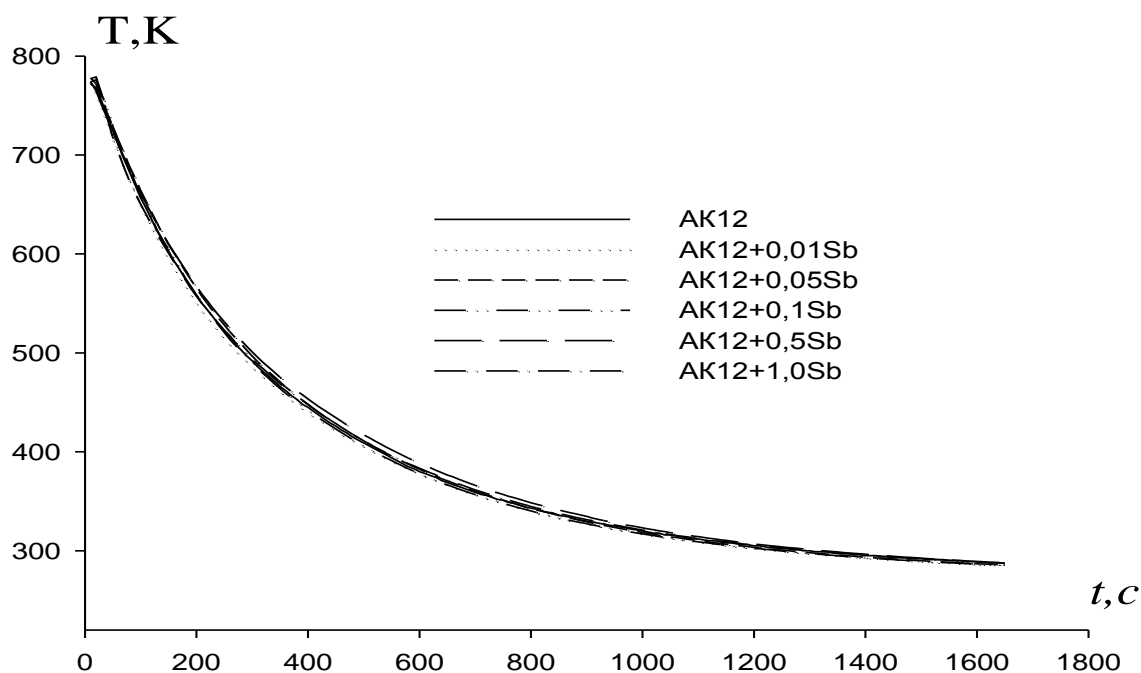


Рисунок 2.9. Зависимости температуры образцов (Т) от времени охлаждения модифицированного сурьмой сплава АК12 [62, 64, 65]

Нами были вычислены скорости охлаждения образцов сплавов. Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение (2.17) для исследованных сплавов приведено в таблице 2.2 и на рисунок 2.10.

Таблица 2.2

Значения a , b , p , k , ab , pk из уравнение (2.17) для исследованных сплава [62, 64, 65]

Содержание Sb, в сплаве АК12, мас%	a , К	b , 10^{-3} c^{-1}	p , К	$k \text{ c}^{-1}$	ab , Kc^{-1}	pk , Kc^{-1}
-	457,11	3,31	333,45	$9,3 \cdot 10^{-5}$	1,51	0,03
0,01	432,20	3,59	353,29	$1,4 \cdot 10^{-4}$	1,55	0,049
0,05	475,86	3,09	318,08	$6,9 \cdot 10^{-5}$	1,47	0,021
0,1	462,72	3,41	335,97	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1,57	0,033
0,5	464,44	2,97	420,19	$6,8 \cdot 10^{-5}$	1,37	0,028
1,0	462,17	3,13	321,79	$6,9 \cdot 10^{-5}$	1,44	0,022

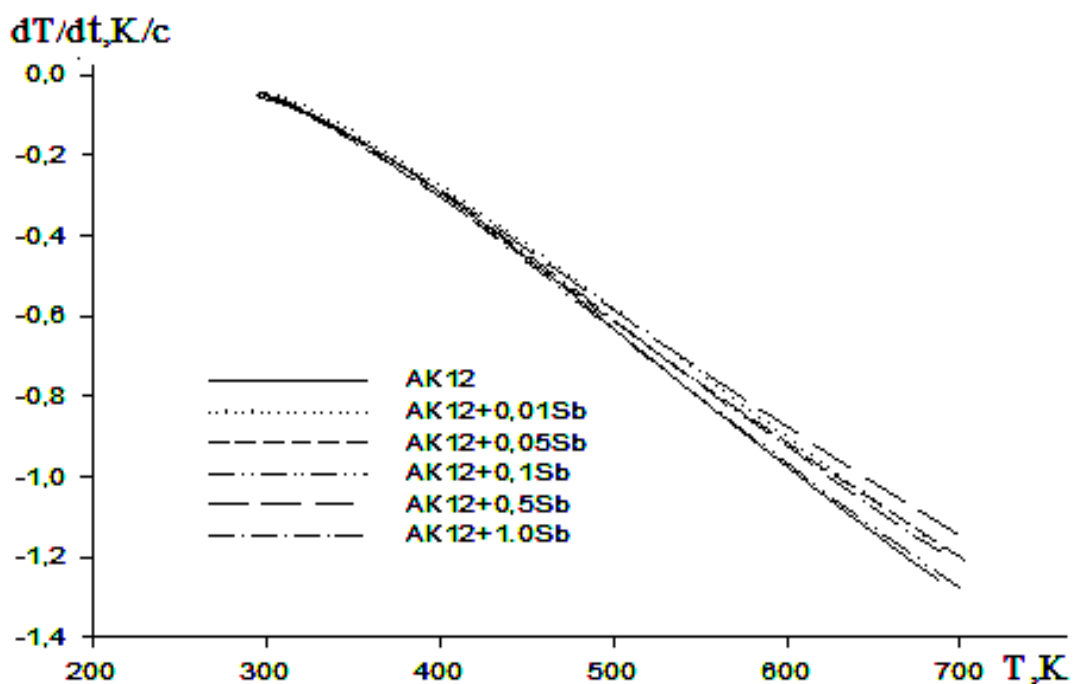


Рисунок 2.10. Температурная зависимость скорости охлаждения модифицированного сурьмой сплава АК12 [62, 64, 65]

Вся обработка результатов производилась на MSExcel и графики строились с помощью программы SigmaPlot. Коэффициент регрессии составлял не менее 0,998. Для вычисления удельной теплоемкости сплава АК12, модифицированного сурьмой были использованы α (Т) для сплава марки АК12 по уравнению:

$$|\alpha(T)| = -5.6268 + 0.0030428T + 9.16 \cdot 10^{-5}T^2 - 7.7012 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (2.18)$$

С помощью программы SigmaPlot обрабатывая имеющийся литературные и экспериментальные данные по теплоемкости сплава АК12 и кремния получили следующие уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости для сплава АК12 и кремния (в скобках указаны соответствующие коэффициенты регрессии):

$$C_p^{AK12} = 641.7026 + 0.6704T - 7.2262 \cdot 10^{-4}T^2 + 6.5482 \cdot 10^{-7}T^3, \quad (R=1,0000) \quad (2.19)$$

$$C_p^{Si} = 2.0597 + 0.0201T - 1.53 \cdot 10^{-4}T^2 + 1.07 \cdot 10^{-6}T^3 \quad (R=1,0000) \quad (2.20)$$

Используя значения коэффициента теплоотдачи (α) по уравнение 2.18 была вычислена экспериментальное значение удельной теплоёмкости для сплава АК12 (уравнение 2.20) и для сплавов с сурьмой, мас% Sb:

$$\begin{aligned}
0,01\% \text{ Sb } C_p &= 641.6577 + 0.6703T - 7.2255 \cdot 10^{-4}T^2 + 6.5475 \cdot 10^{-7}T^3 \\
0,05\% \text{ Sb } C_p &= 641.568 + 0.6702T - 7.2241 \cdot 10^{-4}T^2 + 6.5462 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (2.21) \\
0,1\% \text{ Sb } C_p &= 641.2539 + 0.6698T - 7.2192 \cdot 10^{-4}T^2 + 6.5415 \cdot 10^{-7}T^3 \\
0,5\% \text{ Sb } C_p &= 639.4591 + 0.6673T - 7.1912 \cdot 10^{-4}T^2 + 6.5148 \cdot 10^{-7}T^3 \\
1,0\% \text{ Sb } C_p &= 637.2156 + 0.6641T - 7.1562 \cdot 10^{-4}T^2 + 6.4813 \cdot 10^{-7}T^3
\end{aligned}$$

Вычисленные значения C_p модифицированного сурьмой сплава АК12 через 50К представлены в таблице 2.3 и на рисунок 2.11.

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от молярной теплоемкости:

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p(T) dT, \quad S = \int_0^T C_p(T) d \ln T, \quad G(T) = H(T) - TS(T) \quad (2.22)$$

Таблица 2.3

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (C_p Дж/кг·К), модифицированного сурьмой сплава АК12 [62, 64, 65]

T, К	Содержание сурьмы в сплаве АК12, мас%					
	0,0	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
300	795,47	795,40	795,29	794,88	792,52	789,54
350	815,90	815,82	815,71	815,30	812,85	809,78
400	836,15	836,07	835,96	835,53	833,01	829,84
450	856,72	856,64	856,52	856,08	853,49	850,21
500	878,10	878,01	877,89	877,44	874,76	871,38
550	900,78	900,69	900,56	900,10	897,33	893,83
600	925,24	925,15	925,02	924,54	921,68	918,05
650	951,99	951,89	951,75	951,26	948,29	944,52
700	981,50	981,40	981,26	980,75	977,66	973,74
750	1014,28	1014,17	1014,03	1013,49	1010,27	1006,18
800	1050,81	1050,70	1050,55	1049,99	1046,62	1042,34
850	1091,59	1091,47	1091,32	1090,73	1087,19	1082,70

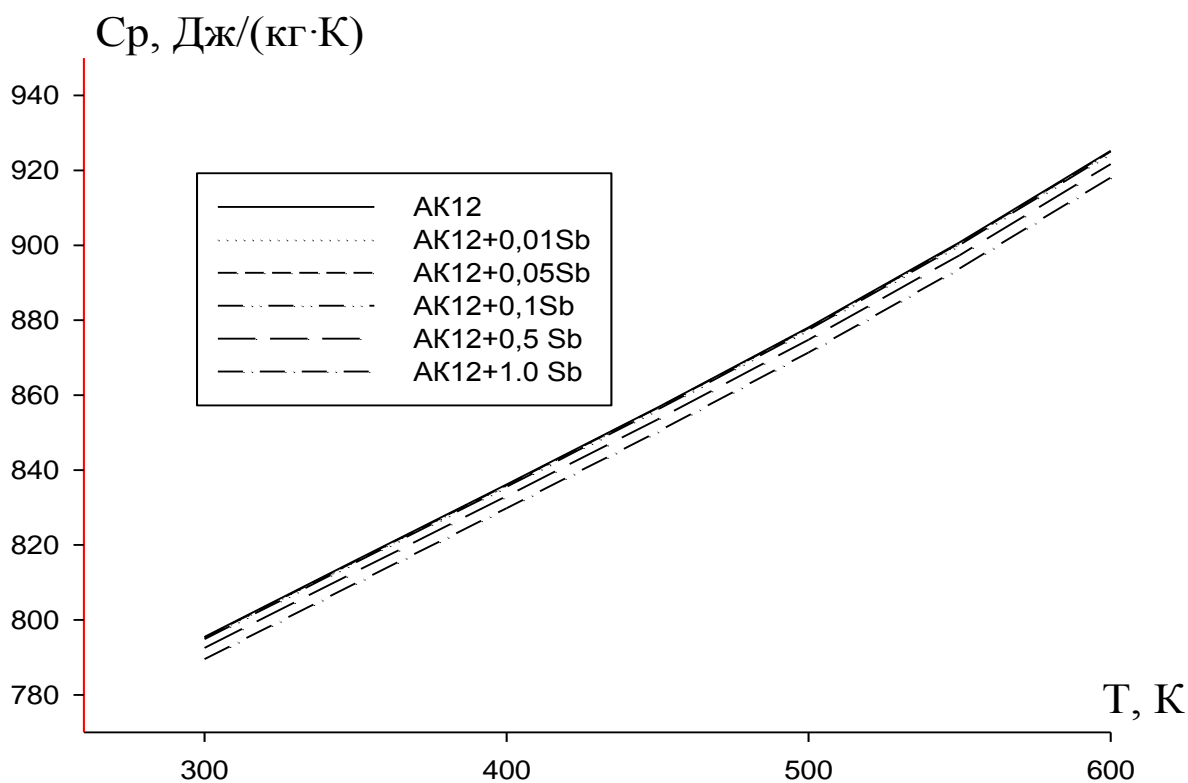


Рисунок 2.11. Температурная зависимость удельной теплоёмкости $C_p(T)$, модифицированного сурьмой сплава АК12 [62, 64, 65]

Численное значение $H(T)$ определяется с точностью до такового значения при температуре 0 К. Для определения температурной зависимости значений энтальпии для модифицированного сурьмой сплава АК12 при различных концентрациях сурьмой (мас%), получены уравнения.

$$H(T) = H(0) + 17.4029T + 0.00905T^2 - 6.5323 \cdot 10^{-6}T^3 + 4.4395 \cdot 10^{-9}T^4,$$

и сплавов с сурьмой, мас.% Sb:

$$0.01\% \text{Sb } H(T) = H(0) + 17.14017T + 0.00905T^2 - 6.5316 \cdot 10^{-6}T^3 + 4.439 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$0.05\% \text{Sb } H(T) = H(0) + 17.3993T + 0.00905T^2 - 6.5303 \cdot 10^{-6}T^3 + 4.4382 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$0.1\% \text{Sb } H(T) = H(0) + 17.4485T + 0.0091T^2 - 6.5476 \cdot 10^{-6}T^3 + 4.4497 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$0.5\% \text{ Sb } H(T) = H(0) + 17.828T + 0.0093T^2 - 6.683 \cdot 10^{-6}T^3 + 4.0543 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$0.5\% \text{ Sb } H(T) = H(0) + 17.8738T + 0.0093T^2 - 6.691 \cdot 10^{-6}T^3 + 4.545 \cdot 10^{-9}T^4$$

Результаты расчёта энтальпии модифицированного сурьмой сплава АК12 через 50К приведены в таблице 2.4 и на рисунок 2.12.

Для энтропии сплава АК12 получены следующие уравнения:

$$S(T) = 17.4029 \ln T + 0,0181T - 9.7985 \cdot 10^{-6} T^2 + 5.9193 \cdot 10^{-9} T^3 \quad (2.23)$$

и сплава АК12 с сурьмой, мас%:

$$0.01\% \text{ Sb } S(T) = 17.1017 \ln T + 0,0181T - 9.7975 \cdot 10^{-6} T^2 + 5.9186 \cdot 10^{-9} T^3$$

$$0.05\% \text{ Sb } S(T) = 17.3993 \ln T + 0,0181T - 9.7955 \cdot 10^{-6} T^2 + 5.9176 \cdot 10^{-9} T^3$$

$$0.1\% \text{ Sb } S(T) = 17.4485 \ln T + 0,0181T - 9.8215 \cdot 10^{-6} T^2 + 5.933 \cdot 10^{-9} T^3 \quad (2.24)$$

$$0.5\% \text{ Sb } S(T) = 17.828 \ln T + 0,0186T - 1.024 \cdot 10^{-5} T^2 + 6.0543 \cdot 10^{-9} T^3$$

$$0.5\% \text{ Sb } S(T) = 17.8738 \ln T + 0,0186T - 1.0036 \cdot 10^{-6} T^2 + 6.06 \cdot 10^{-9} T^3$$

Результаты расчета энтропии по уравнениям (2.23) и (2.24) через 50К приведены в таблице 2.5 и на рисунок 2.13.

Таблица 2.4

Температурная зависимость энтальпии (H, Дж/моль·К), модифицированного сурьмой сплава АК12 [62, 64-66]

T, К	Содержание сурьмы в сплаве АК12, мас%					
	0.0	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
300	5,88	5,88	5,88	5,90	6,05	6,06
350	6,99	6,99	6,98	7,01	7,16	7,18
400	8,10	8,10	8,10	8,13	8,31	8,33
450	9,25	9,25	9,25	9,28	9,48	9,50
500	10,42	10,42	10,42	10,46	10,69	10,71
550	11,63	11,63	11,63	11,67	11,93	11,95
600	12,86	12,86	12,86	12,91	13,19	13,22
650	14,13	14,13	14,13	14,18	14,50	14,52
700	15,44	15,44	15,44	15,50	15,84	15,86
750	16,79	16,79	16,79	16,85	17,23	17,25
800	18,19	18,19	18,19	18,25	18,66	18,69
850	19,64	19,64	19,63	19,71	20,15	20,18

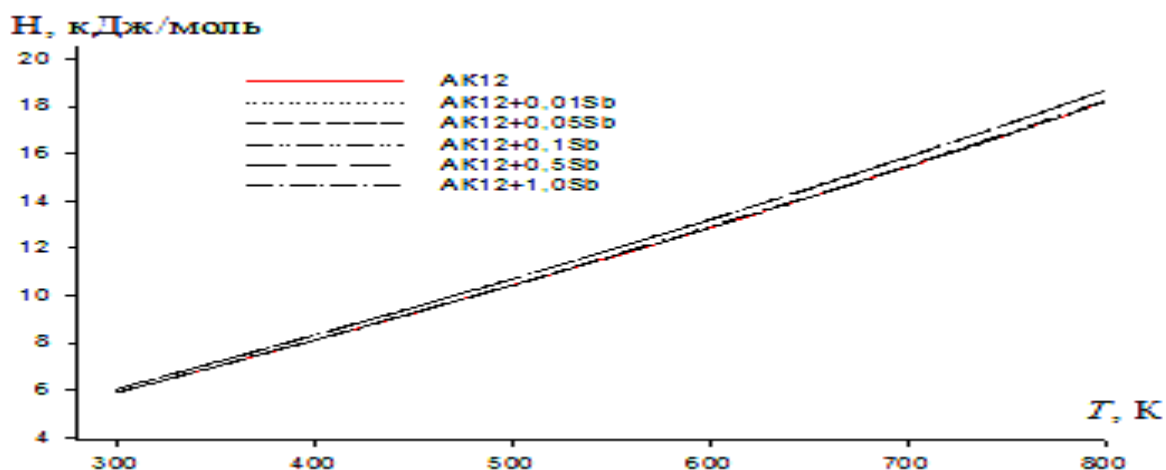


Рисунок 2.12. Температурная зависимость энтальпии, модифицированного сурьмой сплава АК12 [62, 64-66]

Таблица 2.5

Расчетные значения энтропии (Дж/моль К) модифицированного сурьмой сплава АК12 [62, 64-66]

Т, К	Содержание сурьмы в сплаве АК12, мас%					
	0,0	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
300	103,97	103,96	103,95	104,26	108,01	106,79
350	107,33	107,33	107,31	107,63	106,53	110,24
400	110,32	110,31	110,30	110,63	109,98	113,31
450	113,02	113,01	113,00	113,34	113,04	116,09
500	115,49	115,49	115,47	115,82	115,81	118,63
550	117,79	117,78	117,76	118,12	118,34	120,98
600	119,94	119,93	119,91	120,28	120,70	123,19
650	121,97	121,96	121,95	122,32	122,90	125,28
700	123,91	123,90	123,88	124,27	124,99	127,27
750	125,77	125,76	125,75	126,14	126,98	129,19
800	127,57	127,56	127,55	127,95	128,89	131,04
850	129,33	129,32	129,30	129,71	130,74	132,84

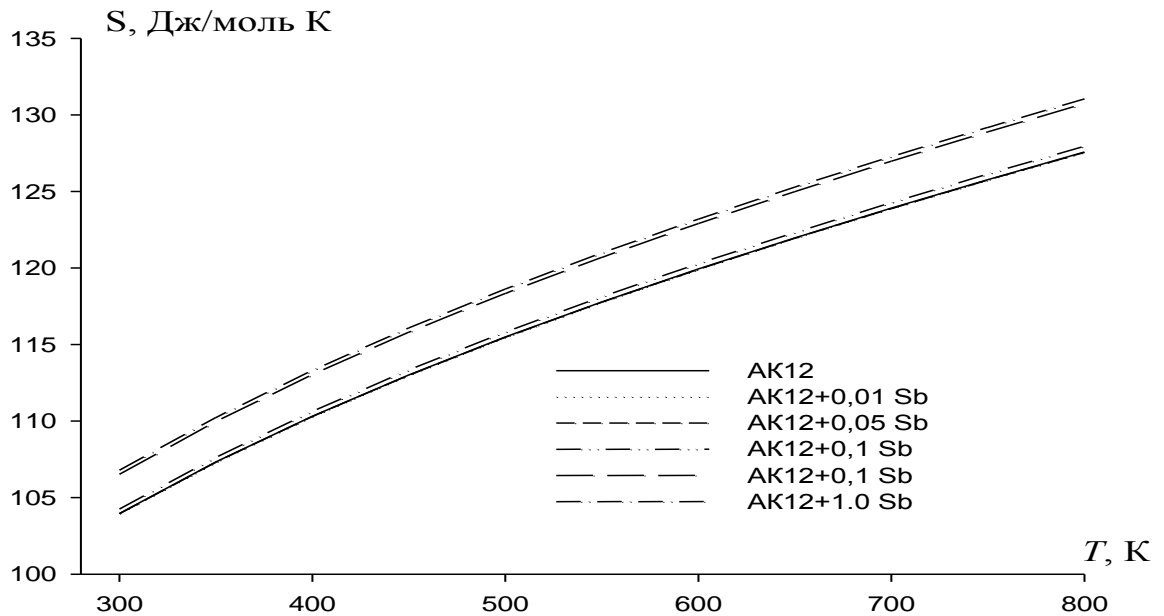


Рисунок 2.13. Температурная зависимость энтропии, модифицированного сурьмой сплава АК12 [62, 64-66]

Получены уравнения для температурной зависимости энергии Гиббса для модифицированного сурьмой сплава АК12.

$$G(T) = -17.4029T(\ln T - 1) - 0,00905T^2 + 3.2662 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.4798 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (2.25)$$

и сплавов с сурьмой, мас% Sb:

$$0.01\% \text{ Sb } G(T) = -17.4017T(\ln T - 1) - 0,00905T^2 + 3.2662 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.4796 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$0.01\% \text{ Sb } G(T) = -17.3993T(\ln T - 1) - 0,00905T^2 - 3 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.4796 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$0.1\% \text{ Sb } G(T) = -17.4485T(\ln T - 1) - 0,0091T^2 - 3.2739 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.4833 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$0.5\% \text{ Sb } G(T) = -17.828T(\ln T - 1) - 0,0093T^2 - 3.341 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.5136 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$1.0\% \text{ Sb } G(T) = -17.8738T(\ln T - 1) - 0,00993T^2 - 3.345 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.5115 \cdot 10^{-9}T^4$$

Результаты расчета температурной зависимости $G(T)$ для сплава АК12 с сурьмой через 25 К представлены в таблице 2.6 и на рисунок 2.14.

Таким образом, экспериментально показано, что с ростом содержания сурьмы удельная теплоемкость сплавов уменьшается, а с повышением температуры увеличивается. Коэффициент теплоотдачи сплавов с увеличением содержания сурьмы в сплаве АК12 уменьшается и с ростом температуры увеличиваются.

Таблица 2.6

Температурная зависимость энергии Гиббса (кДж/мол·К) сплава АК12, модифицированного сурьмой [62, 64-66]

Т, К	Содержание сурьмы в сплаве АК12, мас%					
	0,0	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
300	-25,31	-25,31	-25,31	-25,37	-25,93	-25,99
350	-30,59	-30,56	-30,56	-30,67	-31,34	-31,42
400	-36,03	-36,05	-36,04	-36,13	-36,92	-37,01
450	-41,62	-41,64	-41,63	-41,73	-42,64	-42,75
500	-47,33	-47,36	-47,36	-47,46	-48,49	-48,61
550	-53,16	-53,18	-53,18	-53,31	-54,47	-54,58
600	-59,11	-59,16	-59,15	-59,27	-60,56	-60,71
650	-65,16	-65,22	-65,22	-65,34	-66,76	-66,92
700	-71,24	-71,39	-71,38	-71,48	-73,06	-73,24
750	-77,55	-77,65	-77,64	-77,76	-79,46	-79,65
800	-83,88	-84,01	-83,98	-84,12	-85,95	-86,15
850	-90,28	-90,46	-90,45	-90,56	-92,53	-92,75

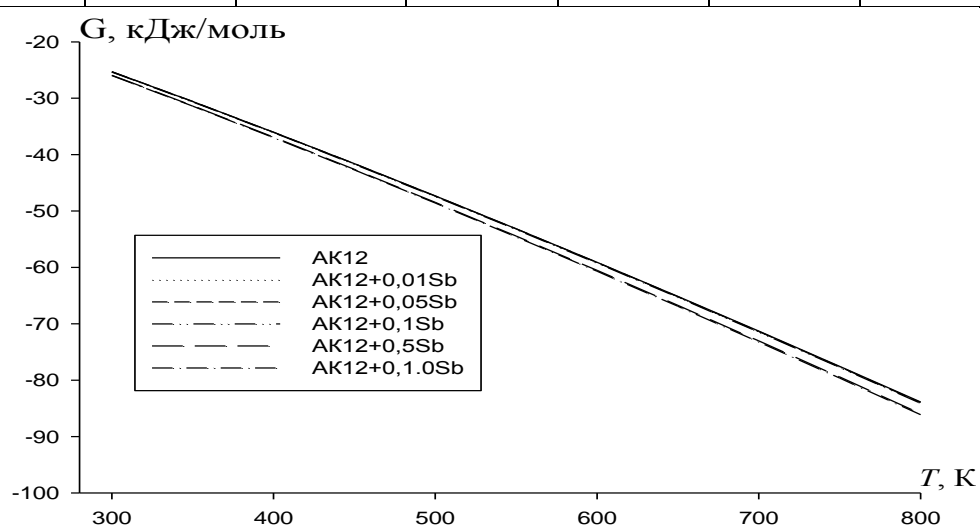


Рисунок 2.14. Температурная зависимость энергии Гиббса, модифицированного сурьмой сплава АК12: точки - эксперимент, сплошная линия - расчет по формуле- 2.25 [62, 64-66]

2.4. Температурная зависимость теплоёмкость и термодинамические функции сплава АК12М2

Исследования температурной зависимости теплоёмкости и термодинамических функций сплава марки АК12М2 провели по вышеописанной в разделе 2.1 методике.

Полученные в ходе эксперимента зависимости температуры образца от времени охлаждения для сплава АК12М2 представлены на Рисунок 2.15 и описываются уравнением вида:

$$T^{AK12M2} = 242.14 + 492.1 \exp(-3.95 \cdot 10^{-3} \tau) + 134.22 \exp(-6.29 \cdot 10^{-4} \tau) . \quad (2.26)$$

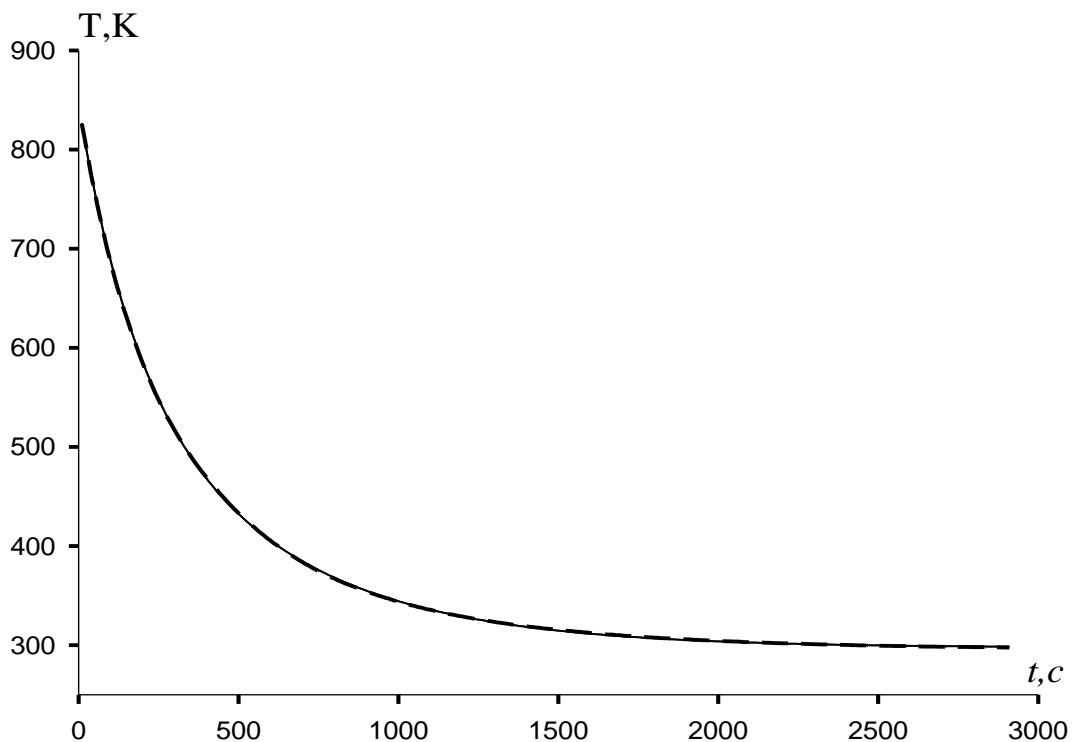


Рисунок 2.15. Зависимости изменения температуры образца (T) сплава АК12М2 от времени охлаждения

При дифференциации уравнения (2.26) по τ , для скорости охлаждения сплава АК12М2 имеем:

$$\frac{dT}{d\tau} = -\left(\frac{T_1 - T_0}{\tau_1}\right)e^{-\tau/\tau_1} + \left(\frac{T_2 - T_0}{\tau_2}\right)e^{-\tau/\tau_2} \quad (2.27)$$

Из уравнения (2.27) нами рассчитаны скорости охлаждения образцов

сплава АК12М2, которые графически представлены на рисунок 2.16.

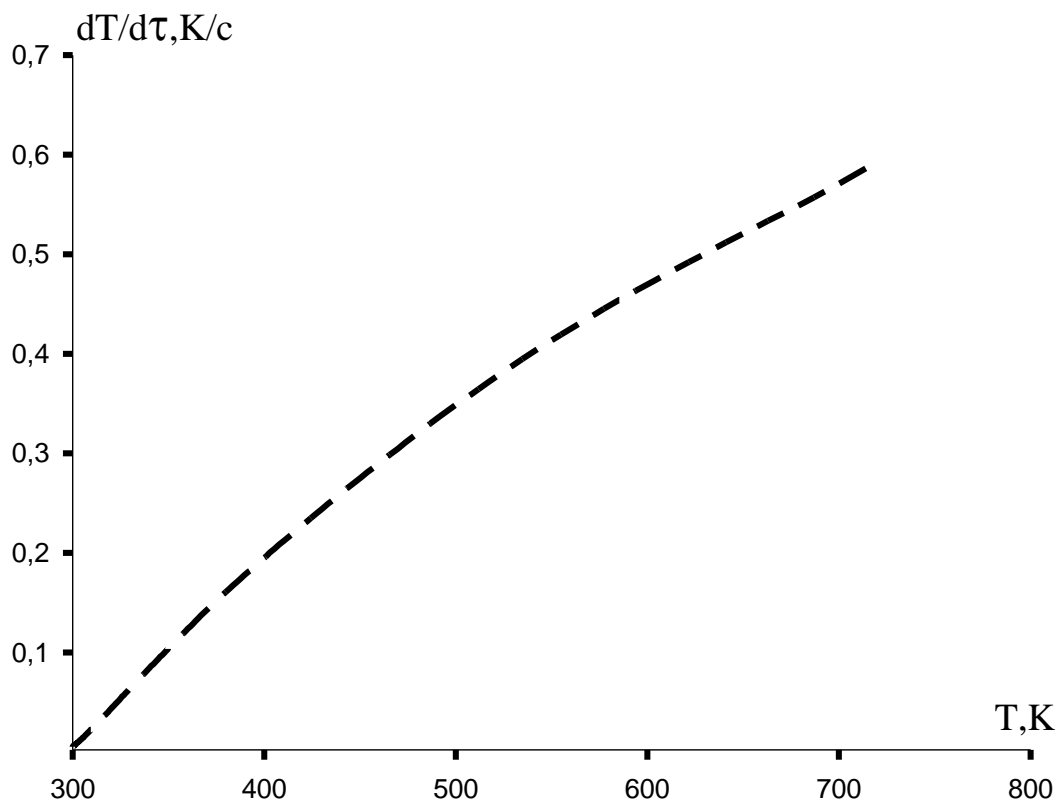


Рисунок 2.16. Зависимость скорости охлаждения образцов сплава АК12М2 от температуры

С использованием рассчитанных данных по теплоемкости сплава АК12М2 и полученных экспериментально величин скорости охлаждения, нами был рассчитан коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ (Вт/К·м²) для сплава АК12М2 по формуле:

$$\alpha = \frac{Cm \frac{dT}{d\tau}}{(T-T_0) \cdot S}, \quad (2.28)$$

где: T и T₀ – температура образца и окружающей среды, Sm - площадь поверхности и масса образца, соответственно.

Зависимость коэффициента теплоотдачи для сплава АК12М2 от температуры имеет вид (рис. 2.17):

$$|\alpha(T)| = -28.182 + 0.2345T - 2.3451 \cdot 10^{-4} T^2 + 1.2444 \cdot 10^{-7} T^3. \quad (2.29)$$

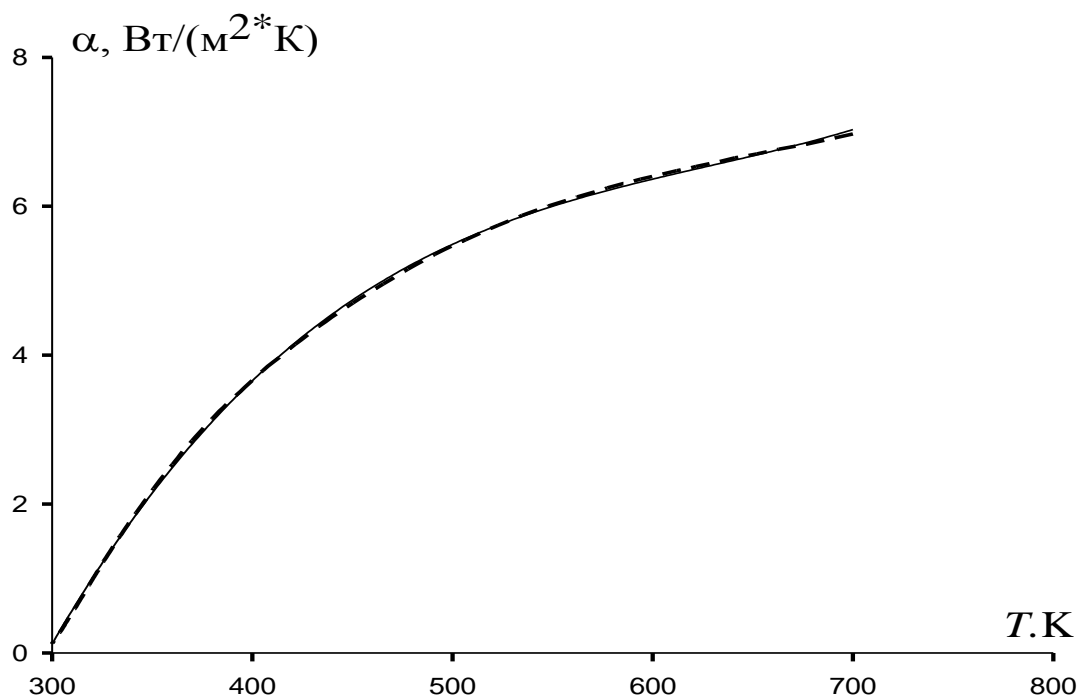


Рисунок 2.17. Зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АК12М2 от температуры: точечная линия - эксперимент, сплошная - вычисленная по формуле (2.28)

Зависимость удельной теплоемкость сплава АК12М2 от температуры приведена на рисунок 2.18. В результате эксперимента для зависимости удельной теплоемкости сплава АК12М2 от температуры в интервале температур 300-800К получено уравнение:

$$C_p = 722.7340 + 1,3792T - 1.0663 \cdot 10^{-3}T^2 + 6,9939 \cdot 10^{-7}T^3. \quad (2.30)$$

При вычислении температурной зависимости энергии Гиббса, энтропии и энтальпии были применены интегралы от молярной теплоемкости (Дж/моль·К):

$$C_p = 20,0064 + 0.0384T - 2.9696 \cdot 10^{-5}T^2 + 1.9478 \cdot 10^{-8}T^3, \quad (2.31)$$

$$H(T) = H(0) + \int_{300}^{800} C_p(T) dT, \quad S(T) = \int_{300}^{800} C_p(T) d \ln T, \quad G(T) = H(T) - TS(T). \quad (2.32)$$

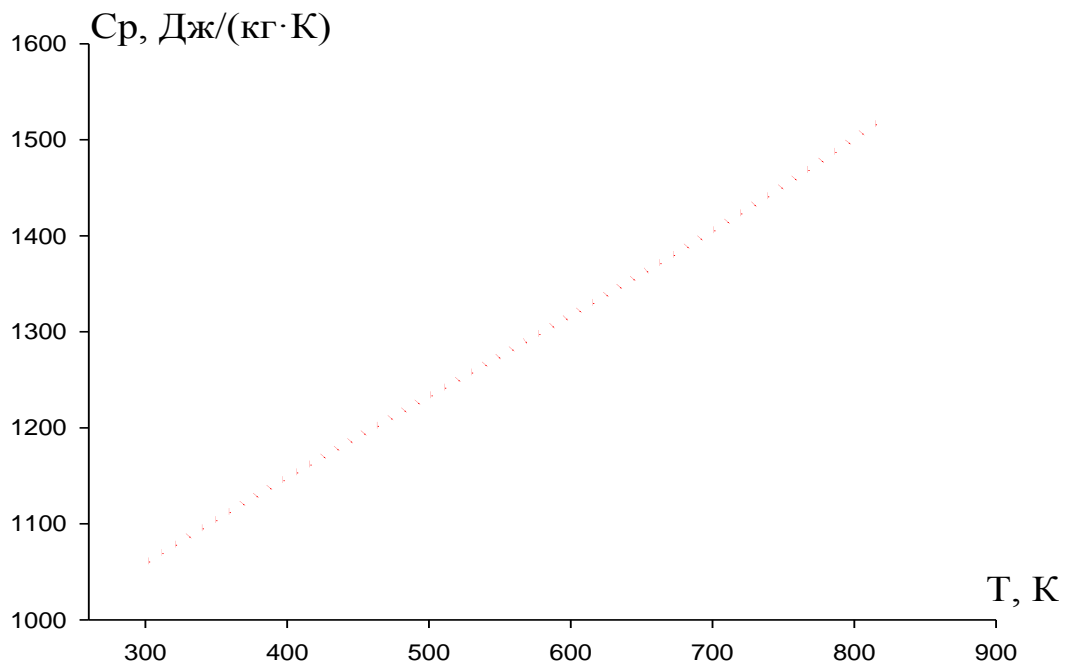


Рисунок 2.18. Зависимость удельной теплоемкости сплава АК12М2 от температуры

На рисунках 2.19-2.21 представлены зависимости полученные для сплава АК12М2 следующие уравнения температурных зависимостей, энергии Гиббса (Дж/моль), энтропии (Дж/(моль·К)) и энтальпии (Дж/моль):

$$H(T) = H(0) + 20,0062T + 0.01922T^2 - 9,8985 \cdot 10^{-6}T^3 + 4,8696 \cdot 10^{-9}T^4, \quad (2.33)$$

$$S(T) = 20,0063 \ln T + 0.0385T - 1.4847 \cdot 10^{-5}T^2 + 6,4982 \cdot 10^{-9}T^3, \quad (2.34)$$

$$G(T) = -20,0064T(\ln T - 1) - 0.0192T^2 + 4,9494 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.6297 \cdot 10^{-9}T^4. \quad (2.35)$$

При повышении температуры увеличиваются энтальпия, энтропия, удельная теплоёмкость и коэффициент теплоотдачи сплава АК12М2, а энергия Гиббса снижается. Таким образом, полученные уравнения температурной зависимости термодинамических функций и теплофизических характеристик описывают данные свойства сплава АК12М2 с точностью $R_{\text{корр}} = 0.999$.

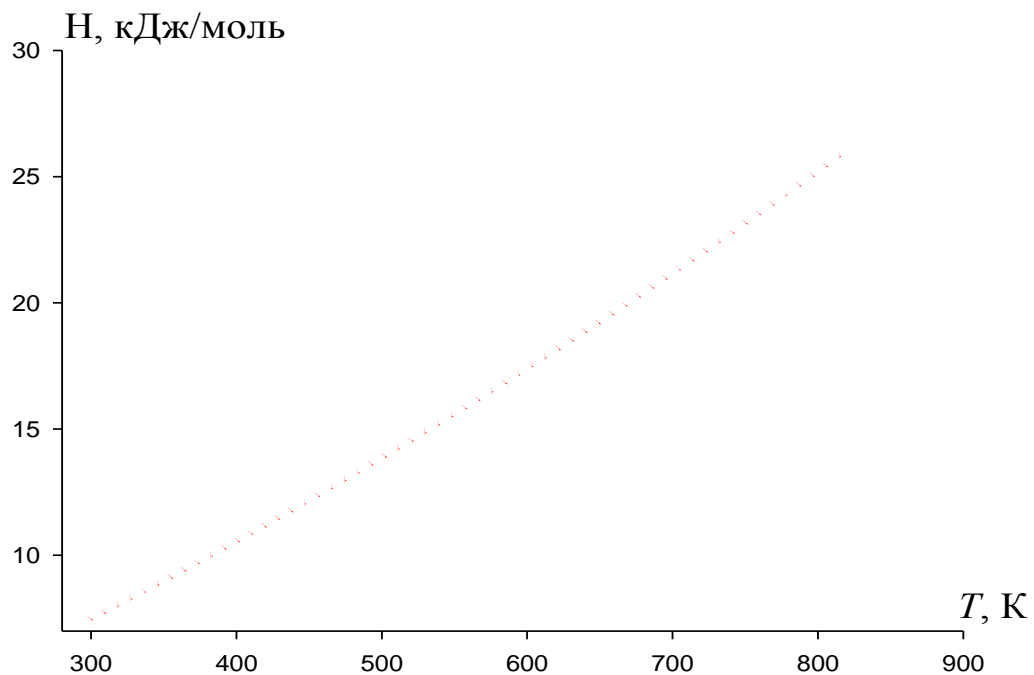


Рисунок 2.19. Зависимость энтальпии сплава АК12М2 от температуры:
точечная линия – эксперимент

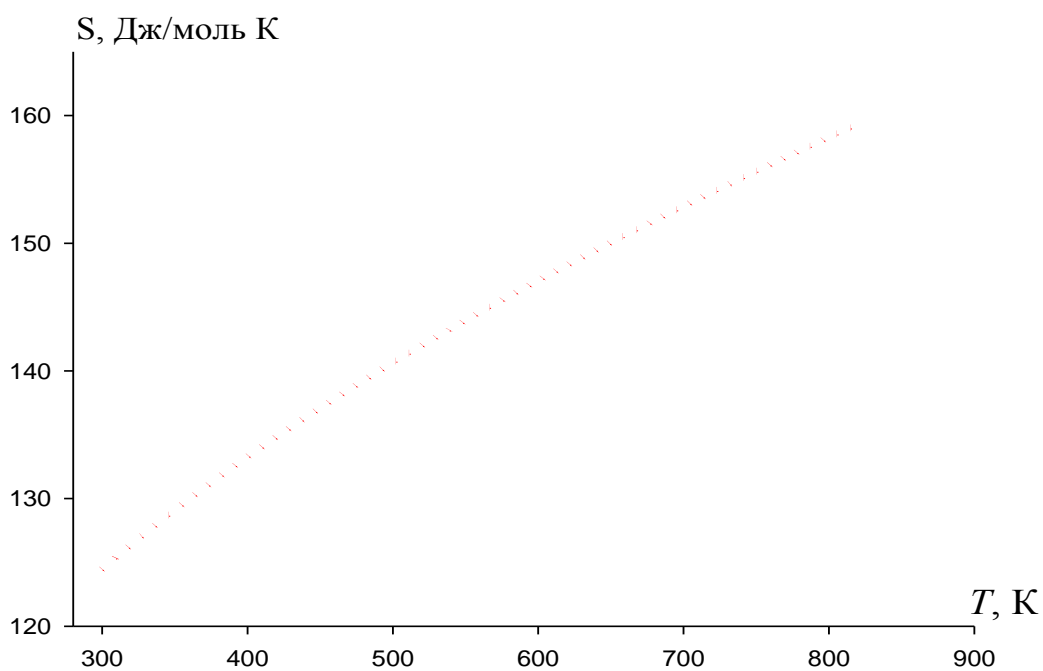


Рисунок 2.20. Зависимость энтропии для сплава АК12М2 от температуры: точечная линия - эксперимент, сплошная - вычисленная по формуле (2.34).

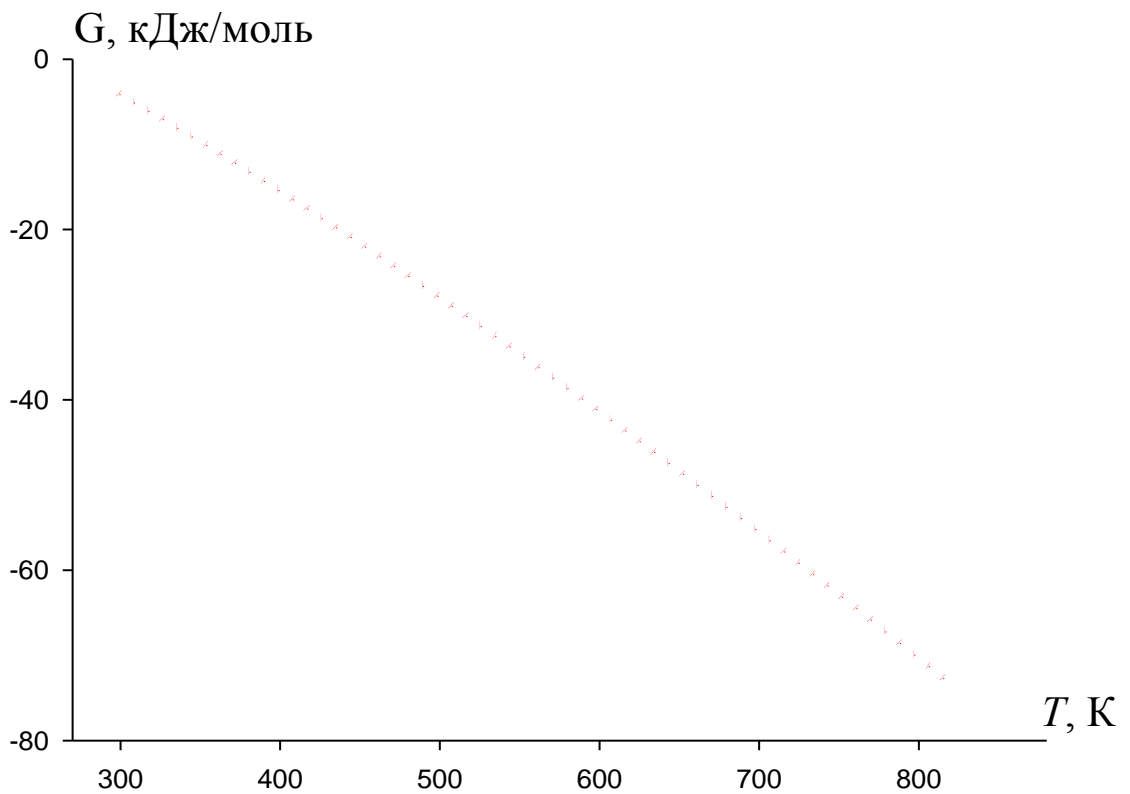


Рисунок 2.21. Зависимость энергии Гиббса для сплава АК12М2 от температуры

С ростом температуры удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплава АК12М2 увеличивается. Таким образом, получены уравнения температурной зависимости термодинамических функций сплава АК12М2, которые с точностью $R_{\text{корр}} = 0.999$ описывают эти свойства.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ СУРЬМЫ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИЛУМИНОВ

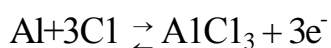
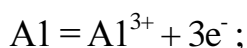
3.1. Методики исследования анодные поведение сплавов

Сплавы для исследования были получены в тиглях из оксида алюминия в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 750-850°С с использованием промышленных силуминов (АК7, АК12, АК12М2) и металлический сурьма (марка СуМ1). Из полученных сплавов отливали в графитовую изложницу образцы диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Нижняя часть образцов покрывалась смолой (смесью 50 % канифоли и 50 % парафина), чтобы получить во всех образцах одинаковые поверхности. Перед погружением образца в рабочий раствор торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжировали, травили в 10%-ном растворе NaOH, тщательно промывали в спирте и затем погружали в рабочий раствор для исследования. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянная - 20°С с помощью термостата U-10 (погрешность $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$). Электродом сравнения служил хлорсеребрянный, вспомогательным-платиновый [11, 67, 68, 69, 70].

Перед началом электрохимических измерений образцы выдерживались в электролите (3% NaCl) до достижения стационарных потенциалов. Значения стационарных потенциалов устанавливаются на основании зависимостей потенциал (E, В) - время (t, мин.). Электродные потенциалы исследуемых сплавов устанавливаются в течение первого часа выдержки в растворе 3% - NaCl. Более длительная выдержка (1-3 сут.) подтверждает установившиеся стационарные потенциалы сплавов [11, 67, 68, 69, 70].

Электрохимические исследования проводились на потенциостате ПИ-50.1.1 в потенциостатическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с с выходом на программатор ПР – 8 и самозаписью на ЛКД – 4, в нейтральной среде. В нейтральных растворах, содержащих ионы галогенидов пассивная оксидная пленка на алюминии и его сплавах разрушается и

протекает питтинговая коррозия. При достижении потенциала питтингообразования анодный процесс образования защитного оксида заменяется анодным процессом образования легкорастворимого соединения металла с активными анионом и гидроксидом алюминия [67, 71].



Образование этих соединений затрудняет доступ кислорода к поверхности электрода, а следовательно и пассивацию сплавов алюминия. Поэтому для прогнозирования коррозионного поведения алюминиевых сплавов, важное значение имеет степень пассивации, которую целесообразно определять тремя параметрами - силой тока в пассивном состоянии, величиной потенциала питтингообразования и протяженностью пассивной области, получаемых в результате построения потенциодинамических кривых [68, 72]. Однако, значения потенциалов питтингообразования не обязательно указывают на склонность сплавов к питтинговой коррозии.

Для получения классических хорошо воспроизводимых поляризационных кривых использовался потенциодинамический метод в сочетании с предварительной глубокой катодной поляризацией при (-2В) в течение 2 мин. [68, 73]. На полученных, таким образом, потенциодинамических кривых, для оценки коррозионной стойкости сплавов, определяли следующие электрохимические характеристики: стационарный потенциал ($E_{\text{стац.}}$) - потенциал рабочего электрода, не меняющий своего значения в течение 3-х часов. Потенциал коррозии ($E_{\text{корр}}$) -установившийся в результате протекания сопряженных анодного и катодного процессов без внешней поляризации. Потенциал питтингообразования ($E_{\text{по}}$) определялся по перегибу на анодной кривой, потенциал репассивации ($E_{\text{рп.}}$) по перегибу на обратной анодной кривой. Ток коррозии определялся графически на катодной кривой с учетом тафелевской наклонной $\Delta E_K = 0,120$ В, поскольку в

нейтральных средах питтинговой коррозии алюминия и его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода [68, 74]. Скорость коррозии в свою очередь является функцией тока коррозии, определяемой по формуле:

$$K_{\text{корр.}} = i_{\text{корр.}} \cdot k, \text{ где } k = 0,335 \text{ г/А}\cdot\text{час [68, 75].}$$

Оценка стойкости сплавов алюминия к питтинговой коррозии может быть осуществлена путем сопоставления значений стационарных потенциалов и потенциалов питтингообразования в одних и тех же условиях испытаний [67, 68, 76].

Поляризация по второй методике проводилась в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки 2 мВ/с положительном направлении от стационарного потенциала, установившегося при погружении до постоянного значения тока 5 мА, затем в обратном направлении - до величины потенциала, при котором происходит растворение оксидной пленки. Наконец, образцы поляризовали в положительном направлении, получив анодные поляризационные кривые сплавов. Потенциодинамические кривые состоят из трех кинетических областей: активного растворения, активно - пассивного состояния и перепассивации [67, 68, 77]. Таким образом, на полученных потенциодинамических кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: потенциал коррозии ($E_{\text{корр}}$), потенциалы питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$) и репассивации ($E_{\text{реп}}$), потенциалы начала пассивации ($E_{\text{н.п.}}$) и полной пассивации ($E_{\text{п.п.}}$), а также плотности токов начала пассивации ($i_{\text{н.п.}}$) и полной пассивации ($i_{\text{п.п.}}$) [67, 68, 77].

3.2. Влияние сурьмы на анодное поведение сплава АК7, в среде электролита NaCl [67, 68]

Исследовалось влияние хлорид - ионов на анодное поведение сплава АК7, модифицированных сурьмой в растворе NaCl концентраций 0,03; 0,3 и 3,0%. По мере разбавления электролита, то есть снижения концентрации

хлорид-ионов потенциал свободной коррозии смещается в область положительных значений до концентрации 0,5мас.% Sb. С ростом концентрации сурьмы до 1%Sb, наблюдается уменьшение значение потенциала свободной коррозии сплава АК7. Наиболее резкое смещение потенциала в область положительных значений наблюдается впервые 5 минут от начала погружения, которые приведена в таблицах 3.1а, 3.1б, 3.1в [67, 68].

Таблица 3.1а

Зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) от времени выдержки сплава АК7, модифицированного сурьмы в среде электролита 0,03%-ного NaCl [67, 68]

Время выдержки, мин.	Содержание сурьмы, мас%					
	-	0,01	0,05	0,10	0,50	1,00
0,25	0,71	0,68	0,79	0,78	0,77	0,73
0,5	0,708	0,678	0,788	0,77	0,768	0,728
0,75	0,705	0,678	0,785	0,777	0,765	0,725
1	0,7	0,67	0,784	0,775	0,763	0,72
5	0,68	0,644	0,77	0,735	0,72	0,71
10	0,66	0,634	0,755	0,69	0,675	0,7
20	0,64	0,624	0,736	0,63	0,61	0,68
30	0,635	0,62	0,72	0,605	0,581	0,665
40	0,632	0,618	0,705	0,6	0,578	0,655
50	0,63	0,615	0,7	0,6	0,576	0,65
60	0,63	0,615	0,7	0,6	0,575	0,645

Таблица 3.1б

Зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) от времени выдержки сплава АК7, модифицированного сурьмы в среде электролита 0,3%-ного NaCl [67, 68]

Время выдержки, мин.	Содержание сурьмы, мас%					
	-	0,01	0,05	0,10	0,50	1,00
0,25	0,73	0,72	0,8	0,789	0,772	0,74
0,5	0,725	0,718	0,798	0,778	0,77	0,73
0,75	0,72	0,716	0,796	0,786	0,768	0,725
1	0,718	0,715	0,792	0,78	0,765	0,725
5	0,7	0,69	0,786	0,76	0,74	0,708
10	0,685	0,675	0,78	0,74	0,72	0,7
20	0,67	0,658	0,77	0,71	0,687	0,687
30	0,66	0,65	0,765	0,7	0,67	0,68
40	0,654	0,645	0,7605	0,692	0,662	0,675
50	0,65	0,64	0,76	0,69	0,658	0,67
60	0,65	0,64	0,76	0,69	0,655	0,67

Таблица 3.1в

Зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) от времени выдержки сплава АК7, модифицированного сурьмы в среде электролита 3%-ного NaCl [67, 68]

Время выдержки, мин.	Содержание сурьмы, мас%					
	-	0,01	0,05	0,10	0,50	1,00
0,25	0,796	0,728	0,826	0,79	0,776	0,782
0,5	0,79	0,724	0,821	0,786	0,772	0,7805
0,75	0,787	0,722	0,818	0,785	0,768	0,78
1	0,782	0,72	0,812	0,784	0,766	0,77
5	0,76	0,718	0,776	0,76	0,74	0,755
10	0,74	0,716	0,75	0,736	0,72	0,745
20	0,72	0,714	0,725	0,71	0,697	0,73
30	0,716	0,712	0,714	0,7	0,687	0,72
40	0,714	0,71	0,708	0,693	0,682	0,717
50	0,714	0,71	0,706	0,693	0,68	0,716
60	0,714	0,71	0,706	0,693	0,68	0,716

Стабилизация потенциала свободной коррозии наблюдается после 40-50 минут от начала погружения в раствор электролита, что свидетельствует о пассивации сплава и формировании защитной оксидной плёнки на его поверхности чёткого влияния добавки сурьмы на кинетику формирования плёнки не установлено (рисунок 3.1) [67, 78].

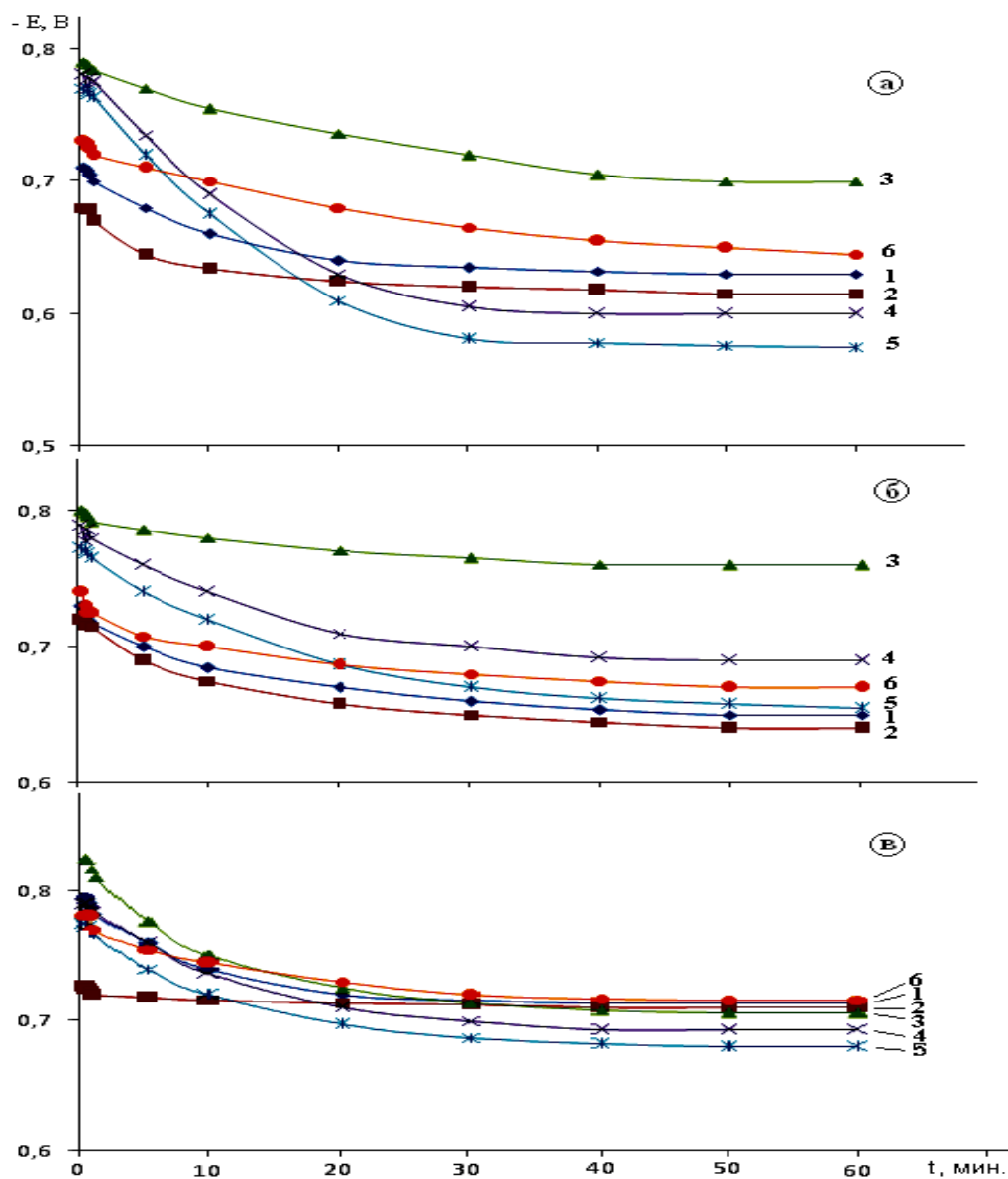


Рисунок 3.1. Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св.корр.}$, В) от времени выдержки модифицированного сурьмой сплава АК7 (1), мас% Sb: 0,01 (2), 0,05 (3), 0,1 (4), 0,5 (5), 1,0 (6) в среде электролита 0,03% (а), 0,3% (б) и 3% -ного (в) NaCl при 298К [67, 78]

В целом, проведённые электрохимические исследования позволяют получить коррозионностойкие сплавы с оптимальной концентрацией сурьмы 0.005–0.1 мас%. Скорость коррозии данных сплавов в 2–2.5 раза ниже, чем исходного сплава и они могут использоваться в качестве коррозионной стойким сплавом для отлитие детали народном потреблении [67, 78].

3.3. Влияние характера среды на анодное поведение сплава АК12, в среде электролита NaCl [67, 79]

3.3.1. Анодное поведение модифицированного сурьмой сплава АК12, в среде электролита 0,03%-ного NaCl [67, 79, 82].

Исследования временной зависимости потенциала свободной коррозии модифицированного сурьмой сплава АК12 и сплавов, свидетельствуют, что первые минуты погружения сплава в раствор электролита происходит резкое смещение потенциала положительную область (рис. 3.2 и табл.3.2).

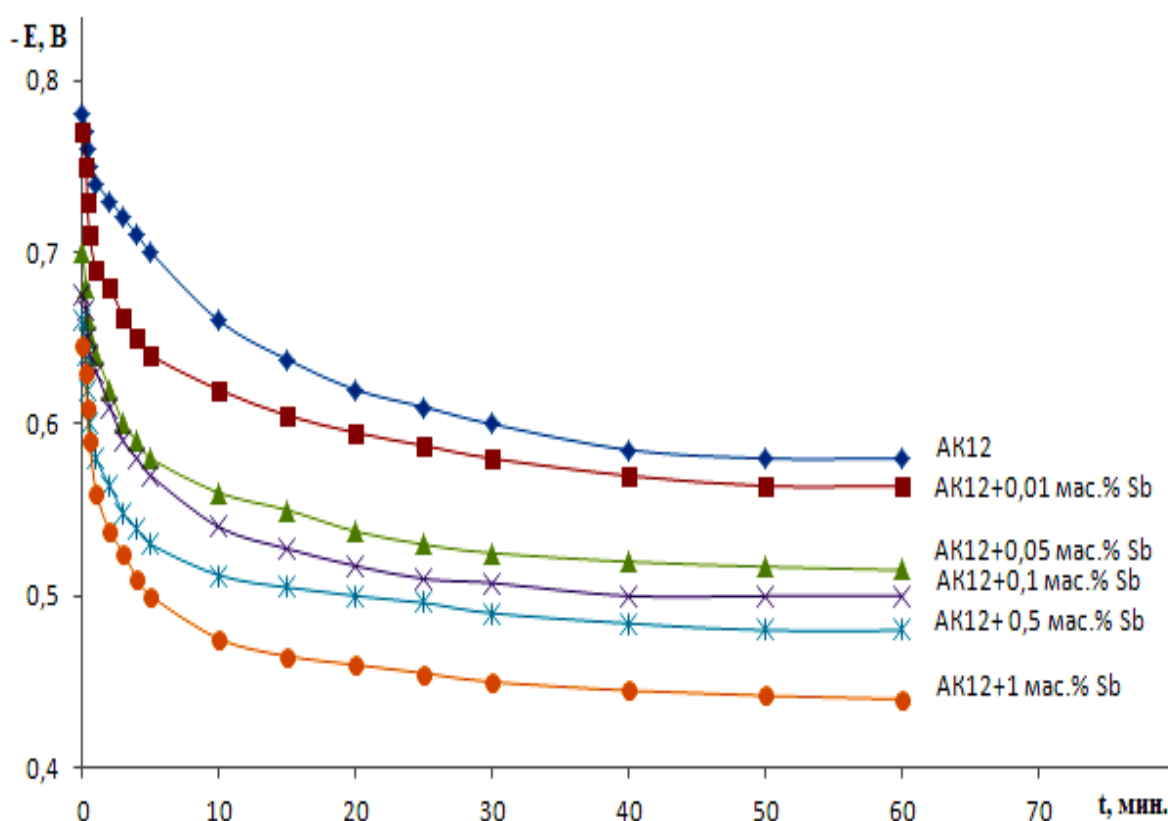


Рисунок 3.2. Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св.корр.}$, В) от времени модифицированного сурьмой сплава АК12 в среде 0,03%-ного электролита NaCl [67, 79-82]

Таблица 3.2

Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) от времени выдержки модифицированного сурьмой сплава АК12, в среде электролита 0,03% NaCl [67, 79-82]

Время выдержки, мин.	Содержание сурьмы, мас%					
	-	0,01	0,05	0,10	0,50	1,00
0	0,78	0,77	0,7	0,675	0,66	0,646
1/4	0,77	0,75	0,68	0,666	0,64	0,63
1/3	0,76	0,73	0,66	0,65	0,62	0,61
1/2	0,75	0,71	0,65	0,64	0,6	0,59
1	0,74	0,69	0,64	0,63	0,58	0,56
2	0,73	0,679	0,62	0,61	0,564	0,5375
3	0,72	0,662	0,6	0,59	0,548	0,525
4	0,71	0,65	0,59	0,58	0,539	0,51
5	0,7	0,64	0,58	0,57	0,53	0,5
10	0,66	0,62	0,56	0,54	0,512	0,475
15	0,6375	0,605	0,55	0,5275	0,505	0,465
20	0,62	0,595	0,5375	0,5175	0,5	0,46
25	0,61	0,5875	0,53	0,51	0,496	0,455
30	0,6	0,58	0,525	0,5075	0,49	0,45
40	0,585	0,57	0,52	0,5	0,484	0,445
50	0,58	0,564	0,517	0,5	0,48	0,442
60	0,58	0,564	0,515	0,5	0,48	0,44

При этом, если у нелегированного сплава стабилизация потенциала коррозии наблюдается в течение 50 минут, то у модифицированных сплавов это происходит в два раза быстрее, течение 25-30 минут, что свидетельствует об относительно высокой их пассивации под воздействием добавок сурьмы.

Так, после одного часа выдержки в растворе электролита 0,03% NaCl потенциал коррозии исходного сплава составляет – 0,58В, а у сплава содержащего 1 мас% сурьмы – 0,44В [67, 79-82].

Анодное поведение сплавов, исследовалось также от концентрации электролита хлорида натрия (рис. 3.3). В таблице 3.3 представлены результаты исследования.

Таблица 3.3

Коррозионно-электрохимические характеристики модифицированного сурьмой сплава АК12 в среде электролите 0,03%-ного NaCl [67, 79-82]

Содержание Sb в сплаве, мас %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии	
	-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	i _{корр.}	K*10 ⁻³
	В				А/м ²	г/м ² .час
-	0,580	0,860	0,458	0,625	0,025	8,37
0,01	0,564	0,830	0,436	0,610	0,018	6,03
0,05	0,515	0,764	0,384	0,580	0,014	4,69
0,10	0,500	0,700	0,353	0,550	0,011	3,68
0,50	0,480	0,680	0,322	0,540	0,010	3,35
1,0	0,440	0,664	0,318	0,520	0,009	3,01

Из таблице 3.3 видно, что с увеличением концентрации сурьмы потенциалы коррозии, питтингообразования и скорость коррозии сплава АК12, модифицированного сурьмой, увеличиваются, что указывает на снижение коррозионной стойкости сплавов под воздействием хлор-ионов. Модифицирование сурьмой сплава АК12 приводит к постепенному смещению потенциала свободной коррозии в положительную область, дальнейшее увеличение концентрации модифицирующего компонента во всех исследуемых средах несколько увеличивается потенциал свободной коррозии [67, 79-82].

С ростом концентрации сурьмы в среде электролита 0,03%-ного хлорида натрия потенциал репассивации также несколько смещается в положительную область. Ширина пассивной области колеблется от 0,520В до 0,625В, минимальное значение её соответствует исходному сплаву АК12 и сплаву, содержащему 0,05мас.% сурьмы [67, 79-82].

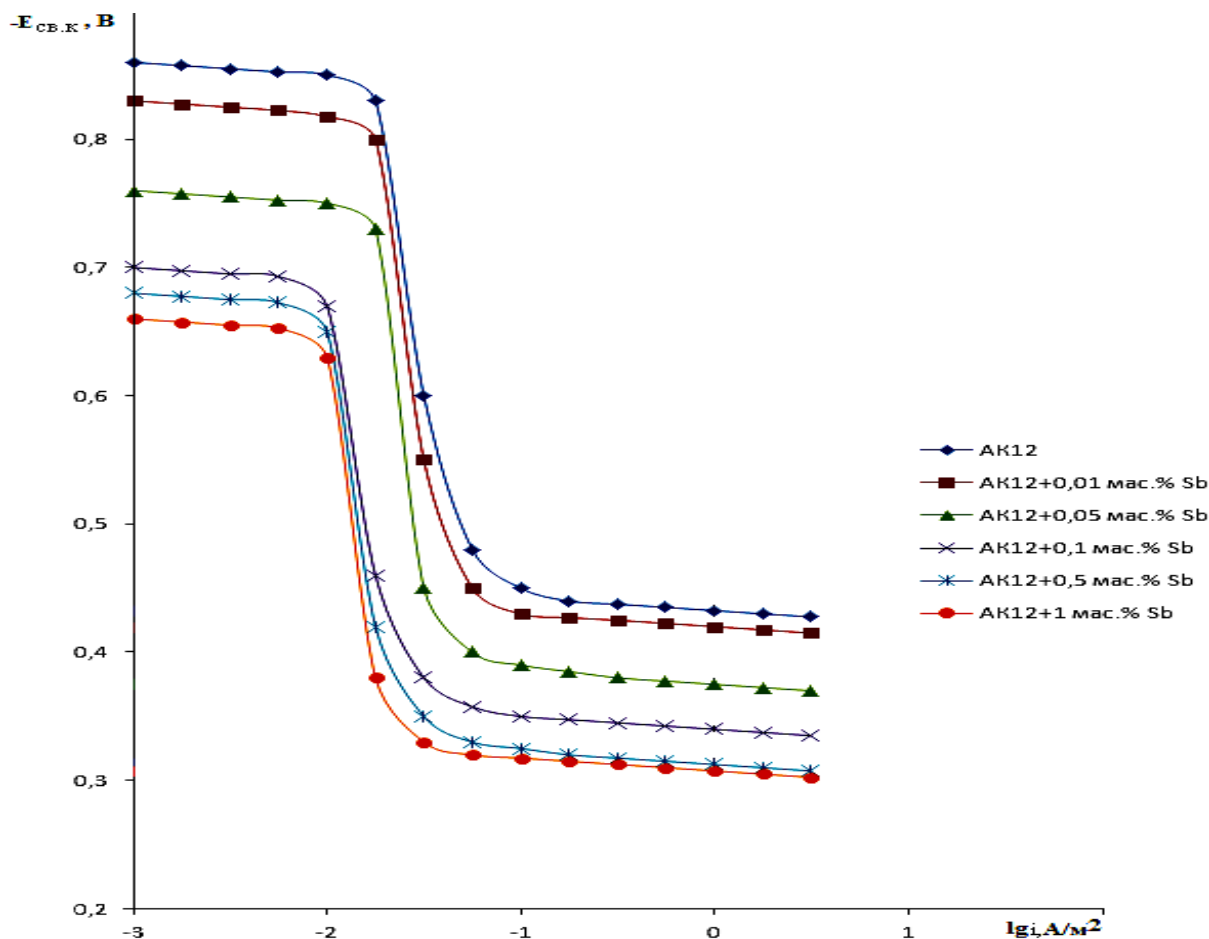


Рисунок 3.3. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (2 мВ/с) модифицированного сурьмой сплава АК12, в среде электролита 0,03 %-ного NaCl при 298К [67, 79-82].

Таким образом, сплавы модифицирование сурьмой характеризуются более низким значением скорости коррозии, чем исходный сплав АК12.

3.3.2. Коррозионно-электрохимическое поведение модифицированного сурьмой сплава АК12, в среде 0,3% - ного раствора NaCl

Исследование временная зависимость потенциала свободной коррозии сплава АК12 от концентрации сурьме в среде электролита 0,3% - ного

хлорида натрия показали также смещение потенциала положительную область (табл.3.4 и рис. 3.4).

Таблица 3.4

Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) от времени выдержки модифицированного сурьмой сплава АК12, в среде 0,3%-ного электролита NaCl [67, 79-82]

Время выдержки, мин.	Содержание сурьмы, мас%					
	-	0,01	0,05	0,10	0,50	1,00
0	0,812	0,8	0,72	0,71	0,69	0,677
1/4	0,8	0,78	0,7175	0,69	0,677	0,665
1/3	0,794	0,76	0,715	0,678	0,658	0,65
1/2	0,788	0,74	0,71	0,666	0,644	0,64
1,00	0,76	0,73	0,68	0,65	0,637	0,63
2,00	0,74	0,72	0,66	0,64	0,63	0,62
3,00	0,73	0,71	0,65	0,633	0,625	0,61
4,00	0,724	0,7	0,64	0,625	0,618	0,605
5,00	0,71	0,69	0,635	0,62	0,61	0,6
10,00	0,69	0,67	0,625	0,61	0,6	0,585
15,00	0,6775	0,655	0,62	0,605	0,59	0,575
20,00	0,6675	0,645	0,615	0,603	0,584	0,57
25,00	0,66	0,637	0,61	0,6	0,58	0,565
30,00	0,655	0,632	0,605	0,5975	0,577	0,56
40,00	0,645	0,625	0,6	0,595	0,575	0,555
50,00	0,642	0,62	0,6	0,5925	0,57	0,55
60,00	0,64	0,6175	0,6	0,59	0,57	0,55

Анодное поведение модифицированного сурьмой сплава АК12, в среде электролита 0,3 %-ного хлорида натрия изучалось при 298К (рис. 3.5). В таблице 3.5 представлены результаты исследования.

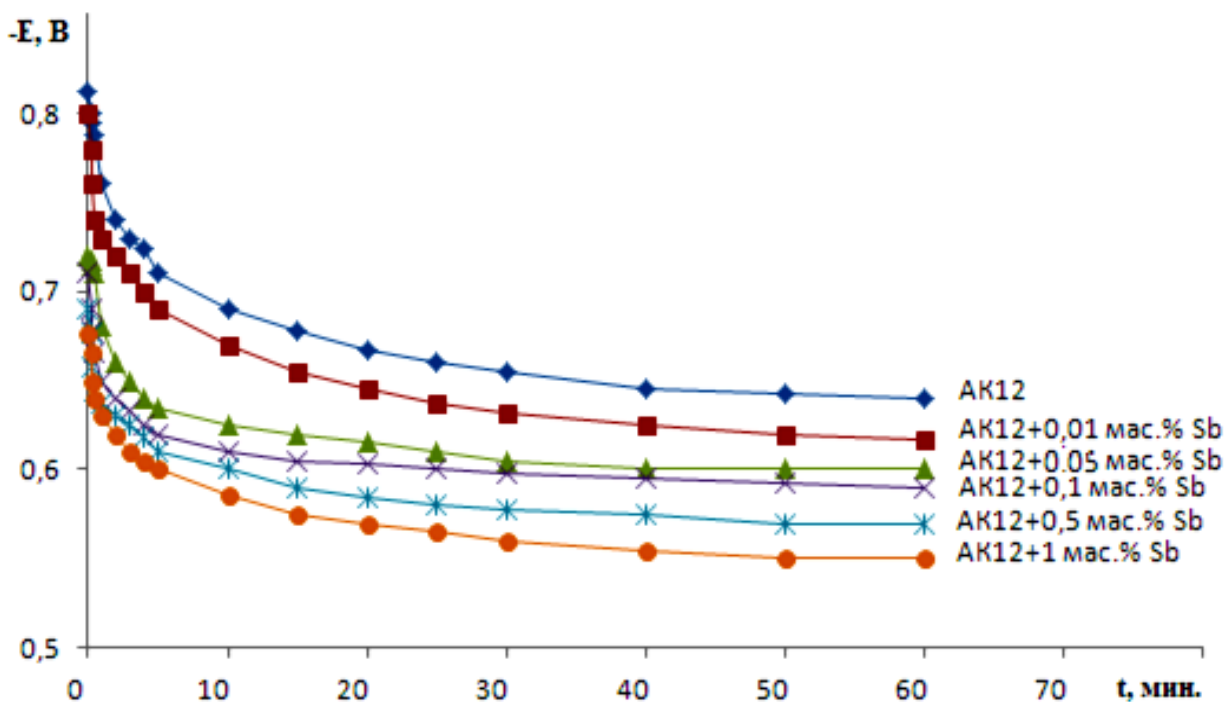


Рисунок 3.4. Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св.к.к.}$, В) от времени модифицированного сурьмой сплава АК12 в среде электролита 0.3%-ного NaCl [67, 79-82]

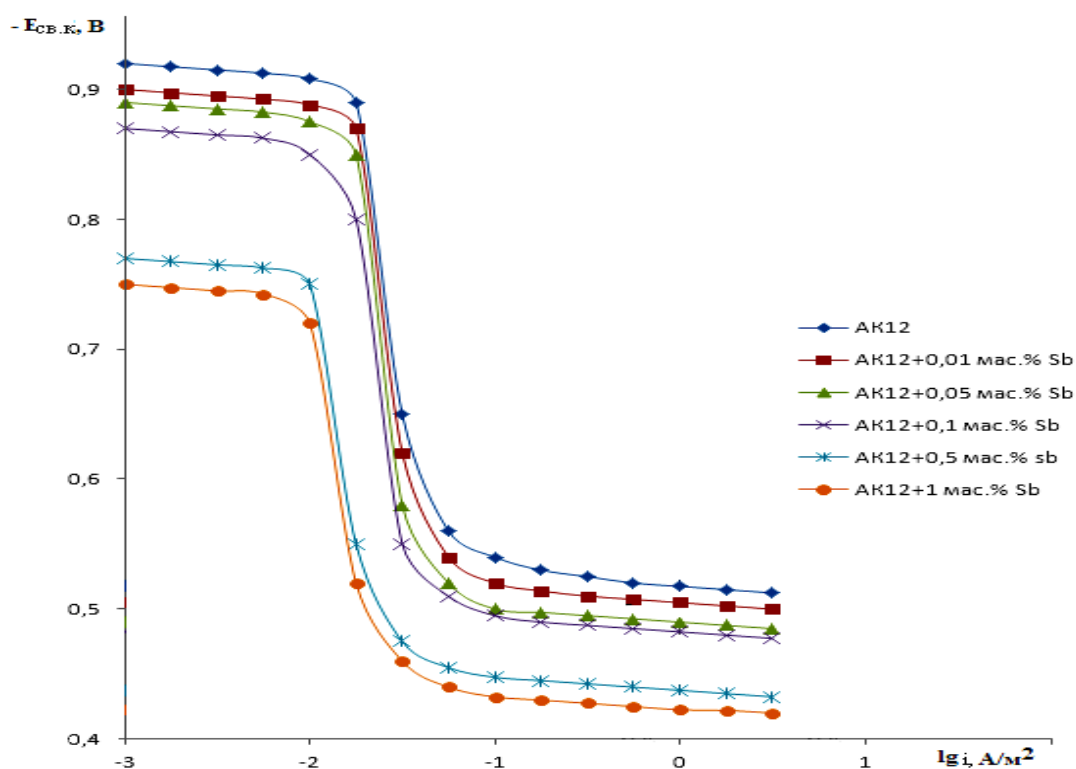


Рисунок 3.5. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (2 мВ/с) модифицированного сурьмой сплава АК12 в среде электролита 0,3 %-ного хлорида натрия при 298К [67, 79-82]

Таблица 3.5

Коррозионно-электрохимические характеристики модифицированного сурьмой сплава АК12 в среде электролите 0,3%-ного NaCl [67, 79-82]

Содержание Sb в сплаве, мас%	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии	
	$-E_{\text{св.кorr.}}$	$-E_{\text{кorr.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{реп.}}$	$i_{\text{кorr.}}$	$K \cdot 10^{-3}$
	В				A/m^2	$г/м^2 \cdot \text{час}$
-	0,640	0,920	0,544	0,640	0,032	10,7
0,01	0,620	0,907	0,520	0,620	0,019	6,36
0,05	0,610	0,880	0,500	0,600	0,015	5,02
0,10	0,590	0,860	0,480	0,560	0,013	4,35
0,50	0,570	0,770	0,460	0,550	0,011	3,68
1,0	0,550	0,750	0,420	0,540	0,010	3,35

Из таблицы 3.5 видно, что с увеличением концентрации сурьмы потенциалы коррозии, питтингообразования и скорость коррозии модифицированного сурьмой сплава АК12, традиционно увеличиваются, что указывает на улучшение коррозионной стойкости сплавов под воздействием хлор-ионов. Модифицирование сурьмой сплава АК12, приводит к смещению потенциала свободной коррозии в положительную область, дальнейшее увеличение концентрации модифицирующего компонента во всех исследуемых средах несколько увеличивается потенциал свободной коррозии [67, 79-82].

Потенциал репассивации с ростом концентрации сурьмы в среде электролита 0,3%-ного хлорида натрия тоже несколько смещается в положительную область. Ширина пассивной области колеблется от 0,540 до 0,640В, минимальное значение её соответствует исходному сплаву АК12 и сплаву, содержащему 0,05мас% сурьмы [67, 79-82].

Таким образом, модифицирование сурьмой сплава АК12 отличается от исходный сплав АК12 более коррозионному стойкостью.

3.3.3. Коррозионно-электрохимическое поведение модифицированного сурьмой сплава АК12, в среде электролите 0,3%-ного NaCl [67, 79-82]

Временная зависимость потенциала свободной коррозии модифицированного сурьмой сплава АК12 в среде 3%-ного электролита хлорида натрия изучалось при 298К (табл.3.6).

Таблица 3.6

Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св.корр.}$, В) от времени выдержки модифицированного сурьмой сплава АК12 в среде электролите 0,3%-ного хлорида натрия [67, 79-82]

Время выдержки, мин.	Содержание сурьмы, мас%					
	-	0,01	0,05	0,10	0,50	1,00
0	0,83	0,812	0,75	0,738	0,72	0,71
1/4	0,82	0,8	0,745	0,73	0,716	0,704
1/3	0,81	0,796	0,74	0,724	0,71	0,7
1/2	0,8	0,778	0,73	0,718	0,7	0,695
1,00	0,79	0,76	0,724	0,708	0,69	0,685
2,00	0,78	0,752	0,72	0,7	0,685	0,675
3,00	0,77	0,744	0,71	0,695	0,6825	0,67
4,00	0,76	0,736	0,705	0,69	0,68	0,665
5,00	0,75	0,73	0,7	0,688	0,675	0,66
10,00	0,73	0,7175	0,69	0,68	0,665	0,645
15,00	0,725	0,715	0,685	0,675	0,66	0,6375
20,00	0,722	0,7125	0,68	0,673	0,654	0,63
25,00	0,722	0,71	0,678	0,67	0,652	0,627
30,00	0,72	0,708	0,675	0,668	0,65	0,625
40,00	0,718	0,7075	0,6725	0,666	0,648	0,622
50,00	0,717	0,7065	0,671	0,665	0,645	0,62
60,00	0,715	0,705	0,67	0,665	0,644	0,62

Содержащих сурьмы в потенциодинамическом режиме для анодной поляризации сплавов, характерны узкая область и низкие токи пассивации по

сравнению со сплавом АК12. Для сплавов динамика изменения потенциала коррозии представлена на рисунке 3.6.

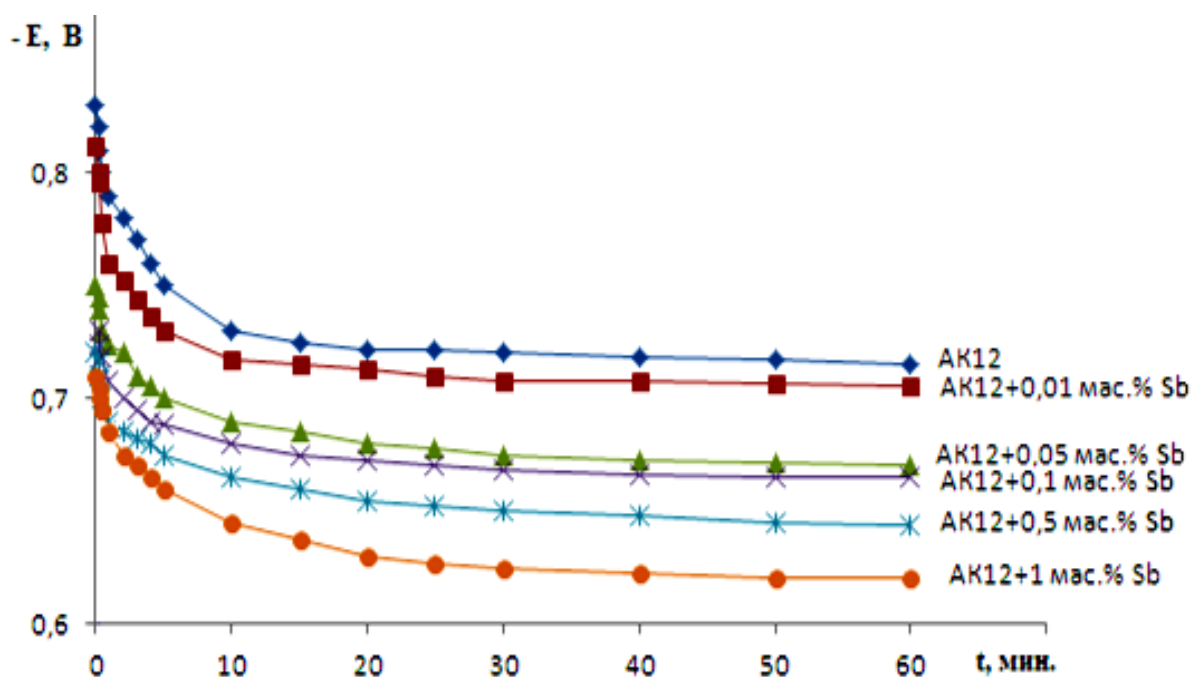


Рисунок 3.6. Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кorr.}}$, В) от времени модифицированного сурьмой сплава АК12 в среде 3%-ного электролита NaCl [67, 79-82]

Из рисунка 3.6 видно, что резкое смещение потенциала коррозии в положительную область для исследованных сплавов отмечается в первые 10 мин. Такой вид кривой может быть связан с очень быстрым установлением электродного потенциала. При этом малолегированные сплавы характеризуются более отрицательными, чем высоколегированные. Также потенциалы свободной коррозии сплавов во всех случаях более положительные, чем сплава АК12 в тех же условиях [67, 79-82].

Следует отметить, что стационарный потенциал устанавливается быстро и в течение 1 час практически не изменяется. По мере роста концентрации модифицирующего компонента (сурьма) потенциал питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$) и репассивации ($E_{\text{реп}}$) сплавов также смещается к более отрицательным значениям. Изменения концентрации сурьмы в составе сплавов от 0,01 до 1,0 мас% уменьшает скорость коррозии в 3 раза [67, 79-82].

Анодные потенциодинамические кривые снимали при скоростях развертки потенциала 2 мВ/с (рис.3.7). Химический состав и коррозионно-электрохимические характеристики сплавов (в нейтральной среде) приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7

Коррозионно-электрохимические характеристики модифицированного сурьмой сплава АК12 в среде электролите 0,3%-ного NaCl [67, 79-82]

Содержание Sb в сплаве, мас%	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии	
	$-E_{св.кorr.}$	$-E_{кorr.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{реп.}$	$i_{кorr.}$	$K \cdot 10^{-3}$
	В				A/m^2	$г/м^2 \cdot час$
-	0,716	0,977	0,651	0,681	0,039	12,8
0,01	0,708	0,961	0,641	0,681	0,021	6,8
0,05	0,671	0,921	0,621	0,641	0,017	5,37
0,10	0,666	0,881	0,601	0,621	0,015	4,68
0,50	0,645	0,861	0,596	0,601	0,014	4,36
1,0	0,621	0,851	0,581	0,601	0,013	4,03

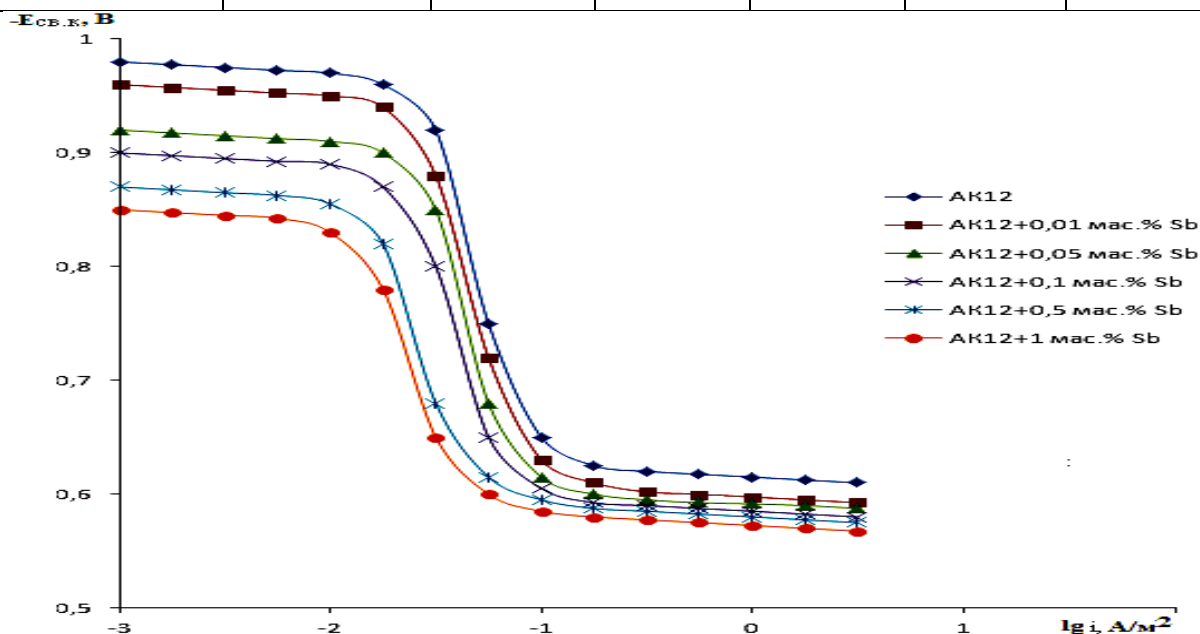


Рисунок 3.7. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (2 мВ/с) модифицированного сурьмой сплава АК12 в среде электролита 3 %-ного NaCl при 298К [67, 79-82]

3.4. Анодные поведение модифицированного сурьмой сплава АК12М2, в среде электролита хлорида натрия

3.4.1. Коррозионно-электрохимическое поведение модифицированной сурьмой сплава АК12М2, в среде электролите 0,3%-ного NaCl.

Теперь рассмотрим изменение концентрации сурьмы на анодные поведения сплава АК12М2. Измерение потенциал свободной коррозии сплава АК12М2, модифицированного сурьмой в среде 0,03%-ного электролита хлорида натрия проводилось при 298К (табл.3.8 и рис.3.8) [67, 79-82].

Таблица 3.8

Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кorr.}}$, В) от времени выдержки модифицированного сурьмой сплава АК12М2 в среде электролите 0,3%-ного NaCl [67, 79-82]

Время выдержки, мин.	Содержание сурьмы, мас%				
	-	0,05	0,50	1,00	3,00
0	0,68	0,655	0,642	0,62	0,58
1/8	0,664	0,63	0,625	0,56	0,56
1/4	0,648	0,626	0,61	0,55	0,53
1/2	0,63	0,616	0,6	0,524	0,505
1	0,61	0,595	0,57	0,5	0,474
2	0,58	0,55	0,5	0,45	0,43
3	0,56	0,52	0,45	0,42	0,4
4	0,54	0,49	0,433	0,4	0,38
5	0,52	0,47	0,42	0,39	0,37
10	0,48	0,44	0,39	0,37	0,35
20	0,46	0,42	0,37	0,35	0,335
30	0,455	0,41	0,36	0,34	0,33
40	0,45	0,405	0,35	0,333	0,325
50	0,445	0,4	0,345	0,328	0,32
60	0,445	0,4	0,34	0,325	0,32
70	0,445	0,4	0,34	0,325	0,32

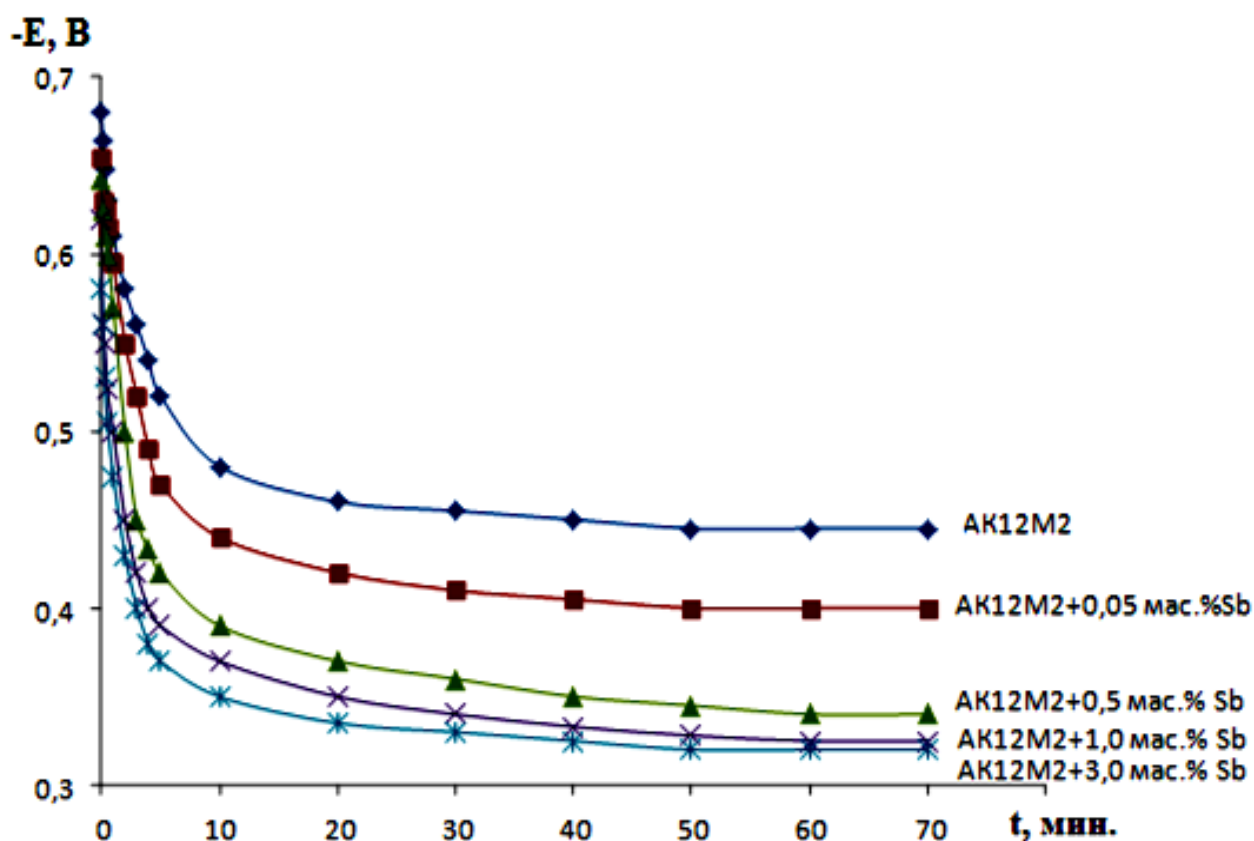


Рисунок 3.8. Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) от времени модифицированного сурьмой сплава АК12М2 в среде электролите 0,3%-ного хлорида натрия [67, 79-82]

Из рисунок 3.8 видно, что стационарный потенциал устанавливается быстро в течение 50-60 мин. При этом модифицированные сурьмой сплавов характеризуется более положительными значение, чем исходного сплава АК12М2.

На рисунок 3.9 приведена анодные потенциодинамические кривые, которые снимали при скоростях развертки потенциала 2 мВ/с. Потенциалы свободной коррозии сплавов во всех случаях характеризуется также более положительные. По мере увеличение содержание сурьмы в сплавов потенциал питтингообразования $E_{\text{п.о.}}$ и репассивации $E_{\text{реп}}$ сплавов смещается к более положительным сторону. Изменения концентрации сурьмы в составе сплавов от 0.01 до 1.0 мас% Sb уменьшает скорость коррозии в 2 раза (табл.3.9).

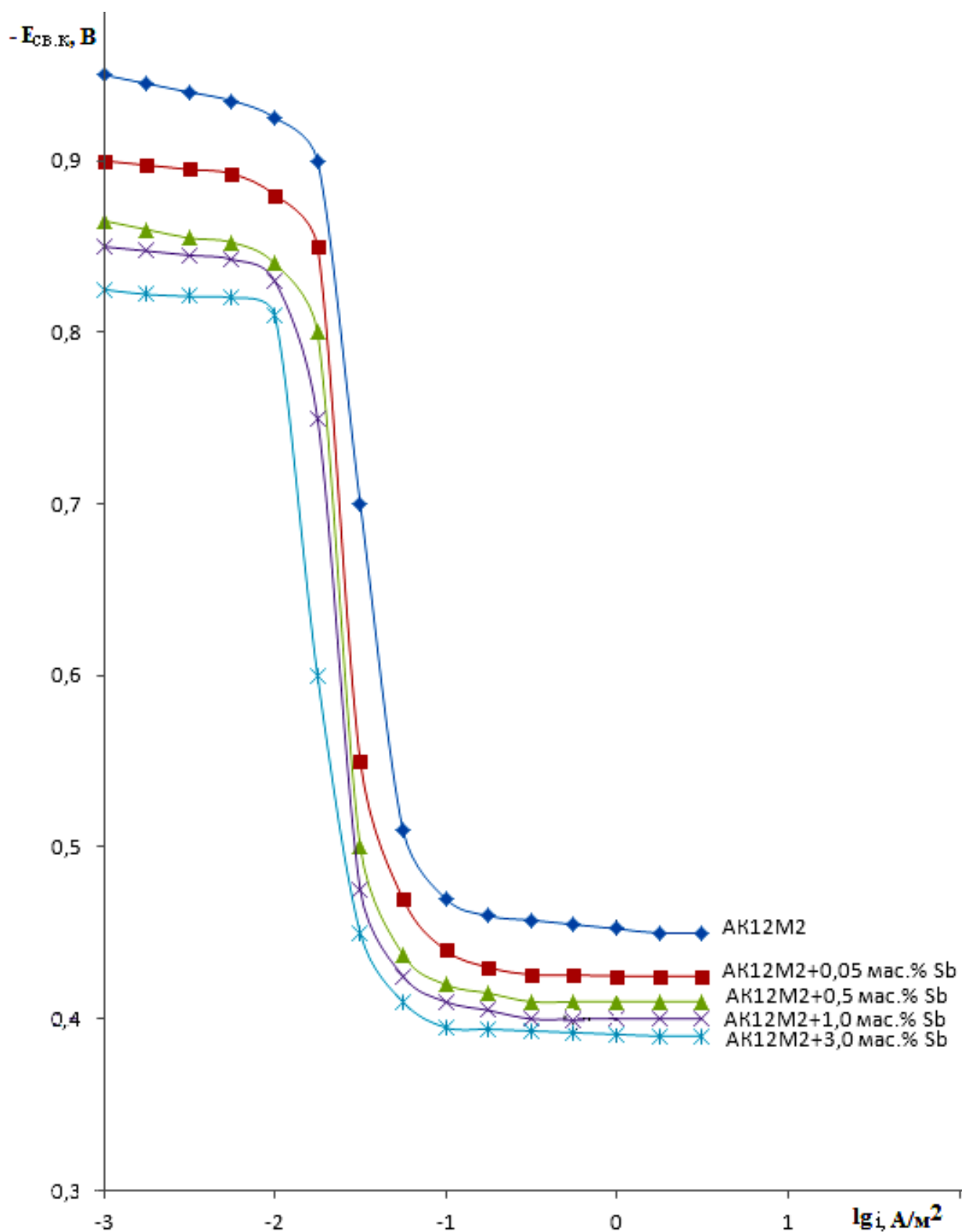


Рисунок 3.9. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (2 мВ/с) модифицированного сурьмой сплава АК12М2 в среде электролита 0,03 %-ного хлорида натрия при 298К [67, 79-82]

Таблица 3.9

Коррозионно-электрохимические характеристики модифицированного сурьмой сплава АК12М2 в среде электролите 0,3%-ного NaCl [67, 79-82]

Содержание Sb в сплаве, мас%	Электрохимически потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии	
	$-E_{св.корр.}$	$-E_{корр. е}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{реп.}$	$i_{корр.}$	$K \cdot 10^{-3}$
	В				A/m^2	$г/м^2 \cdot час$
-	0,445	0,950	0,460	0,550	0,017	5,69
0,05	0,400	0,900	0,440	0,530	0,014	4,69
0,50	0,340	0,860	0,420	0,510	0,010	3,35
1,00	0,320	0,840	0,410	0,480	0,009	3,02
3,00	0,320	0,825	0,400	0,464	0,008	2,68

3.4.2. Коррозионно-электрохимическое поведение модифицированного сурьмой сплава АК12М2, в среде электролита 0,3% - ного NaCl.

Изучение анодное поведение модифицированного сурьмой сплава АК12М2, в среде электролита 0,3%-ного хлорида натрия проводилось при 298К (табл.3.10 и рис.3.10).

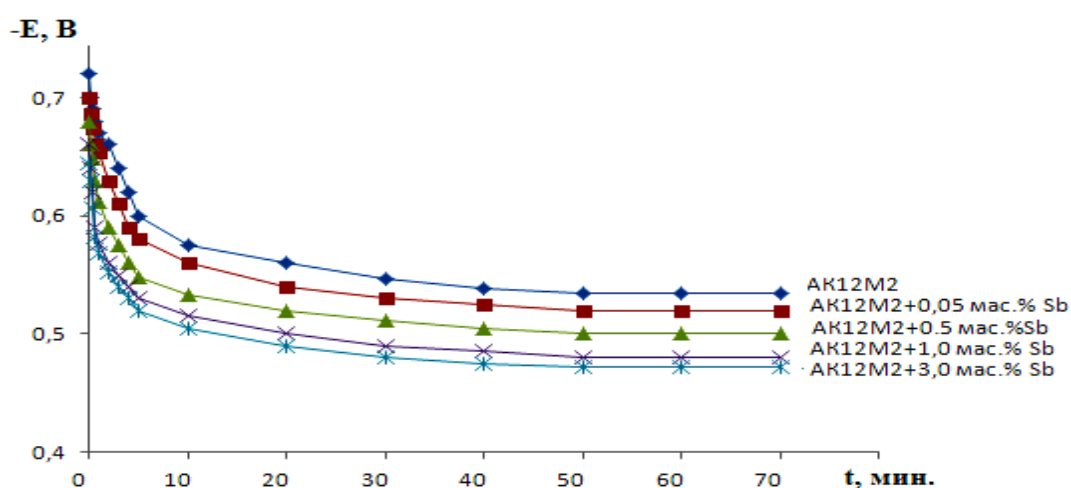


Рисунок 3.10. Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св.корр.}$, В) от времени модифицированного сурьмой сплава АК12М2 в среде электролите 0,3%-ного NaCl [67, 79-82].

Таблица 3.10

Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В)
от времени выдержки модифицированного сурьмой сплава АК12М2
в среде электролите 0,3%-ного NaCl [67, 79-82]

Время выдержки, мин.	Содержание сурьмы, мас%				
	-	0,05	0,50	1,00	3,00
0	0,72	0,7	0,68	0,66	0,644
1/8	0,7	0,686	0,66	0,64	0,63
1/4	0,69	0,674	0,648	0,62	0,606
1/2	0,68	0,66	0,63	0,59	0,582
1,00	0,67	0,654	0,612	0,577	0,568
2,00	0,66	0,63	0,59	0,56	0,552
3,00	0,64	0,61	0,575	0,55	0,54
4,00	0,62	0,59	0,56	0,54	0,53
5,00	0,6	0,58	0,548	0,53	0,52
10,00	0,575	0,56	0,533	0,515	0,505
20,00	0,56	0,54	0,52	0,5	0,49
30,00	0,546	0,53	0,512	0,49	0,48
40,00	0,538	0,525	0,505	0,486	0,475
50,00	0,534	0,52	0,5	0,48	0,472
60,00	0,534	0,52	0,5	0,48	0,472
70,00	0,534	0,52	0,5	0,48	0,472

Более быстрый смешение потенциалы свободной коррозии в положительной область и установление стационарный потенциал в течение 40-50 мин. характерно для этого модифицированного сурьмой сплава АК12М2.

Анодные поведение модифицированного сурьмой сплавы АК12М2 в среде электролита 0.3%-ного хлорида натрия проводилось при комнатной

температуре (рис.3.11). Результаты исследования обобщены в таблице 3.11.

Таблица 3.11

Коррозионно-электрохимические характеристики модифицированного сплава АК12М2 в среде электролите 0,3%-ного хлорида натрия [67, 79-82]

Содержание Sb в сплаве, масс. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии	
	$-E_{св.кorr.}$	$-E_{кorr.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{реп.}$	$i_{кorr.}$	$K \cdot 10^{-3}$
	В				A/m^2	$г/м^2 \cdot час$
-	0,534	0,980	0,500	0,560	0,021	7,04
0,05	0,520	0,960	0,475	0,540	0,015	5,03
0,50	0,500	0,920	0,450	0,524	0,013	4,36
1,00	0,480	0,900	0,430	0,510	0,011	3,69
3,00	0,472	0,900	0,416	0,500	0,009	3,02

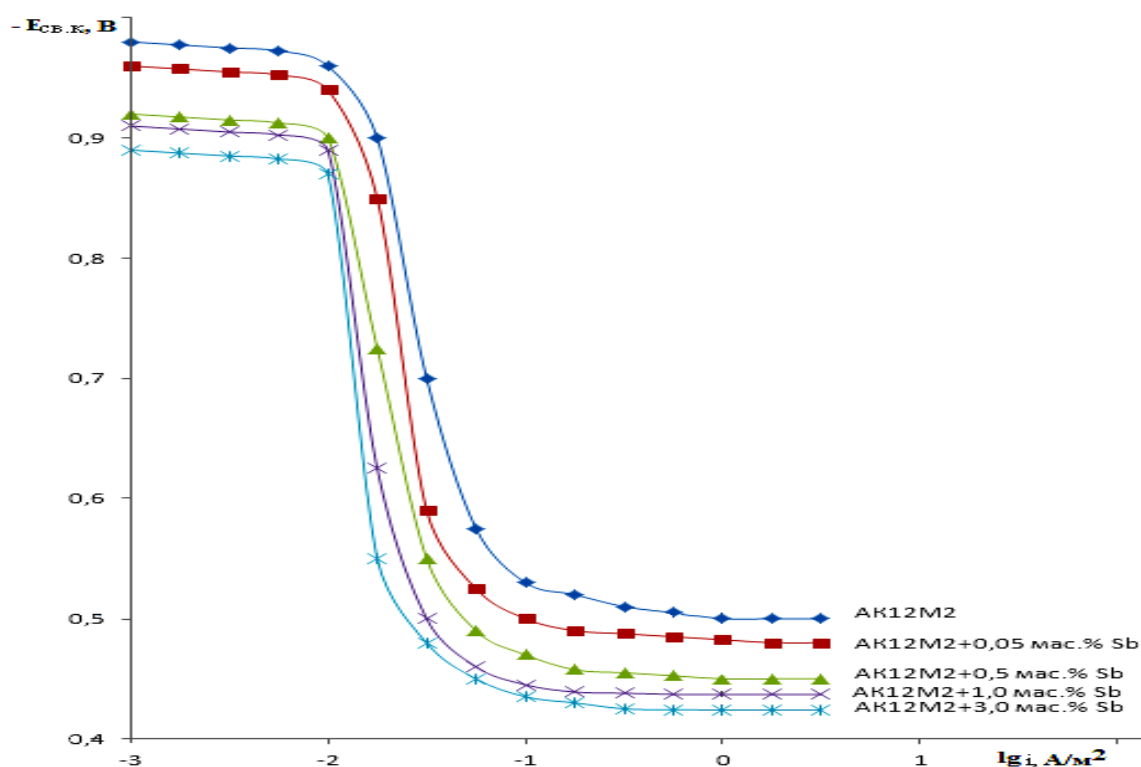


Рисунок 3.11. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (2 мВ/с) модифицированного сурьмой сплава АК12М2 в среде электролите 0,3 %-ного NaCl при 298К [67, 79-82].

3.4.3. Коррозионно-электрохимическое поведение модифицированного сурьмы сплава АК12М2, в среде электролите 0,3%-ного NaCl [67, 79-82].

Динамика изменения потенциалы свободной коррозии модифицированного сурьмой сплава АК12М2, в среде 3%-ного хлорида натрия представлены на рисунок 3.12.

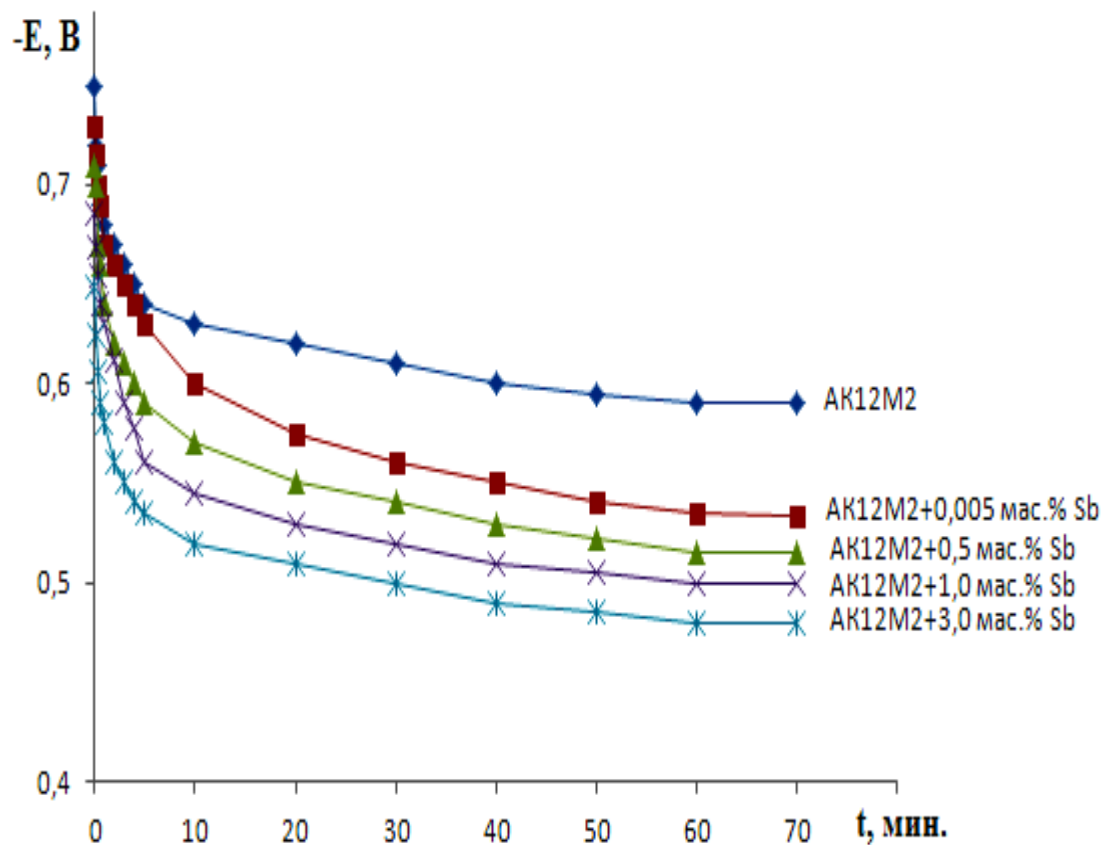


Рисунок 3.12. Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кorr.}}$, В) от времени модифицированного сурьмой сплава АК12М2 в среде электролите 0,3%-ного NaCl [67, 79-82].

Резкое смещение потенциала свободной коррозии в положительную область для исследованных сплавов отмечается в первые 5-10 мин. Согласно таблице 3.12 потенциал свободной коррозии сплава АК12М2 с увеличением содержания сурьмы от 0.05 мас% до 3.0 мас% вызывает резкий сдвиг в положительную область от (-0,735) В до (-0,647)В, соответственно. Стационарные потенциалы сплавов во всех случаях положительнее, чем исходного сплава АК12М2 [67, 79-82].

Таблица 3.12

Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В)
от времени выдержки модифицированного сурьмой сплава АК12М2
в среде электролите 0,3%-ного NaCl [67, 79-82]

Время выдержки, мин.	Содержание сурьмы, мас%				
	-	0,05	0,50	1,00	3,00
0	0,75	0,735	0,71	0,685	0,647
1/8	0,72	0,715	0,7	0,668	0,625
1/4	0,71	0,7	0,67	0,654	0,606
1/2	0,69	0,69	0,66	0,64	0,59
1,00	0,68	0,67	0,64	0,63	0,58
2,00	0,67	0,66	0,62	0,612	0,56
3,00	0,66	0,65	0,61	0,59	0,55
4,00	0,65	0,64	0,6	0,578	0,54
5,00	0,64	0,63	0,59	0,56	0,535
10,00	0,63	0,6	0,57	0,545	0,52
20,00	0,62	0,575	0,55	0,53	0,51
30,00	0,61	0,56	0,54	0,52	0,5
40,00	0,6	0,55	0,53	0,51	0,49
50,00	0,595	0,54	0,522	0,505	0,485
60,00	0,59	0,535	0,515	0,5	0,48
70,00	0,59	0,533	0,515	0,5	0,48

Во времени у сплавов высоколегированных сурьмой формирование плотной защитной пленки более растянуто. Видимо, этим и характеризуется более низкая плотность тока коррозии модифицированного сурьмой сплава АК12М2.

На рисунок 3.13 приведены потенциодинамические кривые в исследуемой области потенциалов (от -0,6В до -0,52В) перегиб практически не является характерным для потенциала репассивации. На всех после прекращения анодной поляризации через 35 - 45 минут устанавливается величина потенциала близкая к стационарному. Это свидетельствует о том, что и без приложения тока на поверхности электрода формируется пленка близкая к той, которая формируется при анодной поляризации.

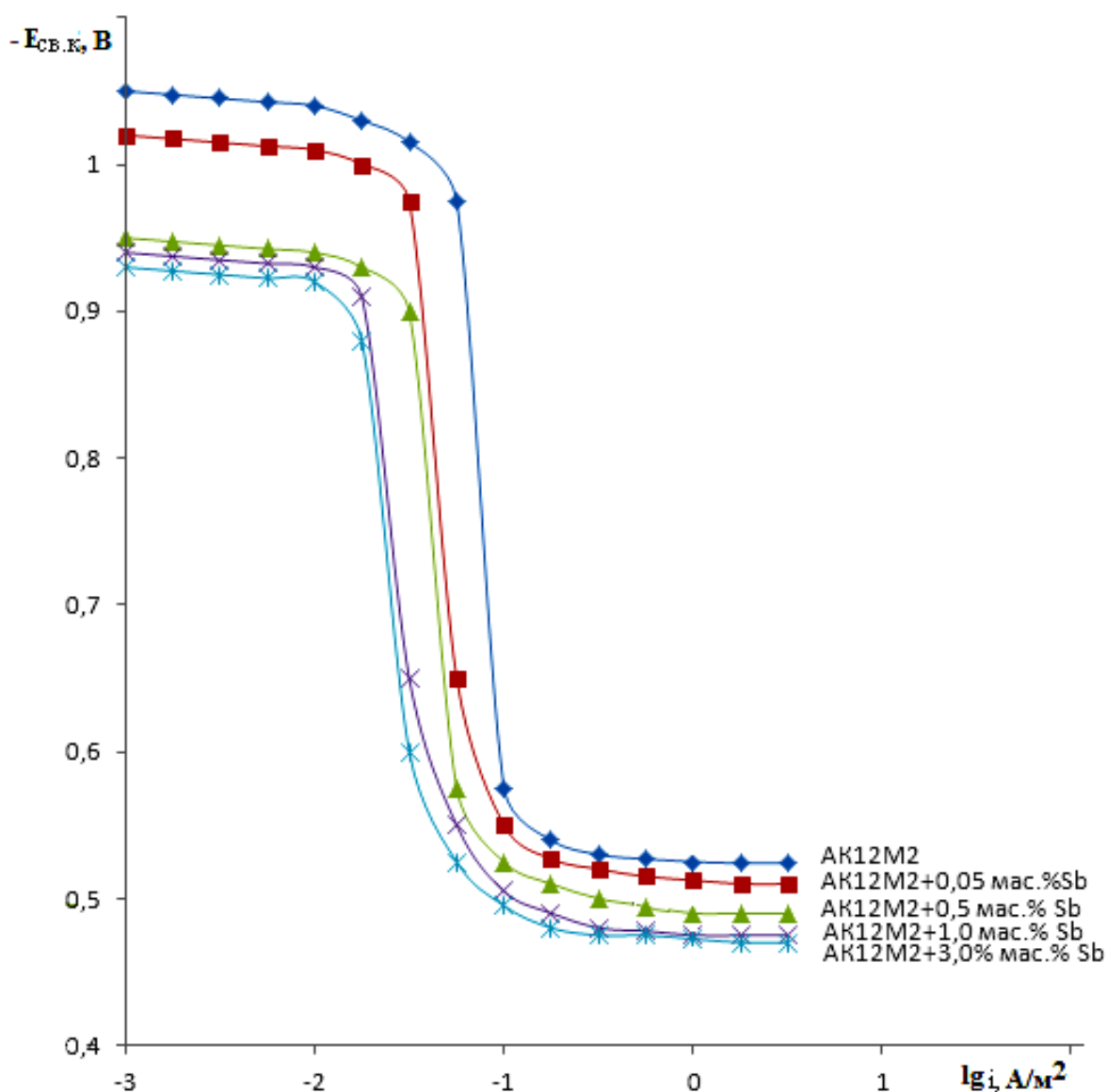


Рисунок 3.13. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (2 мВ/с) модифицированного сурьмой сплава АК12М2 в среде электролита 3 %-ного хлорида натрия при 298К [67, 79-82].

Таким образом, модифицированного сурьмой сплава АК12М2 самопассивируются в электролите 3%- ного хлорида натрия как при анодной поляризации, так и без тока. Оптимальным следует считать добавки сурьме в пределах до 0.5–3.0 мас%. При этом скорость коррозии и плотностью тока почти два раза меньше у модифицированного сурьмой сплава АК12М2 в 3.0 мас% ($3.69 \cdot 10^{-3}$ г/м²·час и 0.11А/м²), чем исходный сплава АК12М2 ($8.04 \cdot 10^{-3}$ г/м²·час и 0.024 А/м²), соответственно (табл.3.13) [67, 79-82].

Таблица 3.13

Коррозионно-электрохимические характеристики модифицированного сурьмой сплава АК12М2 в среде электролите 0,3%-ного NaCl [67, 79-82]

Содержание Sb в сплаве, мас%	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии	
	-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	i _{корр.}	K*10 ⁻³
	В				А/м ²	г/м ² .час
-	0,593	1,050	0,550	0,600	0,024	8,04
0,05	0,530	1,020	0,520	0,580	0,019	6,36
0,50	0,515	0,950	0,500	0,560	0,014	4,69
1,00	0,500	0,930	0,480	0,540	0,012	4,02
3,00	0,484	0,920	0,480	0,520	0,011	3,69

3.5.Обсуждение результатов

Исследование анодного растворения промышленных силуминов, легированного сурьмой в нейтральной среде электролита хлорида натрия при концентрациях 0.03, 0.3 и 3.0 % показало, что анодные оксиды на этих сплавах не имеют пор, обладают ионной проводимостью и отличаются высоким электрическим сопротивлением. Рост плотных оксидных слоев происходит, если через них возможна диффузия ионов растворяющегося сплава и анионов, атомов кислорода, иона гидроксидных групп.

Следует отметить, что во всех случаях при погружении образцов в раствор, потенциал коррозии спустя некоторое время смещается в положительную сторону и далее стабилизируется. При этом, если у нелегированного сплава стабилизация потенциала коррозии наблюдается в течение 50 минут, то у легированных сплавов это происходит в два раза быстрее, в течении 20-35 минут, что свидетельствует об относительно высокой их пассивации под воздействием добавок сурьмы. Так, после одного часа выдержки в растворе электролита 0.03% NaCl потенциал коррозии нелегированного сплава составляет – 0.58 В, а у сплава содержащего 1 мас% сурьмы – 0.44 В [67, 79-82].

Таблица 3.14

Зависимость коррозии модифицированного сурьмой сплавов АК12 и АК12М2, от концентрации электролита NaCl [67, 79-82]

Содержание сурьма в сплавов АК12 и АК12М2, мас%	Концентрация NaCl, мас%		
	0.03	0.3	3.0
АК12			
-	0,580	0,640	0,715
0,01	0,564	0,620	0,707
0,05	0,515	0,610	0,670
0,10	0,500	0,590	0,665
0,50	0,480	0,570	0,644
1,0	0,440	0,550	0,620
АК12М2			
-	0,445	0,534	0,593
0,05	0,400	0,520	0,530
0,50	0,340	0,500	0,515
1,00	0,320	0,480	0,500
3,00	0,320	0,472	0,484

Таблица 3.15

Зависимость потенциала питтингообразования ($-E_{п.о.}$, В),
 модифицированного сурьмой сплавов АК12 и АК12М2, от концентрации
 сурьмой и электролита NaCl [67, 79-82]

Содержание сурьма в сплавов АК12 и АК12М2, мас%	Концентрация NaCl, мас%		
	0.03	0.3	3.0
АК12			
-	0,458	0,544	0,650
0,01	0,436	0,520	0,640
0,05	0,384	0,500	0,620
0,10	0,353	0,480	0,600
0,50	0,322	0,460	0,595
1,0	0,318	0,420	0,580
АК12М2			
-	0,460	0,500	0,550
0,05	0,440	0,475	0,520
0,50	0,420	0,450	0,500
1,00	0,410	0,430	0,480
3,00	0,400	0,416	0,480

Потенциал репассивации с ростом концентрации сурьмы в среде электролита 0.3%-ого NaCl несколько смещается в отрицательную область. Ширина пассивной области колеблется от -0.495 до -0.655 В, минимальное значение её соответствует исходному сплаву АК12 и сплаву, содержащему 0.05 мас% сурьмы.

Таблица 3.16

Зависимость коррозии модифицированного сурьмой сплава АК12 и АК12М2 от концентрации электролита NaCl и добавок сурьмой [67, 79-82]

Содержание сурьма, мас%	Концентрация NaCl, мас%					
	0,03		0,3		3,0	
	$i_{\text{корр.}}$, А/м ²	$K \cdot 10^{-3}$, г/м ² ·ч	$i_{\text{корр.}}$, А/м ²	$K \cdot 10^{-3}$, г/м ² ·ч	$i_{\text{корр.}}$, А/м ²	$K \cdot 10^{-3}$, г/м ² ·ч
АК12						
-	0,025	8,37	0,032	10,7	0,038	12,7
0,01	0,018	6,03	0,019	6,36	0,020	6,7
0,05	0,014	4,69	0,015	5,02	0,016	5,36
0,10	0,011	3,68	0,013	4,35	0,014	4,69
0,50	0,010	3,35	0,011	3,68	0,013	4,35
1,0	0,009	3,01	0,010	3,35	0,012	4,02
АК12М2						
-	0,017	5,69	0,021	7,04	0,024	8,04
0,05	0,014	4,69	0,015	5,03	0,019	6,36
0,50	0,010	3,35	0,013	4,36	0,014	4,69
1,00	0,009	3,02	0,011	3,69	0,012	4,02
3,00	0,008	2,68	0,009	3,02	0,011	3,69

Таким образом, промышленные силумины, модифицированные сурьмой характеризуются более низким значением скорости коррозии, чем не содержащие сурьмы сплавы. Оптимальная концентрация сурьмы для улучшения коррозионной стойкости силуминов не должна превышать 1.0 мас%. Увеличение концентрации электролита NaCl свыше 0.03 % приводит к репассивации поверхности исследованных образцов, что обусловлено действием хлорид-ионов. Действие сурьмы как эффективной анодной добавки можно объяснить его растворением в алюминиево-кремниевом твердом растворе.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОМЫШЛЕННЫХ СИЛУМИНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУРЬМОЙ

4.1. Методики исследование кинетики и продуктов процесса окисления твердых сплавов

Сплавы для исследований получали в шахтных лабораторных печах типа СШОЛ, в интервале температур 750-1000°C, из промышленных силуминов марки АК12, АК12М2 и металлический сурьма (марка СуМ1).

Исследование кинетики окисления модифицированного сурьмой сплавов АК12 и АК12М2, в твердом состоянии проводились термогравиметрическим методом на установке, принцип действия которой описан в работе [66,83-85]. Изменение веса фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8 [2, 53, 66, 83-85].

Состав продуктов окисления исследуемых сплавов изучали методом ИК спектроскопии на UR-20. Оксидную пленку тщательно истирали в вибраторе. Навеску $0.02 \cdot 10^{-4}$ кг перемешивали с КВг марки <чда>. Таблетку прессовали в специальной вакуумной пресс-форме при непрерывном откачивании под давлением. Готовую таблетку вместе с обечайкой помещали в спектрофотометр. Полученные спектры сопоставляли со спектрами стандартных образцов и, таким образом, определяли фазовый состав оксидной плёнки [2, 53, 66].

Полученные пленки, измельченные в порошок, подвергались также рентгенофазовому анализу. Исследование проводили на установке ДРОН-1.5 с использованием медного K_{α} – излучения. Образцы, в виде порошка, готовили в агатовой ступке и, в виде коллоидной смеси, наносили на кюветку из оргстекла для снятия дифрактограмм. По сопоставлении экспериментальных значений межплоскостного рассчитанными, был определен фазовый состав продуктов окисления [2, 53, 66, 86].

4.2. Влияние сурьмы на кинетику окисления сплава АК12 в твердом состоянии [66,87].

В связи с тем, что при модифицированном сурьмой сплава АК12 количество сурьмы не превышает 1 мас%, сплавы были получены с содержанием последней от 0.01 до 1.0 мас% [66,87].

Кинетика окисления модифицированного сурьмой твёрдого сплава АК12, изучалась при температурах 723К, 773К и 823К (рис. 4.1) [66,87].

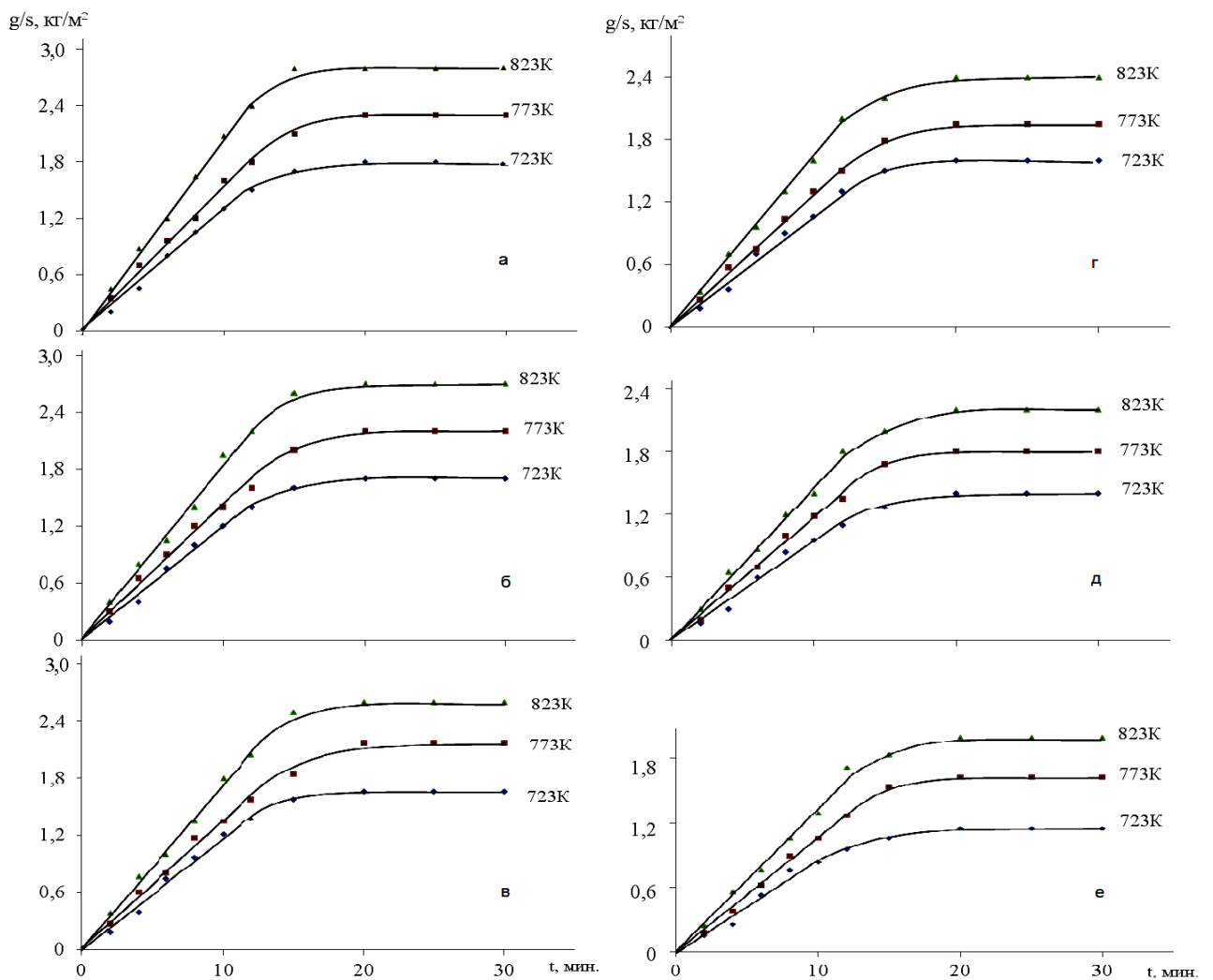


Рисунок 4.1. Кинетические кривые окисления модифицированного сурьмой сплава АК12 (а), мас%Sb: 0.01(б); 0.05(в); 0.1(г); 0.5 (д); 1.0 (е) [66,87].

Результаты кривые окисления, характеризующие изменение массы во времени, показывают, что за одинаковое время окисления, изменение массы

образца, отнесенное к единице поверхности, составляет 1.15-2.80 кг/м². Вместе с тем имеется определенное различие в кинетике окисления сплавов в зависимости от состава образцов. С ростом температуры повышается скорость окисления образцов (табл.4.1) [66, 87, 88].

Таблица 4.1

Энергетические и кинетические параметры процесса окисления модифицированного сурьмой сплава АК12 [66,87,88].

Содержание сурьмы в сплаве АК12, мас%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0.00	723	2.61	139.8
	773	3.03	
	823	3.36	
0.01	723	2.52	141.1
	773	2.73	
	823	3.24	
0.05	723	2.29	152.3
	773	2.68	
	823	3.12	
0.10	723	2.22	163.2
	773	2.54	
	823	2.94	
0.50	723	2.15	173.7
	773	2.42	
	823	2.77	
1.00	723	2.01	186.8
	773	2.29	
	823	2.58	

Для сплава АК12, модифицированной 1.0 мас% сурьмой наблюдается явная тенденция к понижению скорости окисления и после 15 мин она становится близкой к нулю. В этом случае имеет место наглядный пример

проявления защитных свойств пленки, как это имеет место при окислении сплава АК12, когда энергетические затруднения лимитирующего этапа настолько велики, что приводят к прекращению процесса окисления [66,87,88].

Исследование продуктов окисления сплава АК12, модифицированного сурьмой методами ИК-спектроскопии и РФА свидетельствует, что фазовый состав оксидной пленки коррелирует с химическим составом сплавов (табл.4.2) [66,87,88].

Таблица 4.2

Фазовый состав продуктов окисления модифицированных сурьмой алюминиево- кремниевых сплавов, (по данным ИКС и РФА) [66,87,88]

Содержание сурьмой в сплаве АК12, мас%	Частоты ИКС, см ⁻¹	Фазовый состав продуктов окисления сплава АК12
0.00	460, 610, 650, 1100 700, 800, 1160	γ -Al ₂ O ₃ Al ₂ SiO ₅
0.01	460, 610, 790, 1100 700, 800, 1160	γ -Al ₂ O ₃ Al ₂ SiO ₅
0.05	460, 610, 790, 1100 700, 800, 1160 1450,	γ -Al ₂ O ₃ Al ₂ SiO ₅ Sb ₂ O ₃
0.10	470, 610, 790, 1100 700, 800, 1160 1450,	γ -Al ₂ O ₃ Al ₂ SiO ₅ Sb ₂ O ₃
0.50	460, 610, 650, 1090 700, 800, 1160 1450,	γ -Al ₂ O ₃ Al ₂ SiO ₅ Sb ₂ O ₃
1.00	470, 610, 650, 1090 700, 800, 1160 1450,	γ -Al ₂ O ₃ Al ₂ SiO ₅ Sb ₂ O ₃

Кривые окисления подчиняются уравнению $y=Kt^n$, в котором n меняется от 2 до 5 в зависимости от состава окисляемого сплава (табл.4.3) [66,87].

Таблица 4.3

Результаты обработки кривых окисления сплава АК12, модифицированного сурьмой [66,87,88]

Содержание сурьмы в сплаве АК12, мас%	Температура окисления, К	Уравнения кривых окисления	Коэффициент регрессии, R
0.00	723	$y = 1E-05x^4 - 0.0007x^3 + 0.009x^2 + 0.0973x$	0.998
	773	$y = 4E-07x^5 - 2E-05x^4 + 0.0003x^3 - 0.0035x^2 + 0.1767x$	0.997
	823	$y = 2E-05x^4 - 0.001x^3 + 0.0114x^2 + 0.1764x$	0.995
0.01	723	$y = 1E-05x^4 - 0.0007x^3 + 0.0086x^2 + 0.0891x$	0.997
	773	$y = 5E-06x^4 - 0.0003x^3 + 0.0024x^2 + 0.1466x$	0.996
	823	$y = 2E-05x^4 - 0.001x^3 + 0.0125x^2 + 0.144x$	0.993
0.05	723	$y = -6E-07x^5 + 6E-05x^4 - 0.0018x^3 + 0.0196x^2 + 0.0524x$	0.998
	773	$y = 5E-06x^4 - 0.0003x^3 + 0.0029x^2 + 0.1342x$	0.997
	823	$y = 1E-05x^4 - 0.0009x^3 + 0.011x^2 + 0.1386x$	0.994
0.10	723	$y = 1E-05x^4 - 0.0006x^3 + 0.0083x^2 + 0.0777x$	0.996
	773	$y = 8E-06x^4 - 0.0005x^3 + 0.0057x^2 + 0.1134x$	0.997
	823	$y = 1E-05x^4 - 0.0007x^3 + 0.0082x^2 + 0.1404x$	0.996
0.50	723	$y = 8E-06x^4 - 0.0005x^3 + 0.0058x^2 + 0.0764x$	0.994
	773	$y = 8E-06x^4 - 0.0005x^3 + 0.0065x^2 + 0.0979x$	0.997
	823	$y = 9E-06x^4 - 0.0006x^3 + 0.0064x^2 + 0.131x$	0.995
1.00	723	$y = 7E-06x^4 - 0.0004x^3 + 0.0045x^2 + 0.071x$	0.988
	773	$y = 1E-05x^4 - 0.0007x^3 + 0.0095x^2 + 0.0687x$	0.998
	823	$y = 1E-05x^4 - 0.0008x^3 + 0.0104x^2 + 0.0957x$	0.992

Изохроны окисления, соответствующие температуре 823К, приведены на рисунок 4.2. На кривых отмечается, общая тенденция к уменьшению скорости окисления по мере увеличения содержания сурьмы в сплавах [66,87,88].

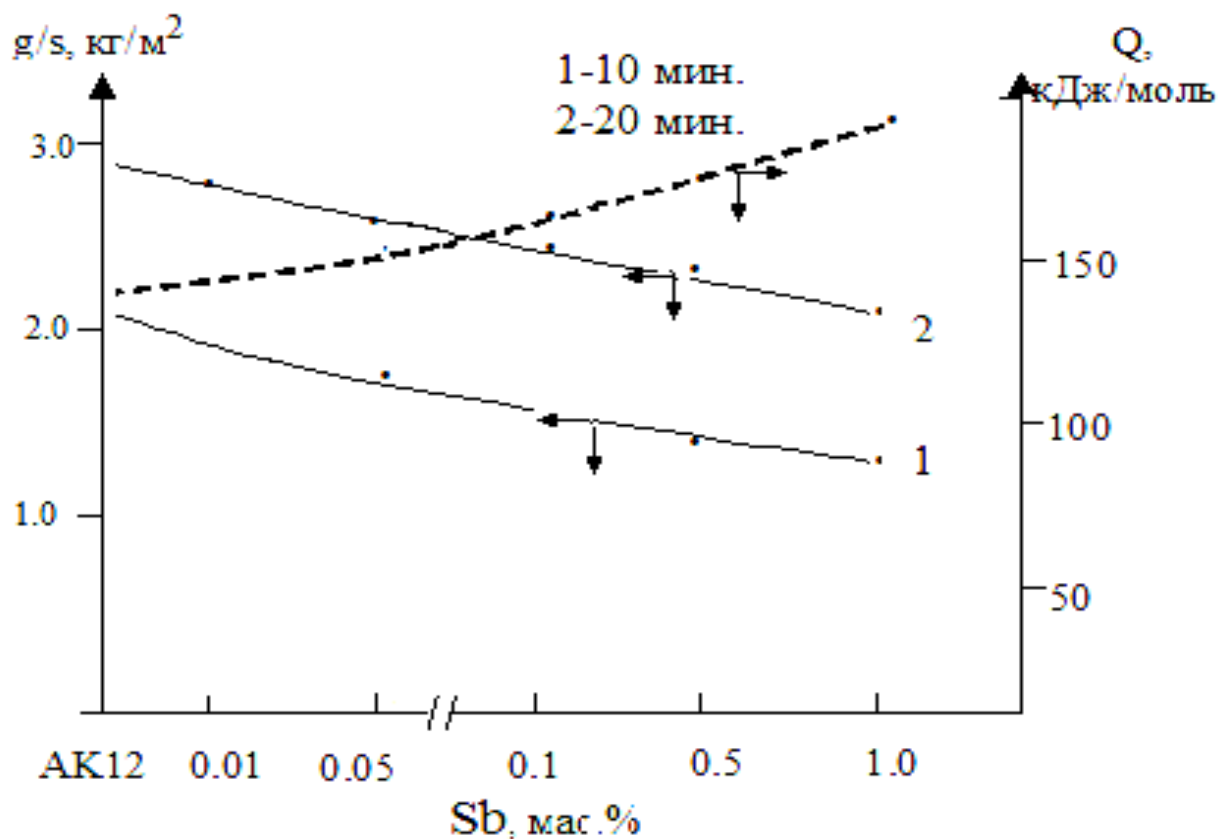


Рисунок 4.2. Изохроны окисления сплава АК12, модифицированного сурьмой при 873К [66,87,88]

На приведённых кривых отчетливо проявляется минимум для сплавов, содержащих 1.0 мас% Sb. Прослеживается тенденция к увеличению кажущейся энергии активации с увеличением содержания сурьмы в сплавах [66,87,88].

Методом термогравиметрии показано, что окисление сплава АК12, модифицированного сурьмой, подчиняется гиперболическому закону. Истинная скорость окисления сплавов имеет порядок 10^{-4} кг·м⁻²·с⁻¹. Кажущаяся энергия активации в зависимости от состава сплавов с сурьмой изменяется от 139.8 до 186.6 кДж/моль [66,87,88].

4.3. Влияние сурьмы на кинетику окисления сплава АК12М2 в твердом состоянии [66,88,89]

Кинетика окисления модифицированного сурьмой сплава АК12М2, в твердом состоянии изучалась при температурах 723К, 773К и 823К [66] (рис. 4.3). С увеличением концентрации сурьмы в составе силумина АК12М2 от 0,05 до 0,5мас% Sb продукт окисления уменьшается, а дальнейшим увеличением концентрации сурьмы до 3,0 мас% Sb начнется повышение массы продукт окисления.

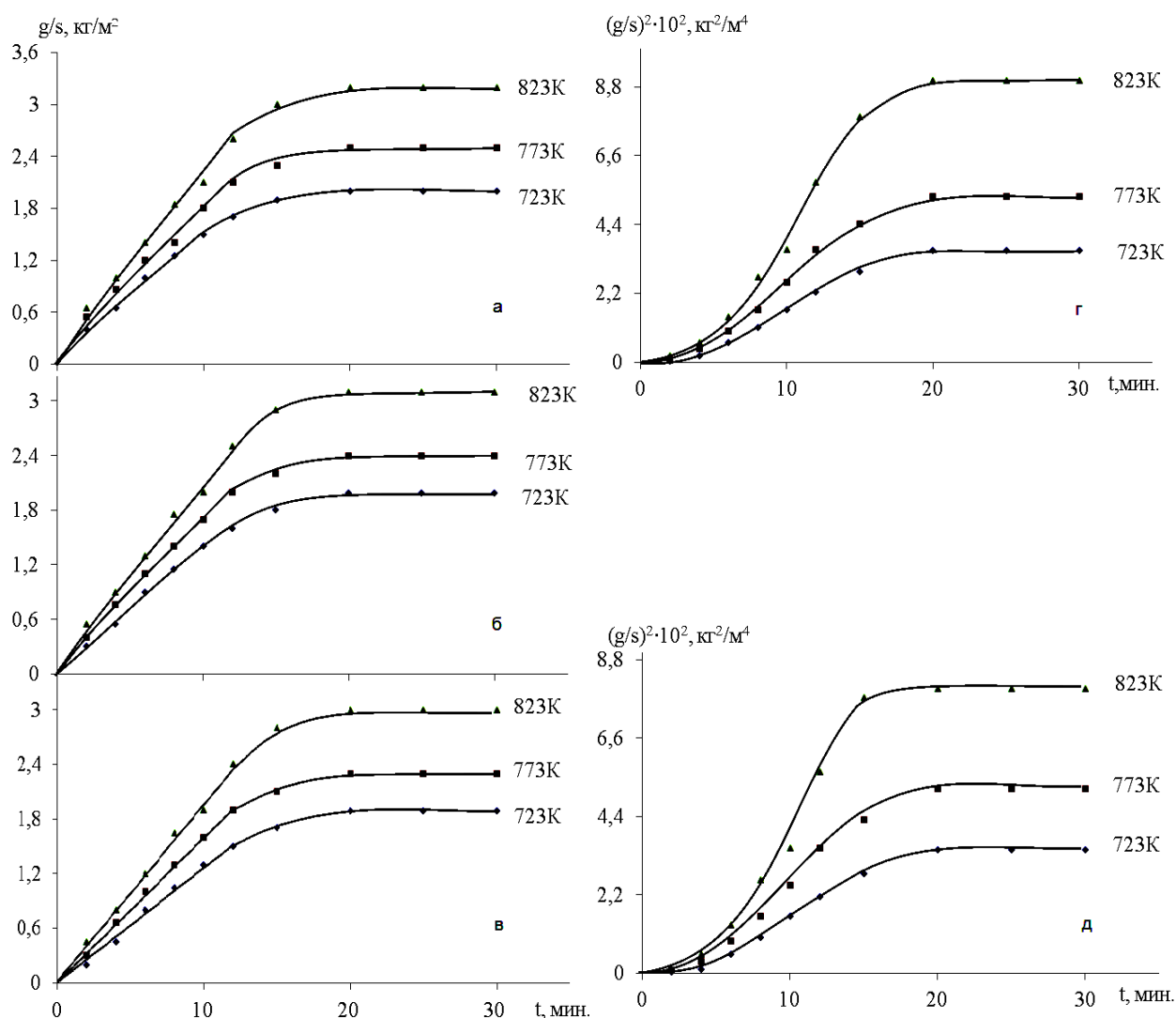


Рисунок 4.3. Кинетические кривые окисления модифицированного сурьмой сплава АК12М2 (а), мас%Sb: 0.05(б); 0.5(в); 1.0(г); 3.0(д) [66,88,89]

С повышением температуры у всех образцов наблюдается увеличение скорости окисления и она находится в пределах $1.68 \cdot 10^{-4} \div 4.66 \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ (табл.4.4). Значение кажущаяся энергия активации окисления сплавов, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K$ от $1/T$ (рис. 4.4), для сплава АК12М2 равно 127.6 кДж/моль, а модифицированного сурьмой имеет 133.3 кДж/моль (АК12М2+0,05 мас% Sb) и 194,5 кДж/моль (АК12М2+3,0 мас% Sb) [66,88,89].

Модифицированные сурьмой сплава АК12М2+0,05 мас% Sb способствует некоторому уменьшению истинной скорости окисления и, соответственно, увеличению кажущейся энергии активации окисления по сравнению с исходный сплава. С увеличением содержания сурьмы до 3,0 мас% ещё улучшается коррозионностойкой сплавов [66,88,89].

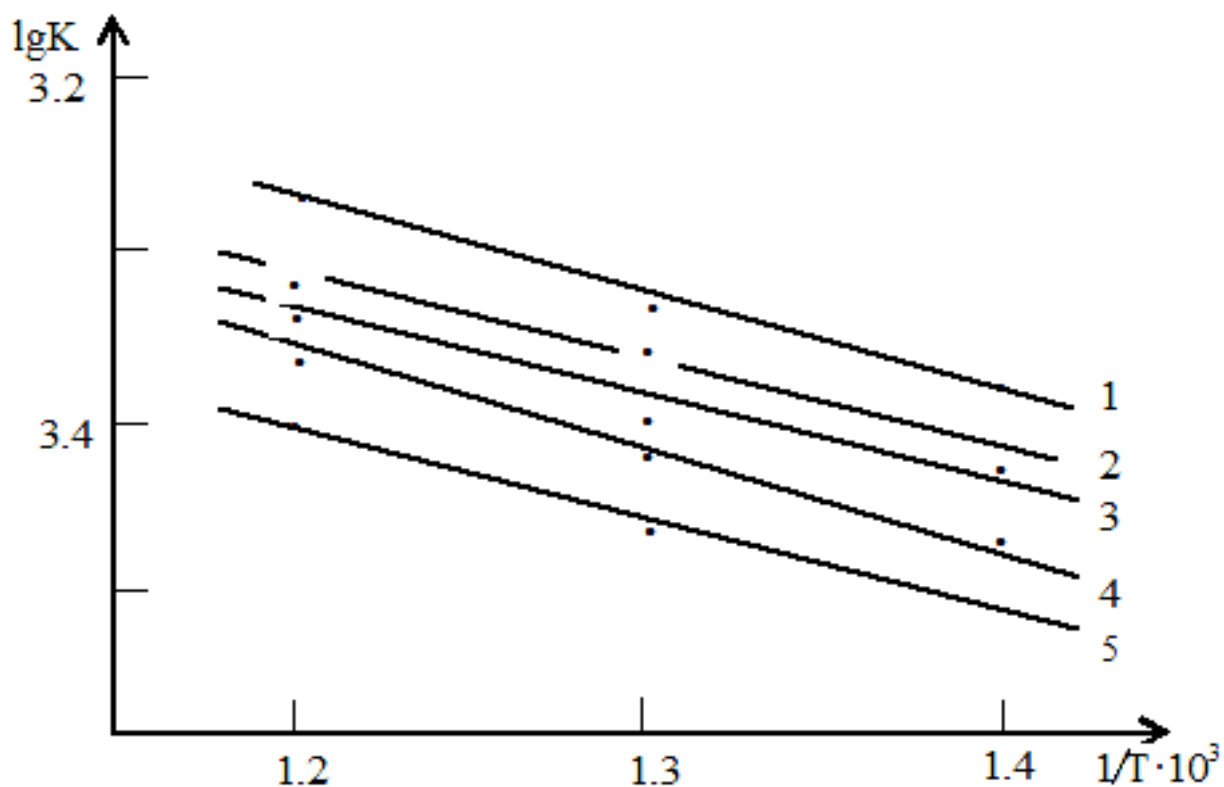


Рисунок 4.4. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава АК12М2 (1), модифицированного сурьмой, мас%: 0.05(2); 0.5(3); 1.0(4); 3.0(5) [66,88,89].

Таблица 4.4

Энергетические и кинетические параметры процесса окисления
модифицированного сурьмой сплава АК12М2 [66,88,89]

Содержание сурьмы в сплаве АК12М2, мас%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $\text{К} \cdot 10^{-4}, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0.0	723	3.42	127.6
	773	4.13	
	823	4.66	
0.05	723	2.86	133.3
	773	3.57	
	823	3.75	
0.5	723	2.46	141.6
	773	2.87	
	823	3.13	
1.0	723	2.07	175.5
	773	2.14	
	823	2.84	
3.0	723	1.68	194.5
	773	2.02	
	823	2.14	

Из данных РФА и ИК-спектров продуктов окисления модифицированного сурьмой сплава АК12М2, видно, что доминирующими фазами являются: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с полосами поглощения при 455, 491, 598, 630, 1090 см^{-1} [66,88,89].

Кривые окисления подчиняются уравнению $y=K\tau^n$, в котором n меняется от 2 до 5 в зависимости от состава окисляемого сплава (табл.4.5) [66,88,89].

Таблица 4.5

Результаты обработки кривых окисления сплава АК12М2,
модифицированного сурьмой [66,88,89]

Содержание сурьмы в сплаве АК12М2, мас.%	Температура окисления, К	Уравнения кривых окисления [66,88,89]	Коэффициент регрессии, R
0.0	723	$y = 6E-06x^4 - 0,0003x^3 - 0,0004x^2 + 0,1773x$	0.998
	773	$y = 4E-06x^4 - 0,0002x^3 - 0,0033x^2 + 0,2258x$	0.992
	823	$y = 8E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0011x^2 + 0,2479x$	0.993
0.05	723	$y = 7E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0033x^2 + 0,1401x$	0.999
	773	$y = 8E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0018x^2 + 0,1867x$	0.999
	823	$y = 1E-05x^4 - 0,0006x^3 + 0,0058x^2 + 0,2079x$	0.995
0.5	723	$y = 1E-05x^4 - 0,0006x^3 + 0,0081x^2 + 0,0993x$	0.998
	773	$y = 1E-05x^4 - 0,0006x^3 + 0,0065x^2 + 0,1468x$	0.999
	823	$y = 1E-05x^4 - 0,0008x^3 + 0,0105x^2 + 0,168x$	0.996
1.0	723	$y = 3E-05x^4 - 0,0023x^3 + 0,0459x^2 - 0,0962x$	0.999
	773	$y = 5E-05x^4 - 0,0035x^3 + 0,0698x^2 - 0,1323x$	0.998
	823	$y = 9E-05x^4 - 0,0061x^3 + 0,1245x^2 - 0,3004x$	0.993
3.0	723	$y = 3E-05x^4 - 0,0024x^3 + 0,0485x^2 - 0,1239x$	0.999
	773	$y = 5E-05x^4 - 0,0036x^3 + 0,0724x^2 - 0,1601x$	0.998
	823	$y = 0,0001x^4 - 0,0071x^3 + 0,1389x^2 - 0,3679x$	0.988

В целом, сурьма в исследованном диапазоне концентрации несколько уменьшает скорость химической коррозии сплава АК12М2, о чем

свидетельствует величина кажущейся энергии активации окисления твердых сплавов.

4.4. Исследование механических и акустодемпфирующих свойств промышленных силуминов, модифицированных сурьмой [90-98]

Из сплавов алюминия, обладающих хорошими литейными свойствами и высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах, наибольшее распространение нашли система Al-Si (силумины) [89-94,95]. Коррозионная стойкость силуминов объясняется образованием на их поверхности комбинированной пленки, состоящей из Al_2O_3 и SiO_2 . Силумины содержащие 4,5-13% Si, применяются в окислительных средах. Из силуминов могут изготавливаться самые сложные отливки. Применение этих сплавов обеспечивает снижению удельной металлоемкости узлов и конструкции при минимальной по сравнению с черными и другими сплавами трудоемкости их изготовления [89-94,95].

Следует подчеркнуть, что поскольку силумины используются в основном как конструкционные материалы, именно механические свойства является для них основными показателями качества [89-94,95]. В связи с этим, задачей настоящим исследованием определялось влияние микродобавок сурьма на механические и акустодемпфирующие свойства сплава АК7 и АК12. Сплавы для исследования были получены из силумина марки АК7, АК12 и сурьма-СуМ1. Каждый вариант сплава сплавлялся отдельно в открытой печи сопротивления, в графитовых или корундовых тиглях. После расплавления шихты и удаления шлака отливали клиновые пробы и цилиндрические образцы в кокильразмера 200x15 для механических испытаний согласно ГОСТ-1497-84 и пластины размерам 50x50x10 для акустодемпфирующих свойства сплавов. Испытание проводилось при комнатной температуре на установки разрывной машины марки Р5 [89-94,95].

Микроструктурный анализ сплавов. Природу фаз и фазовых полей,

которые проявляются вследствие процессов взаимодействия компонентов системы, можно выяснить микроструктурным методом анализа. Микроструктурный анализ (МСА) позволяет определить и фотографировать наличие гомогенных и гетерогенных областей, а также интерметаллических фаз, наблюдать включение примесей, размер и ориентировки зерна, вид и расположение второй фазы. Для исследований предварительно готовились микрошлифы. Образцы сплавов помещались в специальные цилиндрические формы и заливались полистиролом [68,92]. Выравнивание поверхности образца проводили шлифовкой на наждачной бумаге с постепенным переходом на все более тонкую, причем со сменой номера шлифовальной бумаги. Образец поворачивали на 90° с целью выведения рисок на шлифе от бумаги предыдущего номера. В связи с высокой чувствительностью лития и бария к коррозии в воде и на воздухе в качестве шлифовальной жидкости использовали керосин. Чтобы избежать переноса абразивных частиц при переходе на более тонкую наждачную бумагу, образец после каждой стадии промывали в чистом керосине [68, 86].

Для полирование поверхности микрошлифа проводился медленное вращение механического диска. На сукно периодически наносили оксид алюминия (0,3 мкм), предварительно взмученный в вакуумном масле (ВМ-1). После сукна образец полировали вручную на хлопчатобумажной ткани с пастой (суспензы оксида хрома). Продолжительность каждой стадии полировки составляла 2-3 мин. Образец после каждой стадии промывали в абсолютном спирте [68].

Для выявления структуры образцы подвергались травлению различными травителями в зависимости от состава сплава [68,93,95].

Микроструктурный анализ образцов проводили на металлографическом микроскопе "Neophot-21" при 200-600 кратном увеличении.

Основные структурные составляющие - дендриты алюминиевого твердого раствора (Al) и алюминиево-кремниевая эвтектика Si + (Al). В связи

со значительным концентрационным интервалом сплава АК12 по кремнию в структуре может наблюдаться небольшое количество первичных дендритов (Al), а также первичные кристаллы кремния в виде компактных полиэдров [89].

С ростом концентрации сурьмы и при уменьшении концентрации сплава в эвтектической структурной составляющей сплава увеличивается число иглообразных сечений пластинчатых кристаллов β -фазы. Обычно эти кристаллы отличаются от пластинчатых ответвлений эвтектического кремния более четкой огранкой и светлой окраской, однако при варьировании содержания примесей и режимов травления их окраска может изменяться до темно - коричневой (рис.4.5) [94-98].

Основными структурными составляющими для сплава АК7 – являются дендриты алюминиевого твердого раствора (Al) и алюминиево – кремниевая эвтектика Si+(Al), содержащая значительное число пластинчатых кристаллов β -фазы. Поэтому эвтектическую составляющую сплава можно квалифицировать как тройную эвтектику Si+ β +(Al). В зависимости от режимов травления кристаллы β -фазы изменяют окраску от светло – серой до темно – коричневой. При повышении содержания сурьмы в сплаве до верхнего предела количество кристаллов β -фазы растет, что приводит к снижению прочности и пластичности сплава. Результаты исследований акустодемпфирующих и механических свойств силуминов, модифицированных сурьмой обобщены в табл.4.6 [94-98].

По данным экспериментальных исследований акустодемпфирующих и механических свойств, установлено, что с повышением содержания модифицирующих элементов: сурьмы – до 0,1 и 0,5 мас% уровень скорости затухания звука и механических свойств значительно возрастает по сравнению с исходными немодифицированными сплавами. Это, по-видимому, связано с улучшением структуры, наличием мелкого зерна, благодаря модифицирующему эффекту сурьмы. Высоким звукоизлучением

обладают сплавы в исходном состоянии, сплав АК12, АК7 и сплавы с низким содержанием модифицирующих элементов: сплавы АК12 + 0,01 Sb, АК7 + 0,01 Sb [94-98].

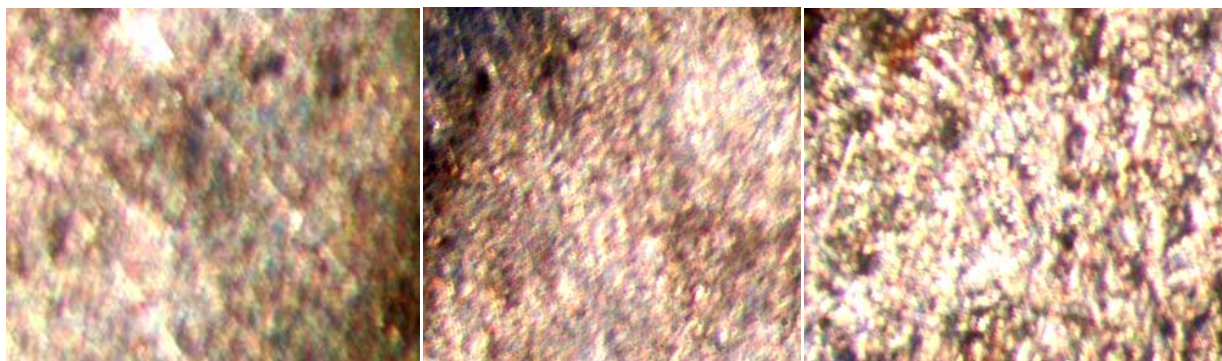
Таблица 4.6

Механические и акустодемпфирующие свойства промышленных силуминов, модифицированных сурьмой [94-98]

Состав сплава, мас%	Механические свойства			Демпфирующие свойства	
	$\sigma_{в}$, МПа	δ , %	НВ, МПа	скорость затухания звука d_3 , дБ/мс	коэффициент внутр. трения, К
АК7	176	2,5	57	2,43	0,18
АК12	192	5,3	49	2,19	0,17
АК7 + 0,01 Sb	207	3,7	73	2,64	0,23
+ 0,05 Sb	207	4,1	77	2,93	0,29
+ 0,1 Sb	216	5,7	78	3,48	0,37
+ 0,5 Sb	218	7,1	77	3,86	0,46
+ 1,0 Sb	206	4,3	76	3,09	0,27
АК12 + 0,01 Sb	215	7,3	58	2,37	0,18
+ 0,1 Sb	234	14,1	63	3,06	0,32
+ 0,5 Sb	236	13,1	64	3,65	0,44
+ 1,0 Sb	224	5,1	62	2,96	0,32

Для установления связи между звуко-излучением и демпфирующим свойством исследовали скорость затухания звука и коэффициент внутреннего трения в зависимости от изменения концентраций модифицирующего элемента. Сплавы с низкими звуко-излучениями обладают высокими скоростями затухания звука и коэффициентом внутреннего трения [94,97].

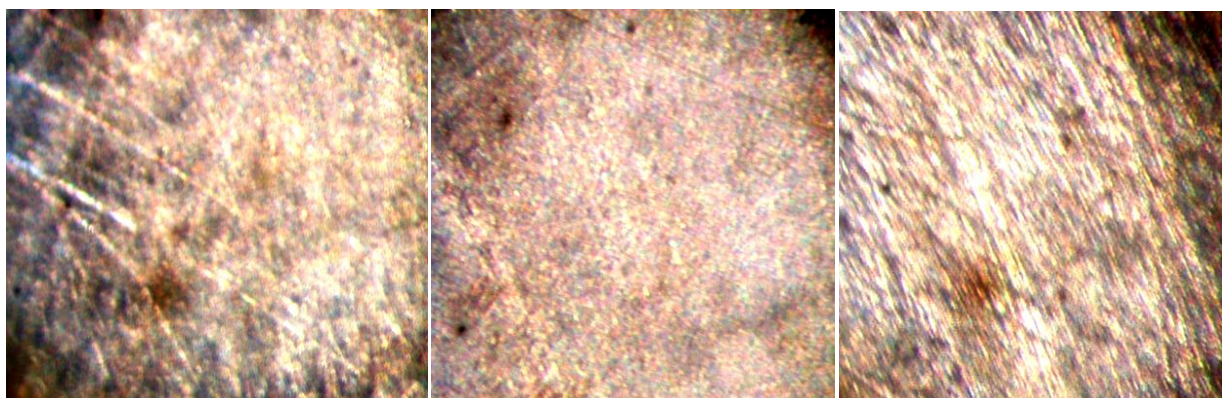
Модифицирование промышленных силуминов сурьмой, также улучшает их механические свойства.



а)

б)

в)



г)

д)

е)

Рисунок 4.5. Микроструктуры модифицированного сурьмой сплава АК12(а), мас% Sb: б) 0,01; в) 0,05; г) 0,1; д) 0,5; е) 1,0. [94-98]

С увеличением содержания сурьмой механические свойства сплавов сначала повышаются и затем убывают. Максимальное значение механических свойств, приходится на сплавы с лучшими акустодемпфирующими свойствами. Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных связывающих акустодемпфирующие и механические свойства, можно определить оптимальные соотношения модифицирующих элемента в промышленных силуминах и составляет $0,05 < Sb < 0,5$ мас% [94-98].

Исследование акустодемпфирующих свойств модифицированных силуминов показало, что отливки втулок из данной группы сплавов успешно может быть использовано в качестве шумопоглощающих приспособлений в формовочных машинах при формовке моделей и стержней. В случае использования добавок сурьме, как модификатора силуминов интенсивность звукопоглощения возрастает в 1,7 раз.

ВЫВОДЫ

1. Изучена температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функций сплава АК12 с сурьмой и показано, что с ростом температуры удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплава АК12 увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается. Получены уравнения температурной зависимости термодинамических функций сплава АК12, которые с точностью $R_{\text{корр}} = 0.999$ описывают эти свойства.
2. Потенциодинамическим методом исследованы влияние хлорид - ионов на анодное поведение сплавов АК7, АК12 и АК12М2, модифицированных сурьмой в растворе NaCl концентраций 3,0; 0,3 и 0,03 %. По мере разбавления электролита, то есть снижения концентрации хлорид-ионов, потенциал свободной коррозии смещается в область положительных значений до концентрации 0,5 мас% Sb. С ростом концентрации сурьмы до 1% Sb, наблюдается уменьшение значения потенциала свободной коррозии сплава АК7. Наиболее резкое смещение потенциала в область положительных значений наблюдается впервые 5 минут от начала погружения образцов.
3. Промышленные силумины (АК7, АК12 и АК12М2), модифицированные сурьмой характеризуются более низким значением скорости коррозии, чем исходный сплав. Оптимальная концентрация сурьмы для улучшения коррозионной стойкости силуминов не должна превышать 1,0 мас%. Увеличение концентрации электролита NaCl свыше 0,03 % приводит к репассивации поверхности исследованных образцов, что обусловлено действием хлорид-ионов. Влияние сурьмы как эффективной анодной добавки можно объяснить его модифицированием с алюминиево-кремниевую эвтектику.
4. Методом термогравиметрии исследована кинетика высокотемпературного окисления твердых сплавов АК12 и АК12М2, модифицированного сурьмой кислородом воздуха при температурах 723, 773 и 823К. Установлено, что с ростом температуры повышается скорость окисления образцов. Окисление

сплавов подчиняется гиперболической зависимости. Истинная скорость окисления сплавов имеет порядок 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации в зависимости от состава сплавов с сурьмой изменяется от 139.8 до 186.6 кДж/моль.

5. Показано, что модифицирование промышленных силуминов АК7 и АК12, с сурьмой, улучшает их механические свойства. С увеличением содержания модифицирующих элементов, механические свойства сплавов сначала повышаются и затем убывают. Оптимальное содержание сурьмы в промышленных силуминах составляет $0,05 < \text{Sb} < 0,5$ мас%. Отливки втулок из данной группы сплавов успешно могут быть использованы в качестве шумопоглощающих приспособлений в формовочных машинах при формовке моделей и стержней. В случае использования добавки сурьмы, как модификатора силуминов, интенсивность звукопоглощения возрастает в 1,7 раз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гулов С. С. Физико-химические свойства медистых силуминов, легированных элементами подгруппы германия: диссертация ... кандидата технических наук: 02.00.04 / Гулов Саломиддин Садриддинович.- Душанбе, 2010.- 133 с.
2. Сангов М. М.. Сплавы алюминия с кремнием, иттрием, церием и неодимом: дис....канд. техн. наук: 02.00.04/ Сангов Муродали Махмадиевич. -Душанбе, 2004 99 с.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Лякишева Н.П.–М.:Машиностроение, 1996-2000 гг.
4. Гулов, Бобомурод Нурович. Теплофизические свойства особочистого алюминия и его сплавов с кремнием, медью и некоторыми редкоземельными металлами: диссертация ... кандидата физико-математических наук: 01.04.07 / Гулов Бобомурод Нурович . - Душанбе, 2015. - 110 с.
5. Иванов В.Н. Словарь-справочник по литейному производству. – М.:Машиностроение, 1990. – 384 с.
6. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. /Баных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. и др. – М.:Металлургия, 1986.
7. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. /под ред. Шухардина С.В. –М.:Наука, 1979.
8. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. – М.:Металлургиздат, 1962. Т.1-2. – 1188с.
9. Лепинских Б.М., Каташев А.А., Белоусов А.А. Окисление жидких металлов и сплавов –М.:Наука. 1979. – 16 с.
10. Ганиев И.Н., Олимов Н.С., Эшов Б.Б. Исследование процесса окисления расплавов Al-Si кислородом воздуха. // Известия РАН Металлы. 2000. №2. – С.129-133.

11. Хакимов А. Х. Кинетика окисления и анодное поведение алюминиево-железовых сплавов с редкоземельными металлами: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Хакимов, Абдувохид Хамидович. ; - Душанбе, 2015. - 22 с.
12. Филиппов Е.С., Крестовников А.Н. Изменение ближнего порядка в жидкой фазе эвтектической системы. //Изв. ВУЗов. Черн. Metallургия. 1971. №5. – С.123-127.
13. Олимов Н.С. Окисление алюминиевых сплавов с кремнием, германием и оловом: Автореф. дис. канд. хим. наук /Ин-т химии им. В.И.Никитина АН РТ. Душанбе. 1994. – 26с.
14. Кубашевсий О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.:Metallургия, 1965.– 428с.
15. Богданова Т.А. Разработка конкурентоспособной технологии литья автомобильных колес из силумина на основе алюминия А7 / Т.А.Богданова -дисс. соискание ученой степени канд. техн. наук - Красноярск, 2014. – 150с.
16. Белоусов Н.Н. Современные направления работ по модифицированию алюминиевых сплавов / Н.Н.Белоусов // Модифицирование силуминов: сб.статей. – Киев, 1970. – С.20-52.
17. Guthy Nema V. Evolution of the Eutectic Microstructure in Chemically Modified and Unmodified Aluminum Silicon Alloys / Nema V. Guthy: A Thesis Submitted to the Faculty of the Worcester polytechnic institute in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science in Materials Science and Engineering.- April 2002. – pp.121.
18. Вахобов А.В., Ганиев И.Н. Стронций – эффективный модификатор силуминов //Литейное производство, 2000. №5. – С.28-29.
19. Строганов Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием / Г.Б.Строганов, В.А.Ротенберг, Г.Б.Гершман. – М.:Metallургия, 1977. – 272 с.

20. Стеценко В.Ю., Ривкин А.И., Гутев А.П., Коновалов Р.В. Модифицирование силуминов мелкокристаллическими алюминиевыми сплавами. // Вестник ГГТУ им. П.О.Сухого, 2009. № 1. – С.21-24.
21. Бирол Ю. Критические проблемы материала в литых алюминиевых блоках цилиндров / Ю.Бирол, А.А.Эбринч // Литейное производство. 2009. № 2. – С.5-10.
22. Al₄Sr particles size and morphology influence on modification of Al–Si alloys // Metal, 18-20. 5. 2010, Rožnov pod Radhoštěm, Česká Republika
23. Koya Yoshihiro. Modification of Al-Si casting alloys. // Ymono J, Fonrymens Soc. 1980. T.52. N9. – p.558-563.
24. Особенности модифицирования силуминов стронцийсодержащими лигатурами / Б.М.Немененок, А.П.Бежок, В.В.Мельниченко, Д.Н.Худокормов // Известия вузов. Цветная металлургия. 1996. № 6. – С.15-17.
25. Структура и фазовый состав силуминов, модифицированных стронцием / Ю.Н.Таран, В.З.Куцова, М.Г.Ковальчук, К.И.Узлов // Известия вузов. Цветная металлургия. 1988. № 3. – С.78-84.
26. Влияние стронция на пористость отливок из силуминов // ModernCasting. 1995. V.85. № 3. – P.46-47.
27. Влияние стронция на свойства наводороженного силумина АК9 / Ф.М.Котлярский, В.И.Белик, Г.П.Борисов // Процессы литья. 2009. № 5. – С.28-33.
28. Абрамов А.А. Особенности модифицирования силуминов стронцием / А.А.Абрамов // Литейное производство. 2001. № 6. – С.16-17.
29. Повышение качества автомобильного сплава АК9Т / В.И.Никитин, Д.В.Брагин, К.В.Никитин, С.А.Акишин // Литейное производство. 2002. № 10. – С.11-12.
30. Модифицирование силуминов мелкокристаллическими алюминиевыми сплавами / В.Ю.Стеценко, А.И.Ривкин, А.П.Гутев, Р.В.Коновалов //

- Вестник Гомельского государственного технического университета им.П.О.Сухого. 2009. № 1 (36). – С.21-24.
31. Никулин Л.В. О модифицировании алюминиево-кремниевых сплавов при литье под давлением / Л.В.Никулин, А.И.Халтурин, И.Л.Никулин // Литейное производство. 2008. № 3. – С.19-22.
 32. Kashyap K.T. Effects and mechanisms of grain refinement in aluminium alloys / K.T.Kashyap, T.Chandrashekar // Bull. Mater.Sci. V.24.No. 4.August 2001. – pp.345–353
 33. Взаимосвязь структуры и модифицирующей способности Al–Ti и Al–Zr–лигатур при получении отливок из высокопрочных силуминов / И.Г.Бродова, Д.В.Башлыков, Т.И.Яблонских, А.Б.Манухин // Литейное производство. 1999. № 1. – С.23-25.
 34. Филиппова И.А. Исследование и разработка модификаторов, закаленных из жидкого состояния, и технологии модифицирования доэвтектических силуминов с целью получения высококачественных отливок транспортного машиностроения / И.А.Филиппова: дисс. соискание ученой степени канд. техн. наук, 2011. – 177 с.
 35. Жеребцов С.Н. Исследование, разработка и внедрение технологии модифицирования никелевых сплавов ультрадисперсными частицами карбонитрида титана при электрошлаковом переплаве с целью получения изделий с высокими физико-механическими свойствами / С.Н.Жеребцов: автореферат дисс. д-ра техн. наук. – Москва. 2011. – 39 с.
 36. Крушенко Г.Г. Модифицирование алюминиевых сплавов нанопорошками / Г.Г.Крушенко, М.Н.Фильков // Нанотехника. 2007. № 12. – С.58-64.
 37. Крушенко Г.Г. Модифицирующие прутки с повышенным содержанием нанопорошков химических соединений / Г.Г.Крушенко, М.Н.Фильков // Технология машиностроения. 2011. № 5. – С.5-9.

38. Крушенко Г.Г. Средства и технологии увеличения содержания нанопорошков в алюминиевых модифицирующих прутках / Г.Г.Крушенко // Нанотехника. 2011. № 3. – С.55-60.
39. Теория литейных процессов: учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Литейное производство черных и цветных металлов». –Хабаровск : Изд-во ТОГУ, 2007. –577 с.
40. Чуркин Б.С. Теория литейных процессов / Б.С.Чуркин. – Екатеринбург : Изд-во РГПШУ, 2006. – 454 с.
41. Бердиев А.Э., Ганиев И.Н., Гулов С.С. Силумины, модифицированные элементами подгруппы германия и стронция. Германия: LAPLAMBERT Academic Publishing, 2011. 152 с.
42. Коррозия и защита металлов. Реферат. <http://referat.ru>.
43. Розенфельд И.Л., Персианцева В.П., Зорина ВЕ. Исследование анодного растворения алюминия в нейтральных средах // Защита металлов. 1979. Т.15. № 1. – С. 89-94.
44. Тимонов А.М., Сысоева В.В., Беркман Е.А. Потенциодинамическое исследование электрохимического поведения алюминия в растворах хлоридов // Журн. прик. химии. 1980.Т.53. № 1. – С.231-233.
45. Умарова Т.М., Ганиев И.Н. Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральных средах. – Душанбе: Дониш. 2007. – 258 с.
46. Ганиев И.Н., Красноярский В.В., Жукова Т.И. Коррозия алюминиевых сплавов с кальцием, стронцием и барием в морской воде. // Журнал прикладной химии. 1995. Т.68. № 7. – С.1146-1149.
47. Стеценко В. Ю., Ривкин А. И., Гутев А. П., Коновалов Р. В. Модифицирование силуминов мелкокристаллическими алюминиевыми сплавами. Вестник ГГТУ им. П. О. Сухого, 2009. № 1. С. 21-24.
48. Мохаммад Разази Боруджени. Физико-химические и термодинамические характеристики сплавов и интерметаллидов систем алюминий-

лантаноиды (Ln-La,Ce,Pr и Nd) : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.04, Душанбе, 2012

49. Алиев Д.Н. Кинетика окисления и анодное поведение цинк-алюминиевых сплавов, легированных щелочноземельными металлами. диссертация ... кандидата технических наук : 02.00.04/ Алиев Джамшед Насридинович . -Душанбе, 2013.- 158 с.
50. Платунов Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме. – Л.:Энергия, 1973. – 144 с.
51. Харламов А.Г. Измерения теплопроводности твердых тел. – М.:Атомиздат. 1971. – 153 с.
52. Шашков А.Г., Волоков Г.М., Абраменко Т.Н. Методы определения теплопроводности и температуропроводности. –М.:Энергия. 1973. – 335с.
53. Муллоева Н. М. Физико-химические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Муллоева Нукра Мазабшоевна. - Душанбе, 2016. - 23 с.
54. Овчинников В.В., Гуреева М.А., Рязанцев В.И. Металловедение сварки алюминиевых сплавов. МГИУ: Учебное пособие. 2012. 284 с. ISBN 978-5-2760-2122-5.
55. Волькенштейн В.С. Скоростной метод определения теплофизических характеристик материалов. – Л.:Энергия. 1975. – 145 с.
56. Курежен В.В., Платунов Е.С. Приборы для исследования температуропроводности и теплоемкости в режиме монотонного разогрева. // Известия ВУЗов. Приборостроение. 1966. Т.2. №3. – С.127-130.
57. Зиновьев В.С. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник. -М.:Металлургия. 1989.– 384 с.

58. Новые технологии – нефтегазовому региону: материалы Всероссийской с международным участием научно-практической конференции. Т. 4; – Тюмень: ТюмГНГУ, 2015. - 216 с. ISBN 978-5-9961-0496-3
59. Гулов Б.Н., Саидов Р.Х., Низомов З. Исследование температурной зависимости термодинамических свойств сплава АК1+2%Cu. Вестник Таджикского технического университета. 2012. № 1 (17). с . 14-18
60. Махмадуллоев Х.А. Серый чугун СЧ-20 и силумин, модифицированный щелочноземельными и редкоземельными металлами : диссертация ... кандидата технических наук: 02.00.04./ Махмадуллоев, Хайрулло Амонулоевич. -Душанбе, 2002. -172с.
61. Хакдодов М. М. Снижение шумов механического происхождения на основе создания композиционных акустодемпфирующих материалов: Научные основы и технологии получения: диссертация ... доктора технических наук: 05.26.01./ Хакдодов Махмадшариф Махмудович. - Душанбе, 2001. -335с.
62. Низомов З., Гулов Б.Н., Саидов Р.Х., Осими Окил. Температурная зависимость термодинамических функций для сплавов АК1 и АК12 / Материалы международной конференции «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред» посвященной 50-летию кафедры оптики и спектроскопии. - Душанбе. 2011. – С.188-191.
63. Муллоева Н.М., Ганиев И.Н., Махмадуллоев Х.А., Теплофизические и термодинамические свойства сплавов свинца с ШЗМ. Германия LAPLAMBERTAcademicPublishing. 2013. – 66с.
64. Осими Окил, Ганиев И.Н., Назаров Х.М., Иброхимов Н.Ф. Теплофизические свойства сплава АК12// Материалы научно-практической конференции посвященной 20-летию Конституции Республики Таджикистан «Конституция – источник устойчивого развития. -Чкаловск. 2014. – С.34-38

65. Осими Окил, Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Иброхимов Н.Ф. Температурная зависимость теплоемкости и коэффициента теплоотдачи сплава АК12, легированного сурьмой // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Достижение инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения», посвящённой 80-летию профессора кафедры «Технология и машиноведения» Каримова Н.К. –Душанбе. 2014. – С.19-22
66. Осими Окил, Ганиев И.Н., Назаров Х.М., Бердиев А.Э. Влияние сурьмы на кинетику окисления сплава АК12 в твёрдом состоянии. Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2013. Т.56. №10. С. 805-809.
67. Осими Окил, Назаров Х.М., Ганиев И.Н. Влияние сурьмы на анодное поведение сплава АК12М2, в среде 0,3%-ного раствора NaCl. Изв. ВУЗ-ов Кыргызстана Издательство: Общество с ограниченной ответственностью "Наука и новые технологии" (Бишкек) ISSN: 1694-7681. №1. 2017 С. 10-13
68. Назаров Х.. Легкие алюминиевые сплавы, содержащие щелочноземельные металлы: автореферат дис. ... доктора химических наук : 02.00.01 / Назаров, Холмурод Марипович. - Душанбе, 2003. - 55 с.
69. Амини Резо Наджафободи. Физико-химические свойства цинк-алюминиевых сплавов, легированных бериллием и магнием : диссертация ... кандидата технических наук: 02.00.04 / Амини Резо Наджафободи; Душанбе, 2012.- 185 с.: ил. РГБ ОД, 61 12-5/2226
70. Сафаров, Ахрор Мирзоевич. Физико-химические основы взаимодействия бериллия и редкоземельных металлов с алюминием и разработка сплавов на их основе. автореферат дис. ... доктора химических наук: 02.00.04/ Сафаров, Ахрор Мирзоевич . -Душанбе, 2012.- 286 с.

71. Тимонов А.М., Сысоева В.В., Беркман Е.А. Потенциодинамическое исследование электрохимического поведения алюминия в растворах хлоридов// ЖПХ. 1980. Вып.53. № 1. – С.231-233.
72. Синявский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. – М.:Металлургия, 1986. – 368 с.
73. Розенфельд И.Л., Персианцева В.П., Зорина В.Е. Исследование анодного растворения алюминия в нейтральных средах // Защита металлов. 1979. Т.15. №1. – С.89 – 94.
74. Кеме. Г. Коррозия металлов. – М.: Metallurgiya. 1984. – 400 с.
75. Вайнер А.С. Справочник по защитно – декоративным покрытиям. – М.: Metallurgiya. 1951. – 300с.
76. Томашов И.Д., Чернова Г.П. Коррозия и коррозионностойкие сплавы. – М.: Metallurgiya. 1973. – 232с.
77. Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыськин И.Е. Потенциодинамические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. – М.: Химия. 1972. – 240с.
78. Назаров Х.М., Осими Окил, Ганиев И.Н., Сангов М.М.
Электрохимическая коррозия сплава АК7, легированного сурьмой // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Из недр земли до горных вершин». -Чкаловск. -2011. -С.79-81
79. Ганиев И.Н., Осими Окил, Сангов М.М., Назаров Х.М. Влияние сурьмы на коррозионно-электрохимическое поведение сплава АК12 в среде электролита 3% NaCl // Вестник Таджикского технического университета им. М.С.Осими. -Душанбе. 2013. №4 (24). – С.47-50
80. Осими Окил, Ганиев И.Н., Назаров Х.М., Бердиев А.Э. Анодное поведение сплава АК12, легированного сурьмой в среде электролита NaCl // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. -2014. Т.57. №7. – С.84-87.

81. Назаров Х.М., Осими Окил, Ганиев И.Н., Сангов М.М. Влияние сурьмы на коррозионно-электрохимическое поведение сплава АК12 в среде электролита NaCl // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». -Душанбе. 2011. – С.185-187
82. Назаров Х.М., Осими Окил, Ганиев И.Н., Бердиев А.Э. Электрохимическая коррозия сплава АК12, легированного сурьмой в среде электролита 0,03%-ного NaCl // Материалы V Международной научно-практической конференции. -Киев. -2014. -С.103
83. Липенских Б.М. Киташев А.А., Белоусов А.А. Окисление жидких металлов и сплавов. –М.:Наука. 1979. – 116 с.
84. Бирке Н., Майер Д. Введение в высокотемпературное окисление металлов. // Пер.с англ. под ред. Ульянина Е.А. –М.:Металлургия. 1987. – С.184.
85. Лепинский В.М, Киселев В.И. Об окисления жидких металлов и сплавов кислородом из газовой фазы. // Известия АН СССР. Металлы. 1974. №5. – С.51-54.
86. Рахмонов К, А. Синтез и свойства сплавов алюминия с железом и редкоземельными металлами иттриевой подгруппы : автореферат дис. ... кандидата технических наук: 02.00.04/ Рахмонов, Киёмиддин Аслонхонович. - Душанбе, 2006. - 22 с.
87. Осими Окил, Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Одинаев Х.О. Кинетика взаимодействия твердого сплава АК12, с сурьмой с кислородом газовой фазы // Материалы V Международной научно-практической конференции «Проблемы горно-металлургической промышленности и энергетики республики Таджикистан». -Чкаловск. 2014. – С.82-83
88. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 777, МПК С22С21/04 Способ повышения устойчивости алюминиево-кремниевых сплавов к высокотемпературному окислению / А.Э.Бердиев, И.Н.Ганиев,

- Х.М.Назаров, М.М.Сангов, ОсимиОкил, Ф.Ш.Зокиров // №1500993; заявл. 11.12.2015; опубл.14.07.2016. -Бюл.120. -2016. - 6с.
89. Осими Окил, Бердиев А.Э., Назаров Х.М. Кинетика окисления сплава АК12М2 в твердом состоянии // Материалы V Международной научно-практической конференции «Проблемы горно-металлургической промышленности и энергетики республики Таджикистан». -Чкаловск. 2014. –С.84-86
90. Силумины. Атлас микроструктур и фрактограмм промышленных сплавов: Справ.изд. / Пригунова А.Г., Белов Н.А., Таран Ю.Н. - М.:МИСиС, 1996. – 175 с.
91. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Metalловедение литейных алюминиевых сплавов - М.:МИСиС, 2005. – 376 с.
92. Коваленко В.С. Metalлографические реактивы. Справочник. - М.:Металлургия, 1973. – 107 с.
93. Беккерт М., Клемм Х. Справочник по metalлографическому травлению М.:Металлургия, 1979. – 136 с.
94. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 712, МПК С22С21/04. Способ модифицирования промышленных силуминов для повышения механических и акустодемпфирующих свойств / И.Н.Ганиев, Х.М.Назаров, Осими Окил, М.М.Сангов, Н.И.Ганиева, Н.Ф.Иброгимов// №1400838; заявл. 06.03.2014; опубл. 20.07.2015. -Бюл.108. -2015. - 6с.
95. Беккерт М., Клемм Х. Способы metalлографического травления. - М.:Металлургия, 1988. – 389 с.
96. Назаров Х.М., Ганиев И.Н., Осими Окил. Звукопоглощающие материалы на основы промышленных силуминах, модифицированных сурьмой. // Материалы республиканской научной конференции «Проблемы современной координационной химии». -Душанбе. 2011. – С.63-64

97. Осими Окил. Модифицированные литейные алюминиевые сплавы. // Материалы конференции «Олимони чавон». -Ходжент. 2011. – С.257-259
98. Назаров Х.М., Ганиев И.Н., Осими Окил. Механические и акустодемпфирующие свойства промышленных силуминов, модифицированных сурьмой. // Материалы Международной научно-практической конференции «Вода для жизни».-Чкаловск. 2015. –С.83-85.

ПРИЛОЖЕНИЕ

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор дочернего

машиностроительного предприятия

ГУП «Таджредмет»

Саидкамоллов М.

«12» мая 2017 года



ПРОТОКОЛ

о намерениях по организации производства промышленных силуминов легированных сурьмой

Мы, нижеподписавшиеся зав. кафедрой металлургии Горно-металлургического института Таджикистана (ГМИТ) Назаров Х.М., соискатель Осими Окил провели технико-экономическое обоснование возможности получения промышленных силуминов легированных сурьмой на дочернем машиностроительном предприятии ГУП «Таджредмет». Сплавы на основе промышленных силуминов (АК7, АК 12, АК12М2) с добавлением сурьмой (в пределах 0,01-1,0 мас.%) разработаны совместными усилиями сотрудников ГМИТ и дочернего машиностроительного предприятия ГУП «Таджредмет». Отличительной чертой разработанных сплавов является их высокая коррозионная стойкость и механические свойства.

Исследование акустод емпирующих свойств модифицированных силуминов показало, что отливки втулок из данной группы сплавов успешно могут быть использованы в качестве шумопоглощающих приспособлений в формовочных машинах при формовке моделей и стержней. В случае использования добавки сурьмы, как модификатора силуминов интенсивность звукопоглощения возрастает в 1,7 раз.

Использование разработанных сплавов в качестве шумопоглощающих приспособлений позволит на 30% сэкономить металл за счет продления срока службы. При объёме использования в формовочных машинах 1000 тн. в год взамен силумина экономия металла составляет 300 тн. Ожидаемый экономический эффект при стоимости 1 тн силумина 2000 долларов США составляет $2000 \times 300 = 600\,000$ долларов США на 1000 тн из разработанного сплава.

от дочернего машиностроительного
предприятия ГУП «Таджредмет»:

Главный инженер



Саидов Н.

Начальник литейного цеха



Осимжон ибни Усмонжон

от Горно-металлургического
института Таджикистана:

Зав. кафедрой металлургии



Назаров Х.М.

Соискатель



Осими Окил

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ГУВОҲНОМА

Шахрванд Осимӣ О.

муаллифи ихтирои *Тарзи бадастоварии силуминҳои ба зангзанӣ тобовар*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 726 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Ғаниев И.Н.
Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ғаниев И.Н., Назаров Х.М., Одинаев Х.О., Ғаниева Н.И.,
Амонов И.Т., Сангов М.М., Иброҳимов Н.Ф.

Аввалияти ихтироъ 31.03.2014

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 31.03.2014

Аризаи № 1400846

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

27 августи с. 2015 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
этибор дорад аз 31 мартӣ с. 2014 то 31 мартӣ 2024 с.

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

ДИРЕКТОР

Ч. Ҷумъахонзода



РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Осими О.**

Является автором изобретения **Способ получения коррозионностойких силуминов**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **726**

Патентообладатель **Ганиев И.Н.**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Ганиев И.Н., Назаров Х.М., Одинаев Х.О., Ганиева Н.И.,
Амонов И.Т., Сангов М.М., Иброхимов Н.Ф.**

Приоритет изобретения **31.03.2014**

Дата подачи заявки **31.03.2014**

Заявка № **1400846**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан

27 августа 2015

Малый действителен с **31 марта 2014**
Патент

г. по **31 марта 2024**

г.

Настоящее удостоверение предьявляется при реализации прав и льгот,
установленных действующим законодательством



ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ГУВОҲНОМА

Шахрванд Осимӣ О.

муаллифи ихтирои *Тарзи модификатсиякунонии силуминҳои саноатӣ
барои баланд бардоштани хосиятҳои механикӣ ва акустодемфироӣ*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 712 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Ғаниев И.Н.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ғаниев И.Н., Назаров Х.М., Сангов М.М., Ғаниева Н.И.,
Иброҳимов Н.Ф.

Аввалияти ихтироъ 06.03.2014

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 06.03.2014

Аризаи № 1400838

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

20 июли с. 2015 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
эътибор дорад аз 6 мартӣ с. 2014 то 6 мартӣ 2024 с.

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

ДИРЕКТОР

Ҷумъахонзода Ҷ.Ҷ



РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Осими О.**

Является автором изобретения **СПОСОБ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ СИЛУМИНОВ
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ И АКУСТОДЕМПФИРУЮЩИХ СВОЙСТВ**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **712**

Патентообладатель **Ганиев И.Н.**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Ганиев И.Н., Назаров Х.М., Сангов М.М., Ганиева Н.И.,
Иброгимов Н.Ф.**

Приоритет изобретения **06.03.2014**

Дата подачи заявки **06.03.2014**

Заявка № **1400838**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан **20 июля 2015**

Малый действителен с **6 марта 2014** г. по **6 марта 2024** г.
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот,
установленных действующим законодательством



ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Осими О.

муаллифи ихтирои *Тарзи баланд намудани устоворӣ ҳулаҳои алюминий бо кремний ба оксидшавии баландҳароратӣ*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 777 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Бердиев А.Э.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Бердиев А.Э., Ғаниев И.Н., Назаров Х.М., Сангов М.М.,
Зокиров Ф.Ш.

Аввалияти ихтироъ 11.12.2015

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 11.12.2015

Аризаи № 1500993

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

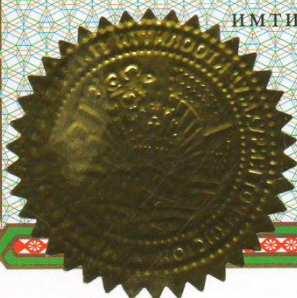
14 июли с. 2016 ба кайд гирифта шуд

Нахустпатент
этибор дорад аз 11 декабри с. 2015 то 11 декабри с. 2025

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

ДИРЕКТОР

Ҷ. Ҷумъахонзода



РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Осими О.**

Является автором изобретения **Способ повышения устойчивости алюминий-кремниевых сплавов к высокотемпературному окислению**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **777**

Патентообладатель **Бердиев А.Э.**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Бердиев А.Э., Ганиев И.Н., Назаров Х.М., Сангов М.М., Зокиров Ф.Ш.**

Приоритет изобретения **11.12.2015**

Дата подачи заявки **11.12.2015**

Заявка № **1500993**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан **14 июля 2016**

Малый действителен с **11 декабря 2015** г. по **11 декабря 2025** г.
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот, установленных действующим законодательством

