

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

На правах рукописи

УДК 669.77:621

**АЗИМОВ Холикназар Хакимович**

**СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ 2.18  
С ЛИТИЕМ, БЕРИЛЛИЕМ И МАГНИЕМ**

**05.02.01–материаловедение (в машиностроении)**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

***Научные руководители:***

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

кандидат технических наук, доцент  
Амонзода Илхом Темур

Душанбе – 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ</b> .....	5
<b>ГЛАВА 1. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ЖЕЛЕЗОМ, ЛИТИЕМ, БЕРИЛЛИЕМ И МАГНИЕМ</b> .....	10
1.1. Структурообразование сплавов алюминия с железом, литием, бериллием и магнием .....	10
1.2. Теплофизические свойства алюминия, железа, лития, бериллия и магния .....	14
1.3. Влияние железа, лития, бериллия и магния на особенности окисления алюминия .....	22
1.4. Анодное поведение сплавов алюминия с железом, литием, бериллием и магнием .....	25
1.5. Выводы по обзору литературы.....	31
<b>ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ 2.18 С ЛИТИЕМ, БЕРИЛЛИЕМ И МАГНИЕМ</b> .....	32
2.1. Методика и установка для измерения теплоемкости сплавов в режиме «охлаждения».....	32
2.2. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18.....	34
2.3. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18 с литием.....	38
2.4. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18 с бериллием .....	44
2.5. Температурная зависимость теплоемкости и изменение	

термодинамических функций сплава АЖ2.18с магнием .....	50
2.6. Заключение по главе 2.....	56
<b>ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ</b>	
<b>СПЛАВА АЖ2.18 С ЛИТИЕМ, БЕРИЛЛИЕМ И МАГНИЕМ .....</b>	<b>58</b>
3.1. Аппаратура и методика исследования кинетики окисления сплавов.....	58
3.2. Влияние лития на кинетику окисления сплава АЖ2.18, в твердом состоянии.....	60
3.3. Влияние бериллия на кинетику окисления сплава АЖ2.18, в твердом состоянии .....	68
3.4. Влияние магния на кинетику окисления сплава АЖ2.18, в твердом состоянии.....	74
3.5. Заключение по главе 3.....	80
<b>ГЛАВА 4. ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ</b>	
<b>АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ2.18 С ЛИТИЕМ,</b>	
<b>БЕРИЛЛИЕМ И МАГНИЕМ, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl.....</b>	<b>82</b>
4.1. Методика исследования электрохимических свойств сплавов .....	82
4.2. Анодное поведение сплава АЖ2.18 с литием, в среде электролита NaCl .....	85
4.3. Потенциодинамическое исследование анодного поведения сплава АЖ2.18 с бериллием, в среде электролита NaCl.....	90
4.4. Влияние хлорид-иона на анодное поведение сплава АЖ2.18 с магнием .....	94
4.5. Заключение по главе 4.....	99
<b>ВЫВОДЫ .....</b>	<b>103</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>105</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ .....</b>	<b>118</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Алюминиевые сплавы в последнее время (50-60 лет) как конструкционный материал заняли значительную позицию место стальных конструкций. С учётом подробного исследования и анализ диаграмм состояния металлических соединений были разработаны легкие сплавы на основе алюминия в качестве конструкционного материала, эквивалентные или превосходящие стальным. К таким материалам относятся алюминиевые сплавы с добавками лития, магния, меди, цинка и других металлов.

Развития научно-технического прогресса в алюминиевом производстве в последнее время на мировом рынке происходит в условиях конкурентной борьбы. Основным требованием при этом является неуклонное повышение эффективности итоговой продукции. Главным направлением в металлургии в условиях кризиса является развития алюминиевой отрасли, что определяется тенденциям увеличения в общей структуре производства высококачественной продукции. На мировом рынке самый востребованный продукт является потребления алюминий. Из алюминия получают изделия как проката, слитков, упаковочных материалов, профилей, которые в итоге удовлетворяют заявки потребителя.

Повышенное содержание примесей, как кремний и железо в алюминий и алюминиевых сплавов являются главным препятствием к их широкому применению в различных областях производства. Фазы с алюминием, которое образуются из примесей кремния и железа в итоге находят внутренние дефекты как структурной неоднородности, что отрицательно оказывают влияние на качество продукции. Следовательно, затратным является очистки железа из алюминия.

Алюминиевые сплавы, содержащие железа и редкоземельных элементов также используют как носителей электрического заряда в производстве автомобильных двигателей, авиационных, шин, кабелей, стержней, других изделий в электротехнике.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Целью работы** является установлением термодинамических, кинетических и анодных свойств сплава АЖ2.18 с литием, бериллием и магнием, предназначенных при разработке новых композиций сплавов для нужд отраслей промышленности.

**Задачи исследования.** Изучение температурной зависимости теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18 с литием, бериллием и магнием.

Изучение кинетики окисления тройных сплавов Al-Fe-Li (Be, Mg) в твердом состоянии и определение механизма процесса их окисления.

Экспериментальное определение влияния лития, бериллия и магния на анодное поведение сплава АЖ2.18 в среде электролита NaCl.

Оптимизация состава тройных сплавов на основе установления их физико-химических свойств и определение возможных областей их использования.

**Научная новизна исследований.** Установлены основные закономерности изменения теплоёмкости и термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) сплава АЖ2.18 с литием, бериллием и магнием в зависимости от температуры и количества легирующего компонента. Показано, что с ростом температуры теплоёмкость, энтропия и энтальпия сплава АЖ2.18 с литием, бериллием и магнием увеличиваются, а энергия Гиббса сплавов уменьшается. С увеличением доли лития, бериллия и магния в сплаве АЖ2.18 изменение энтропии и энтальпии увеличивается, а энергии Гиббса уменьшается.

Показано, что с ростом температуры скорость окисления сплава АЖ2.18 с литием, бериллием и магнием в твердом состоянии увеличивается. Добавок бериллия до 0,5 мас.% увеличивает устойчивость исходного сплава АЖ2.18 к окислению, а добавки лития и магния снижают его. Соответственно, кажущаяся энергия активации при переходе от сплавов с литием к сплавам с

магнием - уменьшается, далее к сплавам с бериллием – растет. Константа скорости окисления имеет порядок  $10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup>. с<sup>-1</sup>. Установлено, что окисление сплава АЖ2.18 с литием, бериллием и магнием подчиняется гиперболическому закону.

Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ/с установлено, что добавки легирующих компонентов до 0,05 мас.% увеличивают коррозионную стойкость исходного сплава АЖ2.18 на 30-40%. При этом отмечается сдвиг потенциала коррозии исходного сплава в положительную область, а потенциалы питтингообразования и репассивации – в отрицательном направлении оси ординат. При переходе от сплавов с литием к сплавам с бериллием наблюдается рост скорости коррозии, далее к сплавам с магнием его уменьшение (для сплавов с 0,05 мас.% добавки).

**Практическая значимость работы.** Выполненные исследования позволили выявить составы сплавов, отличающихся наименьшей окисляемостью при высоких температурах и подобрать оптимальные концентрации легирующих добавок лития, бериллия и магния для повышения коррозионной стойкости исходного сплава АЖ 2.18.

В целом, на основе проведенных исследований отдельные составы сплава АЖ2.18 с литием, бериллием и магнием защищены 5 малым патентом Республики Таджикистан.

**Методы исследования и использованная аппаратура.** Объектом исследования служил сплав алюминия с железом эвтектического состава Al+2.18%Fe (мас.%), а также металлический литий, бериллий и магний технический. Исследования проводились измерением теплоемкости в режиме «охлаждения», термогравиметрическим, металлографическим, рентгенофазовым, ИК-спектроскопическим, потенциостатическим методами. Математическая обработка результатов проводилась с использованием стандартного пакета приложения и программы Microsoft Excel.

**На защиту выносятся:**

- Результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18с литием, бериллием и магнием.

- Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АЖ2.18 с литием, бериллием и магнием, а также механизм окисления сплавов. Расшифрованы продукты окисления сплавов и установлена их роль в формировании механизма окисления.

- Зависимости анодных характеристик и скорости коррозии сплава АЖ2.18 с литием, бериллием и магнием от концентрации легирующего компонента в среде электролита NaCl.

- Оптимальные составы сплавов, отличающихся наименьшей окисляемостью и повышенной коррозионной стойкостью, представляющие интерес в качестве анодного материала для изготовления протекторов, при защите от коррозии стальных конструкций.

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

**Степень достоверности и апробация результатов.** Основные положения диссертации обсуждались на: Междунар. научно-практич. конф. «Перспективы развития науки и образования».- Таджикский технический университет им. М.С.Осими (ТТУ, Душанбе, 2012); Республ. конф. «Комплексообразование в растворах».- Таджикский национальный университет (ТНУ, Душанбе, 2012); Респуб. научно-практ. конф. «Внедрение наукоёмкой техники и технологий в производстве».- Технологический университет Таджикистана (ТУТ, Душанбе, 2013); Междунар. конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения».- ТНУ (Душанбе, 2013);

Респуб. конф. «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов».- ТНУ (Душанбе, 2013); Междунар. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования» -ТТУ (Душанбе 2014); Междунар. конф. «Химия рения».- ТНУ (Душанбе, 2014); Респуб. конф. «Состояние химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях Республики Таджикистан».- Таджикский государственный педагогический университет им. С.Айни (ТГПУ, Душанбе 2015); Первый междунар. форум «Молодежь - интеллектуальный потенциал развития страны».- ТУТ (Душанбе 2015); Научно-практ. конф. студ., маг. и аспирантов. «Таджикская наука-ведущий фактор развития общества».- ТТУ (Душанбе, 2016); Научно-практ. конф. студ., магист. и аспирантов. «Таджикская наука-ведущий фактор развития общества».- Институт химии им. В.И.Никитина АН РТ (Душанбе, 2017); Респуб. научно-практ. конф. «Вклад молодых учёных в инновационное развитие Республики Таджикистан».- ТУТ (Душанбе, 2017); Респуб. научно-традиц. конф. «Позиция молодёжи в развитие науки».- Худжандский государственный университет им. Б.Гафурова (ХГУ, Худжанд, 2017); Междунар. научно-практ. конф. «Роль информационно-коммуникационных технологий в информационном развитии Республики Таджикистан».- ТУТ (Душанбе, 2017); XIV Нумановских чтениях «Вклад молодых ученых в развитие химической науки».- Институт химии им. В.И. Никитина АН РТ (Душанбе, 2017); Респуб. научно-практ. конф. «Современные проблемы естественных наук».- Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова (Душанбе, 2017); Научно-практ. сем. «Наука-производству».- НИТУ «МИСиС» (Турсунзода, 2017); Респуб. научно-практ. конф. «Перспективы развития естественных наук».- Российско-Таджикский-(Славянский) университет (РТСУ, Душанбе, 2018); Респуб. научно-практ. конф. «Наука и техника для устойчивого развития».- ТУТ (Душанбе, 2018); Междунар. научно-практ. конф. «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан».- Институт химии им. В.И. Никитина АН РТ (Душанбе, 2018).

**Публикации.** По результатам исследований опубликовано 1 монографии, 27 научных работ, из них 6 в журналах, рекомендуемых ВАК при Президенте Республики Таджикистан, получено 5 малых патентов Республики Таджикистан.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и приложения, изложена на 123 страницах компьютерного набора, включает 54 рисунка, 46 таблиц, 118 библиографических наименований.

# ГЛАВА 1. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ЖЕЛЕЗОМ, ЛИТИЕМ, БЕРИЛЛИЕМ И МАГНИЕМ

## 1.1. Структурообразование сплавов алюминия с железом, литием, бериллием и магнием

*Структурообразование алюминиевых сплавов с железом.* Железо присутствует всегда в алюминий, т.е. является доминирующей и основной примесью технического и чистого алюминия. Часто попадает в Al при использовании литьё, при замешивании в расплав и стальной оснастки при плавке. Особенно, его добавляют в сплавы Al-Cu-Ni для увеличения жаропрочности, в сплавы магналия (с низким количеством магния) с целью понижения роста зерен, в сплавы Al-Fe-Ni для понижения коррозии в среде атмосферы пара при высоких температурах и в разработанные недавно проводниковые материалы для упрочнения проводимости [1].

Исследовано в Al-Fe сплавах (в жидком состоянии) образование кластеров, что наблюдается снижение на  $50^{\circ}\text{C}$  превышающих её от температуры плавления, когда хаотичным становится распределение атомов. Изучением термодинамических свойств расплавов в Al-Fe сплавов показано, что при  $655^{\circ}\text{C}$  со стороны Al образуется эвтектика Al+FeAl<sub>3</sub> (рисунок 1.1). При её кристаллизации ведущей фазой является соединение типа FeAl<sub>3</sub>. При температуре эвтектики предельная растворимость Fe в твердом Al соответствует примерно 0.03-0.05%, а при  $427^{\circ}\text{C}$  снижаясь примерно до значений 0,00х. Пересыщенные растворы, охватывающие до 8.4%Fe может быть получены закалкой из жидкого состоянием, что не беспорядочно расположены атомы железа, а образуются кластеры. Изучены теплота растворения Fe в Al и эффекта Мёссбауэра.

Равновесная фаза с алюминием обозначается FeAl<sub>3</sub> (40.7%Fe), следовательно анализы кристаллов, извлеченных из сплавов, показали соединению как Fe<sub>2</sub>Al<sub>7</sub> (37.3%Fe), а структура отвечает формулу между Fe<sub>6</sub>Al<sub>18</sub>

(39.5%Fe) и  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$  (38.9%Fe). Соединение типа  $\text{FeAl}_3$  образуется не по реакции перитектики, а непосредственно при  $1147^\circ\text{C}$  из расплава, как сообщалось ранее. Оно имеет следующие параметры кристаллической решетки:  $a = 15,487 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,0631 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,476 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 107^\circ 43'$  [1].

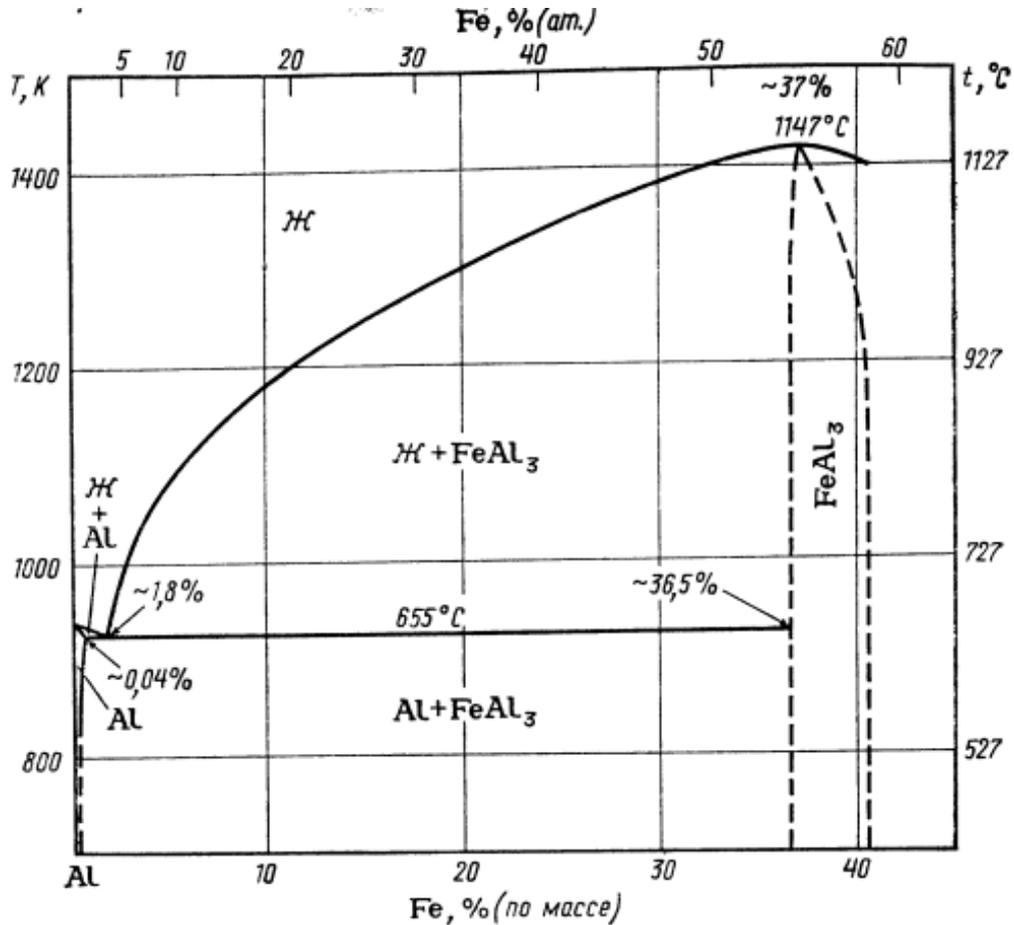


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния Al-Fe [1].

Свойства соединения  $\text{FeAl}_3$  таковы:  $\gamma = 3,896 \text{ г/см}^2$ ,  $\alpha = 11,9 \cdot 10^{-6} \text{ м/(м} \cdot \text{К)}$  в диапазоне  $27\text{-}127^\circ\text{C}$  и  $\alpha = 15,2 \cdot 10^{-6} \text{ м/(м} \cdot \text{К)}$  в диапазоне  $27\text{-}627^\circ\text{C}$ ;  $\rho = 0,5 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ;  $\chi = 25 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^3/\text{моль}$  [38];  $\lambda = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ В/(м} \cdot \text{К)}$  при температуре, близкой к  $327^\circ\text{C}$ . Эта величина слишком занижена ввиду образования не оплошностей при растрескивании соединения. Твердость по Виккерсу при комнатной температуре колеблется в пределах  $5250\text{-}10700 \text{ МН/м}^2$ , наиболее достоверное значение  $HV 8000 \text{ МН/м}^2$ , затем снижается линейно до  $5700 \text{ МН/м}^2$  при  $357^\circ\text{C}$ , а также линейно до  $3000 \text{ МН/м}^2$  при  $627^\circ\text{C}$ . Предел прочности при растяжении составляет примерно  $15 \text{ МН/м}^2$ , а при сжатии  $16 \text{ МН/м}^2$ . Теплота

образования, по данным, составляет 110 кДж/моль, асогласно работе, 27 кДж/моль [1].

Неблагоприятно влияют добавок железа на механические свойства литого Al, что связано с присутствием Fe как соединений Al-Fe-Si или как псевдопервичных и крупнопервичных кристаллов (смотрите диаграмму соединений Al-Fe-Si), увеличивающих твердость, но уменьшающих пластичность. Полученные данные, которые приведены в таблице 1.1 [1].

Таблица 1.1 – Механические свойства Al-Fe сплавов [1]

Свойства сплава Al-Fe	Al 99.99		Al-1% Fe		Al-1.7%Fe		Al-2.5% Fe	Al-10% Fe
	О	Н	О	Н	О	Н	О	О
$\sigma_B$ , МН/м <sup>2</sup>	45	130	110	160	120	190	110	100
$\sigma_{0,2}$ , МН/м <sup>2</sup>	24	120	-	-	80	170	-	-
$\delta$ , %	49	6	38.3	12.6	30	7.5	24	5
HV, МН/м <sup>2</sup>	140	320	-	-	300	440	-	350

Примечание. О- отожжённое состояние, Н - нагартованное состояние.

*Структурообразование сплавов алюминия с литием.* Литий добавляют в некоторые алюминиевые сплавы с медью для повышения сопротивления ползучести [1]. В отожженных сплавах повышение прочности невелико, но закаленные и состаренные при 152-202<sup>o</sup>C сплавы имеют HV до 1100 МН/м<sup>2</sup> (5-6% Li) и до 1300 Д0 МН/м<sup>2</sup> (12% Li). Прочность  $\sigma_B \leq 240-260$  МН/м<sup>2</sup>, а  $\sigma_{0,2} \leq 180-200$  МН/м<sup>2</sup>. В результате холодной деформации между закалкой и старением может быть достигнута более высокая прочность ( $\leq 350$  МН/м<sup>2</sup>). Жаропрочность также повышается: при 227<sup>o</sup>C предел прочности сплава с 3% Li составляет 160-180 МН/м<sup>2</sup>, тогда как чистый алюминий при этой температуре имеет  $\sigma_B = 20-30$  МН/м<sup>2</sup>. Сопротивление ползучести повышается значительно, энергия активации вторичной стадии ползучести в сплаве с 3,3% Li составляет 1,35 эВ. Модуль упругости повышается до 76,5 ГН/м<sup>2</sup>. С

повышением концентрации Li электродный потенциал растёт до -0.45В, также снижается коррозионная стойкость по изменению количество лития, хотя в работе [1] сообщается о высокой коррозионной стойкости сплава с 1% Li.

При старении образуется сверхструктурное соединение  $\text{LiAl}_3$  (7,9% Li), имеющее кубическую решетку. Это промежуточная фаза, и, поскольку ее кристаллографическое несоответствие с матрицей невелико (0,18%) и одинаково во всех направлениях, частицы этой фазы имеют сферическую форму. В сплаве с 2% Li при максимальной прочности размер промежуточной фазы равен  $\sim 0,03$  мкм, а плотность ее распределения составляет  $2,6 \cdot 10^{-12} \text{ мм}^{-3}$ . В работе [1] сообщается о пластической деформации сплавов, содержащих фазу  $\text{LiAl}_3$ . Свободная поверхностная энергия промежуточной фазы равна примерно 0,24 Н/м, а энергия активации роста 1,45 эВ [1]. Ориентационное соотношение между конечной фазой (LiAl) и матрицей:  $(100)_{\text{LiAl}} \parallel (110)_{\text{Al}}$ ;  $\text{LiAl} \parallel \text{Al}$ .

*Структурообразование сплавов алюминия с бериллием.* Сплавы Al-Be неоднократно исследовали. Однако невозможное образование соединений и незначительной растворимости препятствуют образованию сплавов, существенно, отличными от свойств чистых металлов. Поэтому, хотя сплавы с 30-50% Ве иногда не используют, промышленный интерес к ним очень ограничен. В основном бериллий применяют в сплавах Al-Mg в качестве защиты от окисления при литье, сварке и термообработке. Изучали возможность использования бериллия для ликвидации вредности железа. Композиционные материалы из алюминиевых сплавов и бериллия можно применять как броневых плит и т.п. [1].

Свойства сплавов при термической обработке повышаются несущественно. Свойства нагартованных сплавов с 20-40% Ве таковы:  $\sigma_{\text{в}}=400 \text{ МН/м}^2$ ,  $\sigma_{0,2}=390 \text{ МН/м}^2$ ,  $\delta=2\%$ , и несколько выше они у сплавов с 60-70% Ве. Однако жидкотекучесть и формообразование очень низкие, поэтому промышленное использование этих сплавов затруднено. Анизотропия микротвёрдости направленно кристаллизующейся эвтектики изучена в работе [1]. При упрочнении в широком интервале температур (-73~-177°C) образуются

небольшие по размеру зоны ГП [1].

*Структурообразование сплавов алюминия с магнием.* Магний используется как легирующий элемент сплавов типа «магналий». Имеют высокие пластичность и прочность наряду с значительными свариваемостью и коррозионной стойкостью после холодной деформации. Также способствуют сохранению хорошей свариваемости и коррозионной стойкости при упрочнении термообработки; оно (магний) обеспечивает сплавам Al-Zn-Mg хорошую свариваемость, коррозионную стойкость и высокую прочность [1].

Электросопротивления почти линейно увеличивается с повышением содержания магния и достигает значения  $10-11 \cdot 10^{-8}$  Ом·м. Величина температурного коэффициента электросопротивления падает по экспоненте [1-5].

Результаты исследования механических, химических и технологических свойств Al-Mg сплавов высокой чистоты анализирует, что между ними существенного различия нет. Прочность и твердость повышаются, а пластичность снижается. Изучено воздействие степени деформации, состава и температуры на микроструктуру и свойства двойных сплавов. Заметно повышается предел прочности, пластичность и предел текучести со снижением температуры, при этом не понижается вязкость образца сплавов [1-5].

## **1.2. Теплофизические свойства алюминия, железа, лития, бериллия и магния**

*Теплофизические свойства алюминия.* Алюминий имеет г.ц.к. структуру решетки с периодом  $a = 0,40496$  нм при 298 К [6]. Данные о величине теплоемкости алюминия представлены в таблице 1.2. Теплоемкость несколько сильнее, растёт при близости температуры к точке плавления, чем предыдущей подгруппы, имеет низкий скачок  $C_p^j/3R = 1,23$ . Высокая теплопроводность Al как в жидком и твердом состояниях снабжается его электронной составляющей, что расчёты указывают данные вложения не превысит при 800К - 2%, т.е. меньше погрешности показанных данных, составляющей ~ 5%.

Таблица 1.2 – Теплофизические свойства алюминия [6]

ТК	D, г/см <sup>3</sup>	C <sub>p</sub> <sup>0</sup> , Дж/(кг·К)	a·10 <sup>4</sup> , м <sup>2</sup> /с	λ, Вт(м·К) <sup>-2</sup>	ρ·10 <sup>3</sup> , Ом·м <sup>-3</sup>	L/L0
50	-	-	358*	1350	0.0478/0.0476	-
100	2.727	483.6	228*	300.4/302	0.442/0.440	-
200	2.715	800.2	109*	236.8/237	1.587/1.584	0.77
300	2.697	903.7	93.8	235.9/237	2.733/2.733	0.88
400	2.675	951.3	93.6	238.2/240	3.866/3.874	0.94
500	2.665	991.8	88.8	234.7/236	4.995/5.020	0.96
600	2.652	1036.7	83.7	230.1/230	6.130/6.122	0.95
700	2.626	1090.2	78.4	224.4/225	7.350/7.22	0.96
800	2.595	1153.8	73.6	220.4/218	8.700/8.614	0.97
900	2.560	1228.2	69.2	217.6/210	10.18/10.005	0.99
933,61	2.550* <sup>1</sup>	1255.8	68.0* <sup>1</sup>	217.7* <sup>1</sup> /208* <sup>1</sup>	10.74* <sup>1</sup> /10.565* <sup>1</sup>	1.0* <sup>1</sup>
933,61	2.368	1176.7	35.2* <sup>1</sup>	98.1-	-24.77	1.06
1000	2.350	1176.7	36.4* <sup>1</sup>	100.6-	-25.88	1.06
1200	2.290	1176.7	39.5* <sup>1</sup>	106.4-	-28.95	1.04
1400	-	1176.7	42.4* <sup>1</sup>	-	-31.77	-

\*1 - Данные вызывают уточнения. \*2 - Числитель – данные  $\lambda = adcp$ , знаменатель – данные [2]. \*3 - Числитель – данные [2].

*Теплофизические свойства железа.* Железо имеет о.ц.к. структуру решетки с периодом  $a = 0,28664$  нм при 293 К. Эту модификацию ниже  $1042 \pm 0.5$  К (точки Кюри) можно называть  $\alpha$ -Fe, а до 1183 К  $\beta$ -Fe в парамагнитной области;  $\gamma$ -Fe г.ц.к. с решетки  $a = 0,36468$  нм при 1189 К. При 1667 К происходит переход  $\gamma$ - $\delta$ ;  $\delta$ -Fe о.ц.к. с  $a = 0,29322$  нм,  $T_{пл} = 1811$  К [6].

Сведения о величине теплоемкости железа в обобщенном виде по данным [6] представлены на рисунке 1.2, приведены в таблице 1.3. Видна характерное вблизи  $T_c$  максимум при плавлении и скачки во время структурных переходах,  $C_p^ж/3R = 1,83$  – для жидкого состояния. Критические виды теплоемкости приведены на рисунке 1.2, её вид  $\lambda$ -аномалии соответствует вида  $C_p \sim IT - T_c I^{-a}$ , где индекс критический  $a = -0,120 \pm 0,01$ . Коэффициент теплоёмкости железа  $\gamma_e = 5$  м·Дж/(моль·К<sup>2</sup>) [7].

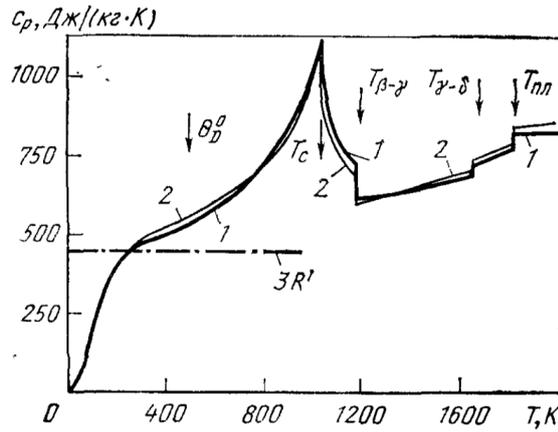


Рисунок 1.2. Зависимости удельной теплоёмкости ( $C_p$ ) Fe от температуры [6].

Таблица 1.3- Теплофизических свойств Fe [6]

T,	d,	$C_p$ , Дж/(кг·К)		$a \cdot 10^6$ ,	$\alpha$ ,	$\rho \cdot 10^8$ ,	$L_1$
К	г/см <sup>3</sup>	[5]	[5]	м <sup>2</sup> /с	Вт/(м·К)	Ом·м	/L <sub>0</sub>
100	-	-	216.1	-	-	-	-
200	-	-	385.0	30.9	-	5.1	-
300	7.87	447	450.0	22.7	79.9	10.2	1.11
400	7.84	489	491.1	18.1	69.4	16.4	1.16
500	7.81	531	530.7	14.9	61.8	24.2	1.22
600	7.77	572	573.1	12.4	55.1	33.5	1.25
700	7.73	618	619.9	10.2	48.7	44.8	1.27
800	7.70	678	679.1	8.18	42.7	58.6	1.27
900	7.66	770	772.8	6.30	37.2	74.0	1.24
1000	7.62	1034	975.1	4.06	32.0	91.4	1.19
1042Г	7.61*1	1236*1	1409.0*1	2.71*1	25.4*1	102.2	1.01*1
1100	7.59	829	794.1	4.80	30.2	106.5	1.19
1183А	-	742*1	716.2	5.40*1	30.0	111.0*1	1.12
1200	-	607*1	604.8	6.10*1	29.0	109.0*1	1.09
1300	-	608	607.1	6.20	29.0	111.9	1.10
1400	-	638	640.1	6.60	31.5	117.2	1.07
1600	-	667	673.8	6.90*1	34.1*1	122	1.06*1
1667	-	679	685.1	6.90*1	34.1*1	-	-
1667	-	737	723.4	6.50*1	35.1*1	-	-
1800	-	760	799.5	6.40	35	-	-

Примечание. \*- Данные потребуют уточнения. \*2 -Данные [5].

Теплопроводность железа при 100-1042К имеет отрицательный коэффициент температуры. Имеется минимум близко точек Кюри  $X(T)$ , требуется уточнения формы, которого наблюдается при  $\beta$ - $\gamma$ -переходе слабое изменение, по-видимому, также наблюдается при  $\gamma$ - $\delta$ -переходе.

*Теплофизические свойства лития.* Литий легкоплавкий металл, его температура плавления изменяется от 453,7 К. При комнатной температуре литий имеет о. ц. к. структуру.

Сведения о теплоемкости лития, обобщенные в работе [6], приведены на рисунке 1.3 и в таблице 1.4. Температурные зависимости теплоемкости насыщаются вблизи температуры Дебая и пересекают классическое значение  $3R$ , соответствующее на рисунке 1.3 модифицированному значению  $3R' = 3R/M$ , где  $M$ - атомная масса. При плавлении не происходит существенного изменения теплоемкости, и направление ее скачка, как и поведение вблизи точки плавления, требует дополнительных экспериментальных исследований.

Таблица 1.4 – Теплофизические свойства лития [6]

T, К	d, г/см <sup>3</sup>	C <sub>p</sub> , Дж/(кг· К)	$\alpha \cdot 10^6 \cdot \text{м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$		$\rho \cdot 10^3, \text{Ом} \cdot \text{м}$	L/L <sub>0</sub>
50	0.542	-	713	-	-	0.162	-
100	0.540	1868.6	104	104.9	104 <sup>*2</sup>	1.73	0.74
200	0.537	3104.7	55.3	92.2	90. <sup>1</sup> *2	5.71	1.07
300	0.5368	3584.6	45.4	86.7	84.7 <sup>*2</sup>	9.55	1.12
400	0.5279	3974.1	38.2	78.9	80.4 <sup>*2</sup>	33.40	1.08
500	0.5229	4288.9 <sup>*1</sup>	34.2 <sup>*1</sup>	75.2 <sup>*1</sup>	77.2 <sup>*1</sup>	15.46 <sup>*1</sup>	1.04 <sup>*1</sup>
600	0.5134	4376.1 <sup>*1</sup>	19.2 <sup>*1</sup>	42.8 <sup>*1</sup>	-	24.92 <sup>*1</sup>	0.96 <sup>*1</sup>
700	0.5136	4332.4	20.3	44.4	-	26.33	0.95
800	0.5034	4262.2	22.7	47.9	-	29.34	0.96
900	0.4830	4180,5	27.1	54.4	-	34.71	0.96
1000	0.4626	4148.5	31.1	59.9	-	39.69	0.97
1200	0.4422	4154.3	34.7	64.9	-	44.61	0.99
1500	0.4115	4226.1	39.6	69.0	-	53.16	1.00

<sup>\*1</sup>Данные нуждаются в уточнении, <sup>\*2</sup> Данные [6] из [7].

Здесь и далее индексы <sup>\*s\*</sup> и <sup>\*l\*</sup> означают твердое и жидкое состояние.

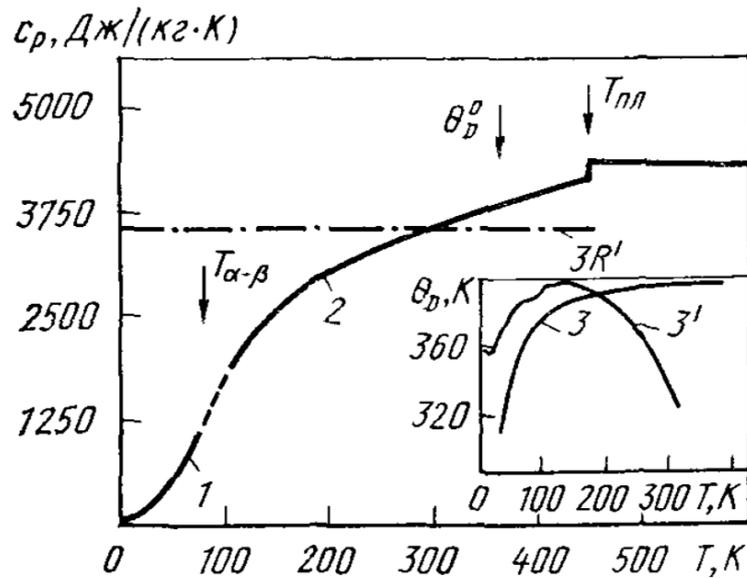


Рисунок 1.3 - Температурная зависимость удельной теплоемкости ( $C_p$ ) лития: 1 - [6]; 2 - [6], на вставке - расчетные (3) и «экспериментальные» (3') данные [6].

Важно отметить, что вблизи точки плавления теплоемкость лишь на 10-15 % превышает классическое значение, а для металлов в жидком состоянии практически не зависит от температуры (даже указывается на небольшое ее уменьшение) в широком интервале - для цезия даже при  $T=1000\text{K}$ , где  $T/\theta^0 D \sim 20$ , отношение  $C_p/3R = 1,2$ .

Сведения о температурных зависимостях теплопроводности лития приведены на рисунке 1.3. В твердом состоянии выше 30 К теплопроводность быстро уменьшается, причем это связано в основном с поведением электронной составляющей. Оценки решеточного вклада, приведенные согласно данным [6], показывают, что  $\lambda_g/\lambda \sim 1:2$  % при 300 К, но для Li  $\sim 10\%$ . Расчет  $\lambda_e$  по стандартному закону В-Ф-Л приводит к существенному завышению по сравнению не только с  $\lambda - \lambda_g$ , но и с  $\lambda$ . Причина этого расхождения лежит в проявлении эффектов неупругого рассеяния электронов и различии времен релаксации для тепло и электросопротивления. В жидком состоянии в пределах погрешности определения  $\lambda$  ( $\sim 10$  %) общая теплопроводность совпадает с электронной составляющей. В таблице 1.4 и далее  $L/L_0 = \lambda/\lambda_e^L$ , где  $\lambda/\lambda_e^L = L_0 T/\rho$ .

*Теплофизические свойства бериллия.* Бериллий имеет 2 кристаллические модификации: о.ц.к. ( $\beta$ ); температуры  $\alpha$ - $\beta$  перехода является 1533 и 1528 К [6]. Сведения о теплоемкости бериллия, обобщены в работе [6] (рисунок 1.4, таблица 1.5).

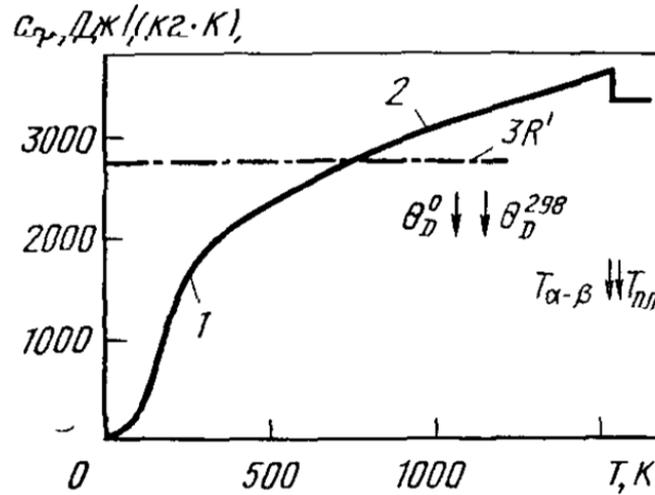


Рисунок 1.4 - Зависимости удельной теплоемкости ( $C_p$ ) бериллия от температуры [6].

Таблица 1.5 - Теплофизические свойства бериллия [6]

T,	d,	$C_p$ ,	$\alpha \cdot 10^6$ ,	$\lambda$ ,	$R \cdot 10^8$ , Ом*м			L	
К	г/см <sup>3</sup>	Дж/(кг·К)	м <sup>2</sup> /с	Вт/(м·К)		$R_{cp}$	$R_{  }$	$R_{\perp}$	/L <sub>0</sub>
50					4000 <sup>*2</sup>				
100	-	203.0	-	-	990 <sup>*2</sup>	-	0.111	0.103	-
200	-	1113.9	-	-	301 <sup>*2</sup>	1.29	1.48 <sup>*1</sup>	1.16	0.79
300	1.848	1833	59.0	199.8	200 <sup>*2</sup>	3.76	4.43 <sup>*1</sup>	3.38	1.02
400	1.840	2179	39.8	159.6	161 <sup>*2</sup>	6.76	8.07 <sup>*1</sup>	6.08	1.10
500	1.835	2395	31.5	138.5	139 <sup>*2</sup>	9.94	12.0 <sup>*1</sup>	8.91	1.12
600	1.826	2559	26.9	125.7	126 <sup>*2</sup>	13.2	16.0 <sup>*1</sup>	11.8	1.13
700	1.817	2699	23.5	115.2	115 <sup>*2</sup>	16.5	20.2 <sup>*1</sup>	14.8	1.11

Продолжение табл. 1.5									
800	1.810	2825	20.9	106.9	106 <sup>*2</sup>	20.0 <sup>*1</sup>	24.5 <sup>*1</sup>	17.9 <sup>*1</sup>	1.09 <sup>*1</sup>
900	1.800	2945	18.7	99.1	98.2 <sup>*2</sup>	23.7 <sup>*1</sup>	28.9 <sup>*1</sup>	21.1 <sup>*1</sup>	1.06 <sup>*1</sup>
1000	1.795	3060	16.8	92.3	90.8 <sup>*2</sup>	27.5 <sup>*1</sup>	33.5 <sup>*1</sup>	24.4 <sup>*1</sup>	1.03 <sup>*1</sup>
1200	1.770	3281	13.8	80.1	78.7 <sup>*2</sup>	35.7	43.3	31.5	0.97
1400	1.735	3497	11.5	69.8	69.4 <sup>*2</sup>	-	-	-	-
1550 <sub>α</sub>	1.710 <sup>*1</sup>	3603 <sup>*1</sup>	-	-	-	-	-	-	-
1550 <sub>β</sub>	1.69 <sup>*1</sup>	3329 <sup>*1</sup>	-	-	-	-	-	-	-
1560 <sub>s</sub>		3329 <sup>*1</sup>	-	-	-	-	-	-	-
1560 <sub>l</sub>	1.69 <sup>*1</sup>	3329	-	-	-	-	-	-	-
1600		3329	-	-	-	-	-	-	-
1800	1.62 <sup>*1</sup>	3329	-	-	-	-	-	-	-

\*<sup>1</sup> Данные нуждаются в уточнении \*<sup>2</sup> Данные [6-12].

*Теплофизические свойства магния.* Магний при нормальном давлении  $T_{пл} = 923$  К имеет г. п. у. структуру с периодами:  $a = 0,32094$  мм и  $c = 0,52103$  нм при 298 К [6]. Сведения о теплоемкости магния, обобщенные в работе [6], (рисунок 1.5, таблица 1.6).

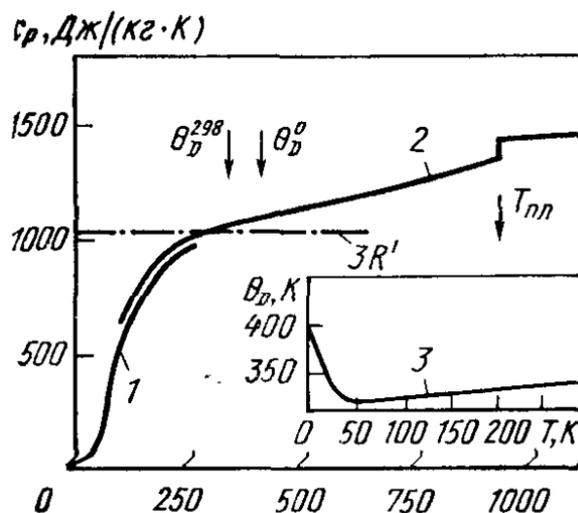


Рисунок 1.5- Зависимости удельной теплоемкости ( $C_p$ ) магния от температуры [6].

Таблица 1.6- Теплофизических свойств Mg [6]

T, К	d, г/см <sup>3</sup>	Cp		a·10 <sup>6</sup> , м <sup>2</sup> /с	λ, Вт/(м·К)		P·10 <sup>8</sup> , Ом·м	L/			
		[2]	[113]		[2] <sup>*2</sup>			P поли	P <sub>  </sub>	P <sub>⊥</sub>	L <sub>0</sub>
					[65]						
50						465		0.151	0.164		
100	-	648.4	-	148	169.2	169	0.908	0.827	0.983	-	
200	-	934.2	-	97.1	158.7	159	2.75	2.42	2.90	0.89	
300	1.737	1024.7	1024.7	87.4	155.6	156	4.51	3.94	4.67	0.96	
400	1.719	1072.4	1068.3	82.8	152.6	153	6.19	5.42	6.39	0.97	
500	1.702	1118.3	1109.8	79.2	150.7	151	7.86	6.90	8.09	0.97	
600	1.685	1163.8	1151.3	75.6	148.3	149	9.52	8.35	9.76	0.96	
700	1.669	1209.4	1192.4	72.2	145.7	147	11,2	9.78	11.4	0.95	
800	1.651	1255.2	1233.9	68.9 <sup>*1</sup>	142.8 <sup>*1</sup>	146 <sup>*1</sup>	12.8	-	-	0.93 <sup>*1</sup>	
900	1.635	1301.3	1275.9	65.6 <sup>*1</sup>	139.6 <sup>*1</sup>	145 <sup>*1</sup>	14.4	-	-	0.9 <sup>*1</sup>	
923 <sub>s</sub>	1.625 <sup>*1</sup>	1312.0	1285.7	-	-	-	14.7 <sup>*1</sup>	-	-	-	
923 <sub>l</sub>	1.580 <sup>*1</sup>	1410.3	1410.4	-	-	-	26.1 <sup>*1</sup>	-	-	-	
1000	1.576	1410.3	1372.0	-	-	-	26.0 <sup>*1</sup>	-	-	-	
1200	1.550	1410.3	1295.2	-	-	-	25.6 <sup>*1</sup>	-	-	-	
1400	-	1410.3	1251.6	-	-	-	-	-	-	-	

<sup>\*1</sup>Данные требуют уточнить. <sup>\*2</sup> Данные, из  $\lambda = a \cdot cpd$  [6].

### 1.3. Влияние железа, лития, бериллия и магния на особенности окисления алюминия [13-42]

*Влияние железа на окисления алюминиевых сплавов.* Окисления Al-Fe сплавов исследовалась на 3 сплавах, содержащих 75,0; 25,0; 75,0 мас.% Al, при температуры 1530-1600<sup>0</sup>С. Отмечается рост окисления сплавов для всех образцы составов с повышением температуры. Чистые компоненты характеризуются увеличенным скорости окисления, чем сплавы [13-15].

Сравнения с чистых компонентов снижение скорости окисляемости сплавов связано с формированием шпинелидной плёнки, защищающее сплав от дальнейшего окисления. Полосы поглощения 455, 491, 630 и 593см<sup>-1</sup> обнаружены в ИКС-продуктов окисления Al-Fe сплавов, отнесены к наличию фазы α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [15-25]. Полосы поглощения 475, 620, 570 и 680 см<sup>-1</sup> обусловлены

формированием соединений  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{FeAl}_2\text{O}_3$ . С повышением количества алюминия в продуктах окисления сплавов снижается количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Полос поглощения, причисленных к данному компоненту характеризуется понижением активности, а фаза  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  типа шпинельная образует соединений с  $\text{FeAl}_2\text{O}_3$ . Данной композиции принадлежат полосы 410, 462, 4333, 505, 560, 530, 610 и  $645 \text{ см}^{-1}$ .

*Влияние лития на окисления алюминиевых сплавов.* Имеются данные в литературе об окислении сплавов алюминия с добавками лития (0.002%) [42]. Отмечается, что в сплаве лития формируется пленка, которая по структуре является оксид лития, т.е. концентрация лития в сплаве играет роль [42].

Авторами [42] изучена окисления жидких алюминий-литий сплавов при температурах  $700\text{-}750^\circ\text{C}$  (таблица 1.7). Характер протекания процесса представляет собой параболу (рисунок 1.6).

Кинетические кривые жидких Al-Li сплавов, исследованные при 973-1023К указывают, что повышается скорость окисляемость и снижение энергией активации (рисунок 1.7) [42].

Таблица 1.7 - Кинетические параметры окисления жидких алюминий-литий сплавов кислородом воздуха [42]

Сплавы ат. %		Температура окисления, К	Константа скорости окисления, $\text{К} \cdot 10^{-4}, \text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
Al	Li			
100	00	973	20.00	74.48
		1023	34.38	
99.9	0.1	973	24.66	60.63
		1023	35.29	
99	1	973	26.33	42.48
		1023	40.00	
95	5	973	36.42	15.60
		1023	42.30	
90	10	973	48.40	14.58

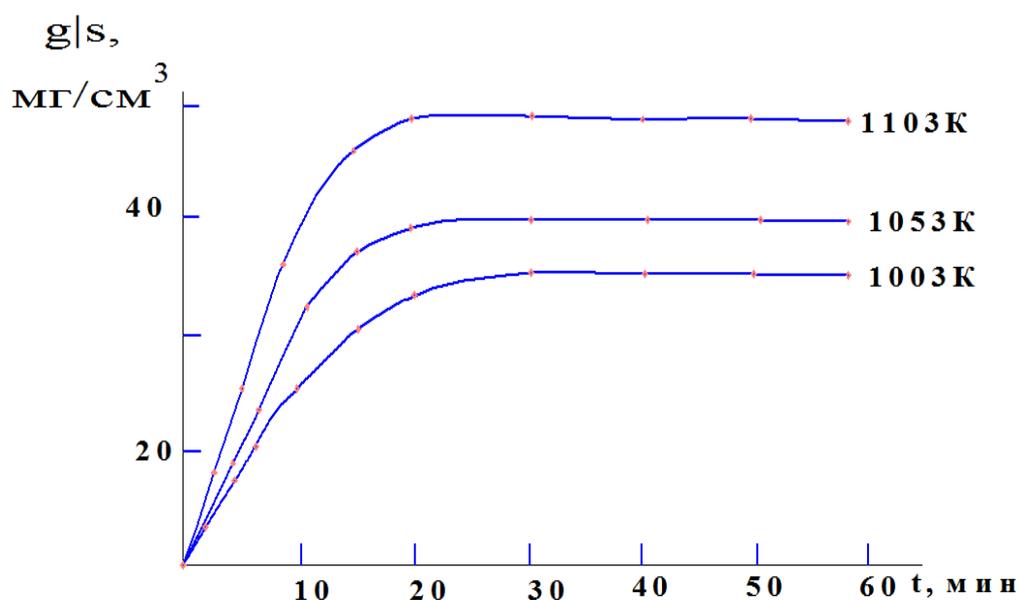


Рисунок 1.6 - Кинетические кривые окисления жидкого алюминия [42].

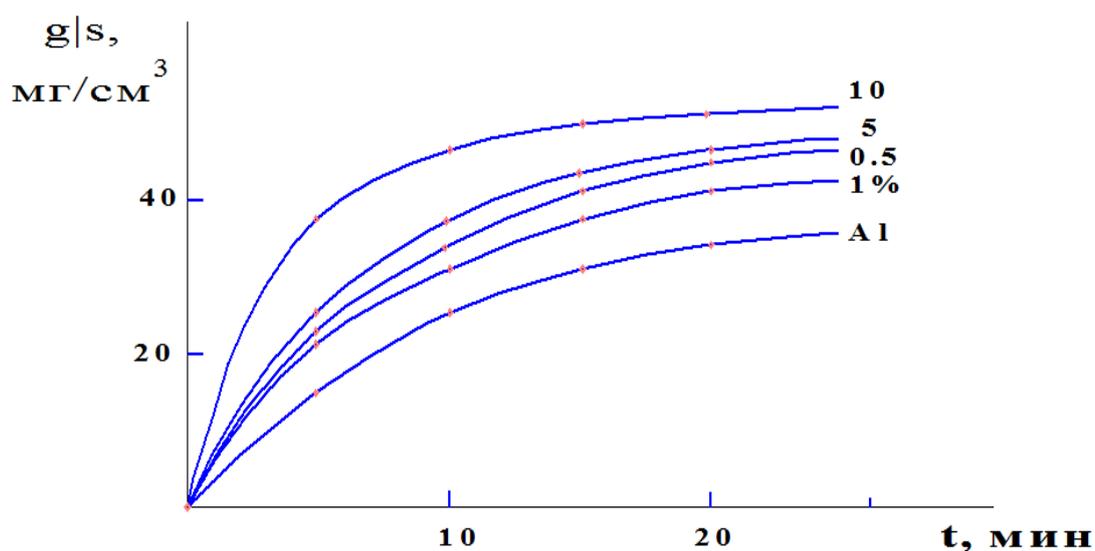


Рисунок 1.7- Кривые окисления жидких Al-Li сплавов.

Изохроны окисления Al-Li сплавов при 973 и 1023 К (5.20 мин., рисунок 1.8.) Концентрация Li (>10ат.%) повышают окисления, а уменьшения энергии активации сплавов свидетельствует вслед эвтектического состава. При 20мин. выдержке расплава кривые окисления сплавов надлежит выше, что свидетельствует об этом повышении удельной массы сплавов во времени, чем при 5мин. выдержке [42].

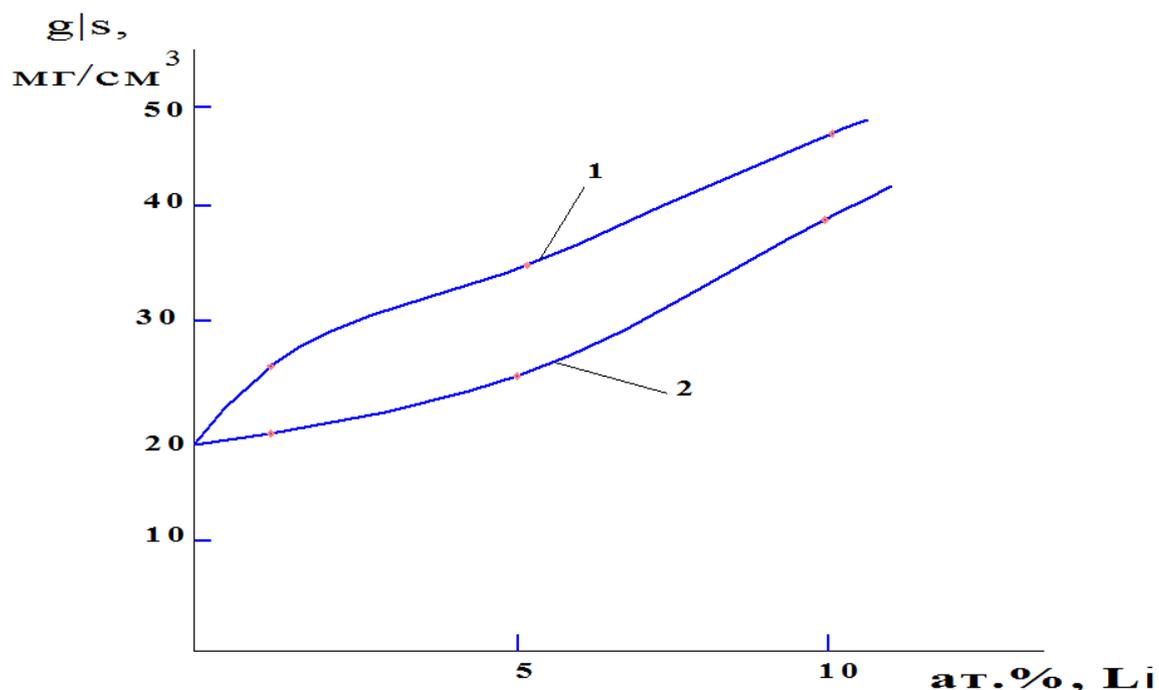


Рисунок 1.8 - Изохроны окисления Al-Li сплавов.

*Влияние бериллия на окисления алюминиевых сплавов [31, 39-43].*

Окисление металлов является более простым процессом чем окисление сплавов. Среди многих факторами объясняется различный характер воздействия элементов сплава к давлению пара, кислороду, образование оксидов и защитные их свойства. Промышленные литейные и деформируемые сплавы часто содержат различных примесей наряду с технологических добавок, использующихся для эксплуатационных целей [39, 40].

Исследовано [41] окисление Al-Be сплавов, и показано, что выдержки сплава приводит к росту с учётом добавок бериллия. Важное влияния различных добавок компонента бериллия на окисляемость чистого алюминия объясняется следующее, необходимо учесть, что данный элемент, как благородный металл, чем алюминий, тогда преимущественно окисляется при малых количествах. Ионный радиус алюминия больше чем бериллия, поэтому BeO в определенных пределах может растворяться в оксиде  $Al_2O_3$ .

*Влияние магния на окисления алюминиевых сплавов [1-5].* Сплавы системы Al-Mg в жидком состоянии имеют хаотическое распределение атомов. Изучены термодинамические свойства, электронная структура [1].

Стойкость против окисления при повышенных температурах, чистый и технический магний обладают склонностью к воспламенению при нагревании на воздухе или в атмосфере кислорода. По данным автора [2], магниевая лента воспламеняется при  $507^\circ$ , магниевая пыль в интервале  $475-560^\circ$ , в зависимости от размеров частиц, тогда как для некоторых магниевых литейных сплавов воспламенение наблюдается при длительном нагреве их на воздухе при  $427^\circ$  [2]. По данным автора [2] исследования, было обнаружено, что воспламенение магниевых сплавов происходит в интервале температур между ликвидусом и солидусом [2].

#### **1.4. Анодное поведение сплавов алюминия с железом, литием, бериллием и магнием [19-42]**

Электродный потенциал незначительно изменяется, чем чище алюминий, тем более заметно влияние  $FeAl_3$ , первое ведет к возникновению межкристаллитной коррозии. При светлом травлении или анодировании в серной или щавелевой кислоте скорость растворения  $FeAl_3$  такая же, как у алюминия, и некоторое количество этой фазы может оставаться в окисной пленке, уменьшая тем самым яркость поверхности. В щелочных растворах железо вновь осаждается в виде элементарного железа [1].

Согласно [22] при добавке Fe коррозионная устойчивость Al падает. В результате вхождения незначительного количества железа в сплав, возможно, протекают межкристаллической коррозии, что сегрегируется по границам субзерен и зерен [17]. Авторы [18] указывают о переходе межкристаллической к питтинговой коррозии.

Результаты, приведенные в таблице 1.8 влияние железа на электрохимические (н.в.э.) характеристики алюминия, изучены по методике [23]. Определено, что увеличение концентрации железа смещают всех потенциалов исследования в положительную область значения.

Для проведения потенциодинамических, гравиметрических и гальваностатических испытаний авторы [19] использовали образцы, отлитых в

изложнице с рабочей поверхностью, а в качестве среды исследования - 3% NaCl.

Авторы [28] исследовали путем снятия поляризационных кривых изменения катодной эффективности сплавов при нужном времени выдержки, соответственно в растворе с поляризацией и без поляризации. В результате определен предельный ток ( $i_{\text{диф.}}$ ) электровосстановления кислорода, показывающий изменения поверхности реагирования при осаждении железа.

Авторы [16] выявили, что при коррозии Al-Fe сплавов происходит выход железа и алюминия в раствор. Также изучены анодного поведения Al-Fe сплавов в твердых растворах. Показано, что при добавлении железа в алюминий значительного изменения в кривых не происходит [27].

Таблица 1.8 - Влияние железа на электрохимические свойства алюминия в среде 3% NaCl [22]

Fe, мас. %	Электрохимические потенциалы (н.в.э.), В						А/м <sup>2</sup> $i_{\text{кор}}$	г/м <sup>2</sup> .час К.10 <sup>-3</sup>
	-E <sub>св.к.</sub>	-E <sub>кор.</sub>	-E <sub>реп.</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	-E' <sub>п.о.</sub>	$\Delta E_{\text{пас}}$		
1.0·10 <sup>-5</sup>	0.78	0.76	0.55	0.48	0.46	0.38	0,0030	1.00
1.5·10 <sup>-3</sup>	0.76	0.76	0.55	0.48	0.46	0.36	0,0033	1.11
5·10 <sup>-3</sup>	0.75	0.76	0.55	0.48	0.46	0.36	0,0035	1.17
0.01	0.70	0.73	0.54	0.46	0.45	0.35	0.0040	1.34
0.15	0.54	0.57	-	0.40	0.45	0.35	0.0050	1.67
0.20	0.53	0.56	0.50	0.36	0.42	0.35	0.010	3.35
0.3	0.52	0.55	-	0.37	0.41	0.35	0.012	4.69
1.0	0.53	0.5	-	0.42	0.42	0.33	0.020	8.04
1.5	0.50	0.55	0.52	0.40	0.40	0.30	0.027	26.8
2.18	0.57	0.55	0.54	-	0.41	0.44	0.008	13.4
3.00	0.51	0.50	0.52	0.42	0.40	0.35	0.050	16.7

Таблица 1.9-Зависимость скорости коррозии алюминиевых сплавов от содержания лития в среде электролита 3%-го NaCl [22]

Содержание Li в Al, мас.%	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> час		
	Продолжительность испытания, час		
	24	120	720
1	0.015	0.024	0.0005
2	0.019	0.046	0.0032
3	0.023	0.050	0.0043
4	0.028	0.070	0.0040
5	0.031	0.074	0.0095
6	0.028	0.090	0.0098

Из таблицы 1.9 видно смещение потенциала коррозии образцов в отрицательную часть, при росте лития в сплаве. Изменение значения видно при 1-4% Li, и составляет 0.480В. Повышение лития приводит уменьшению перенапряжения кислорода. Это подтверждается значением тафеля, по катодным кривым при  $\Delta E=100\text{мВ}$ . Уменьшаются тафелловские показатели 0.60-0.080В при росте концентрации Li (до 8%). Практически области потенциалов электрода не поляризуются, поскольку связаны с участкой питтингообразования на сплавах лития. Усиливаются включения лития при протекании реакции кислорода, что сильно показываются на усилении коррозионного тока [42].

Результаты исследования давали авторам [44] выявить зависимость в данном коррозионном процессе при росте добавки лития в алюминиевом сплаве, что увеличиваются скорость коррозии этих сплавов. Добавки лития 1-8% находят величины коррозии  $5,87 \cdot 10^{-3}$  и  $6,89 \cdot 10^{-2}$  г/м<sup>2</sup>час (таблица 1.10) [42].

Коррозионная стойкость Al-Be сплавов отличается от чистого алюминия, но покрытая бериллием алюминий имеет высокую стойкость в каустике и морской воде. Бериллий повышает температуры рекристаллизации алюминия с

ограниченной нагартовки, понижает температуру рекристаллизации нечистого технического алюминия, после деформации при 20-30°C на 90% [1, 32-41].

Таблица 1.10- Электрохимические показатели Al-Li сплавов

Добавки Li в сплаве, масс. %	3% NaCl			
	$E_{св.кор.}$ , В	$I_k$ , А/см <sup>2</sup>	$K$ , г/м <sup>2</sup> ·час	$\delta$ , В
1	0.809	$0.56 \cdot 10^{-6}$	$5.87 \cdot 10^{-3}$	0.600
4	1.370	$0.2 \cdot 10^{-5}$	$2.08 \cdot 10^{-2}$	0.130
6	1.590	$0.22 \cdot 10^{-3}$	$2.33 \cdot 10^{-2}$	0.100
8	1.640	$0.66 \cdot 10^{-3}$	$6.89 \cdot 10^{-2}$	0.080

Коррозионностойкость бериллиевых сплавов происходит на высоком уровне. Оксидированная анодная плёнка обеспечивает на поверхности сплавов надежную защиту от коррозии [40].

*Поведение Al-Mg сплавов в среде NaCl [1].* Алюминиево-магниевые сплавы являются однофазными бинарными сплавами с уровнем прочности от среднего до высокого и хорошими вязкими свойствами. То, что они являются однофазными, означает, что они не способны повышать свою прочность в результате термической обработки.

Главная особенность этих Al-Mg сплавов состоит в их высокой коррозионной стойкости, в том числе в морской воде и морской атмосфере. Самая высокая коррозионная стойкость достигается при минимуме примесей и твердых, и газообразных. Поэтому эти сплавы изготавливают из высококачественных металлов и с особенной тщательностью при его выплавке и разливке. Эти сплавы хорошо свариваются и часто применяются в строительстве для декоративной отделки. Алюминиево-магниевые сплавы легко обрабатываются резанием и имеют привлекательный вид после анодирования.

Добавки магния уменьшают потенциал алюминия: потенциал чистого алюминия по каломельному электроду в растворе  $\text{NaCl-H}_2\text{O}_2$  находится в диапазоне (-0,86)- (-0,88) В, потенциал сплава с 4% Mg составляет -0,90В, а  $\text{Mg}_5\text{Al}_8$ -1,10 В. Удельный объем окисной пленки больше, чем удельный объем металла, из которого эта пленка образована, поэтому она получается непроницаемой, особенно когда поглощает воду и превращается в гидроксид. Сплавы Al-Mg имеют коррозионностойкость, чем алюминии в солевом и слабощелочном растворах. Исследована коррозионная стойкость алюминиевых сплавов, описан механизм межкристаллитной коррозии.

Алюминиево-магниевые сплавы более прочны, чем сплав АМц, но уступают ему по технологическим и пластичности свойствам. Большие добавки магния в сплав повышают его прочность и пластичность. Прочность соединений Al-Mg сплава достигает 92-97% прочности основного металла. Алюминиево-магниевые сплавы содержат обычно от 2 до 7 % Mg. Сплавы являются весьма перспективными для использования в сварных конструкциях.

При определенной восприимчивости к межзеренной коррозии (при содержании магния более 3 %) эти сплавы имеют хорошую коррозионную стойкость, особенно сопротивление коррозии в морской воде и морской атмосфере, которая значительно выше, чем у сплавов других серий.

Эти сплавы сочетают в себе хорошую формуемость, довольно высокую прочность, отличную коррозионную стойкость, хорошую анодируемость и лучшую из всех сплавов свариваемость. Это дает возможность применять их во многих конструкциях, подверженных суровым атмосферным воздействиям, например, в облицовочных панелях зданий, строительных лесах и, особенно, в судостроении и конструкциях в прибрежных районах и нефтяные платформы.

Однако с высоким добавкой магния в сплавах существует образованию интерметаллидной фазы  $\text{Mg}_5\text{Al}_8$  в областях локализованной деформации и по границам зерен внутри микроструктуры. Равновесная растворимость Mg в Al всего лишь 2%. Избыточные фазы выделяются в случае эквивалентно, что происходит в указанных сплавах, упрочняемых с отрицательным эффектом

старением. Выделение частиц с увеличением температуры ускоряется, но при комнатной температуре происходит медленно, если сплав подвергался холодной интенсивной пластической деформации.

На коррозию богатых магнием сплавов в атмосферных условиях большое влияние оказывает присутствие влаги в атмосфере. При испытании богатых магнием сплавов в атмосфере промышленных городов (в атмосфере содержались небольшие количества хлора, брома,  $\text{HCl}$ ,  $\text{MgCl}^2$ ,  $\text{NaOH}$  и некоторых других неорганических и органических соединений) установлено, что в этих условиях быстрого разрушения полученной искусственно защитной пленки не происходит [2].

При испытании на коррозию в морской атмосфере (на берегу океана) листы алюминиево-магниевого сплава, содержащего 4%  $\text{Al}$ , почти полностью потеряли свою прочность в течение одного года, тогда как оксидированные листы сплава с 6%  $\text{Al}$  через четыре года обнаружили снижение прочности лишь на  $\sim 2,5 \text{ кг/м}^2$  [2].

Небольшие добавки алюминия к магнию резко ухудшают стойкость магния против коррозии в хлоридах. Однако при одновременном присутствии в сплавах на магниевой основе алюминия и марганца эти сплавы, как установили авторы [2], обладают в гомогенизированном состоянии относительно высокой коррозионной стойкостью в 3%-ном растворе  $\text{NaCl}$ . По данным этих исследований, изучавших богатые магнием сплавы системы  $\text{Mg-Al-Mn}$ , наибольшей коррозионной стойкостью обладали сплавы с содержанием 2-7%  $\text{Al}$  и 0,05-1,5%  $\text{Mn}$ .

Сильное влияние на снижение коррозионной стойкости богатых магнием сплавов  $\text{Al-Mg}$  в соляных растворах оказывает присутствие в них примеси железа, содержание которого должно быть тем ниже, чем выше содержание алюминия в сплаве [2]. Для сплава, содержащего 5%  $\text{Al}$ , предельно допустимым является содержание всего 0.008% железа [2].

### 1.5. Выводы по обзору литературы

Проведен обзор литературы по части структурообразования и физико-химических свойств двойных алюминиевых сплавов с литием, бериллием и магнием. Перспективно использование Al-Fe сплавов для авиационной техники, двигателей автомобильной и различных изделий в отраслях промышленности. Изучение коррозионностойкости двойных и тройных алюминиевых сплавов в агрессивных средах в плане её важности остаётся актуальным. Связано, что подвергаются ли они разным видам коррозии в металлургических процессах, термообработки, эксплуатации. В денежном эквиваленте эти потери составляют миллионы долларов. Анализы сведений по данному вопросу свидетельствуют, что исследования проведены недостаточно, в частности для сплавов, которые исследуются в данной диссертации. Подробно исследовано окисление чистого алюминия и его промышленных сплавов в твердом и жидком состояниях. Очень бедным в этом ряду выглядит состояние различных свойств сплава АЖ2.18, хотя ряд марки алюминия и его сплавов содержат определенное количество железа, что трудно вырвать из алюминия. Нет сведений о взаимодействии лития, бериллия и магния со сплавом АЖ2.18. Следовательно, систематизации данных по коррозионным и теплофизическим свойствам указанных сплавов требуют проведение цикл исследований.

На основе изложенного, безусловно, ставится задача – синтезировать сплав Al-2.18% Fe с литий, бериллий и магний различной концентрации с помощью диаграмм состояния для данных сплавов, провести испытание различных свойств синтезированных сплавов и установить закономерностей и механизма протекания процессов.

**ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ  
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ИЗМЕНЕНИЕ  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА  
АЖ 2.18 С ЛИТИЕМ, БЕРИЛЛИЕМ И МАГНИЕМ**

**2.1. Методика и установка для измерения теплоемкости сплавов  
в режиме «охлаждения» [43-55]**

Теплоемкость является из важнейших свойств твердых тел, которые характеризуется изменением состояния веществ температурой. Исследование удельной теплоемкости является важным из методов исследования фазовых превращений и структуры в сплавах. При зависимости теплоемкости от температуры можно выявить следующие характеристики: коэффициенту Дебая, энергию образования, фазового превращения, коэффициенты электронной теплоемкости.

Для изучения удельной теплоемкости сплавов из металлов употреблен режим «охлаждения».

Количество теплоты  $dQ$ , теряемое предварительно нагретым телом массы  $m$  при его охлаждении на  $dT$  градусов, будет равно

$$dQ = C_p^o m dT, \quad (2.1)$$

где  $C_p^o$  - удельная теплоемкость вещества, из которого состоит тело.

Количество теплоты  $dQ_s$ , теряемое через поверхность тела за время  $d\tau$ , будет пропорционально площади поверхности  $S$ , времени и разности температур тела  $T$  и окружающей среды  $T_0$ :

$$dQ_s = -\alpha(T - T_0)S d\tau, \quad (2.2)$$

где  $\alpha$  - коэффициент теплоотдачи - плотность теплового потока при перепаде температур на 1К, который измеряется в Вт/(м<sup>2</sup>·К).

Если тело выделяет тепло то температура изменяется одинаково и будет справедливо равенство:  $dQ = dQ_s$  и  $C_p^o m dT = -\alpha(T - T_0)S d\tau$ . (2.3)

Выражение (2.3) можно представить в виде

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

Полагая, что  $C_p^o$ ,  $\alpha$ ,  $T$  и  $T_0$  в малом интервале температур не зависят от координат точек поверхности образцов, напишем соотношение (2.4) для двух образцов в следующем виде:

$$C_{p_1}^o m_1 S_2 \alpha_2 \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_{p_2}^o m_2 S_1 \alpha_1 \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_2. \quad (2.5)$$

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:

$$C_{p_1}^o T_1 \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_{p_2}^o T_2 \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_2. \quad (2.6)$$

Следовательно, зная массы образцов  $m_1$  и  $m_2$ , скорости их охлаждения и удельную теплоемкость  $C_p^o$ , определяют скорости охлаждения:

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

Исследование теплоемкости в режиме охлаждения проводилось на аппаратуре, схема которой изображена на рисунке 2.1. Смонтирована электропечь- 3 на стойке- 6, которая может перемещаться вниз и вверх. Эталон- 5 и образец- 4 длиной 30 и диаметром 16мм в виде цилиндра с высверленными с одного конца каналами, вставлены термодпары- 4 и 5, где концы подведены к термометром «DigitalMultimeterDI9208L»- 7, 8 и 9. Через лабораторный автотрансформатор- 1 запускается электропечь- 3. Температуру регулируют с помощью терморегулятор- 2. По показаниям термометра фиксируются данные температур. Образец- 4 и эталон- 5 вдвигается в электропечь- 3, нагреваем до температуры, контролируя температуру по показаниям термометров «DigitalMultimeterDI9208L» на компьютер- 10. Образец- 4 и эталон- 5 выдвигаем из электропечь- 3 и фиксируем температуру. Записывается

показания цифрового термометра «DigitalMultimeterDI9208L» через каждые (5, 10, 20с) на компьютере -10 до охлаждения образцов и эталона.

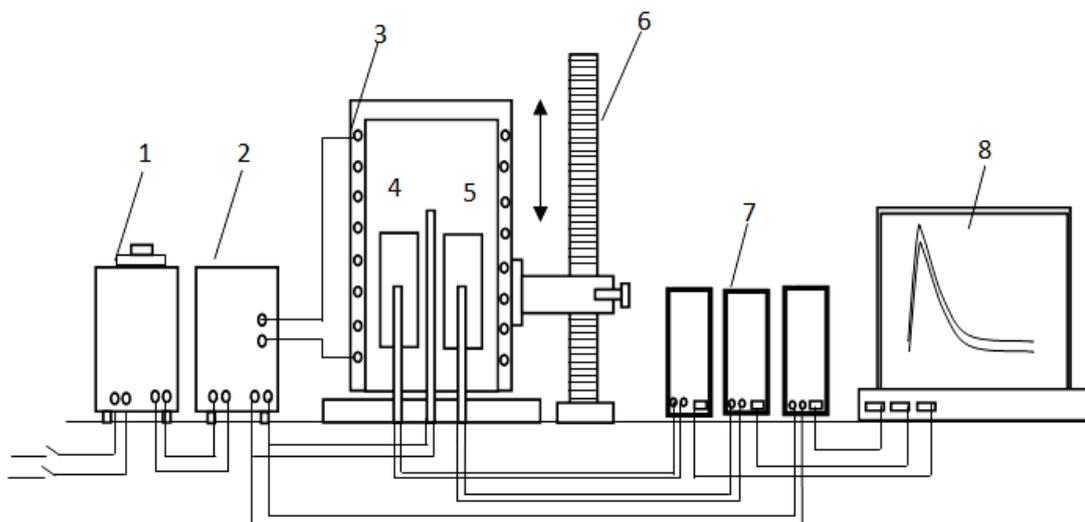


Рисунок 2.1- Схема прибора для испытания теплоемкости сплавов в режиме «охлаждения»: 1. Автотрансформатор, 2. Терморегулятор, 3. Электродуховка, 4. Образец измеряемый, 5. Эталон, 6. Стойка электродуховки, 7. Многоканальный цифровой термометр, 8. Регистрирующий прибор (компьютер) [45].

Обработки результатов испытаний производилась с программой MS-Excel. Кривые зависимости  $T, K$  (в диапазоне 293-873K) охлаждения образца от  $\tau$ ,  $T=f(\tau)$  построили с программой Sigma-Plot. Коэффициент погрешности составляло 0.998.

## 2.2. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18 [56, 57]

Исследования зависимости теплоёмкости от температуры и изменение термодинамических параметров сплава АЖ2.18 проводили по методике [45].

Экспериментальные данные температурной зависимости времени охлаждения образца сплава АЖ2.18 показаны на рисунок 2.2 по уравнению:

$$T = -a \exp(-b\tau) - p \exp(-k\tau) \quad (2.8)$$

Дифференцируя уравнение (2.8) по  $\tau$ , для скорости охлаждения сплава АЖ2.18 имеем:

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

Уравнением (2.9) была вычислена скорости охлаждения сплава АЖ2.18, график данной зависимости приведены на рисунок 2.3.

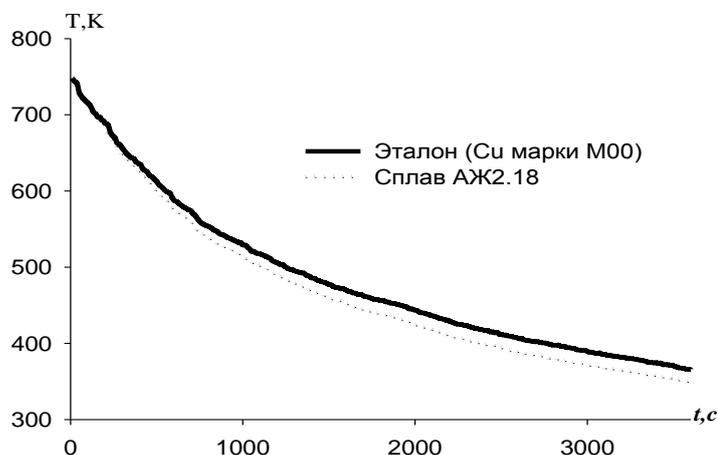


Рисунок 2.2- Зависимость температуры (Т,К) эталона и сплава АЖ2.18 от времени охлаждения.

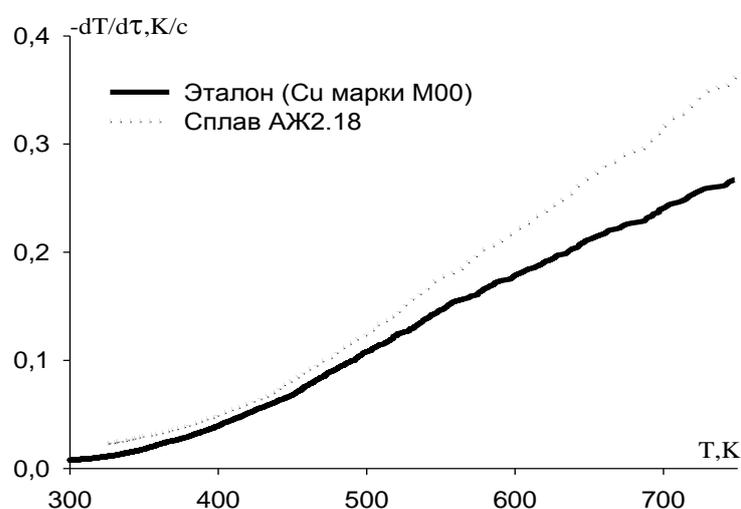


Рисунок 2.3- Зависимости скорость охлаждения от температуры для образцов из эталона и сплава АЖ2.18.

Температурная зависимость удельной теплоемкости и коэффициент теплоотдачи сплава АЖ2.18 и эталона приведена на рисунки 2.4 и 2.5. В результате получен уравнения удельной теплоемкости (кДж/(кг·К)) для сплава АЖ2.18 в интервале температур 300 - 800 К:

$$C_p^{0, АЖ2.18} = 2.7757 - 0.0114T + 2.29 \cdot 10^{-5}T^2 - 1.32 \cdot 10^{-87}T^3. (R=0.9987) \quad (2.10)$$

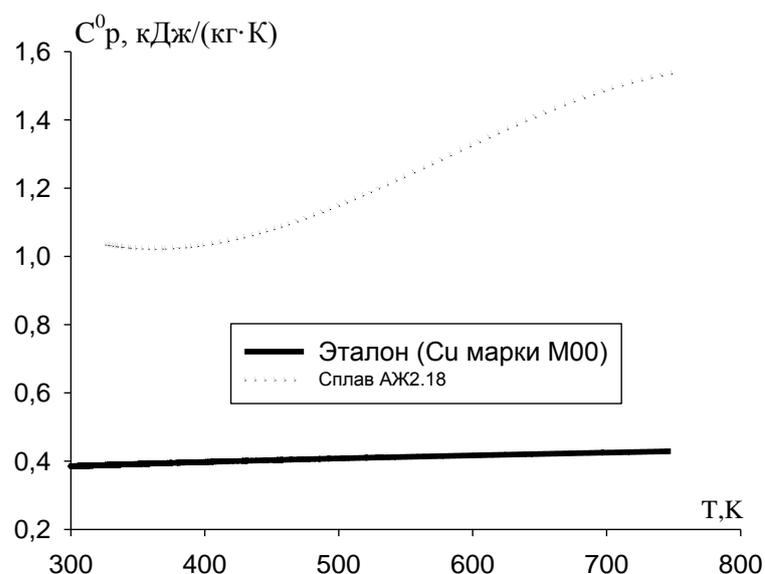


Рисунок 2.4 - Зависимости удельной теплоемкости сплава АЖ2.18 и эталона от температуры.

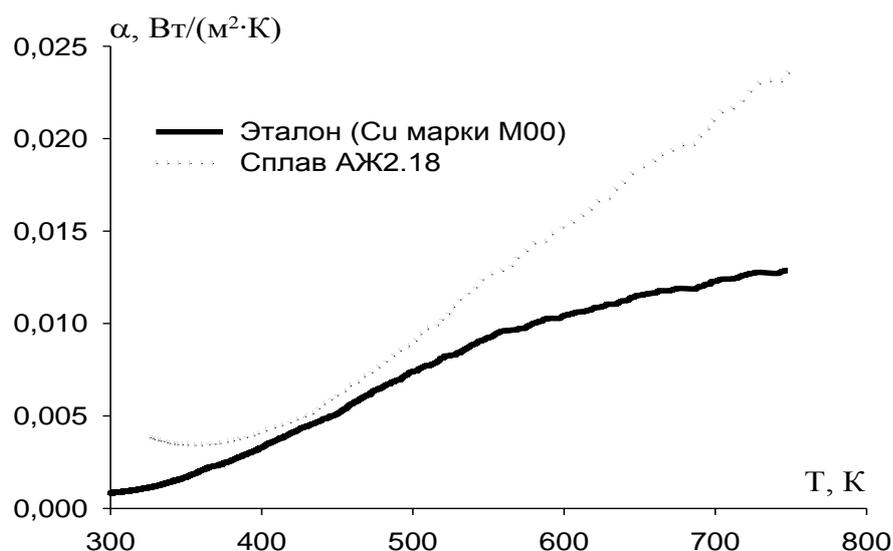


Рисунок 2.5- Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи эталона и сплава АЖ2.18.

Используя интегралы от удельной теплоемкости (кДж/кг·К) рассчитали изменения энтальпии, энтропии, энергии Гиббса:

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

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

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

Приведены графики температурные зависимости энтропия(кДж/кг·К) энтальпии(кДж/кг), энергии Гиббса(кДж/кг) для сплава АЖ2.18 и эталона (рисунок 2.6-2.8):

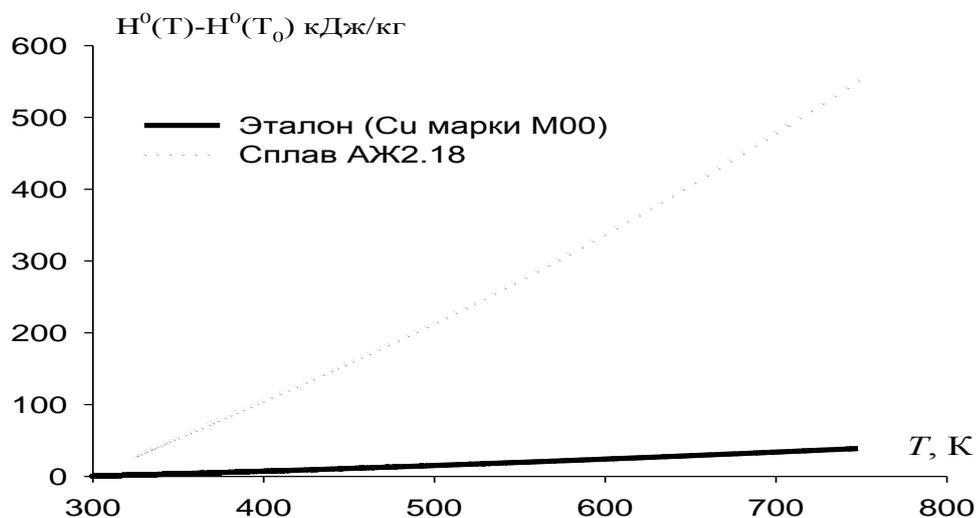


Рисунок 2.6- Температурная зависимость изменение энтальпии эталона и сплава АЖ2.18: расчет по формуле (2.12).

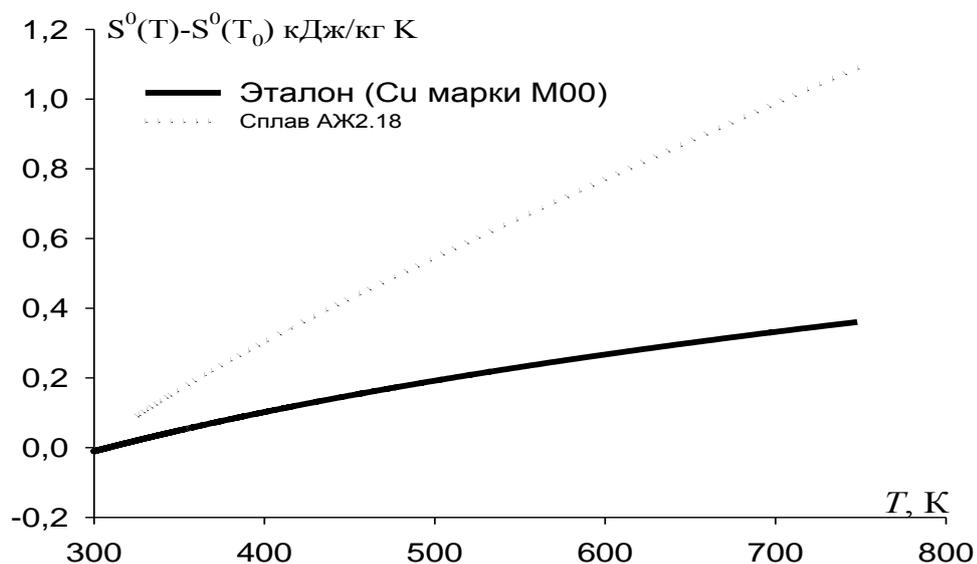


Рисунок 2.7- Температурная зависимость изменение энтропии для эталона и сплава АЖ2.18.

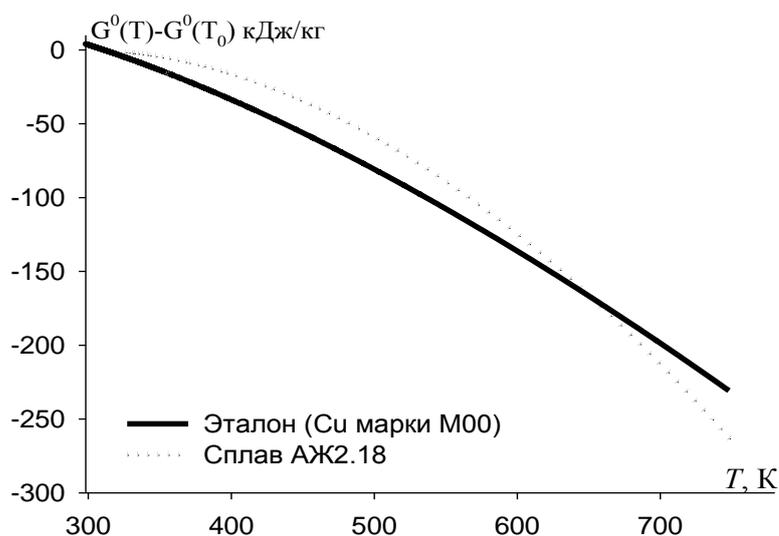


Рисунок 2.8- Зависимости изменение энергии Гиббса сплава АЖ2.18 и эталона от температуры.

Наблюдается увеличение коэффициентов теплоотдачи, теплоёмкость, и энтропия и энтальпия сплава АЖ2.18 и уменьшение энергии Гиббса при росте температуры исследования (рисунки 2.4, 2.6-2.8).

### 2.3. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18 с литием [58-61]

Опытные данные зависимости температуры образцы сплава АЖ2.18 с литием от времени представлены на рисунке 2.9.

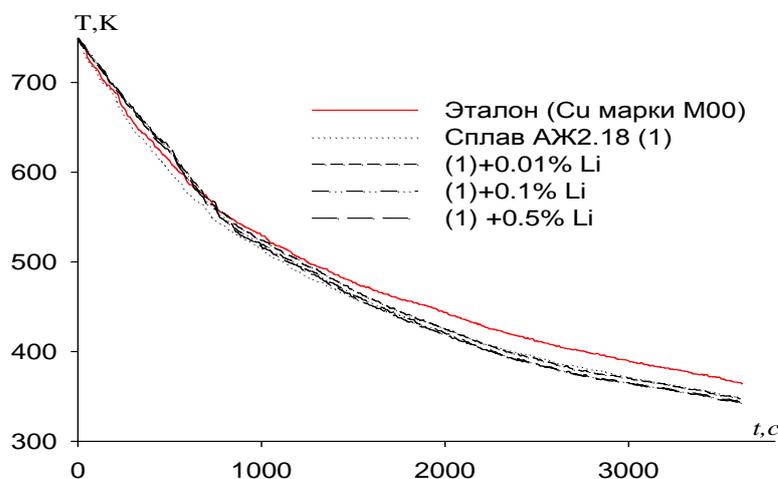


Рисунок 2.9- Температурная зависимость образцы сплава АЖ2.18 с литием и эталона от времени.

Дифференцируя уравнение (2.8) данной кривой по  $\tau$ , получаем уравнение (2.15) для определения скорости охлаждения образцов из сплава АЖ2.18 с литием (рисунок 2.10):

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (2.15)$$

Значения коэффициентов в уравнение (2.15) для данных сплавов обобщены в таблице 2.1.

Таблица 2.1- Значения коэффициентов в уравнение (2.15) для образцов сплава АЖ2.18 с литием и эталона

Содержание лития в сплаве АЖ2.18, мас. %	a, К	$b \cdot 10^{-3}$ , $c^{-1}$	P, К	$k \cdot 10^{-4}$ , $c^{-1}$	ab, $Kc^{-1}$	pk, $Kc^{-1}$
Эталон (Сумарки М00)	359.984	7.22	370.2279	2.48	0.26	0.01
Сплав АЖ2.18(1)	298.2839	1.11	445.5995	6.84	0.33	0.03
(1)+0.05%Li	347.4929	8.92	407.4659	5.46	0.31	0.02
(1)+0.1%Li	345.7766	9.53	411.1845	5.89	0.33	0.02
(1)+0.5%Li	379.6813	8.57	3.7700	3.81	0.33	0.01

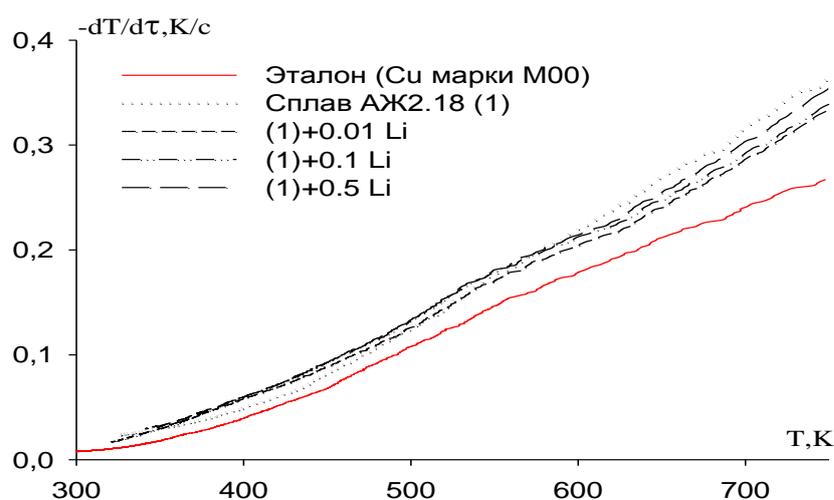


Рисунок 2.10- Зависимость скорости охлаждения эталона и сплава АЖ2.18 с литием от температуры.

Для вычисления удельной теплоемкости сплава АЖ2.18 с литием были использованы значения скорости охлаждения эталона меди по формуле (2.7).

С программой Sigma-Plot обрабатывали опытные данные теплоемкости сплава АЖ2.18 с литием, с помощью уравнения (2.7), получили следующую полиному (2.16) температурной зависимости удельной теплоемкости для сплава АЖ2.18 с литием (рисунок 2.11), коэффициенты которого приведены в таблице 2.2.

$$C^0_P = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (2.16)$$

Таблица 2.2- Значения  $a, b, c, d$  в уравнение (2.15) для сплава АЖ2.18 с литием

Содержание лития в сплаве АЖ2.18, мас.%	a	B	c	d	Коэффициент корреляции R, %
Эталон (Сумарки М00)	0.3245	2.75	$-2.87 \cdot 10^{-7}$	$1.42 \cdot 10^{-10}$	1.00
Сплав АЖ2.18(1)	2.7757	$-1.14 \cdot 10^{-2}$	$2.29 \cdot 10^{-5}$	$-1.32 \cdot 10^{-8}$	0.9987
(1)+0.05%Li	1.6753	$-3.19 \cdot 10^{-3}$	$6.31 \cdot 10^{-6}$	$-3.3910^{-9}$	0.9983
(1)+0.1%Li	1.2241	$-1.48 \cdot 10^{-3}$	$4.25 \cdot 10^{-6}$	$-2.4010^{-9}$	0.9987
(1)+0.5%Li	1.2241	$-1.48 \cdot 10^{-3}$	$4.25 \cdot 10^{-6}$	$-2.4010^{-9}$	0.9987

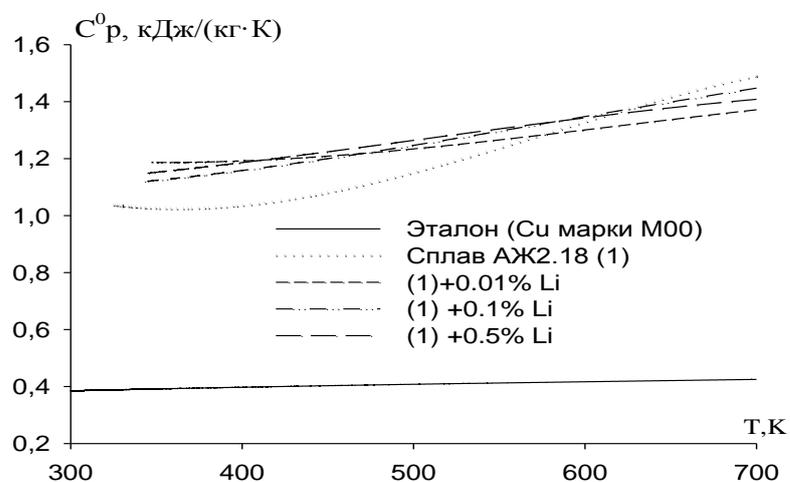


Рисунок 2.11- Температурная зависимость удельной теплоёмкости сплава АЖ2.18 с литием.

Результаты расчёта по формуле (2.7) при 100 К представлены на рисунке 2.12 и в таблице 2.3.

Таблица 2.3- Зависимости удельной теплоёмкости сплава АЖ2.18 с литием от температуры

Содержание лития в сплаве АЖ2.18, мас.%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Эталон (Сумарки М00)	44.23	0.38	0.39	0.41	0.42	0.43
Сплав АЖ2.18(1)	16.75	1.06	1.03	1.15	1.33	1.49
(1)+0.05%Li	16.75	1.19	1.19	1.23	1.30	1.37
(1)+0.1%Li	16.5	1.12	1.19	1.26	1.34	1.41
(1)+0.5%Li	16.75	1.12	1.19	1.26	1.33	1.42

Используя величины теплоемкости и опытно полученным значениям скорости охлаждения уравнением (2.11) рассчитали зависимости коэффициентов теплоотдачи сплава АЖ2.18, легированного литием, от температуры. Зависимости коэффициентов теплоотдачи сплава АЖ2.18 с литием от температуры 100 К обобщена в таблице 2.4 и на рисунке 2.12.

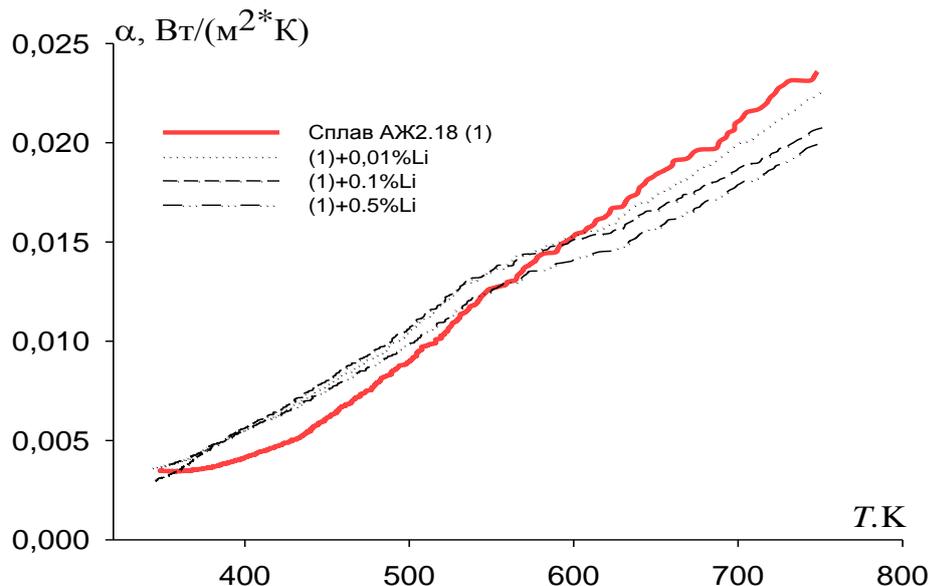


Рисунок 2.12- Зависимости коэффициента теплоотдачи сплава АЖ2,18 с литием от температуры.

Таблица 2.4- Зависимости коэффициента теплоотдачи сплава АЖ2.18 с литием от температуры

Содержание лития в сплаве АЖ2.18, мас. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АЖ2.18 (1)	0.00437	0.00430	0.00902	0.01570	0.02148	0.02350
(1)+0.05%Li	0.00190	0.00568	0.01047	0.01550	0.02004	0.02332
(1)+0.1%Li	0.00099	0.00573	0.01075	0.01541	0.01907	0.02106
(1)+0.5%Li	0.00171	0.00565	0.01003	0.01436	0.01919	0.02201

Вычисленные значения энтальпия, энтропии, энергия Гиббса в зависимости от  $T=100$  К показаны в таблице 2.5 и на рисунке 2.13.

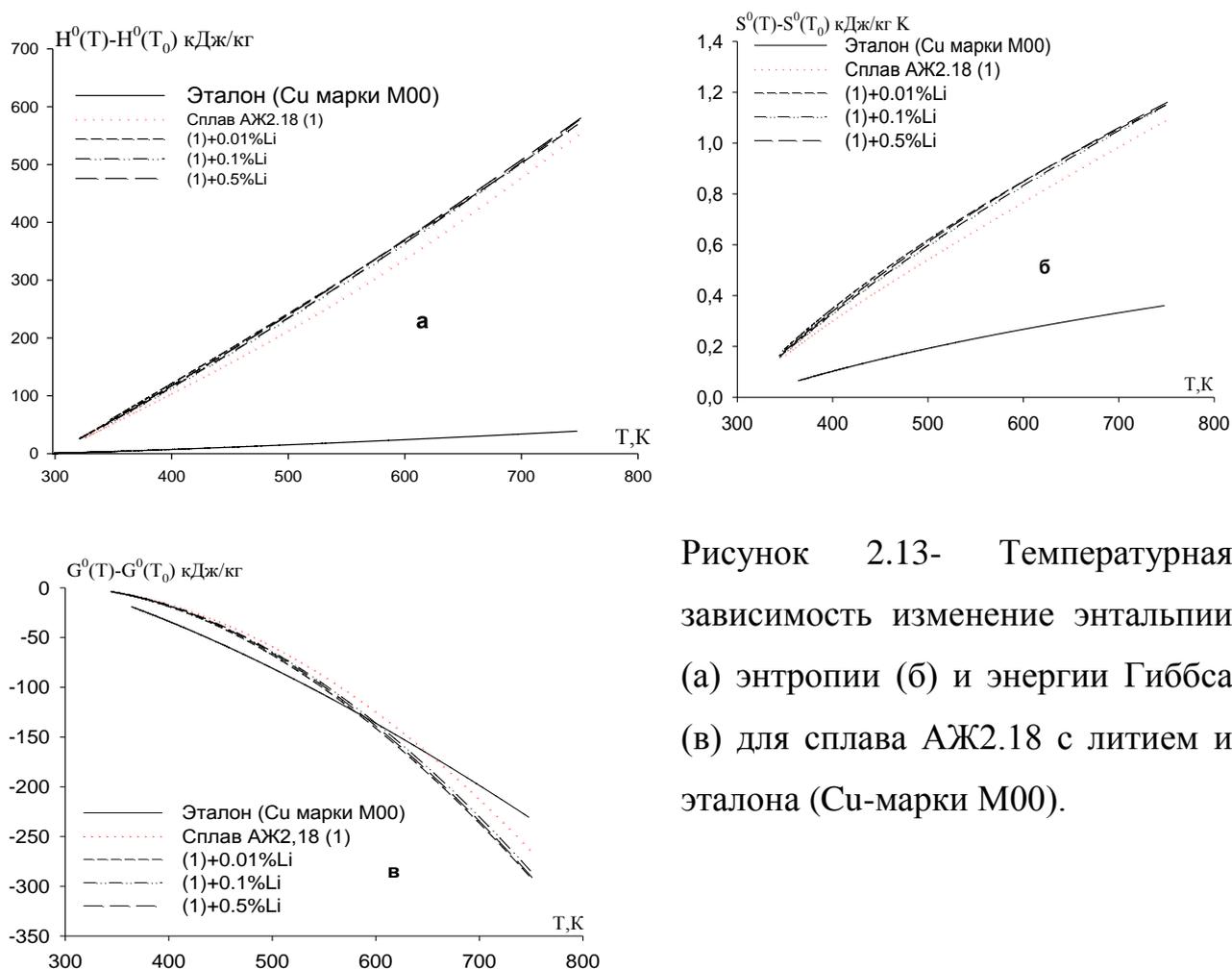


Рисунок 2.13- Температурная зависимость изменение энтальпии (а) энтропии (б) и энергии Гиббса (в) для сплава АЖ2.18 с литием и эталона (Cu-марки M00).

Таблица 2.5- Температурная зависимость изменение термодинамических функций для эталона (Cu марки M00) и сплава АЖ2.18 с литием

Содержание лития в сплаве АЖ2.18, мас.%	$H^0(T) - H^0(T_0^*),$ кДж/кг для сплавов					
	Т.К					
	300	400	500	600	700	800
Эталон (Cu марки M00)	0.71	39.87	80.17	121.42	163.52	206.45
Сплав АЖ2.18 (1)	1.96	105.22	213.65	337.42	478.78	632.03
(1)+0.05%Li	2.21	121.08	242.09	368.71	502.36	642.46
(1)+0.1%Li	2.03	114.56	234.64	364.31	504.14	653.26
(1)+0.5%Li	2.08	117.39	239.82	370.24	507.99	650.93
	$S^0(+)-S^0(T_0),$ кДж/кг·К для сплавов					
Эталон (Cu марки M00)	0.0024	0.12	0.21	0.28	0.35	0.40
Сплав АЖ2.18 (1)	0.0066	0.3038	0.5453	0.7704	0.9880	1.1926
(1)+0.05%Li	0.0074	0.3494	0.6192	0.8499	1.0558	1.2428
(1)+0.1%Li	0.0068	0.3301	0.5977	0.8338	1.0492	1.2482
(1)+0.5%Li	0.0069	0.3382	0.6111	0.8487	1.0609	1.2517
	$G^0(T) - G^0(T_0),$ кДж/кг для сплавов					
Эталон (Cu марки M00)	-0.002	-6.11	-22.24	-46.58	-77.90	-115.31
Сплав АЖ2.18 (1)	-0.006	-16.30	-58.98	-124.84	-212.83	-322.01
(1)+0.05%Li	-0.187	-25.20	-74.98	-145.63	-234.92	-340.96
(1)+0.1%Li	-0.006	-17.48	-64.20	-135.98	-230.28	-345.27
(1)+0.5%Li	-0.006	-17.91	-65.74	-138.97	-234.64	-350.44

\*  $T_0 = 298,15 K$

С ростом концентрации лития в сплаве АЖ2.18 теплоемкость, энтропия и энтальпия растёт, а энергии Гиббса при этом уменьшается.

## 2.4. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18 с бериллием [62-64]

В разделе 2.1 по методике сняты кривые зависимости кинетики охлаждения образцы из сплавов АЖ2.18 с бериллием от времени, которые представлены на рисунке 2.14.

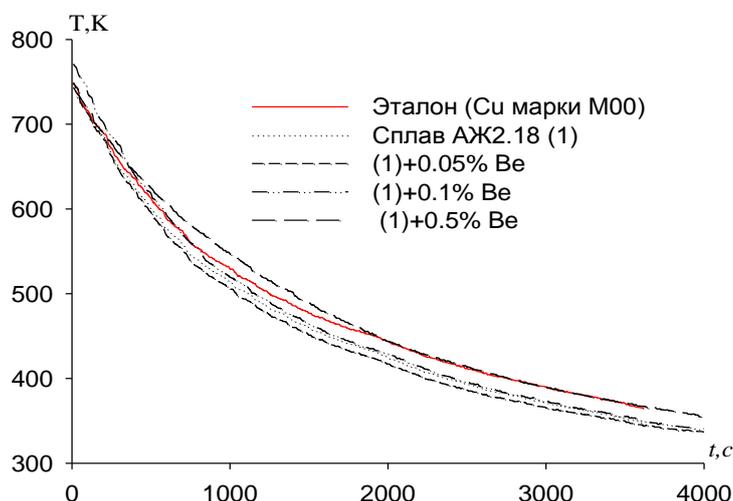


Рисунок 2.14- График зависимости изменения температуры (Т) образцов эталона и сплава АЖ2.18 с бериллием от время охлаждения.

Путём дифференцирования (2.8) для скорости охлаждения получено уравнение (2.9):

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

Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплава АЖ2.18 с бериллием представлена на рисунке 2.15. Согласно уравнению (2.9) была вычислена кинетики охлаждения образцы сплавов (рисунок 2.15).

Данные коэффициентов в уравнения (2.9) приведены для изученных образцов в таблицах 2.6, 2.7.

Используя скорость охлаждения образцы по формулу (2.7) найдена удельной теплоёмкости сплавов с бериллием. Получены следующие коэффициенты температурной зависимости удельной теплоёмкости эталона (меди марки М00) и сплава АЖ2.18 с бериллием, которые описываются кубической полиномой типа (2.16)

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3$$

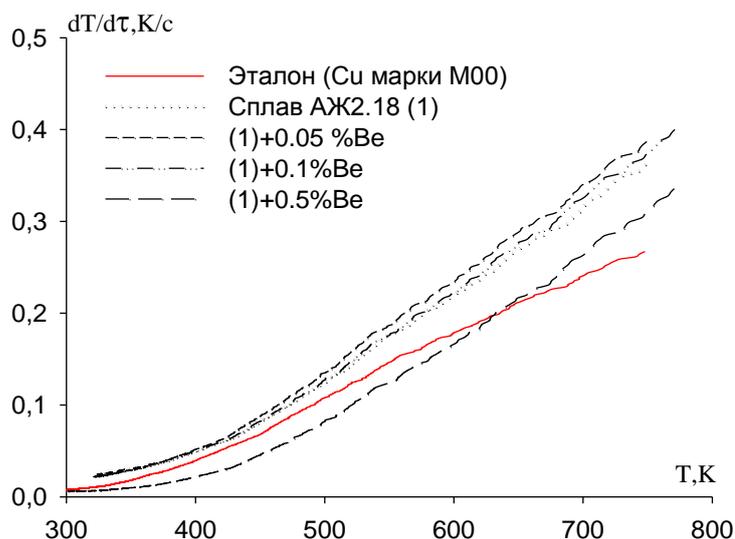


Рисунок 2.15- Зависимости скорости охлаждения эталона и сплава АЖ2.18 с бериллием от температуры.

Таблица 2.6- Величины коэффициентов сплава АЖ2.18 с бериллием согласно формуле (2.9)

Образцы	a, К	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	$\rho, К$	$k \cdot 10^{-5}, c^{-1}$	ab, $Кc^{-1}$	pk, $Кc^{-1}$
Эталон (Cu марки М00)	359.984	$7.22 \cdot 10^{-4}$	370.2279	2.48	0.26	0.01
Сплав АЖ2.18 (1)	298.2839	$1.11 \cdot 10^{-3}$	445.5995	6.84	0.33	0.03
(1)+0.05%Be	312.6062	$1.16 \cdot 10^{-3}$	435.4549	$6.53 \cdot 10^{-5}$	0.36	0.03
(1)+0.1%Be	320.048	$1.16 \cdot 10^{-3}$	453.9674	$7.28 \cdot 10^{-5}$	0.37	0.03
(1)+0.5%Be	257.5845	$1.29 \cdot 10^{-3}$	2.4300	$3.12 \cdot 10^{-4}$	0.33	0.08

По рассчитанным далее значение теплоемкости и экспериментально найденным величинам скорость охлаждения образцы сплавов вычислили по (2.11) температурную зависимость коэффициента теплоотдачи  $\alpha$ . Результаты выполненного расчёта для сплава АЖ2,18 с бериллием (таблица 2.9 и рисунки 2.16, 2.17.

Таблица 2.7- Значения a, b, c, d в уравнении (2.16) для эталона и сплава АЖ2.18, с бериллием

Содержание бериллия в сплаве АЖ2.18, мас.%	a	b	c	d	Коэффициент корреляции, R, %
Эталон (Cu марки М00)	0.3245	2.75	$-2.87 \cdot 10^{-7}$	$1.42 \cdot 10^{-10}$	1.00
Сплав АЖ2.18(1)	2.7757	$-1.14 \cdot 10^{-2}$	$2.29 \cdot 10^{-5}$	$-1.32 \cdot 10^{-8}$	0.9987
(1)+0.05%Be	1.4007	$-5.21 \cdot 10^{-3}$	$1.37 \cdot 10^{-5}$	$-8.52 \cdot 10^{-9}$	0.9993
(1)+0.1%Be	1.8794	$-6.52 \cdot 10^{-5}$	$1.52 \cdot 10^{-6}$	$-8.71 \cdot 10^{-9}$	0.9993
(1)+0.5%Be	2.0454	$-7.28 \cdot 10^{-3}$	$1.54 \cdot 10^{-6}$	$-8.49 \cdot 10^{-9}$	0.9995

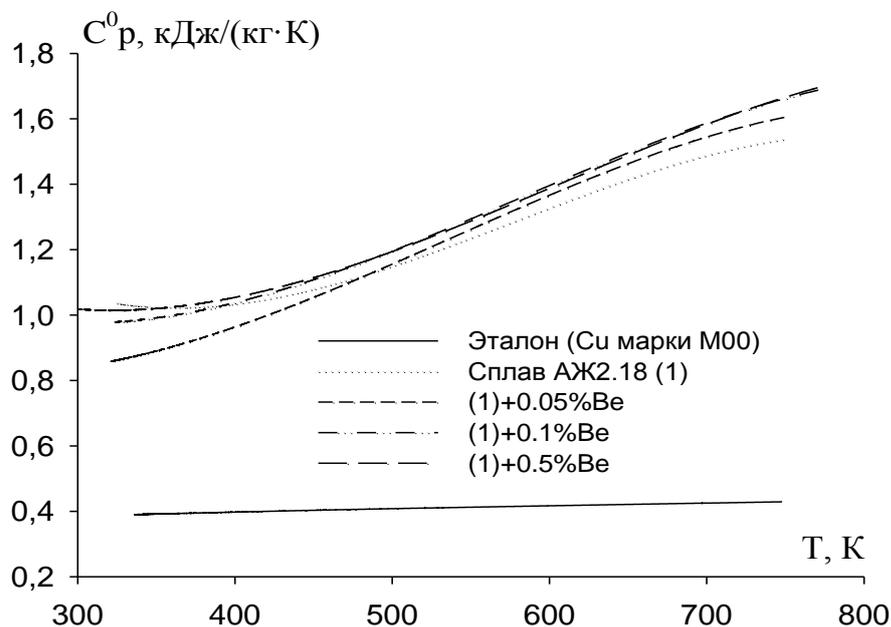


Рисунок 2.16- Температурная зависимость теплоёмкость сплава АЖ2.18 с бериллием и эталона.

Показаны в таблице 2.10 результаты изменение температурной зависимости энтропия, энтальпии, энергия Гиббса сплава АЖ2.18с бериллием через 100 К (рисунок 2.18).

Таблица 2.8- Зависимости удельной теплоёмкости сплава АЖ2,18 с бериллием

Содержание бериллия в сплаве АЖ2.18, мас.%	Масса образцов до измерения, гр.	Т.К					
		300	400	500	600	700	800
Эталон (Cu марки М00)	44.23	0.38	0.39	0.41	0.42	0.43	0.43
Сплав АЖ2.18 (1)	16.75	1.06	1.03	1.15	1.33	1.49	1.55
(1)+0.05%Be	16.74	0.84	0.96	1.16	1.37	1.54	1.64
(1)+0.1%Be	16.74	0.98	1.04	1.20	1.40	1.59	1.72
(1)+0.5%Be	16.74	1.02	1.05	1.19	1.39	1.58	1.73

Таблица 2.9- Температурная зависимость коэффициент теплоотдачи сплава АЖ2.18 с бериллием

Содержание бериллия в сплаве АЖ2.18, мас.%	Масса образцов до измерения, гр.	Т.К					
		300	400	500	600	700	800
Сплав АЖ2.18 (1)	16.75	0.00437	0.00430	0.00902	0.01570	0.02148	0.02350
(1)+0.05%Be	16.75	0.00475	0.00448	0.00943	0.01680	0.02382	0.02768
(1)+0.1%Be	16.5	0.00377	0.00413	0.00977	0.01751	0.02414	0.02646
(1)+0.5%Be	16.75	0.00086	0.00118	0.00453	0.00984	0.01606	0.02211

Как видно из рисунка 2.18 с увеличением доли бериллия в сплаве АЖ2.18 изменение энтропии и энтальпии увеличивается, энергии Гиббса снижается.

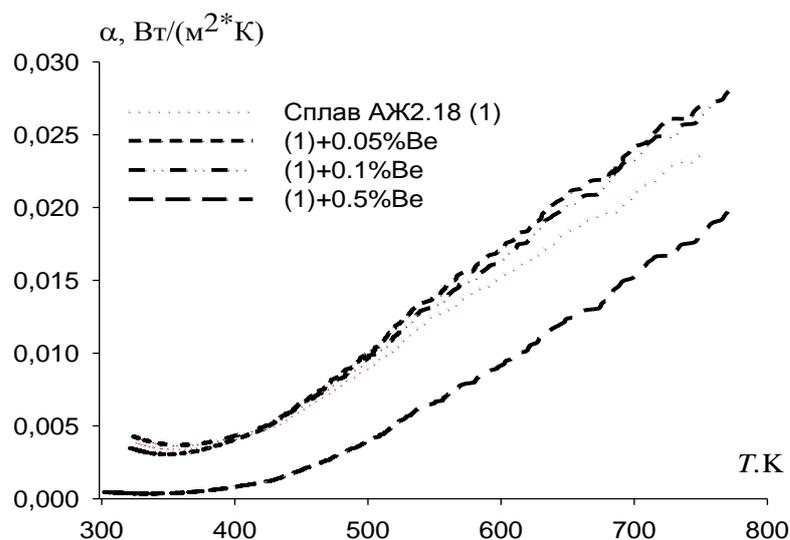


Рисунок 2.17- Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АЖ2.18 с бериллием.

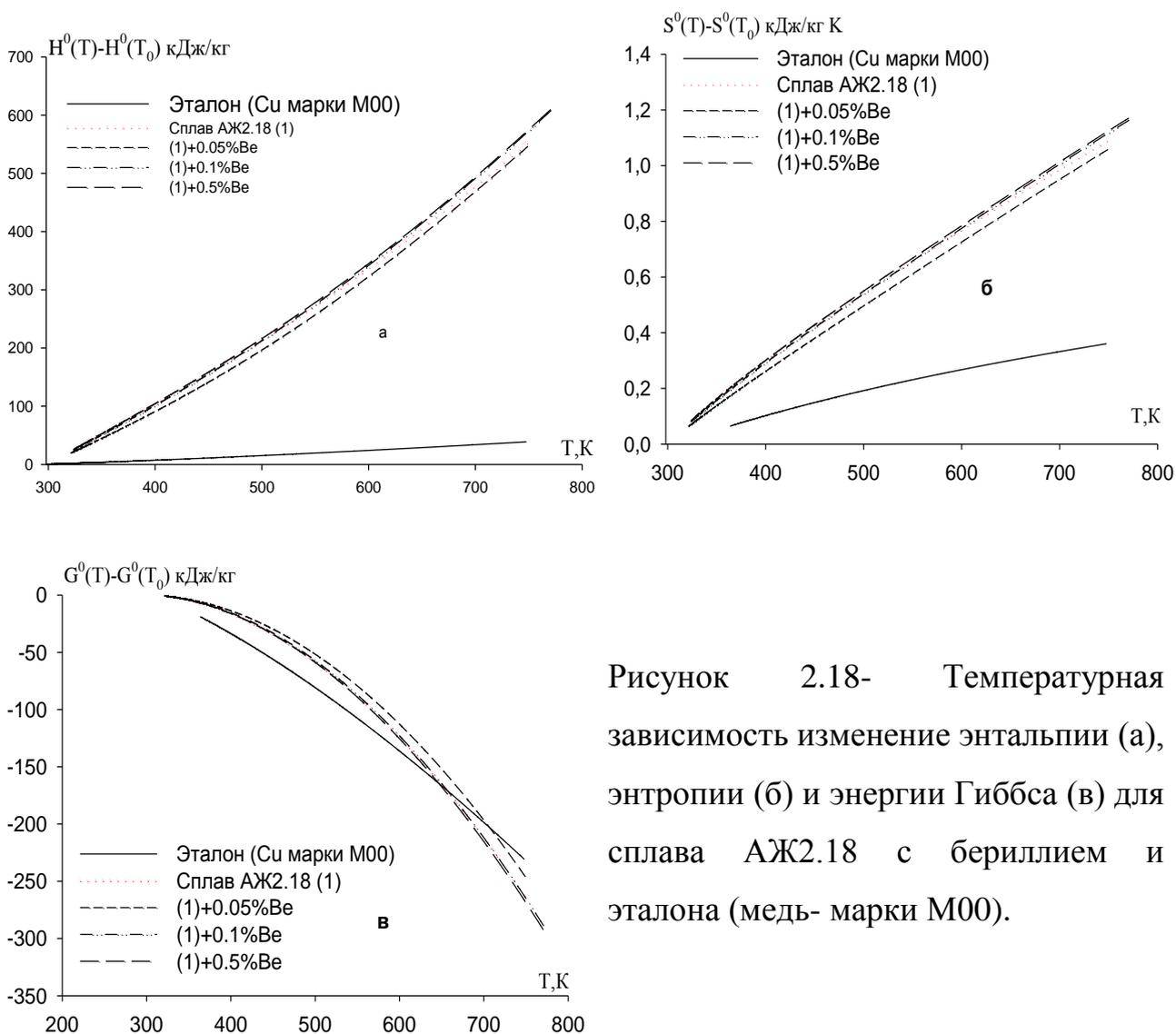


Рисунок 2.18- Температурная зависимость изменение энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) для сплава АЖ2.18 с бериллием и эталона (медь- марки М00).

Таблица 2.10- Зависимости изменение термодинамических функций эталона (медь марки М00) и сплава АЖ2.18 с бериллием от температуры

Содержание бериллия в сплаве АЖ2.18, мас.%	$H^0(T) - H^0(T_0^*), \text{кДж/кг}$ для сплавов					
	Т.К					
	300	400	500	600	700	800
Эталон (Cu марки М00)	0.71	39.87	80.17	121.42	163.52	206.45
Сплав АЖ2.18(1)	1.96	105.22	213.65	337.42	478.78	632.03
(1)+0.01%Be	2.21	121.08	242.09	368.71	502.36	642.46
(1)+0.1%Be	2.03	114.56	234.64	364.31	504.14	653.26
(1)+0.5%Be	1.88	104.41	216.17	345.02	493.76	660.07
	$S^0(+)-S^0(T_0), \text{кДж/кг}\cdot\text{К}$ для сплавов					
Эталон (Cu марки М00)	0.0024	0.12	0.21	0.28	0.35	0.40
Сплав АЖ2.18(1)	0.0066	0.3038	0.5453	0.7704	0.9880	1.1926
(1)+0.01%Be	0.0074	0.3494	0.6192	0.8499	1.0558	1.2428
(1)+0.1%Be	0.0068	0.3301	0.5977	0.8338	1.0492	1.2482
(1)+0.5%Be	0.0063	0.3010	0.5498	0.7842	1.0131	1.2349
	$G^0(T) - G^0(T_0), \text{кДж/кг}$ для сплавов					
Эталон (Cu марки М00)	-0.002	-6.11	-22.24	-46.58	-77.90	-115.31
Сплав АЖ2.18(1)	-0.006	-16.30	-58.98	-124.84	-212.83	-322.01
(1)+0.01%Be	-0.187	-25.20	-74.98	-145.63	-234.92	-340.96
(1)+0.1%Be	-0.006	-17.48	-64.20	-135.98	-230.28	-345.27
(1)+0.5%Be	-0.006	-15.992	-58.735	-125.496	-215.401	-327.883

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

## 2.5. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18 с магнием [65, 66]

Данные зависимости образцов из сплава АЖ2.18 с магнием от температуры экспериментально представлены на рисунке 2.19.

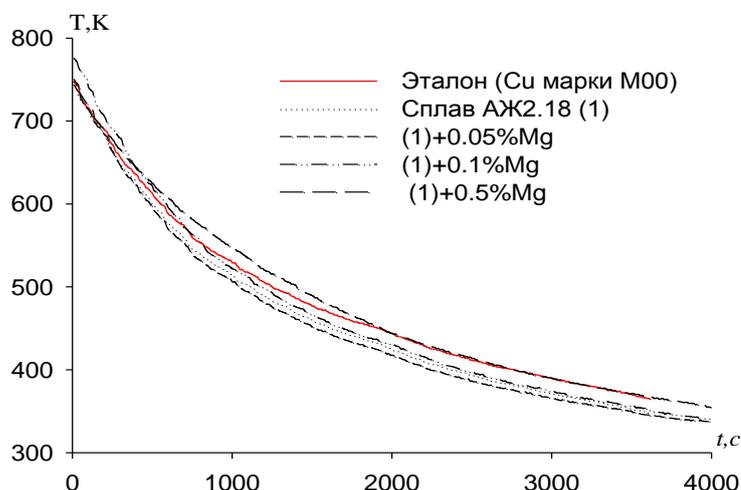


Рисунок 2.19- Зависимость температуры сплава АЖ2.18 с магнием от времени охлаждения [59-60].

Дифференцируя формулу (2.8) найдем уравнения (2.9) скорость охлаждения образцы сплава АЖ2.18 с магнием (рисунок 2.20). Величины коэффициентов изученных сплавов показаны в таблице 2.11.

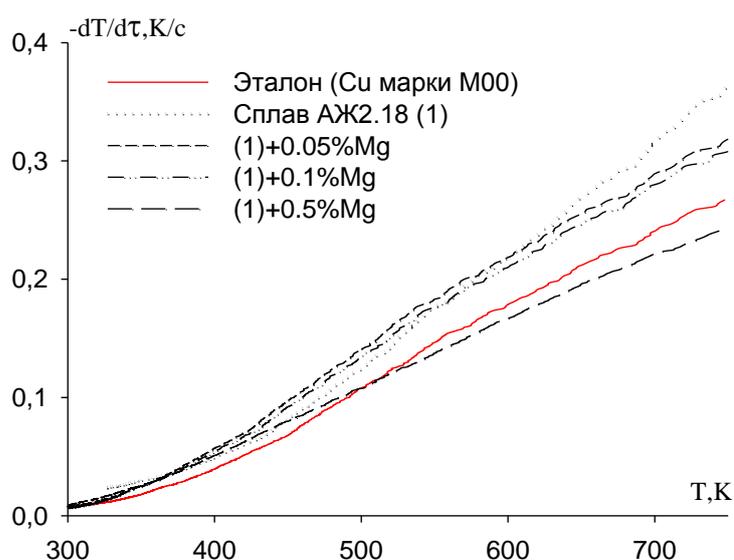


Рисунок 2.20- Зависимости скорости охлаждения образцов из сплава АЖ2.18 с магнием от температуры.

Таблица 2.11- Значения  $a$ ,  $b$ ,  $\rho$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $\rho k$  для сплава АЖ2.18 с магнием, согласно уравнением (2.9)

Содержание магния в сплаве АЖ2.18, мас. %:	$a$ , К	$b \cdot 10^{-3}$ , $с^{-1}$	$\rho$ , К	$k \cdot 10^{-n}$ , $с^{-1}$	$ab$ , $Кс^{-1}$	$\rho k$ , $Кс^{-1}$
Эталон (Cu марки М00)	359.984	$7.22 \cdot 10^{-4}$	370.2279	2.48	0.26	0.01
Сплав АЖ2.18 (1)	298.2839	$1.11 \cdot 10^{-3}$	445.5995	6.84	0.33	0.03
(1)+0.05%Mg	385.735	$8.16 \cdot 10^{-4}$	348.3052	$1.93 \cdot 10^{-5}$	0.31	0.01
(1)+0.1%Mg	408.4074	$7.89 \cdot 10^{-4}$	353.2315	$2.17 \cdot 10^{-5}$	0.32	0.01
(1)+0.5%Mg	391.4379	$6.02 \cdot 10^{-4}$	342.302	$1.93 \cdot 10^{-5}$	0.24	0.01

Для вычисления удельной теплоемкости сплава АЖ2.18 с магнием были использованы скорости охлаждения образцов сплавов и эталона (уравнения 2.7). Далее обрабатывая данные теплоемкости сплава АЖ2.18 получили полиномы (2.16):

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (2.16)$$

Вычисленные значения  $C_p^0$  для сплава АЖ2.18 с магнием через 100 К (таблица 2.12, рисунок 2.21), а коэффициенты уравнения (2.16) представлена в таблице 2.13.

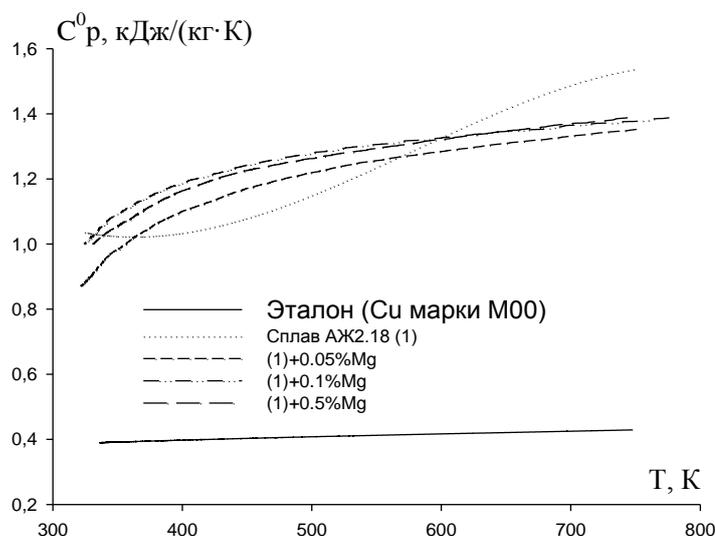


Рисунок 2.21- Температурная зависимости теплоёмкости сплава АЖ2.18 с магнием.

Таблица 2.12- Значения a, b, c, d в уравнении (2.16) для сплава АЖ2.18 с магнием и эталона

Содержание магния в сплаве АЖ2.18, мас.%	a	b	c	d	Коэффициент корреляции, R, %
Эталон (Cu марки М0)	0.3245	2.75	$-2.87 \cdot 10^{-7}$	$1.42 \cdot 10^{-10}$	1.00
Сплав АЖ2.18 (1)	2.7757	$-1.14 \cdot 10^{-2}$	$2.29 \cdot 10^{-5}$	$-1.32 \cdot 10^{-8}$	0.9987
(1)+0.05%Mg	-1.8269	- 0.0148	$-2.40 \cdot 10^{-5}$	$- 1.33 \cdot 10^{-8}$	0.9983
(1)+0.1%Mg	-1.1899	- 0.0119	$-1.93 \cdot 10^{-5}$	$- 1.05 \cdot 10^{-8}$	0.9971
(1)+0.5%Mg	-1.2786	- 0.0123	$-1.99 \cdot 10^{-5}$	$- 1.11 \cdot 10^{-8}$	0.999

Таблица 2.13- Зависимости удельной теплоёмкости сплава АЖ2,18 с магнием от температуры

Содержание магния в сплаве АЖ2.18, мас.%	Масса образцов до измерения, гр.	Т.К					
		300	400	500	600	700	800
Эталон (Cu марки М00)	44.23	0.38	0.3	0.41	0.42	0.43	0.43
Сплав АЖ2.18 (1)	16.75	1.06	1.03	1.15	1.33	1.49	1.55
(1)+0.05%Mg	16.749	0.81	1.11	1.24	1.29	1.34	1.46
(1)+0.1%Mg	16.745	0.93	1.15	1.25	1.27	1.28	1.35
(1)+0.5%Mg	16.743	0.92	1.17	1.28	1.34	1.39	1.51

Далее по вычисленным теплоемкости и экспериментально полученным скорости охлаждения образец сплавов вычислили (2.12) температурную зависимости коэффициента теплоотдачи сплава АЖ2.18 с магнием по уравнению (2.22). Результаты расчёта рассчитаны по (2.11) (таблица 2.14, рисунок 2.22).

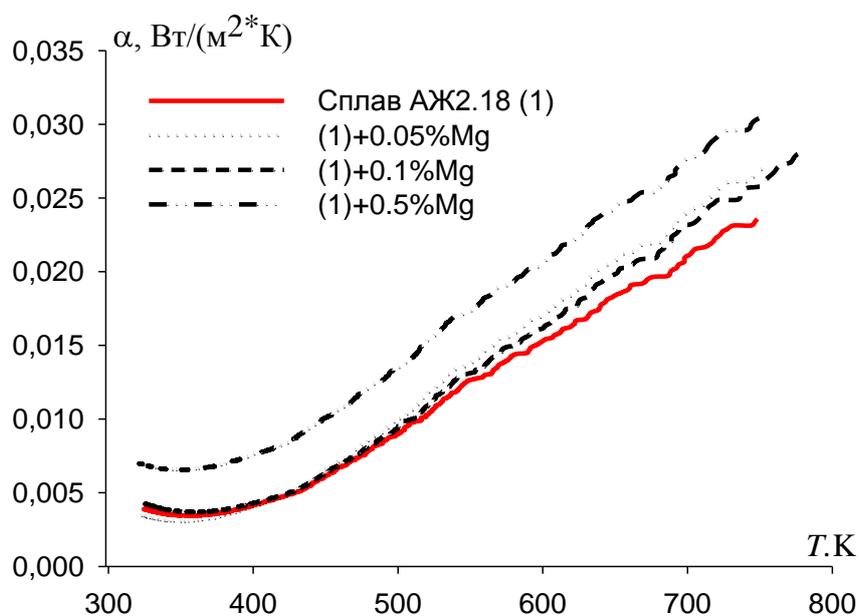


Рисунок 2.22- Зависимости коэффициента теплоотдачи сплава АЖ2.18 с магнием от температуры.

Таблица 2.14- Зависимости коэффициента теплоотдачи сплава АЖ2.18 с магнием от температуры

Содержание магния в сплаве АЖ2.18, мас. %	Масса образцов до измерения, гр.	Т.К					
		300	400	500	600	700	800
Сплав АЖ2.18 (1)	16.750	0.00437	0.00430	0.00902	0.01570	0.02148	0.02350
(1)+0.01%Mg	16.749	0.004346	0.00409	0.01	0.0170	0.0242	0.0280
(1)+0.1%Mg	16.745	0.00427	0.00465	0.0107	0.0177	0.0249	0.0280
(1)+0.5%Mg	16.743	0.000696	0.00759	0.0135	0.0205	0.0283	0.0299

Показаны результаты изменения температурных зависимостей энтропии, энтальпии энергии Гиббса при 100 К (таблица 2.15, и рисунок 2.23).

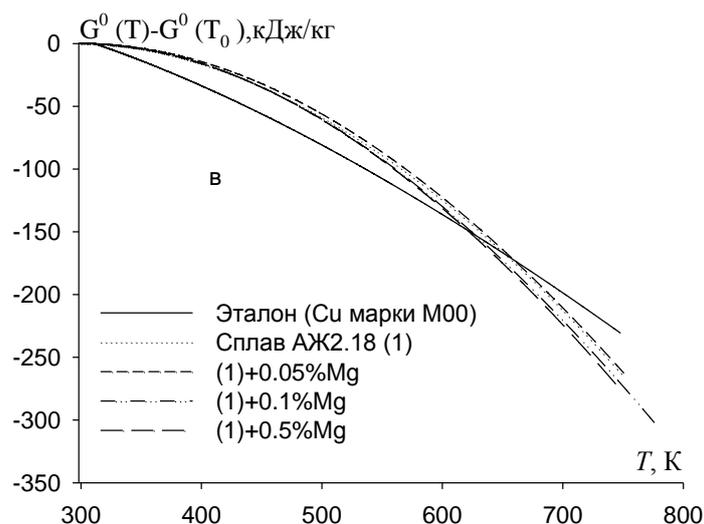
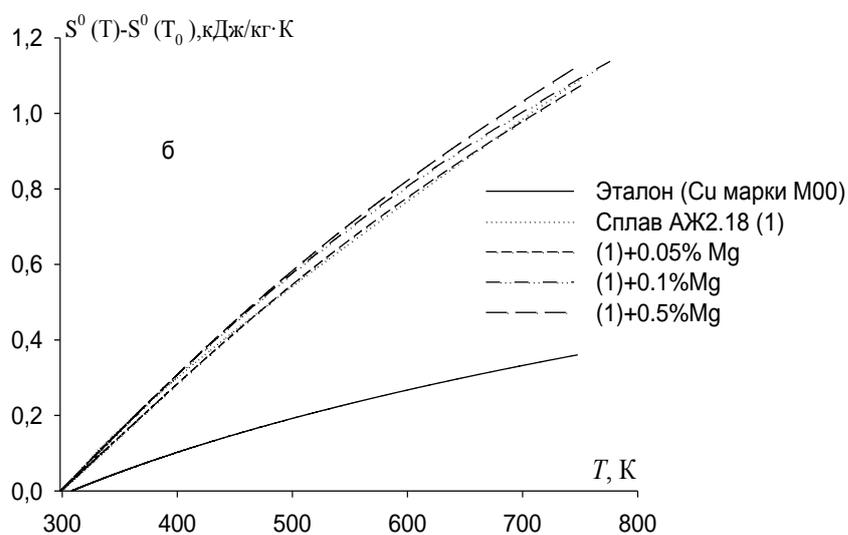
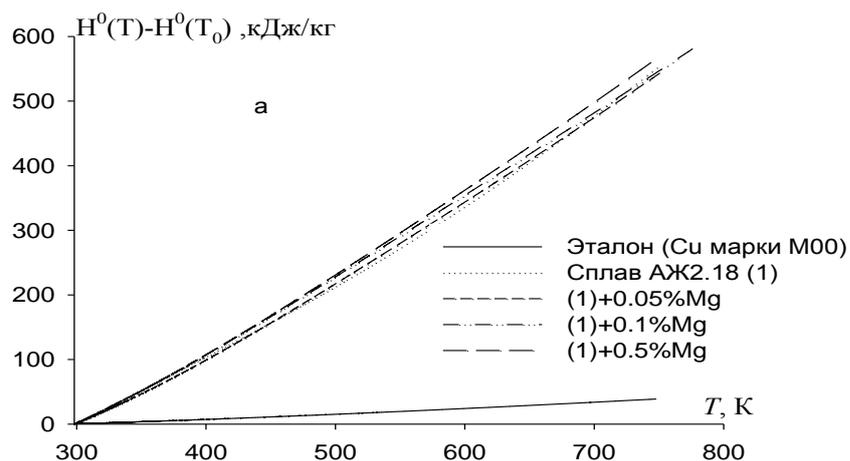


Рисунок 2.23- Температурная зависимость изменение энтальпии (а) энтропии (б) и энергии Гиббса (в) для сплава АЖ2.18 с магнием и эталона (Cu марки M00).

Таблица 2.15- Зависимости изменения термодинамических функций сплава АЖ2.18 с магнием и эталона от температуры (медь марки М00)

Содержание магния в сплаве АЖ2.18, мас.%	$H^0(T) - H^0(T_0)$ , кДж/кг для сплавов					
	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Эталон (Cu марки М00)	0.71	39.87	80.17	121.42	163.52	206.45
Сплав АЖ2.18 (1)	1.96	105.22	213.65	337.42	478.78	632.03
(1)+0.05%Mg	1.50	99.06	217.14	343.62	474.42	613.38
(1)+0.1%Mg	1.71	107.12	228.06	354.28	481.82	613.03
(1)+0.5%Mg	1.70	107.47	230.87	362.08	497.92	641.89
	$S^0(T) - S^0(T_0)$ , кДж/кг · К для сплавов					
Эталон (Cu марки М00)	0.0024	0.12	0.21	0.28	0.35	0.40
Сплав АЖ2.18 (1)	0.0066	0.3038	0.5453	0.7704	0.9880	1.1926
(1)+0.05%Mg	0.0050	0.2837	0.5466	0.7771	0.9786	1.1640
(1)+0.1%Mg	0.0057	0.3074	0.5769	0.8069	1.0035	1.1786
(1)+0.5%Mg	0.0057	0.3082	0.5831	0.8222	1.0315	1.2236
	$G^0(T) - G^0(T_0)$ , кДж/кг для сплавов					
Эталон (Cu марки М00)	-0.002	-6.11	-22.24	-46.58	-77.90	-115.31
Сплав АЖ2.18 (1)	-0.006	-16.30	-58.98	-124.84	-212.83	-322.01
(1)+0.05%Mg	-0.005	-14.405	-56.164	-122.624	-210.605	-317.801
(1)+0.1%Mg	-0.005	-15.837	-60.379	-129.886	-220.644	-329.870
(1)+0.5%Mg	-0.005	-15.831	-60.696	-131.250	-224.139	-336.975

\*  $T_0 = 298,15 K$

## 2.6. Заключение по главе 2

Результаты исследования обобщены в таблицах 2.16–2.18 по теплофизических и термодинамических свойств сплава АЖ2,18 с литием, бериллием и магнием. Сплав, содержащий 0.5% третий компонент указывает ростом температуры повышению теплоемкости, энтропии и энтальпии и снижение энергии Гиббса.

Таблица 2.16- Зависимости удельной теплоёмкости сплава АЖ2.18 с литием, бериллием и магнием от температуры

Содержание легирующего компонента в сплаве АЖ2.18, мас.%	Т,К					
	300	400	500	600	700	800
Эталон (Cu марки М00)	0.38	0.3	0.41	0.42	0.43	0.43
Сплав АЖ2.18 (1)	1.06	1.03	1.15	1.33	1.49	1.55
(1)+0.05%Li	1.15	1.19	1.19	1.23	1.30	1.37
(1)+0.05%Be	0.84	0.96	1.16	1.37	1.54	1.64
(1)+0.05%Mg	0.81	1.11	1.24	1.29	1.34	1.46

Таблица 2.17- Зависимости удельной теплоёмкости сплава АЖ2.18 с литием, бериллием и магнием от температуры

Содержание легирующего компонента в сплаве АЖ2.18, мас.%	Т,К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АЖ2.18 (1)	1.06	1.03	1.15	1.33	1.49	1.55
(1)+0.5%Li	1.12	1.19	1.26	1.34	1.41	1.44
(1)+0.5%Be	1.02	1.05	1.19	1.39	1.58	1.73
(1)+0.5%Mg	0.92	1.17	1.28	1.34	1.39	1.51

Таблица 2.18- Зависимости энтропии(кДж/кг·К), энтальпия, энергии Гиббса сплава АЖ2.18 с литием, бериллием и магнием от температуры

Содержание легирующего компонента в сплаве АЖ2.18, мас.%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
$H^0(T) - H^0(T_0)$ , кДж/кг для сплавов						
АЖ2.18 (1)	1.96	105.22	213.65	337.42	478.78	632.03
(1)+0.5%Li	2.21	121.08	242.09	368.71	502.36	642.46
(1)+0.5%Be	1.88	104.41	216.17	345.02	493.76	660.07
(1)+0.5%Mg	1.70	107.47	230.87	362.08	497.92	641.89
$S^0(T) - S^0(T_0)$ , кДж/кг · К для сплавов						
АЖ2.18 (1)	0.0066	0.3038	0.5453	0.7704	0.9880	1.1926
(1)+0.5%Li	0.0074	0.3494	0.6192	0.8499	1.0558	1.2428
(1)+0.5%Be	0.0063	0.3010	0.5498	0.7842	1.0131	1.2349
(1)+0.5%Mg	0.0057	0.3082	0.5831	0.8222	1.0315	1.2236
$G^0(T) - G^0(T_0)$ , кДж/кг для сплавов						
АЖ2.18 (1)	-0.006	-16.30	-58.98	-124.84	-212.83	-322.01
(1)+0.5%Li	-0.187	-25.20	-74.98	-145.63	-234.92	-340.96
(1)+0.5%Be	-0.006	-15.992	-58.735	-125.496	-215.401	-327.883
(1)+0.5%Mg	-0.005	-15.831	-60.696	-131.250	-224.139	-336.975

В целом, характеристики теплофизических свойств и изменение термодинамических функций сплавов системы АЖ-Li (Be, Mg) показало повышение теплоемкости, теплоотдачи и энтропия, энтальпия сплавов ростом температуры, соответственно снижением энергии Гиббса.

## ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА АЖ2.18 С ЛИТИЕМ, БЕРИЛЛИЕМ И МАГНИЕМ

### 3.1. Аппаратура и методика исследования кинетики окисления сплавов

Окисление металлов является более простым процессом, чем окисление сплавов. Среди многих факторами объясняется различный характер воздействия элементов сплава к давлению пара, кислороду, образование оксидов и защитные их свойства. Промышленные литейные и деформируемые сплавы часто содержат различных примесей наряду с технологических добавок, использующихся для эксплуатационных целей [67, 68].

Установка состоит из печи Таммана (1) [15, 69-76] с чехлом из оксида алюминия (2) для создания контролируемой атмосферы. Верхний конец чехла закрывается водоохлаждающими крышками (7), имеющими отверстие для газопроводящей трубки (3), термодары (5) и тигля (4) с образцом для исследования, подвешиваемого на платиновой нити (6) к пружине из молибденовой проволоки (12). Предварительно откалиброванную пружину помещали в баллон из молибденового стекла (11) с притёртой крышкой (14). Во избежание вибрации и сотрясений чехол с пружиной укрепляется на независимой от печи подставке (13). Для защиты весов от теплового излучения печи использовали трон и холодильник (15), который помещался на нижнем конце баллона. Изменение веса фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. В опытах использовались тигли из окиси алюминия диаметром 18-20 мм, высотой 25-26 мм. Далее тигель (4) помещался в изотермической зоне печи, а разогрев сплава выполняли в атмосфере [15].

*ИК-спектроскопия.* На спектрофотометре UR-20 снимались ИК- спектры в области  $400-4000 \text{ см}^{-1}$ . Навеску образец сплавов массой  $0.002 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$  с бромистым калием «ОСЧ» перемешивали и прессовали в виде таблеток на специальной вакуумной (давления  $1500 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^2$ ) прессформе. Найденные спектры сопоставляли со стандартными спектрами образцов и определяли оксидов.

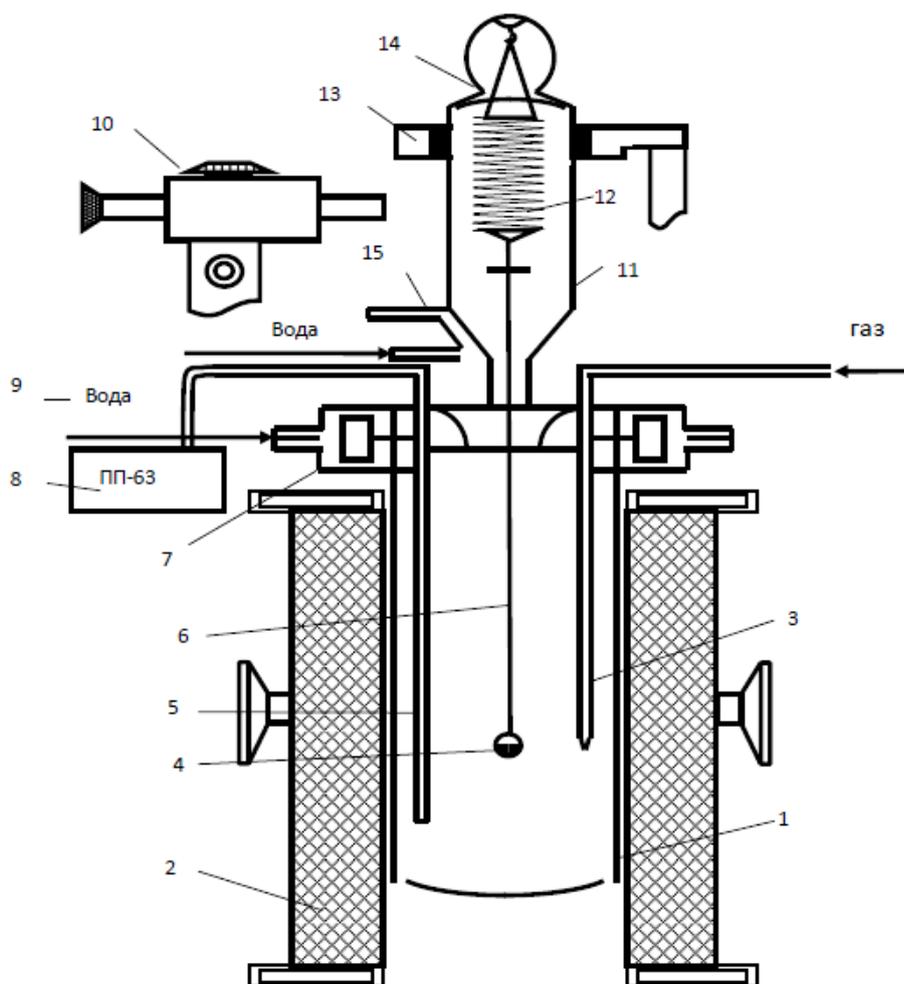


Рисунок 3.1- Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов: 1-печь Таммана, 2-чехол из оксида алюминия, 3-газопроводящая трубка, 4-тигель, 5-термопара, 6-платиновая нить, 7-водоохлаждаемая крышка, 8-потенциометр, 9-вода, 10-катетометр, 11-чехол из молибденового стекла, 12-пружина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

*Рентгенофазовый метод анализа.* Исследование проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2,5 с использованием медного  $K\alpha$  - излучения. Образцы в виде порошка готовили в агатовой ступке и насыпали на поверхность каретки аппарата тонким равномерным слоем для снятия дифрактограммы. При сопоставлении экспериментальных значений межплоскостного расстояния, интенсивности и брегговских углов теоретически рассчитанных, определен фазовый состав продуктов окисления.

### 3.2. Влияние лития на кинетику окисления сплава АЖ2.18, в твердом состоянии [77-79]

Объекты исследования являлись алюминий, содержащий 2.18%Fe, и литий марки ЛЭ-1 (ГОСТ 8774-75). Шихты взвешивали на аналитических весах АРВ-200 с точностью  $0.1 \cdot 10^{-4}$  кг.

Для изучения влияние лития на окисление сплава АЖ2.18 синтезирована сплавов с добавками лития 0.005-0.1%. Исследования проводили кислородом воздуха при 673, 773 и 873К. Кинетические и энергетические показатели процесса окисления сплава АЖ2.18, содержащий литий, представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1- Кинетические и энергетические параметры окисления сплава АЖ2.18 с литием, в твёрдом состоянии

Содержание лития в сплаве, мас.%	T, К	$K \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Q, кДж/моль
0.0	673К	2.10	149.00
	773К	2.70	
	873К	3.62	
0.005	673К	2.13	132.54
	773К	2.80	
	873К	3.65	
0.01	673К	2.18	118.91
	773К	2.96	
	873К	3.80	
0.05	673К	2.30	102.28
	773К	3.08	
	873К	4.00	
0.1	673К	2.53	86.37
	773К	3.50	
	873К	4.50	

Термогравиметрическим методом исследовано взаимодействие сплава АЖ2.18%, содержащего литий. Вычислена энергия активация процесса окисления. Добавки лития (до 0.1%) поднимают скорость окисления, и сопровождается понижением величины энергии активации окисления 149,0-86,37кДж/моль.

Окисление сплава АЖ2.18 с литием в твердое состояние изучали методом термогравиметрии [69-76]. Из таблицы 3.1 видно, что добавки лития уменьшают энергию активации окисления сплавов. Скорости окисления при данных температурах несколько больше для сплава АЖ2.18, содержащего 0.005, 0.01, 0.05 и 0.1 мас.% лития, чем для сплава АЖ2.18. Оксидные пленки, сформировавшиеся в начале процесса не обладает защитными свойствами, что свидетельствует скорость окисления сплавов ростом от температуры. Скорости окисления, рассчитаны по касательным от начало координата к кривым окисления по формуле  $K=g/s \cdot \Delta t$ , для сплава, содержащего 0.1% лития, изменяется  $2.53-4.50 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , при 673, 773 и 873К. Энергия активация процесса, рассчитанная по угла наклона зависимости  $\lg K-1/T$  равно 86.37 кДж/моль (таблица 3.1).

Отмечается повышения скорость окисления образцы ростом температуры (рисунки 3.2, 3.3). Окисление сплавов далее протекают по разным механизмам. Сплавы с 0.005, 0.01, 0.05 и 0.5 мас.% литием приводит росту скорости процесса и к 15 мин. процесс становится близким к нулю. При этом наблюдается проявления защитного слоя пленки.

Сравнения с чистых компонентов снижение скорости окисляемости сплавов связано с формированием шпинелидной плёнки, защищающее сплав от дальнейшего окисления. Отмечается, что в сплаве лития формируется пленка, которая по структуре является оксид лития, т.е. концентрация лития в сплаве играет роль [68].

Кинетические кривые окисления в координатах  $(g/s)^2-t$  для сплава АЖ2.18 с 0.05 и 0.1 мас.% лития представлены на рисунки 3.4 и 3.5. Характер непрямолинейный кривых указывает о непараболическом механизме окисления

сплавов (таблица 3.2).

Концентрация Li (>0.1%) повышают окисления, а уменьшения энергии активации сплавов свидетельствует вслед эвтектического состава. При 20мин. выдержке расплава кривые окисления сплавов надлежит выше, что свидетельствует об этом повышении удельной массы сплавов во времени, чем при 5мин. выдержке (рисунок 3.2).

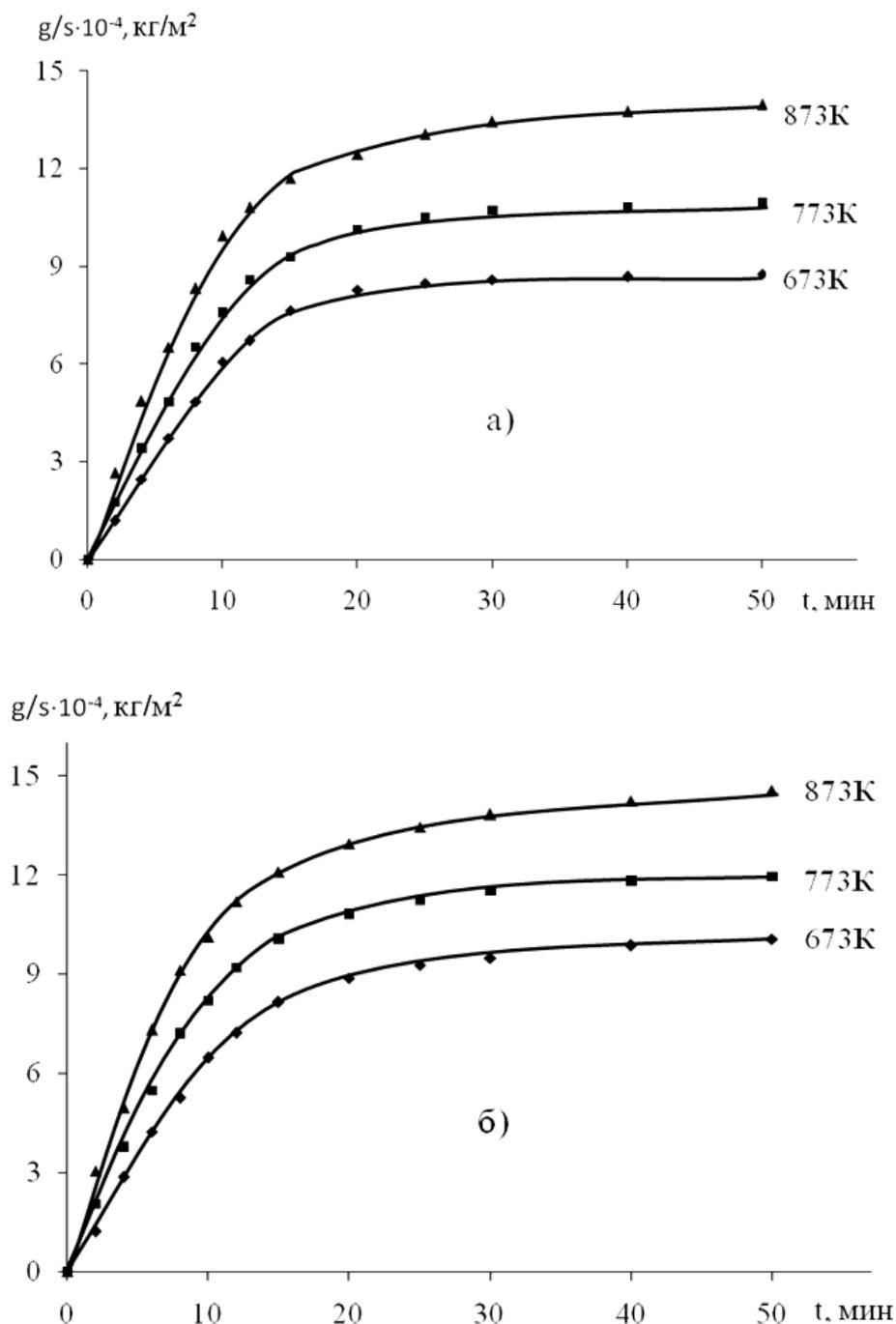


Рисунок 3.2- Кинетические кривые окисления сплава АЖ2.18 (а) с литием мас. %: 0.005 (б); в твердом состоянии.

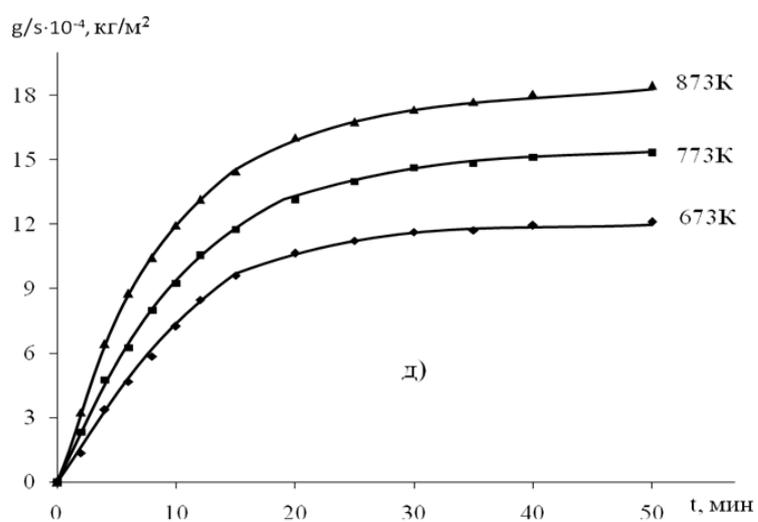
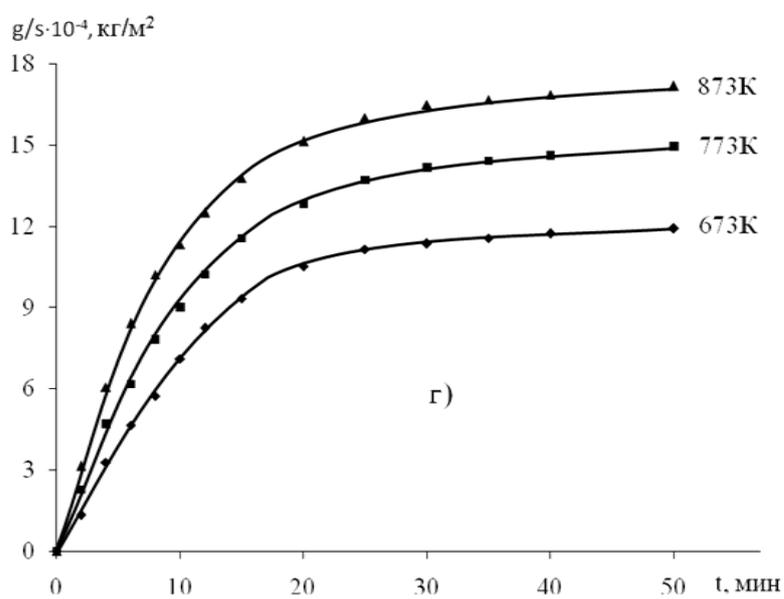
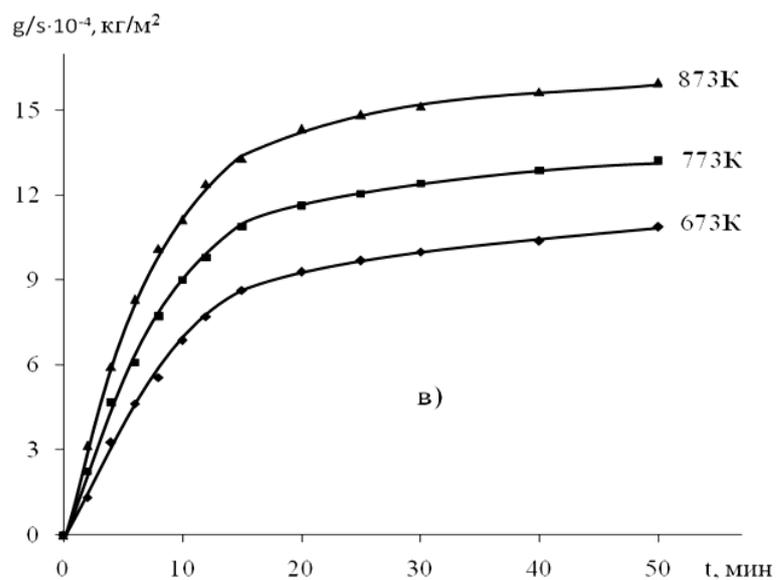


Рисунок 3.3- Кинетические кривые окисления сплава АЖ2.18 с 0.01(в); 0.05(г); 0.1(д) в твердом состоянии.

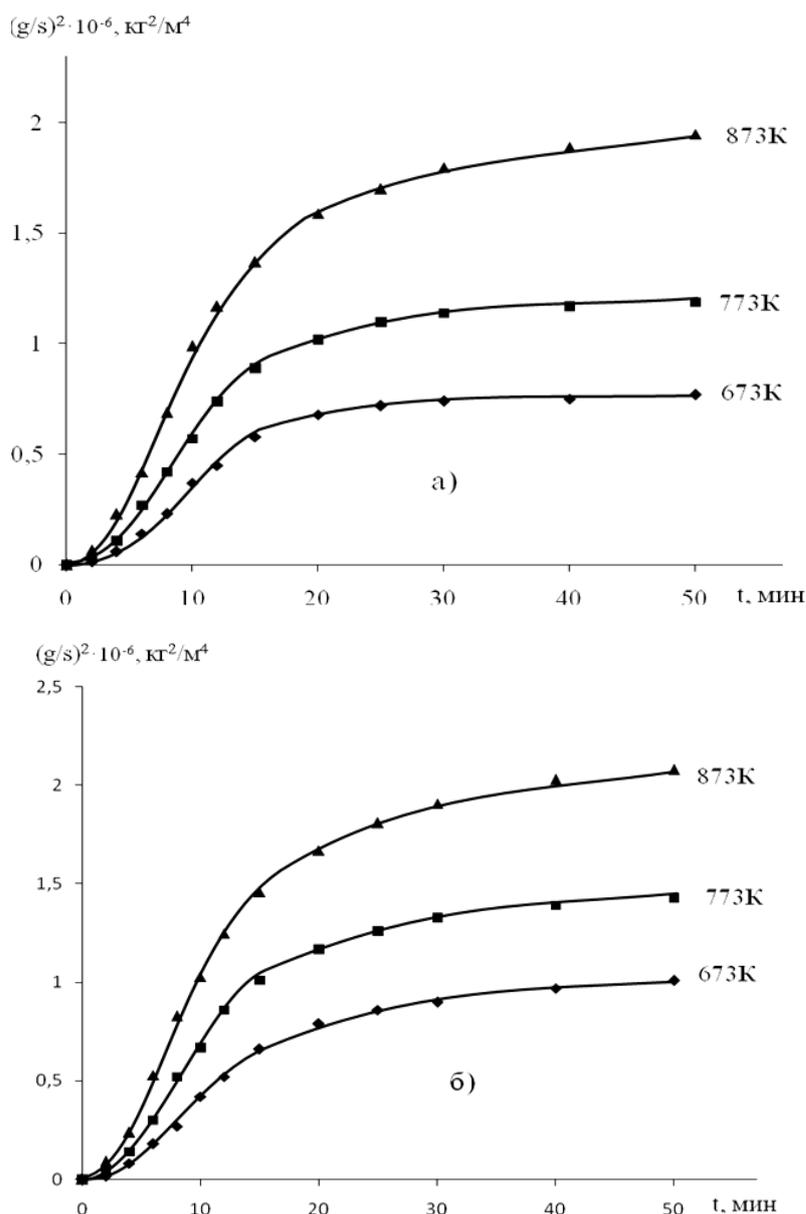


Рисунок 3.4- Квадратичные кинетические кривые окисления сплава АЖ2.18(а) с литием мас. %: 0.005(б); в твердом состоянии.

Показаны результаты математической обработки квадратичных кривых окисления сплавов системы Al-2.18Fe-Li (таблица 3.2). Как видно, полученные уравнения свидетельствуют о гиперболическом механизме окисления сплавов в твердом состоянии.

Изохроны окисления сплавов при 10 и 20 минутах окисления и температурах 673К и 873К представлены на рисунки 3.6 и 3.7. Видно, что с ростом содержания лития привес сплавов растёт, а значение кажущейся энергии активации уменьшается.

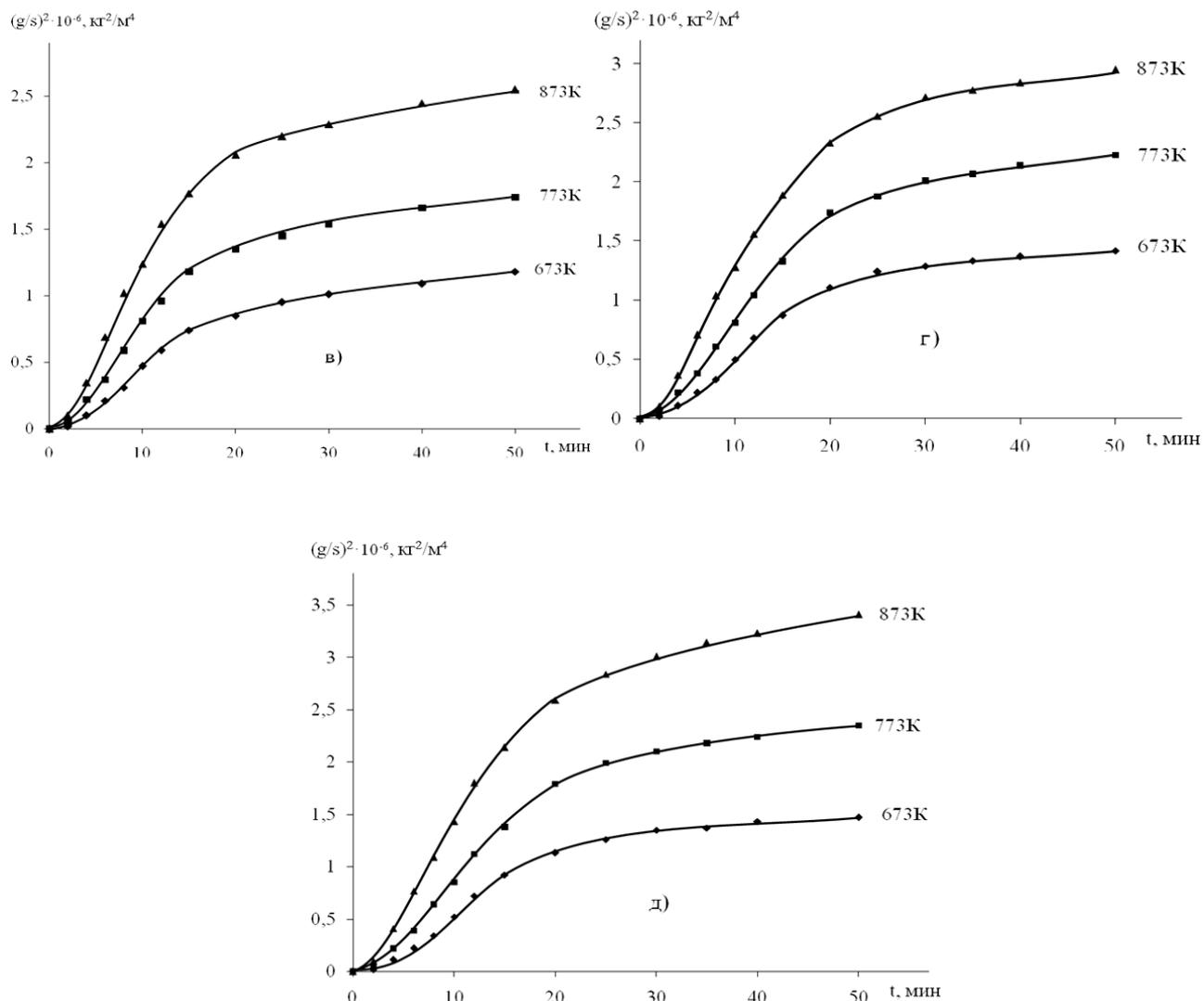


Рисунок 3.5- Квадратичные кинетические кривые окисления сплава АЖ2.18 0.01 (б); 0.05 (г); 0.1 (д) в твердом состоянии.

Приведенная на рисунке 3.8 зависимость  $\lg K - 1/T$  для модифицированного литием сплава АЖ2.18 показывает, что наименьшее значение энергии активации (86.37 кДж/моль) относится сплаву, содержащий 0.1% лития, и максимальное значение скорости окисления -  $4.50 \cdot 10^{-4} кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$ . Другим сплавам характерен убавленное значение скоростью окисления чем данным сплавам при сравнении, хотя по значениям она выше, чем у исходного сплава.

Таблица 3.2- Результаты обработки кривых окисления сплава АЖ2.18с литием

Содерж. Li в сплаве, мас. %	T, K	Полиномы кривых окисление сплавов	Коэффи- циент корре- ляции, R <sup>2</sup>
0.0	673K	$y = -4E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.005x^3 + 0.049x^2 + 0.493x$	0.999
	773K	$y = -5E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.005x^3 + 0.034x^2 + 0.794x$	0.999
	873K	$y = -4E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.004x^3 - 0.003x^2 + 1.267x$	0.999
0.005	673K	$y = -4E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.005x^3 + 0.035x^2 + 0.617x$	0.999
	773K	$y = -4E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.005x^3 + 0.017x^2 + 0.960x$	0.999
	873K	$y = -3E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.002x^3 - 0.037x^2 + 1.490x$	0.999
0.01	673K	$y = -4E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.005x^3 + 0.029x^2 + 0.711x$	0.999
	773K	$y = -2E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.002x^3 - 0.022x^2 + 1.23x$	0.999
	873K	$y = -2E-06x^5 + 6E-05x^4 + 0.000x^3 - 0.071x^2 + 1.780x$	0.999
0.05	673K	$y = -2E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.002x^3 + 0.017x^2 + 0.741x$	0.999
	773K	$y = -1E-07x^5 + 3E-06x^4 + 0.000x^3 - 0.042x^2 + 1.284x$	0.999
	873K	$y = -5E-08x^5 - 3E-05x^4 + 0.002x^3 - 0.092x^2 + 1.853x$	0.999
0.1	673K	$y = -2E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.004x^3 + 0.030x^2 + 0.712x$	0.999
	773K	$y = -9E-07x^5 + 5E-05x^4 - 0.000x^3 - 0.032x^2 + 1.270x$	0.999
	873K	$y = 4E-07x^5 - 5E-05x^4 + 0.002x^3 - 0.095x^2 + 1.924x$	0.999

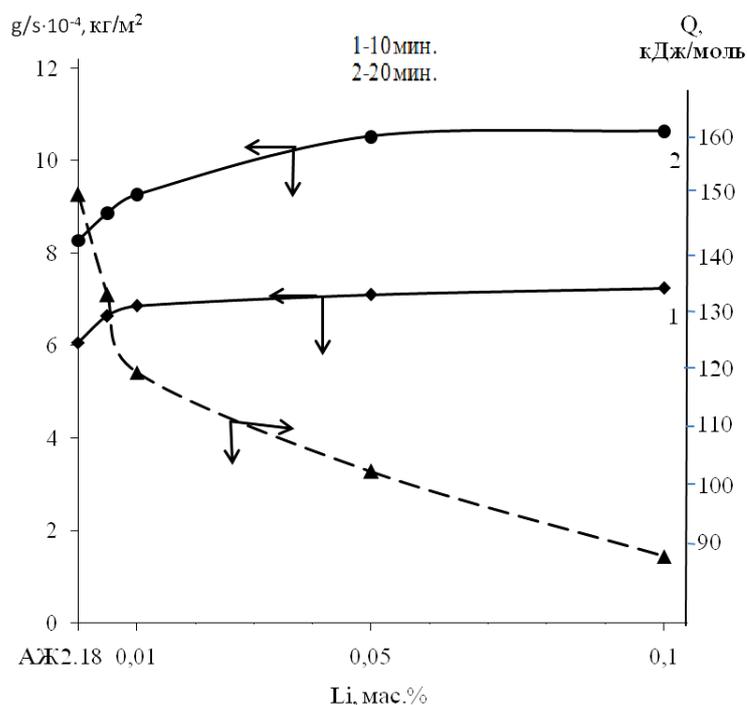


Рисунок 3.6- Изохроны окисления сплава АЖ2.18 с литием при 673 К.

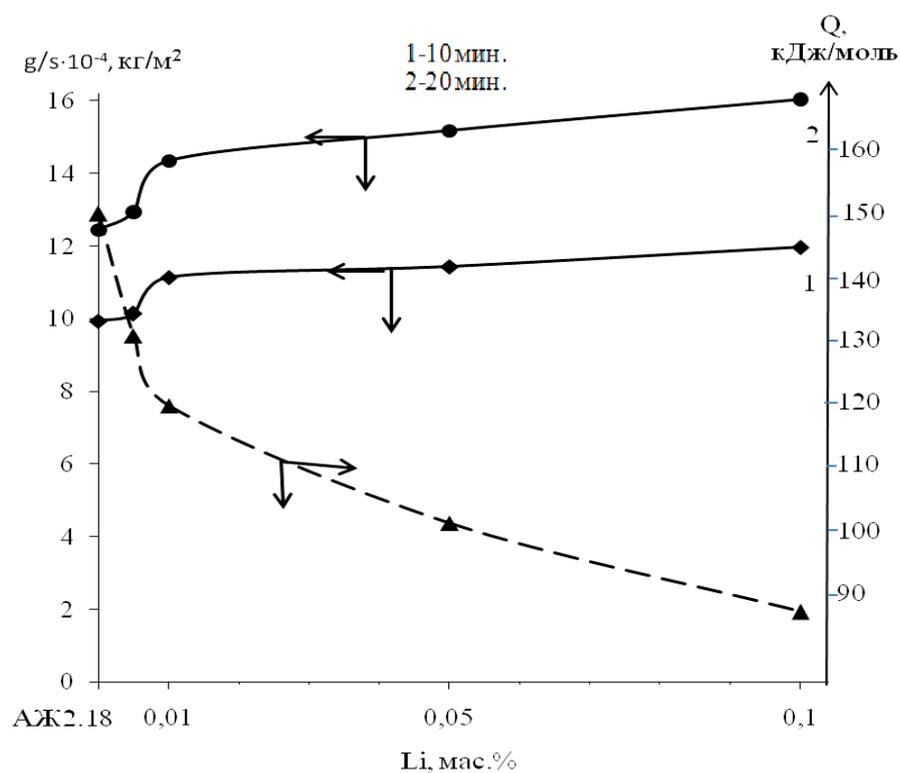


Рисунок 3.7- Изохроны окисления сплава АЖ2.18 с литием при температуре 873 К.

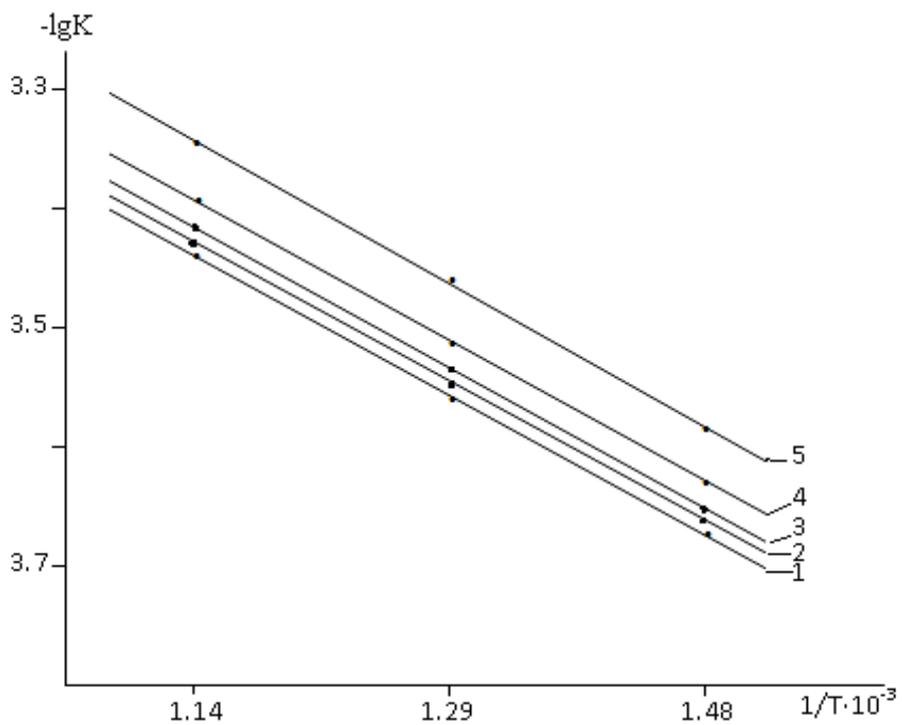


Рисунок 3.8- Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для сплава АЖ2.18, (1) с литием мас. %: 0.005(2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5).

### **3.3. Влияние бериллия на кинетику окисления сплава АЖ2.18, в твердом состоянии**

Кинетика окисления сплава АЖ2.18-Ве проведена по вышеописанной в разделе 3.1. методике. Содержание бериллия в сплаве АЖ2.18 составило 0,005-0,5%. Результаты исследования обобщены на рисунках 3.9-3.13. и в таблицы 3.3. и 3.4. Как видно, модифицирование сплава АЖ2.18 бериллием отличается меньшей окисляемостью, чем исходный сплав. Это вытекает как из кривых окислений, так и по результату в таблице 3.4. Окисления сплавов в твёрдом состоянии характеризуется резким увеличением их удельной массы в начальном периоде окисления и последующим замедлением данного процесса (рисунок 3.9). Процесс окисления сплавов заканчивается через 20-25мин. Затем изменение массы образца не наблюдается. Модифицированные бериллием сплавы характеризуются меньшей окисляемостью по сравнению с исходным сплавом (рисунки 3.9 и 3.10).

На рисунках 3.11 и 3.12 показаны изохроны окисления сплавов при 683К и 883К, которые показывают динамику снижения скорости окисления сплавов от содержания бериллия. Представленная на рисунке 3.13 зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  подтверждает вышеуказанное, т.е. кривые, относящиеся к сплавам с бериллием располагаются ниже, чем кривая для сплава АЖ2,18.

Обработка квадратичных кинетических кривых окисления сплавов системы АЖ2.18-Ве с помощью программы Excel показала, что кинетические кривые окисления сплавов (рисунок 3.10) со значением коэффициента корреляции  $R=0.998-0.999$  свидетельствуют о гиперболическом механизме окисления сплавов.

В уравнении кинетики окисления сплавов  $y=kt^n$  значение  $n$  сменяется в пределах 2-6, что свидетельствует о гиперболическом механизме окисления сплавов (таблица 3.3).

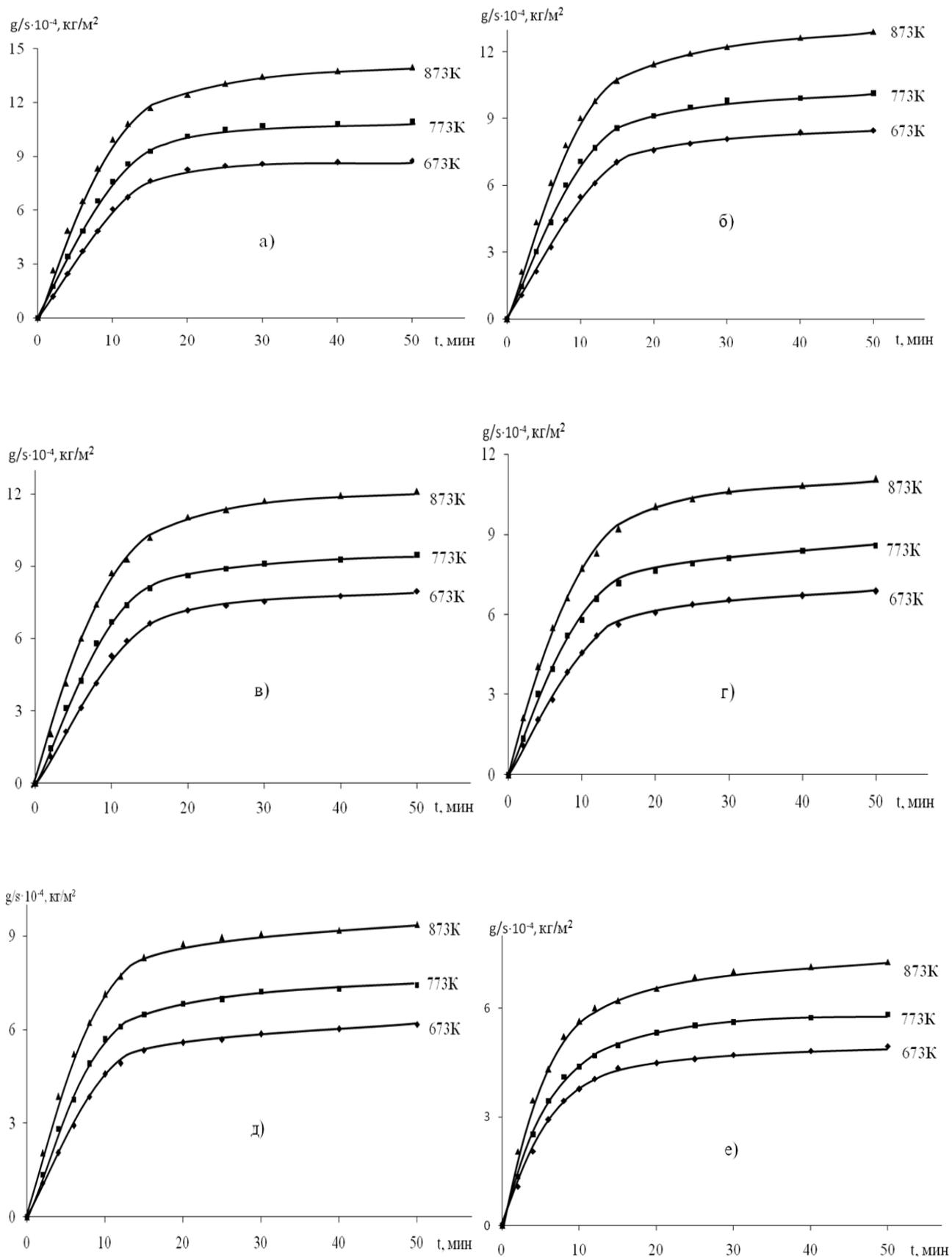


Рисунок 3.9 - Кинетические кривые окисления сплава АЖ2.18 (а) с бериллием мас. %: 0.005(б); 0.01 (в); 0.05 (г); 0.1 (д), 0.5 (е).

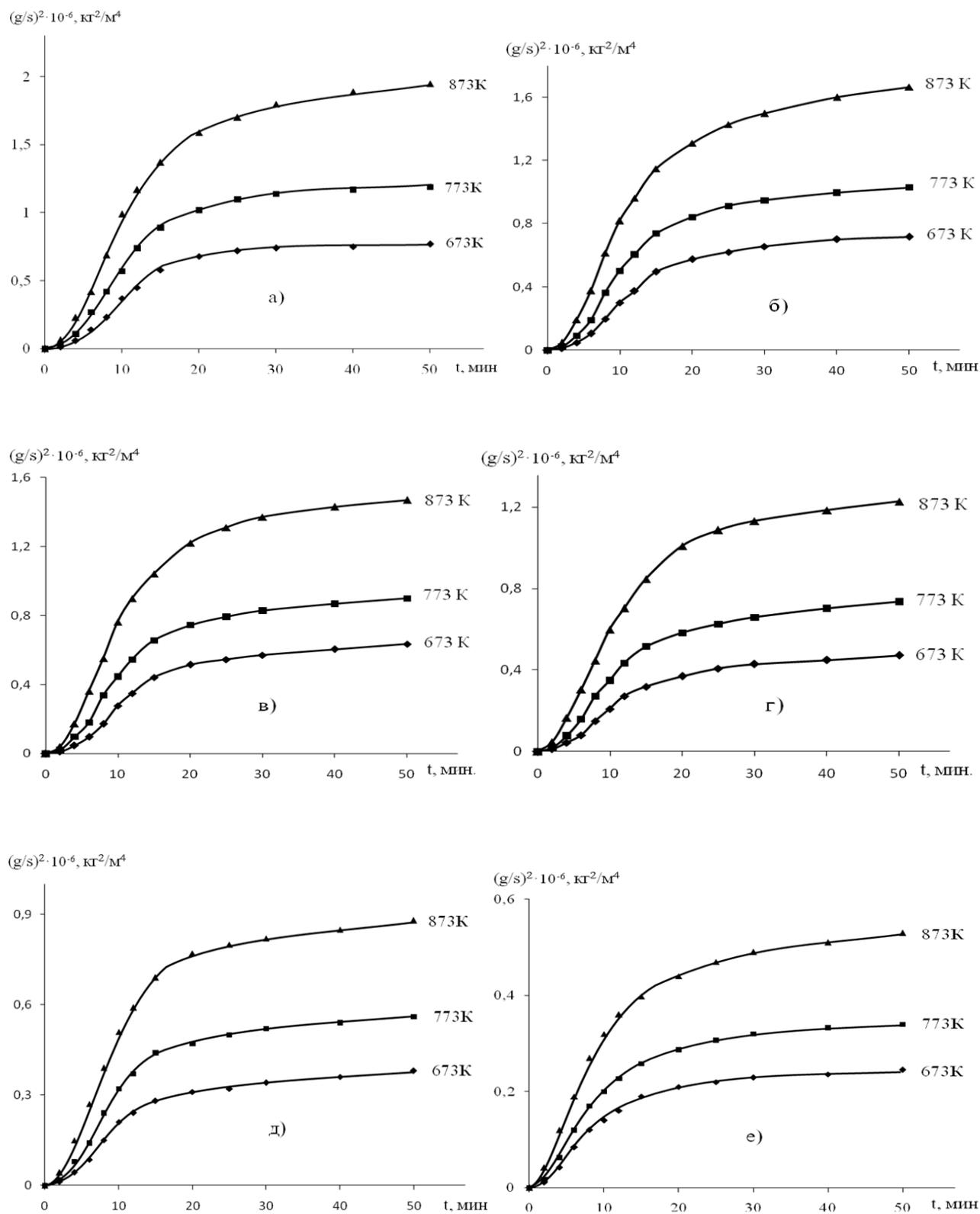


Рисунок 3.10- Квадратичные кинетические кривые окисления сплава АЖ2.18(а) с бериллием мас. %: 0.005(б); 0.01 (в); 0.05 (г); 0.1 (д), 0.5 (е).

Таблица 3.3- Результаты обработки кривых окисления сплава АЖ2.18 с бериллием

Содержание Ве в сплаве АЖ2,18, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции, R <sup>2</sup>
0.0	673К	$y = -4E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.005x^3 + 0.049x^2 + 0.493x$	0.999
	773К	$y = -5E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.005x^3 + 0.034x^2 + 0.794x$	0.999
	873К	$y = -4E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.004x^3 - 0.003x^2 + 1.267x$	0.999
0.005	673К	$y = -4E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.006x^3 + 0.054x^2 + 0.400x$	0.999
	773К	$y = -7E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.008x^3 + 0.061x^2 + 0.614x$	0.999
	873К	$y = -5E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.005x^3 + 0.009x^2 + 1.112x$	0.999
0.01	673К	$y = -3E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.005x^3 + 0.044x^2 + 0.416x$	0.999
	773К	$y = -5E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.005x^3 + 0.034x^2 + 0.694x$	0.999
	873К	$y = -5E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.004x^3 + 0.006x^2 + 1.082x$	0.999
0.05	673К	$y = -3E-06x^5 + 2E-05x^4 - 0.000x^3 - 0.005x^2 + 0.555x$	0.998
	773К	$y = -3E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.003x^3 + 0.003x^2 + 0.739x$	0.999
	873К	$y = -3E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.003x^3 + 0.025x^2 + 0.454x$	0.999
0.1	673К	$y = -4E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.004x^3 + 0.024x^2 + 0.472x$	0.999
	773К	$y = -4E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.004x^3 + 0.014x^2 + 0.682x$	0.999
	873К	$y = -1E-06x^5 + 4E-05x^4 + 0.000x^3 - 0.048x^2 + 1.141x$	0.999
0.5	673К	$y = -1E-05x^4 + 0.001x^3 - 0.038x^2 + 0.669x$	0.998
	773К	$y = -2E-07x^5 - 1E-05x^4 + 0.001x^3 - 0.050x^2 + 0.819x$	0.999
	873К	$y = 8E-07x^5 - 8E-05x^4 + 0.003x^3 - 0.089x^2 + 1.164x$	0.999

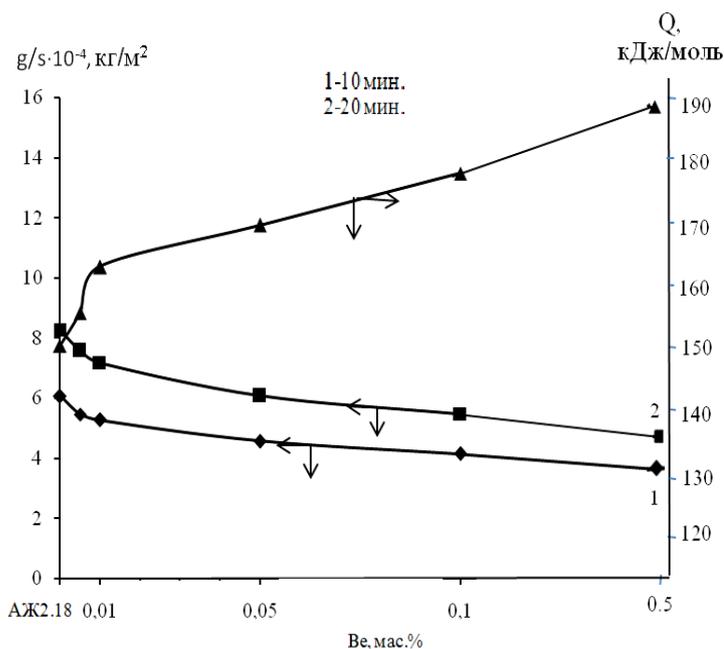


Рисунок 3.11- Изохроны окисления сплава АЖ2.18 с бериллием при 673 К.

Таблица 3.4 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АЖ2.18с бериллием в твердом состоянии

Содержание бериллия в сплаве АЖ2.18, 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
0.0	673К	2.10	149.00
	773К	2.70	
	873К	3.62	
0.005	673К	2.00	154.98
	773К	2.50	
	873К	3.33	
0.01	673К	1.94	162.88
	773К	2.33	
	873К	3.00	
0.05	673К	1.83	169.67
	773К	2.20	
	873К	2.76	
0.1	673К	1.75	177.63
	773К	2.10	
	873К	2.61	
0.5	673К	1.66	189.00
	773К	1.92	
	873К	2.34	

Исследованием окисления Al-Be сплавов показано, что выдержки сплава приводит к росту с учётом добавок бериллия. Важное влияние различных добавок компонента бериллия на окисляемость исходного сплава объясняется следующее, необходимо учесть, что данный элемент, как благородный металл, чем Al и Fe, тогда преимущественно окисляется при малых количествах.

Таким образом, выполненные исследования свидетельствует, что добавки бериллия эффективно уменьшают скорость окисления исходного сплава АЖ2.18.

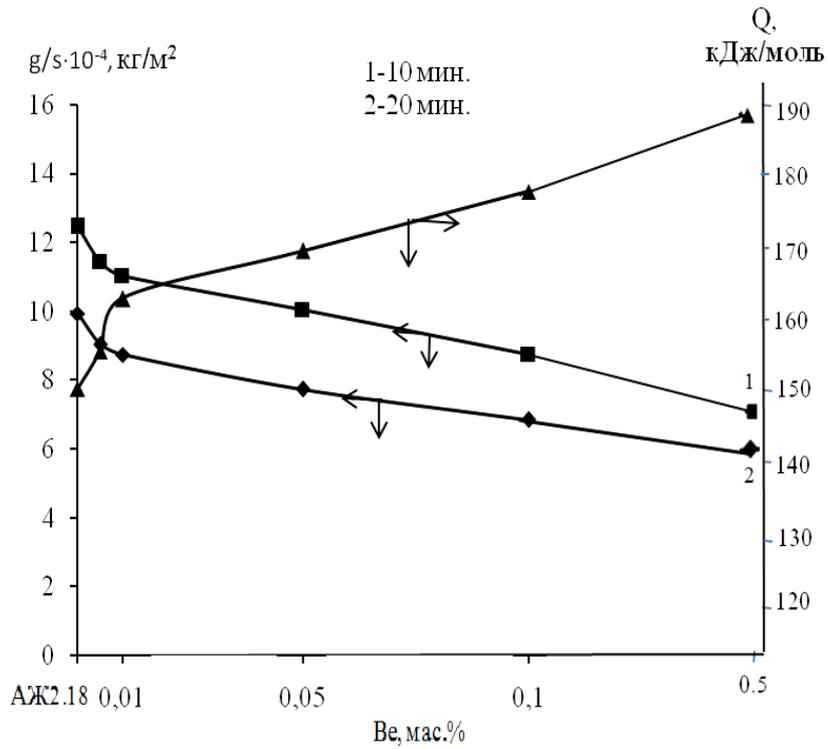


Рисунок 3.12- Изохроны окисления сплава АЖ2.18 с бериллием при 873 К.

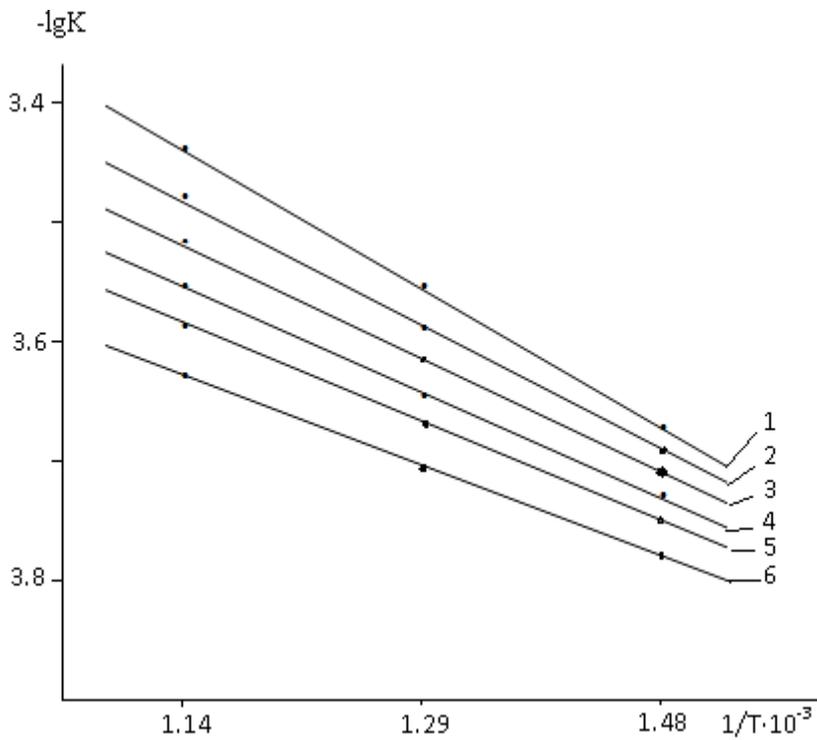


Рисунок 3.13- Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для сплава АЖ2.18, (1) с бериллием мас. %: 0.005(2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5), 0.5 (6).

### 3.4. Влияние магния на кинетику окисления сплава АЖ2.18 в твердом состоянии

По методике (в параграфе 3.1) исследовали кинетику окисления сплавов АЖ2.18%-Mg. Содержание магния в исходном сплаве составило 0,005-0,5 мас.%. На рисунках 3.14-3.18 и в таблицы 3.5 и 3.6 представлены результаты исследования кинетики окисления сплавов в твердом состоянии. На первый взгляд, кинетические кривые окисления сплавов имеют параболический вид (рисунок 3.14). Однако дальнейшая их обработка с помощью программы Excel в квадратичном виде (рисунок 3.15) показала, что кривые подчиняются уравнению гиперболы (таблица 3.5), т.к. в общем уравнении описывающей зависимости  $y=k \cdot x^n$  (у-привес сплавов, x-продолжительность окисления) значения изменяются от 2 до 5, что свидетельствует о гиперболическом механизме окисления сплавов. Из рисунках 3.14, 3.16, 3.17 видно, что добавки магния увеличивают окисляемость исходного сплава АЖ2.18.

У всех исследованных сплавов окисления протекает образованием тонких плёнок, далее при толстых пленок оксидов начинают проявление защитные способности, а последнее проявляется в минимизации концентрационной вакансий.

Кинетические кривые окисления сплавов в координатах  $(g/s)^2-t$  не укладываются в прямые линии, что свидетельствует о непараболическом процессе окисление сплавов (рисунок 3.15).

Значения скорости и энергией активации окисления (таблица 3.6), которые были рассчитаны по начальным участкам кривых окисления, свидетельствуют, что добавки магния в целом увеличивают окисляемость исходного сплава АЖ2.18.

Таким образом, стойкость против окисления при повышенных температурах, сплавы с магнием обладают склонностью к воспламенению при нагревании на воздухе или в атмосфере кислорода.

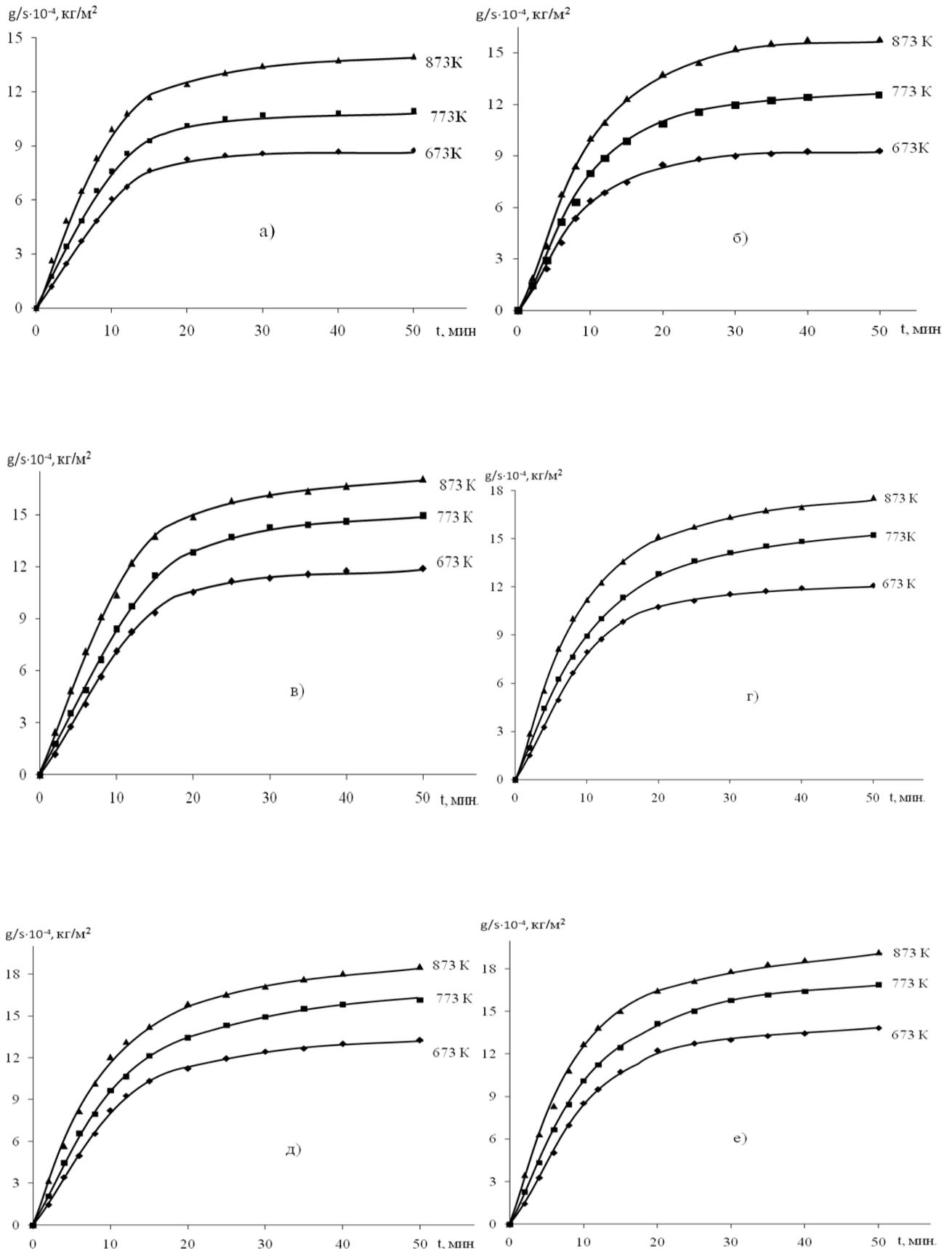


Рисунок 3.14 - Кинетические кривые окисления сплава АЖ2.18(а) с магнием мас. %: 0.005(б); 0.01 (в); 0.05 (г); 0.1 (д), 0.5 (е) в твердом состоянии.

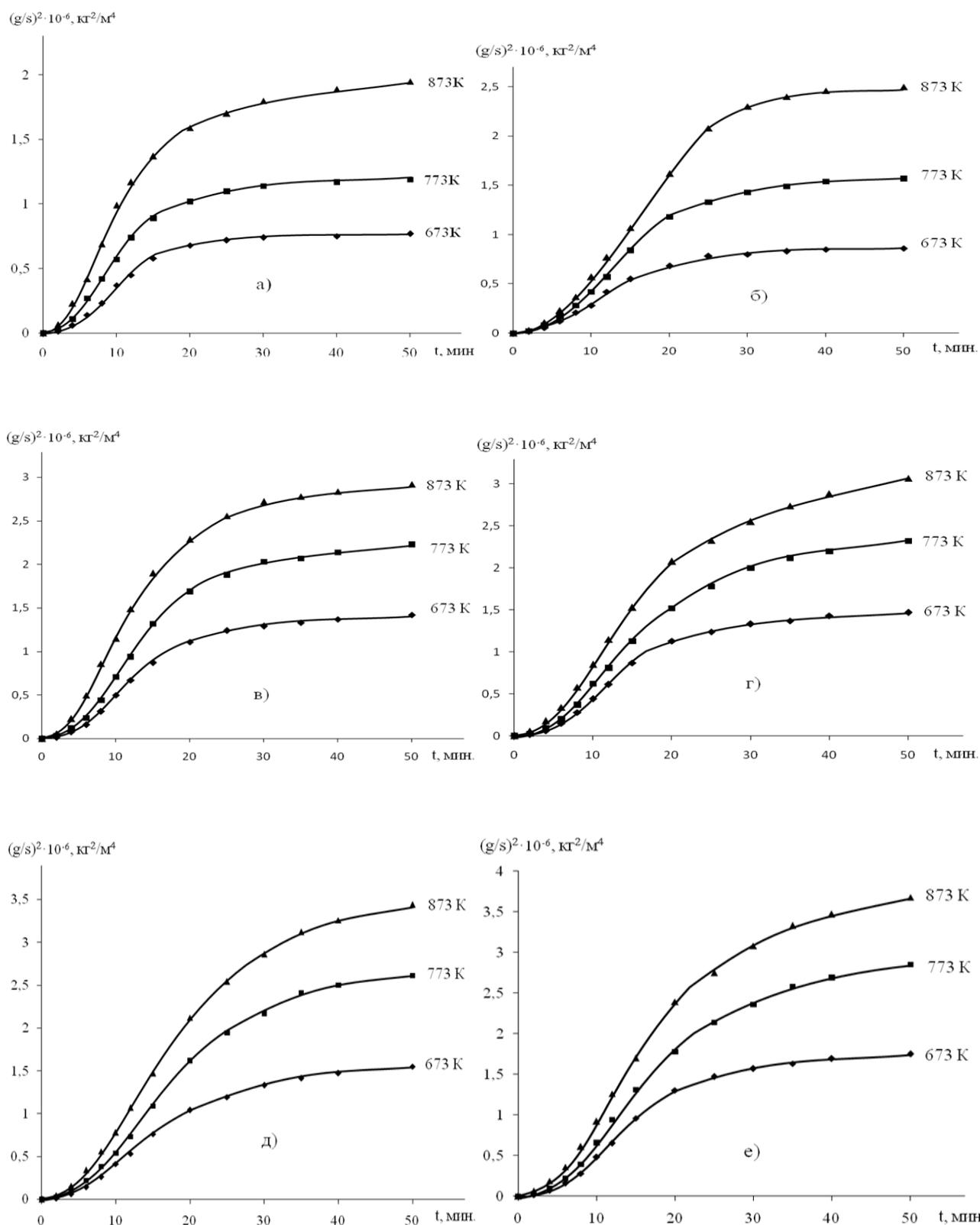


Рисунок 3.15- Квадратичные кинетические кривые окисления сплава АЖ2.18 (а) с магнием мас. %: 0.005(б); 0.01 (в); 0.05 (г); 0.1 (д), 0.5 (е) в твердом состоянии.

Таблица 3.5- Результаты обработки кривых окисления сплава АЖ2.18 с магнием в твёрдом состоянии

Содержание магния в сплаве АЖ2.18, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент коррекции, R <sup>2</sup>
0.0	673К	$y = -4E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.005x^3 + 0.049x^2 + 0.493x$	0.999
	773К	$y = -5E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.005x^3 + 0.034x^2 + 0.794x$	0.999
	873К	$y = -4E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.004x^3 - 0.003x^2 + 1.267x$	0.999
0.005	673К	$y = -7E-07x^5 + 6E-05x^4 - 0.001x^3 + 0.01x^2 + 0.583x$	0.999
	773К	$y = 1E-06x^5 - 5E-05x^4 + 0.000x^3 - 0.008x^2 + 0.723x$	0.999
	873К	$y = 2E-06x^5 - 1E-04x^4 + 0.002x^3 - 0.032x^2 + 0.935x$	0.999
0.01	673К	$y = -4E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.007x^3 + 0.071x^2 + 0.473x$	0.999
	773К	$y = -2E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.004x^3 + 0.045x^2 + 0.722x$	0.999
	873К	$y = -4E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.005x^3 + 0.019x^2 + 1.207x$	0.999
0.05	673К	$y = -3E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.005x^3 + 0.063x^2 + 0.437x$	0.999
	773К	$y = -3E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.005x^3 + 0.056x^2 + 0.599x$	0.999
	873К	$y = 1E-06x^5 - 4E-05x^4 + 0.000x^3 - 0.023x^2 + 1.137x$	0.999
0.1	673К	$y = -2E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.004x^3 + 0.049x^2 + 0.472x$	0.999
	773К	$y = 2E-06x^5 - 1E-04x^4 + 0.002x^3 - 0.028x^2 + 0.913x$	0.999
	873К	$y = 1E-06x^5 - 5E-05x^4 + 0.001x^3 - 0.027x^2 + 1.108x$	0.999
0.5	673К	$y = -9E-07x^5 + 9E-05x^4 - 0.003x^3 + 0.043x^2 + 0.520x$	0.999
	773К	$y = -2E-06x^5 + 0.000x^4 - 0.004x^3 + 0.044x^2 + 0.662x$	0.999
	873К	$y = 9E-07x^5 - 3E-05x^4 + 0.000x^3 - 0.018x^2 + 1.139x$	0.999

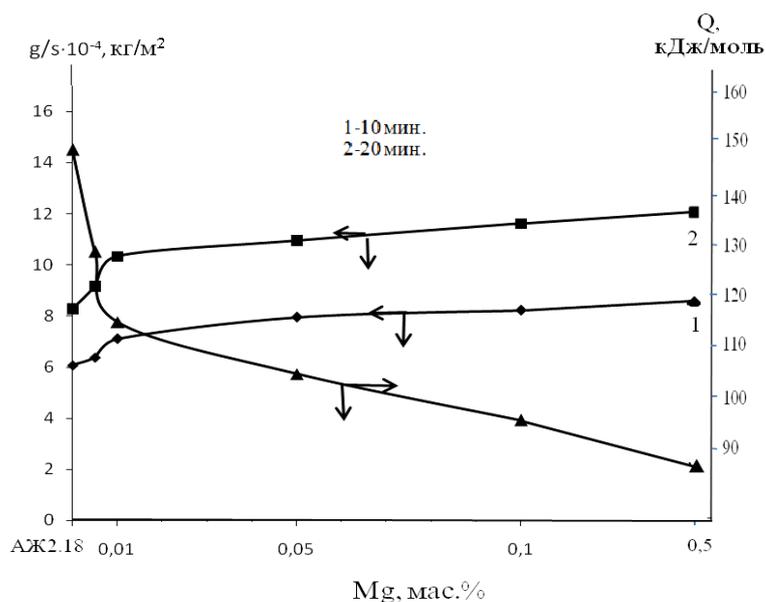


Рисунок 3.16- Изохроны окисления сплава АЖ2.18 с магнием при температуре 673 К.

Таблица 3.6 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АЖ2.18с магнием в твердом состоянии

Содержание магния в сплаве АЖ2.18, 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
0.0	673К	2.10	149.00
	773К	2.70	
	873К	3.62	
0.005	673К	2.15	128.33
	773К	2.75	
	873К	3.66	
0.01	673К	2.22	114.93
	773К	3.00	
	873К	3.85	
0.05	673К	2.33	105.38
	773К	3.12	
	873К	4.05	
0.1	673К	2.50	95.79
	773К	3.30	
	873К	4.43	
0.5	673К	2.92	84.28
	773К	3.75	
	873К	4.66	

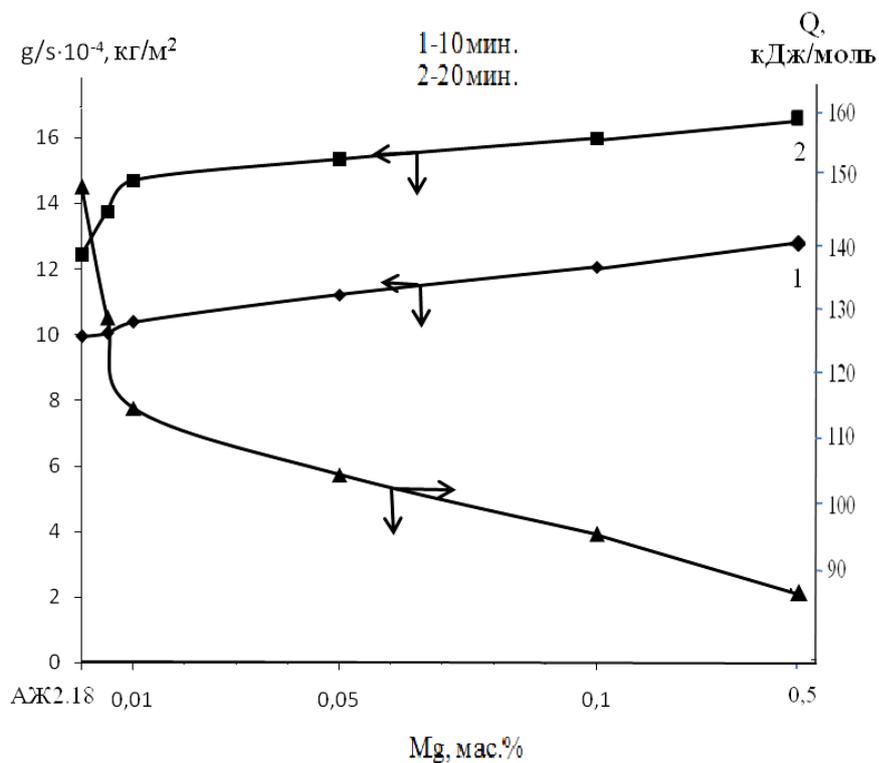


Рисунок 3.17- Изохроны окисления сплава АЖ2.18 с магнием при температуре 873 К.

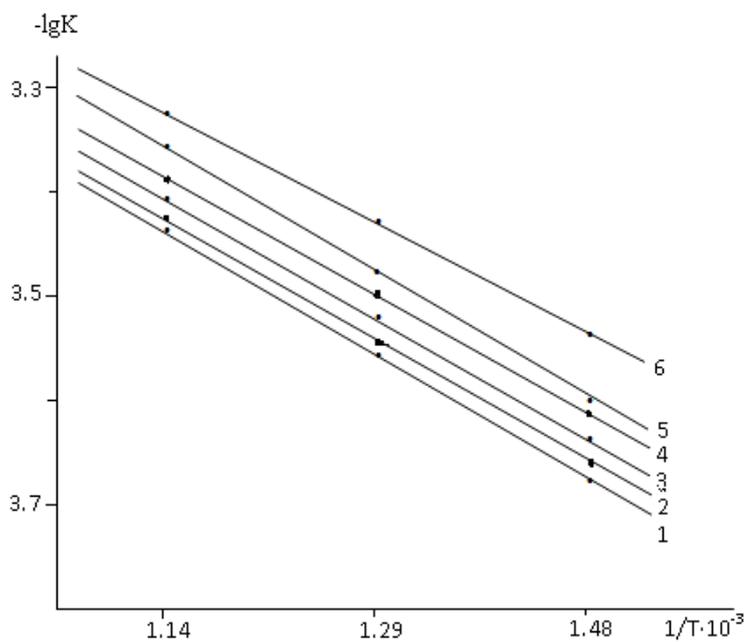


Рисунок 3.18- Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для сплава АЖ2.18, (1) с магнием мас. %: 0.005(2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5), 0.5 (6).

### 3.5. Заключение по главе 3

Как известно, процесс окисления сплавов определяется процессом диффузии его компонентов через оксидную плёнку. При этом наблюдается обогащения слои оксида диффундирующими компонентами. Все это в целом изменяет кинетику процесса. Оксиды легирующих компонентов в нашем случае лития, бериллия, магния, входя в состав оксидов алюминия, затрудняют (бериллий) облегчают (литий, магний) диффузию ионов алюминия, тем самым замедляют или ускоряют общий процесс окисления.

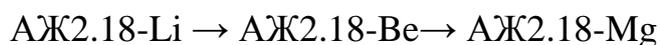
Немаловажная роль отводится так называемому объёмному фактору: если объём образующих частиц оксида меньше объёма окисляемого металла, ожидается образование пористой (не сплошной) плёнки оксида, что характерно в нашем случае для оксидов магния и лития.

Применительно к исследованным сплавам систем АЖ2.18%Fe-Li (Be, Mg) следует отметить, что в ряду литий, бериллий, магний увеличивают скорость окисления сплава АЖ2.18, т.е. добавки лития и магния увеличивают поступление кислорода к поверхности реагирования, результатом чего является рост окисляемости сплавов (таблица 3.7).

Таблица 3.7- Значения кажущейся энергии активации сплавов систем АЖ2.18Fe-Li (Be, Mg), содержащих по 0,5 мас.% легирующего компонента

Содержание Li, Be, Mg, мас.%	0.0	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
Система						
АЖ2.18%Fe-Li	149.00	132.54	118.91	102.28	86.37	-
АЖ2.18%Fe-Be	149.00	154.98	162.88	169.67	177,63	189.00
АЖ2.18%Fe-Mg	149.00	128.33	114.93	105.38	95.79	84.28

По изменению величины кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов систем АЖ2.18%Fe-Li (Be, Mg) можно располагать следующим рядом:



Как известно, ценную информацию о механизме окисления сплавов получают, исследовав образовавшиеся окислением продукты реакции. Оксидные плёнки, образующие при окислении сплавов, исследовались методами ИК на инфрактометре UR-20 и РФА на приборе ДРОН-2,5. При этом использовалось  $\text{CuK}_2$  излучение. В ИК-спектрах оксидов окисления сплавов в основном обнаружены полосы поглощения при  $590\text{-}630\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Кроме того, обнаружены отдельные полосы поглощения, которые отнесены к оксиду железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Что касается оксидов легирующих элементов лития, бериллия, магния ввиду их малого количества (максимальное содержание 0,5 мас.%), они не были обнаружены.

## ГЛАВА 4. ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ2.18 С ЛИТИЕМ, БЕРИЛЛИЕМ И МАГНИЕМ, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl

### 4.1. Методика исследования электрохимических свойств сплавов

На сегодняшнее время интерес к разработке качественных конструкционных материалов на основе алюминия, обладающих повышенными эксплуатационными характеристиками по сравнению с традиционными материалами, возрастает. Однако некоторая часть первичного алюминия, извлекаемого из электролизёров (алюминий-сырец), содержит значительное количество таких примесей как железо и кремний, которые переходят непосредственно из сырья (глинозёма) и стальной оснастки при работе с расплавом алюминия.

Часто для блокировки отрицательного влияния железа [80-85] к алюминий и его сплавах легируют марганцем в количествах 0,5-1%. Нами для изменения формы кристаллов интерметаллида в эвтектике ( $\alpha\text{-Al+FeAl}_3$ ), т.е. ее модификации в качестве модифицирующего элемента выбраны металлический литий, бериллий и магний как поверхностно активные компоненты сплава АЖ2.18. Избрание сплава Al-2,18%Fe поясняется составом, соответствующие эвтектику ( $\alpha\text{-Al+FeAl}_3$ ), которая примыкает к алюминиевому углу системы Al-Fe и согласно разным источникам плавится при температуре 646-655<sup>0</sup>С с концентрацией эвтектической точки в пределах 1,7-2,5% Fe ( по массе) [80-85].

Далее сплавы отливали в изложницу стержни 8x140мм. Неиспользуемая часть образцов отгораживалась смолой (50% канифоли+50% парафина). Рабочая поверхность служил торец электродов. Перед погружение образца в раствор его основную часть зачистили наждачной бумагой, полировали, обезжировали, промывали спиртом и затем погружали в раствор NaCl. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянная-20<sup>0</sup>С с помощью термостата МЛШ-8.

Для изучения коррозионных свойства тройных сплавов употребляли следующий метод изучения [80-85]. Электрохимические испытания проводили потенциостатическим методом и потенциодинамическим режимом на потенциостате ПИ-50-1.1 со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с в среде электролита NaCl. Электродом сравнения служил хлорсеребряный, вспомогательным - платиновый [80-85].

В качестве примера на рисунке 4.1 представлена полная поляризационная диаграмма для исходного сплава АЖ2.18 (рис. 4.1а) и сплава, содержащего 0,005 мас.% лития (рис. 4.1б), в среде электролита 3%-ного NaCl. Образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питингообразования (кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении (кривая II) и по пересечению кривых I и II определяли величину потенциала репассивации. Далее шли в катодную область до значения потенциала -1,1В для удаления оксидных плёнок с поверхности электрода (кривая III) в результате подщелачивания поверхности. Наконец, образцы поляризовали вновь в положительном направлении и из анодных кривых определяли основные электрохимические параметры (кривая IV).

На приобретенных поляризационных кривых определялись основные электрохимические параметры сплавов: потенциалы питтингообразования ( $E_{п.о.}$ ), коррозии и тока коррозии ( $E_{кор.}$  и  $i_{кор.}$ ). Расчет плотности тока коррозии проводили по катодным кривой используя таффеловский наклон  $v_k = 0,12$  В, так как в этих средах процесс питтинговой коррозии алюминиевых сплавов проконтролируется катодной реакцией ионизация кислорода. Скорость коррозии рассчитали по формуле:

$$K = i_{кор.} \cdot k, \text{ где } k = 0,335 \text{ г/А} \cdot \text{ час для алюминия [84].}$$

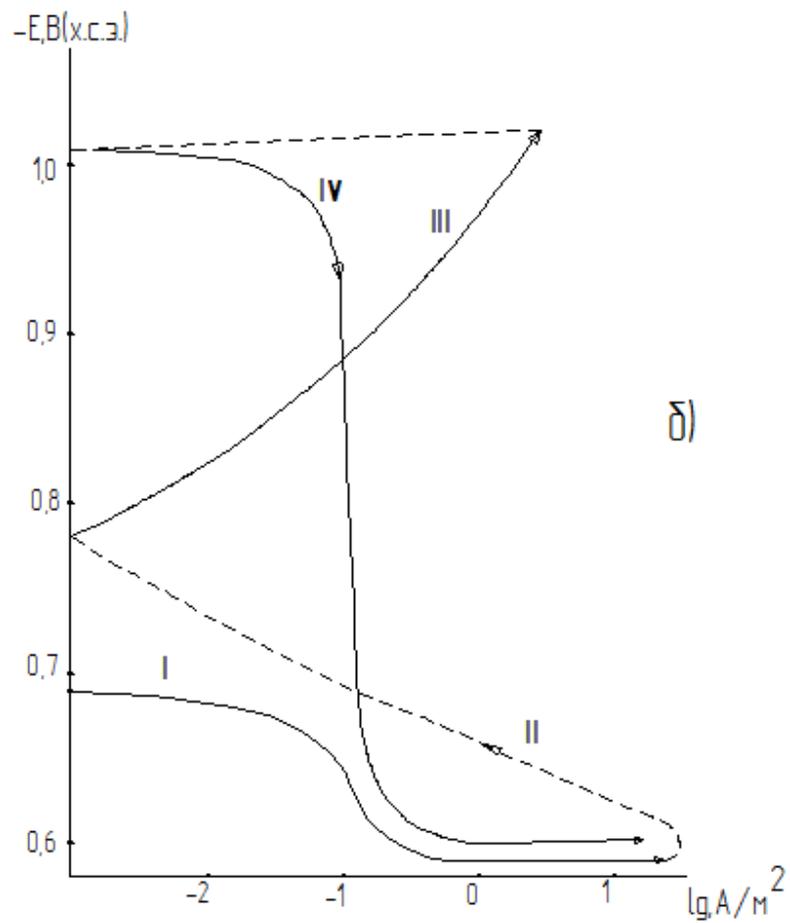
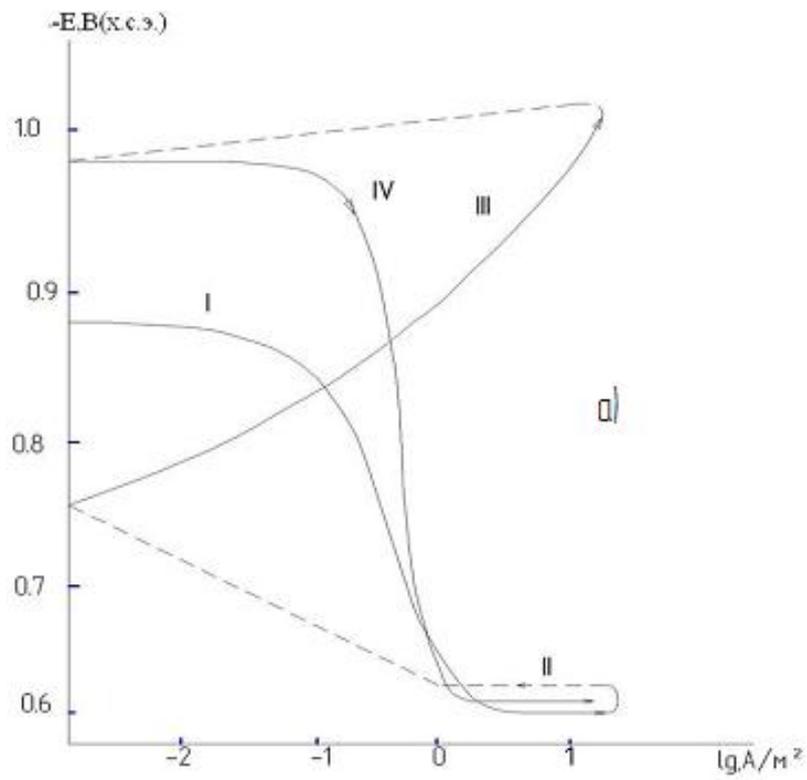


Рисунок 4.1- Полная поляризационная (2мВ/с) кривая сплавов АЖ2.18 (а) и АЖ2.18+0,005% Li (б) в 3%-ного NaCl.

#### **4.2. Анодное поведение сплава АЖ2.18 с литием, в среде электролита NaCl [86-90]**

Питтинговая коррозия представляет собой наиболее очень опасным типом коррозии алюминиевых сплавов, что вызывает хлорид-ионы атмосферной среды, и поясняется выбором электролите NaCl, как коррозионной среды для исследования коррозионно-электрохимических испытаний.

Временная зависимость потенциала свободной коррозии обобщены на рисунке 4.2 для сплава АЖ2.18 с различным количеством лития, в среде электролита NaCl. Полученные результаты свидетельствуют, что впервые минуты погружения в раствор электролита NaCl исследуемого сплава происходит смещение данного потенциала (стационарного потенциала) в положительную область. Стабилизация указанного потенциала для сплавов с литием наблюдается при 30-40 мин. Динамика изменения в среде электролита NaCl потенциала свободной коррозии близко похожа (рисунок 4.2).

В результате наблюдается влияние добавок лития (0.005-0.1%), которые способствуют смещение потенциала коррозии в область положительную, в данных средах. Далее видно смещение потенциалов репассивация и питингообразования в области положительных значений (таблица 4.1).

Рост скорости коррозия 1,5-2,0 раза ниже для сплавов, содержащих 0.005-0.1% лития, чем у алюминиевого сплава АЖ2.18 (таблица 4.1). Добавок лития к сплаву АЖ2.18 содействуют снижению скорость анодной коррозии, что свидетельствует смещение анодные ветви легированных сплавов в более положительную область (рисунок 4.3).

По мере роста концентрации ионов хлорида в электролите NaCl независимо от содержания легирующего компонента – лития скорости коррозии сплавов увеличиваются, что сопровождается потенциалов коррозии, репассивации и питингообразования смещением в положительную область.

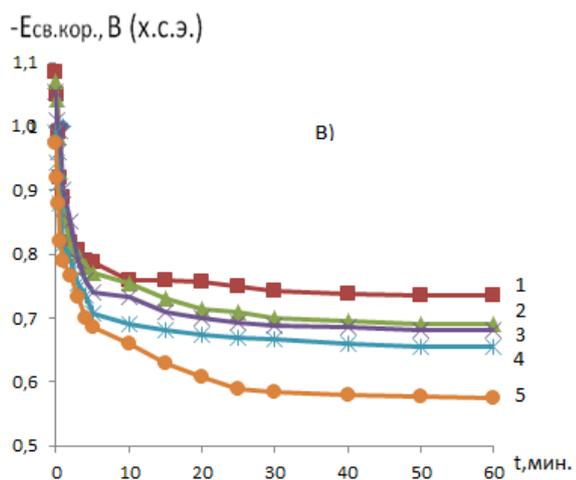
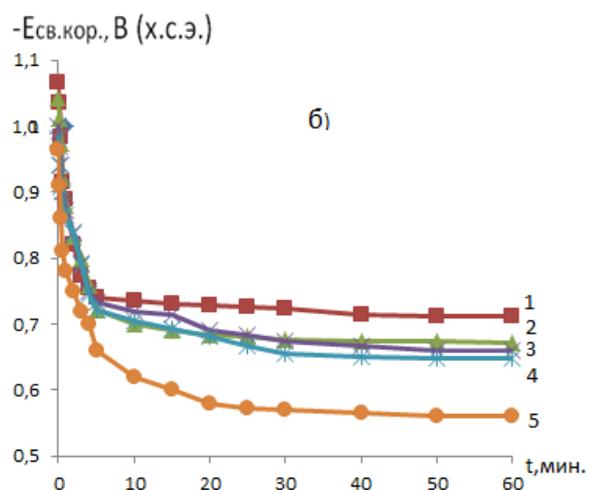
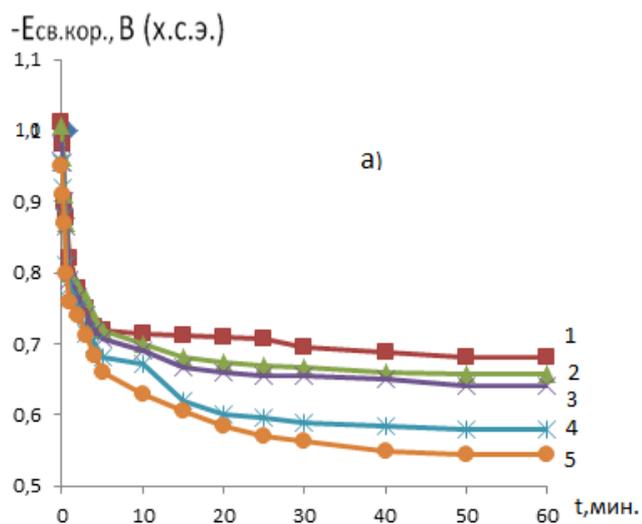


Рисунок 4.2- Зависимости потенциала коррозии ( $-E_{св.кор.}$ , В) сплава АЖ2.18 (1), содержащего литий, мас. %: 0,005(2), 0,01(3), 0,05(4), 0,1(5) в среде электролита 0,03% (а), 0,3% (б) и 3% - ного (в) NaCl.

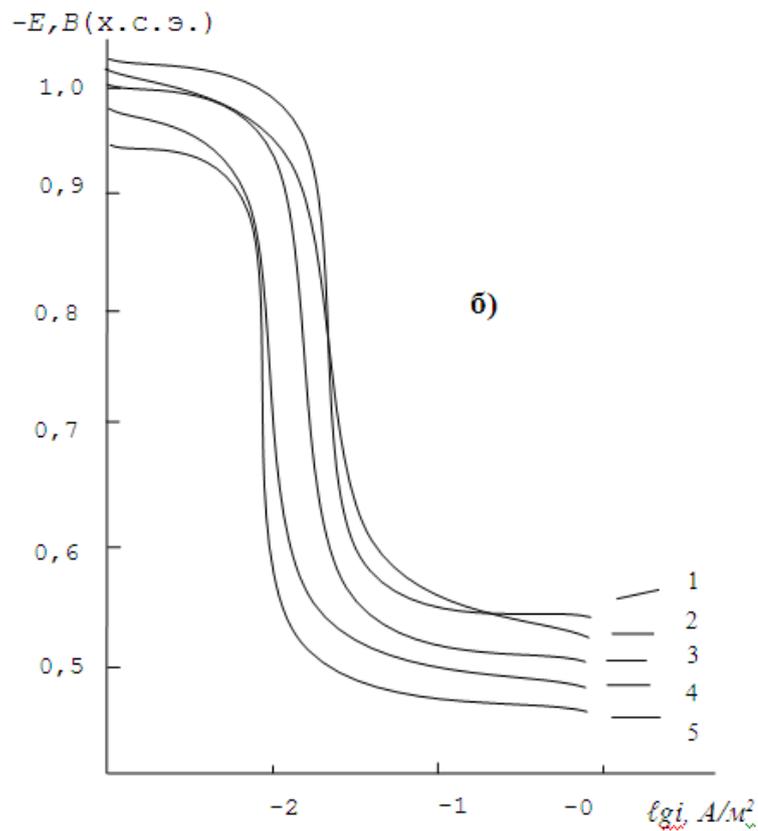
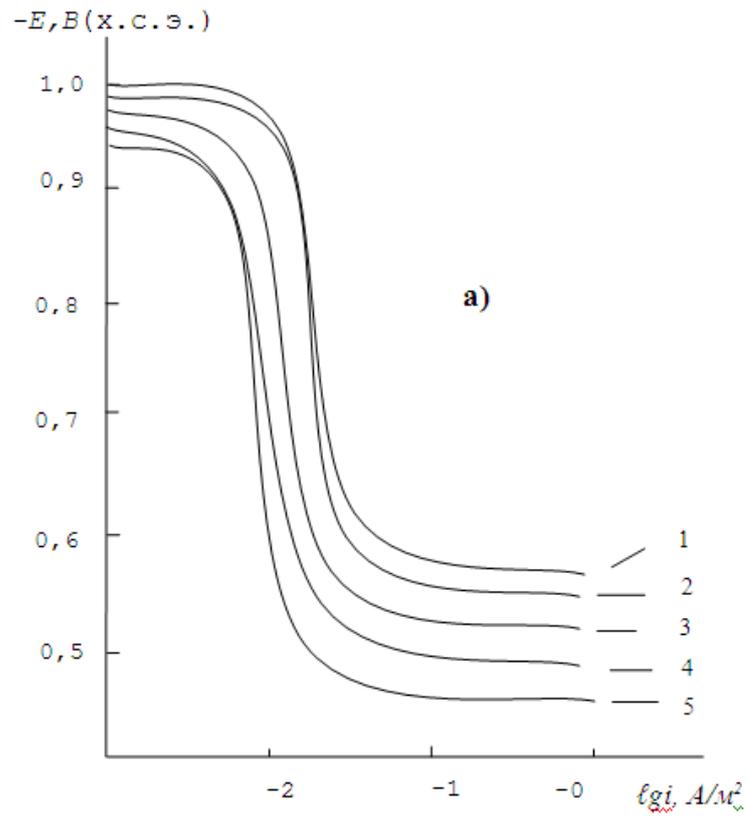
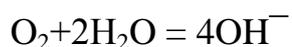


Рисунок 4.3- Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплава АЖ2.18 (1), содержащего литий, мас.‰: 0.005 (2), 0.01(3), 0.05 (4), 0.1(5), в среде электролита 0.3% (а), 3% -ного(б) NaCl.

Таблица 4.1- Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АЖ2.18 с литием, в среде NaCl

Среда NaCl, %	Содержание лития в сплав, мас.%	Электрохимические (х.с.э.) потенциалы, В				Скорость коррозия	
		-E <sub>св.к.</sub>	-E <sub>корр.</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	-E <sub>рп.</sub>	i <sub>корр.</sub> ·10 <sup>-2</sup>	K·10 <sup>-3</sup>
						A/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> ·час
0.03	-	0.680	0.965	0.500	0.650	0.92	3.1
	0.005	0.658	0.950	0.480	0.640	0.73	2.5
	0.01	0.640	0.935	0.465	0.630	0.65	2.2
	0.05	0.580	0.920	0.440	0.620	0.52	1.8
	0.1	0.545	0.920	0.439	0.600	0.48	1.6
0.3	-	0.712	0.994	0.520	0.660	1.20	3.4
	0.005	0.672	0.980	0.510	0.658	0.86	2.9
	0.01	0.660	0.970	0.500	0.654	0.72	2.5
	0.05	0.648	0.957	0.500	0.650	0.63	2.2
	0.1	0.560	0.948	0.470	0.620	0.58	2.0
3.0	-	0.735	1.014	0.585	0.720	1.12	4.1
	0.005	0.690	1.010	0.585	0.690	0.93	3.2
	0.01	0.682	1.004	0.540	0.680	0.88	3.0
	0.05	0.655	0.984	0.520	0.674	0.74	2.5
	0.1	0.576	0.960	0.500	0.640	0.60	2.3

Лимитирующий стадий определяется скорости доставки ионов  $\text{OH}^-$  к поверхности электрода. Роль деполяризатора выполняет кислород в нейтральных растворах. На границе слоя металл-раствор его восстановление протекает по реакции:



Скорость коррозии в итоге определяется диффузии к электроду растворённого в электролите кислорода, что является лимитирующим этапом. Металл при взаимодействия с  $\text{OH}^-$  ионов образуются как промежуточные

продукты их взаимодействия формулой  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ . Гидроокись алюминий разной модификации неплохо растворим в разных растворах, но нерастворим в нейтральной среде, этими соображениями определено область употребления алюминиевых сплавов в нейтральной и жидкой среды. Окисные плёнки алюминия способствуют защитное воздействие в таких растворах неравномерной коррозии алюминиевых сплавов и интенсивно протекают в дефектной участки окисной плёнки [84].

Оксиды, образовавшиеся на алюминий в указанной среде иметь в распоряжении электронную проводимость. Оксидная плёнка практически тормозит анодный реакции растворения сплава, при растворении катодное восстановление в электролите кислорода. Данные алюминиевые оксидные пленки более проводимые в сплавах, что объясняется сравнительно высоким коррозией алюминиевых сплавов в отличие от чистого алюминия [15].

При облагораживании потенциал питтингообразования содействует уменьшению плотности питтинговых зарождающихся очагов. Если сравнить величину  $E_{п.о.}$  у сплава АЖ2.18 равно  $-0,585В$ , а у сплава с  $0,1 \text{ мас.}\%$  литием оно составляет  $-0,500В$ , соответственно в электролите  $3\% NaCl$ . Тогда разница между  $E_{п.о.}$  сплава АЖ2.18 и сплава системы АЖ2.18- $0,1Li$  при переходе к более разбавленным средам  $NaCl$  уменьшается и составляет: в среде  $0,3\% NaCl$   $-0,050В$ ; в среде  $3\% NaCl$   $-0,085В$  и в среде  $0,03\% NaCl$   $-0,060В$ .

Таким образом, выявлено положительное воздействие модифицирующей добавки лития на скорость коррозии и анодные характеристики сплава АЖ2.18 в среде  $NaCl$ . Установленные закономерности использованы при разработки новых композиционных сплавов на основе низкосортного некондиционного алюминия для нужд технологии противокоррозионной защиты [86-90].

### 4.3. Анодное поведение сплава АЖ2.18 с бериллием в среде электролита NaCl [91-95]

Результаты выполненные исследований сплава АЖ2.18 с Ве в средах NaCl, представлены в таблицах 4.2-4.5.

Таблица 4.2- Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава АЖ2.18 от содержания бериллия

Среда NaCl, %	Время выдержки, мин	Содержание бериллия, мас. %					
		0.0	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
3.0	0	1.085	1.100	1.060	1.050	1.010	0.984
	1/8	1.050	1.080	1.030	0.990	0.984	0.950
	1/4	0.990	1.030	1.015	0.950	0.944	0.920
	1/2	0.920	0.980	0.976	0.910	0.900	0.890
	1	0.888	0.910	0.940	0.885	0.874	0.855
	2	0.819	0.900	0.900	0.860	0.850	0.820
	3	0.807	0.880	0.880	0.820	0.800	0.790
	4	0.790	0.840	0.860	0.808	0.790	0.777
	5	0.787	0.820	0.845	0.786	0.770	0.760
	10	0.760	0.810	0.830	0.760	0.758	0.750
	15	0.758	0.806	0.810	0.752	0.750	0.740
	20	0.756	0.800	0.790	0.748	0.735	0.725
	25	0.750	0.795	0.782	0.736	0.722	0.700
	30	0.743	0.790	0.776	0.725	0.710	0.690
	40	0.738	0.790	0.770	0.720	0.700	0.684
50	0.736	0.790	0.770	0.720	0.700	0.684	
60	0.735	0.785	0.764	0.715	0.694	0.680	

Добавок бериллия (0.005-0,5%) в результате исследований подвергает к смещения потенциалов коррозии АЖ2.18 сплава в область положительную.

Потенциалов репассивация и питингообразования также притом смещаются в область положительных значений. Добавок бериллия <0,5% понижают скорость коррозии Al-Fe сплава 30-40%. Рост концентрация хлорид-ионов приведет к росту коррозии для всех сплавов. Электрохимические потенциалы при этом смещаются в отрицательную область (таблицы 4.2-4.4).

Таблица 4.3- Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава АЖ2.18 от содержания бериллия

Среда NaCl, %	Время выдержки, мин	Содержание лития, мас. %					
		0.0	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
0.3	0	1.066	1.080	1.020	0.980	0.970	0.958
	1/8	1.036	1.060	0.980	0.950	0.930	0.920
	1/4	0.984	1.030	0.940	0.920	0.900	0.890
	1/2	0.916	1.000	0.910	0.890	0.880	0.867
	1	0.890	0.980	0.885	0.874	0.850	0.844
	2	0.820	0.962	0.830	0.860	0.800	0.790
	3	0.777	0.910	0.800	0.810	0.760	0.754
	4	0.755	0.880	0.780	0.745	0.744	0.730
	5	0.740	0.820	0.750	0.730	0.710	0.700
	10	0.735	0.800	0.720	0.700	0.680	0.670
	15	0.730	0.750	0.710	0.680	0.662	0.656
	20	0.728	0.730	0.700	0.670	0.646	0.638
	25	0.720	0.725	0.690	0.664	0.640	0.635
	30	0.715	0.722	0.685	0.660	0.636	0.628
	40	0.712	0.720	0.680	0.657	0.633	0.622
50	0.712	0.720	0.680	0.657	0.633	0.620	
60	0.710	0.718	0.678	0.655	0.630	0.620	

Таблица 4.4- Временная зависимость потенциала(х.с.э.) свободной коррозии сплава АЖ2.18 от содержания бериллия

Среда NaCl, %	Временной выдержки, мин	Содержание лития, мас. %					
		-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
0.03	0	1.012	1.000	0.980	0.960	0.920	0.900
	1/8	0.980	0.977	0.940	0.930	0.900	0.874
	1/4	0.900	0.900	0.900	0.890	0.880	0.852
	1/2	0.876	0.870	0.850	0.840	0.830	0.810
	1	0.820	0.840	0.800	0.800	0.790	0.780
	2	0.777	0.820	0.780	0.774	0.760	0.754
	3	0.750	0.800	0.760	0.750	0.730	0.718
	4	0.724	0.780	0.720	0.710	0.700	0.675
	5	0.718	0.760	0.710	0.680	0.660	0.640
	10	0.715	0.740	0.700	0.670	0.650	0.633
	15	0.712	0.720	0.680	0.662	0.645	0.628
	20	0.710	0.710	0.670	0.650	0.628	0.612
	25	0.700	0.706	0.667	0.647	0.618	0.608
	30	0.695	0.700	0.665	0.645	0.610	0.600
	40	0.688	0.690	0.660	0.640	0.605	0.590
	50	0.682	0.680	0.655	0.635	0.600	0.588
60	0.680	0.680	0.650	0.630	0.600	0.588	

Результаты электрохимического исследования сплава АЖ2.18 с бериллием, в электролите 0,03% NaCl представлены в таблице 4.5. Наблюдается, что содержания бериллия менее 0.5% способствуют сдвигу потенциалов коррозии, репассивации и питтингообразования сплава АЖ2.18 в положительную область.

Таблица 4.5- Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АЖ2.18, легированного бериллием

Электр олит NaCl, %	Добавки бериллий в сплаве, мас.%	Электрохимические (х.с.э.) потенциалы, В				Скорость коррозия	
		-E <sub>св.к.</sub>	-E <sub>корр.</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	-E <sub>рп.</sub>	$i_{кор} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
						А/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> ·час
0.03	-	0.680	0.965	0.500	0.650	0.92	3.1
	0.005	0.680	0.948	0.510	0.620	0.88	2.95
	0.01	0.650	0.993	0.500	0.580	0.74	2.48
	0.05	0.630	0.920	0.480	0.560	0.69	2.31
	0.1	0.600	0.920	0.460	0.560	0.62	2.07
	0.5	0.588	0.900	0.450	0.550	0.60	2.01
0.3	-	0.712	0.994	0.520	0.660	1.10	3.4
	0.005	0.720	0.986	0.520	0.640	0.98	3.28
	0.01	0.680	0.948	0.515	0.620	0.86	2.88
	0.05	0.657	0.930	0.500	0.600	0.74	2.48
	0.1	0.633	0.918	0.500	0.600	0.70	2.35
	0.5	0.620	0.907	0.480	0.600	0.68	2.28
3.0	-	0.735	1.014	0.585	0.720	1.12	4.1
	0.005	0.790	1.000	0.540	0.700	1.10	3.68
	0.01	0.770	0.960	0.525	0.710	0.96	3.22
	0.05	0.720	0.940	0.510	0.680	0.84	2.81
	0.1	0.700	0.930	0.510	0.674	0.76	2.65
	0.5	0.684	0.912	0.500	0.660	0.70	2.35

При легировании сплава АЖ2.18 с бериллием его величины скорость коррозии снижается на 50%. Показана возможность повышения коррозионной стойкости сплава АЖ2.18 его модифицированием металлическим бериллием.

#### 4.4. Анодное поведение алюминиевого сплава АЖ2.18 с магнием в среде электролита NaCl [91, 96-99]

Результаты исследования сплава АЖ2.18 с магнием в электролите NaCl различной среде представлены в таблицах 4.6-4.9.

Таблица 4.6- Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава АЖ2.18 от содержания магния в среде 3%-ного NaCl

Среда NaCl, мас.%	Время выдержки, мин	Содержание магния, мас.%					
		-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
3.0	0	1.085	1.060	1.040	0.970	0.950	0.920
	1/8	1.050	1.030	0.990	0.920	0.910	0.890
	1/4	0.990	0.980	0.970	0.900	0.874	0.868
	1/2	0.920	0.910	0.880	0.860	0.830	0.822
	1	0.888	0.900	0.860	0.820	0.790	0.786
	2	0.819	0.820	0.840	0.780	0.760	0.750
	3	0.807	0.800	0.800	0.760	0.740	0.732
	4	0.790	0.780	0.760	0.745	0.722	0.714
	5	0.787	0.760	0.740	0.730	0.700	0.690
	10	0.760	0.740	0.720	0.710	0.680	0.652
	15	0.758	0.720	0.680	0.670	0.660	0.623
	20	0.756	0.710	0.660	0.640	0.620	0.590
	25	0.750	0.700	0.650	0.620	0.580	0.572
	30	0.743	0.690	0.640	0.610	0.572	0.555
	40	0.738	0.685	0.630	0.605	0.565	0.540
	50	0.736	0.680	0.625	0.600	0.560	0.535
60	0.735	0.680	0.620	0.600	0.560	0.533	

Экспериментальные данные зависимости потенциала коррозии сплава АЖ2.18 с различным количеством магния от времени обобщены в таблице 4.6, в среде 3% NaCl. Результаты указывают, что при погружении сплава в раствор NaCl происходит интенсивное смещение данного потенциала сплавов в положительную область. Далее в течение 30-40 мин. наблюдается стабилизация потенциала коррозии у сплавов с магнием (таблицы 4.6-4.8).

Таблица 4.7- Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава АЖ2.18 от содержания магния в среде 0,3%-ного NaCl

Среда NaCl, мас.%	Время выдержки, мин	Содержание магния, мас.%					
		-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
0.3	0	1.066	1.020	1.000	0.950	0.920	0.900
	1/8	1.036	1.980	0.960	0.920	0.880	0.863
	1/4	0.984	0.940	0.910	0.880	0.850	0.830
	1/2	0.916	0.890	0.860	0.840	0.800	0.794
	1	0.890	0.830	0.810	0.800	0.780	0.766
	2	0.820	0.800	0.780	0.764	0.750	0.738
	3	0.774	0.760	0.740	0.720	0.710	0.698
	4	0.755	0.730	0.710	0.700	0.680	0.660
	5	0.740	0.700	0.680	0.660	0.640	0.633
	10	0.735	0.680	0.660	0.640	0.620	0.614
	15	0.730	0.670	0.650	0.630	0.600	0.590
	20	0.728	0.665	0.640	0.620	0.580	0.576
	25	0.723	0.660	0.630	0.610	0.570	0.540
	30	0.715	0.654	0.620	0.600	0.560	0.534
	40	0.713	0.652	0.615	0.590	0.550	0.526
	50	0.712	0.650	0.612	0.585	0.545	0.520
60	0.712	0.650	0.610	0.580	0.540	0.518	

Таблица 4.8- Временная зависимость потенциала(х.с.э.) коррозия сплава АЖ2.18 от содержания магния

электролит NaCl, %	Временной выдержки, мин	Добавки магния, мас.%					
		-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
0.03	0	1.012	0.980	0.960	0.870	0.850	0.830
	1/8	0.980	0.940	0.920	0.820	0.800	0.790
	1/4	0.900	0.880	0.864	0.800	0.784	0.762
	1/2	0.876	0.840	0.815	0.782	0.760	0.737
	1	0.820	0.800	0.784	0.750	0.720	0.713
	2	0.777	0.760	0.748	0.720	0.700	0.691
	3	0.750	0.730	0.714	0.700	0.684	0.670
	4	0.724	0.710	0.700	0.675	0.650	0.637
	5	0.718	0.690	0.684	0.652	0.620	0.612
	10	0.715	0.678	0.663	0.620	0.600	0.590
	15	0.712	0.650	0.642	0.600	0.583	0.575
	20	0.710	0.640	0.630	0.580	0.560	0.533
	25	0.700	0.635	0.626	0.565	0.540	0.520
	30	0.695	0.630	0.620	0.554	0.520	0.500
	40	0.688	0.624	0.614	0.542	0.510	0.490
	50	0.680	0.620	0.606	0.535	0.505	0.485
60	0.680	0.620	0.600	0.530	0.500	0.484	

Выполненные исследования показало, что введение 0.005-0.5 мас.% магний в сплав АЖ2.18 способствует смещения временной зависимости потенциалов коррозий в области положительной среды 0,03-3% NaCl. Наблюдается также смещение потенциалы репассивация и питингообразования в область положительную (таблица 4.9).

Таблица 4.9- Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АЖ2.18, легированного магнием, в среде 0,03%- ного NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание бериллия в сплаве, мас.%	Электрохимические потенциалы. (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		-E <sub>св.к.</sub>	-E <sub>корр.</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	-E <sub>рп.</sub>	$i_{кор} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
						А/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> ·час
0.03	-	0.680	0.965	0.500	0.650	0.92	3.1
	0.005	0.620	0.950	0.480	0.640	0.74	2.48
	0.01	0.600	0.925	0.460	0.620	0.68	2.28
	0.05	0.530	0.900	0.450	0.600	0.60	2.01
	0.1	0.500	0.880	0.420	0.600	0.52	1.74
	0.5	0.484	0.860	0.400	0.584	0.50	1.67
0.3	-	0.612	0.994	0.520	0.660	1.10	3.7
	0.005	0.650	0.960	0.510	0.650	0.82	2.75
	0.01	0.610	0.930	0.480	0.630	0.70	2.35
	0.05	0.580	0.900	0.460	0.610	0.63	2.11
	0.1	0.540	0.880	0.450	0.600	0.54	1.81
	0.5	0.518	0.864	0.444	0.600	0.51	1.71
3.0	-	0.735	1.014	0.585	0.720	1.12	4.1
	0.005	0.680	0.980	0.550	0.660	0.86	2.88
	0.01	0.620	0.950	0.540	0.640	0.80	2.68
	0.05	0.600	0.920	0.520	0.620	0.68	2.28
	0.1	0.560	0.900	0.500	0.600	0.56	1.87
	0.5	0.533	0.892	0.500	0.580	0.53	1.77

Если сравнить скорость коррозии, то у сплавов, содержащих 0.005-0.5% магния 2-2,5 раза меньше, чем у сплава АЖ2.18 (таблица 4.9). При этом увеличения концентрации хлорид-иона в среде NaCl различной концентрации приводит к росту скорости коррозии сплавов независимо от количества магния, и притом происходит смещение потенциалов коррозии, репассивации и питингообразования в положительную значений.

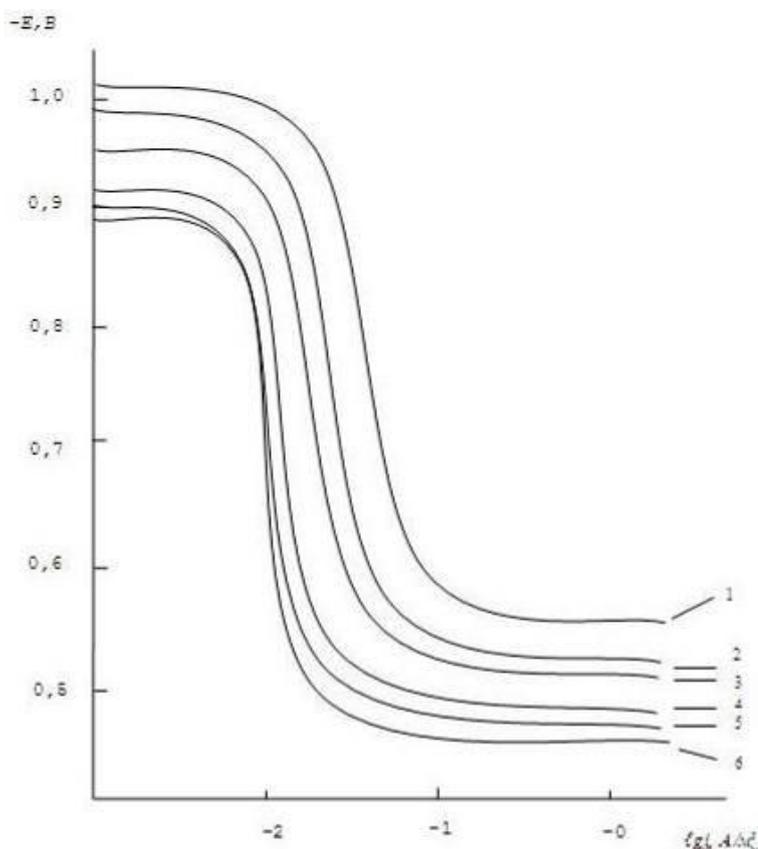


Рисунок 4.4- Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (2мВ/с) сплава АЖ2.18 (1), содержащего магний, мас.‰: 0.005(2), 0.01(3), 0.05(4), 0.1(5), 0.5(6), в среде электролита 3%-ного NaCl.

Добавление различной концентрации магния к сплаву АЖ2.18 содействуют снижению скорость анодной коррозии, что свидетельствует смещение сдвига потенциалов в более положительную сторону анодных ветвей потенциодинамических кривых сплавов (рисунок 4.4).

#### 4.5. Заключение по главе 4

Известно, что модификаторами структуры образцы сплава предназначаться металлы, иметь в распоряжении незначительную межатомную связь и температуру плавления, твёрдость и малую прочность [8, 9].

Применительно к этой работе отметить можно следующее, что добавки модифицирующего лития, бериллия, магния к сплаву АЖ2.18 проявляют модифицирующее влияние, существенно сменяют форму кристаллов интерметаллида  $FeAl_3$  от игольчатого к шаровидному, что сокращается размер. Результатом является повышение коррозионностойкости модифицированных сплавов в 2раза при сравнении со сплавом АЖ2.18. В результате структурообразование оксидных плёнок и уменьшение электронной проводимости значительно затормаживается анодный реакции коррозии. Определено положительное влияние добавок лития, бериллия и магния на скорость коррозии и анодные характеристики эвтектического сплава АЖ2.18, в среде NaCl (таблица 4.10, 4.11 и рисунок 4.5).

Потенциодинамических кривых анодные ветви сплава АЖ2.18 с литием, бериллием и магнием в среде 3% NaCl (рисунок 4.5) показывают, что относящиеся к сплавам где располагаются левее кривой сплава АЖ2.18, притом скорость коррозии сплавов настолько меньше, чем у исходного сплава при исследованных средах. Положительное действие бериллия, магния и лития на свойства сплава АЖ2.18 объясняется не только ростом истинной поверхности или уплотнением защитного слоя малорастворимыми продуктами процесса окисления. Коррозионностойкость сплава АЖ2.18 с добавками компонентов зависит от модифицирования их структуры при третьего компонента и от значение кристаллов сплавов.

Величины плотности тока и скорости коррозии сплава АЖ2.18 с литием, магнием и бериллием с ростом хлорид-иона повышаются. При переходе от сплавов с литием к сплавам с бериллием и магнием видно рост скорость коррозии и коррелируется свойствами металлов сплава. Для сплава АЖ2.18 характерен увеличение скорости коррозии ростом хлорид-ионов (таблица 4.11).

Таблица 4.10- Потенциалы свободной коррозии ( $-E_{\text{св.корр.}}$ , В) и питтингообразования ( $-E_{\text{п.о.}}$ , В) сплавов АЖ2,18- $\text{Li}$ , (Be, Mg) в среде электролита NaCl

Среда NaCl, %	Содержание Li, Be, и Mg в сплаве, мас. %	Сплавов с Li		Сплавов с Be		Сплавов с Mg	
		$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
0.03	-	0.680	0.500	0.680	0.500	0.680	0.500
	0.005	0.658	0.480	0.680	0.510	0.620	0.480
	0.01	0.640	0.465	0.650	0.500	0.600	0.460
	0.05	0.580	0.440	0.630	0.480	0.530	0.450
	0.1	0.545	0.439	0.600	0.460	0.500	0.420
	0.5			0.588	0.450	0,484	0,400
0.3	-	0.712	0.520	0.712	0.520	0.712	0.520
	0.005	0.672	0.510	0.720	0.520	0.650	0.510
	0.01	0.660	0.500	0.680	0.515	0.610	0.480
	0.05	0.648	0.500	0.657	0.500	0.580	0.460
	0.1	0.560	0.470	0.633	0.500	0.540	0.450
	0.5			0.620	0.480	0.518	0.444
3.0	-	0.735	0.585	0.735	0.585	0.735	0.585
	0.005	0.690	0.585	0.790	0.540	0.680	0.550
	0.01	0.682	0.540	0.770	0.525	0.620	0.540
	0.05	0.655	0.520	0.720	0.510	0.600	0.520
	0.1	0.576	0.500	0.700	0.510	0.560	0.500
	0.5			0.684	0.500	0,533	0,500

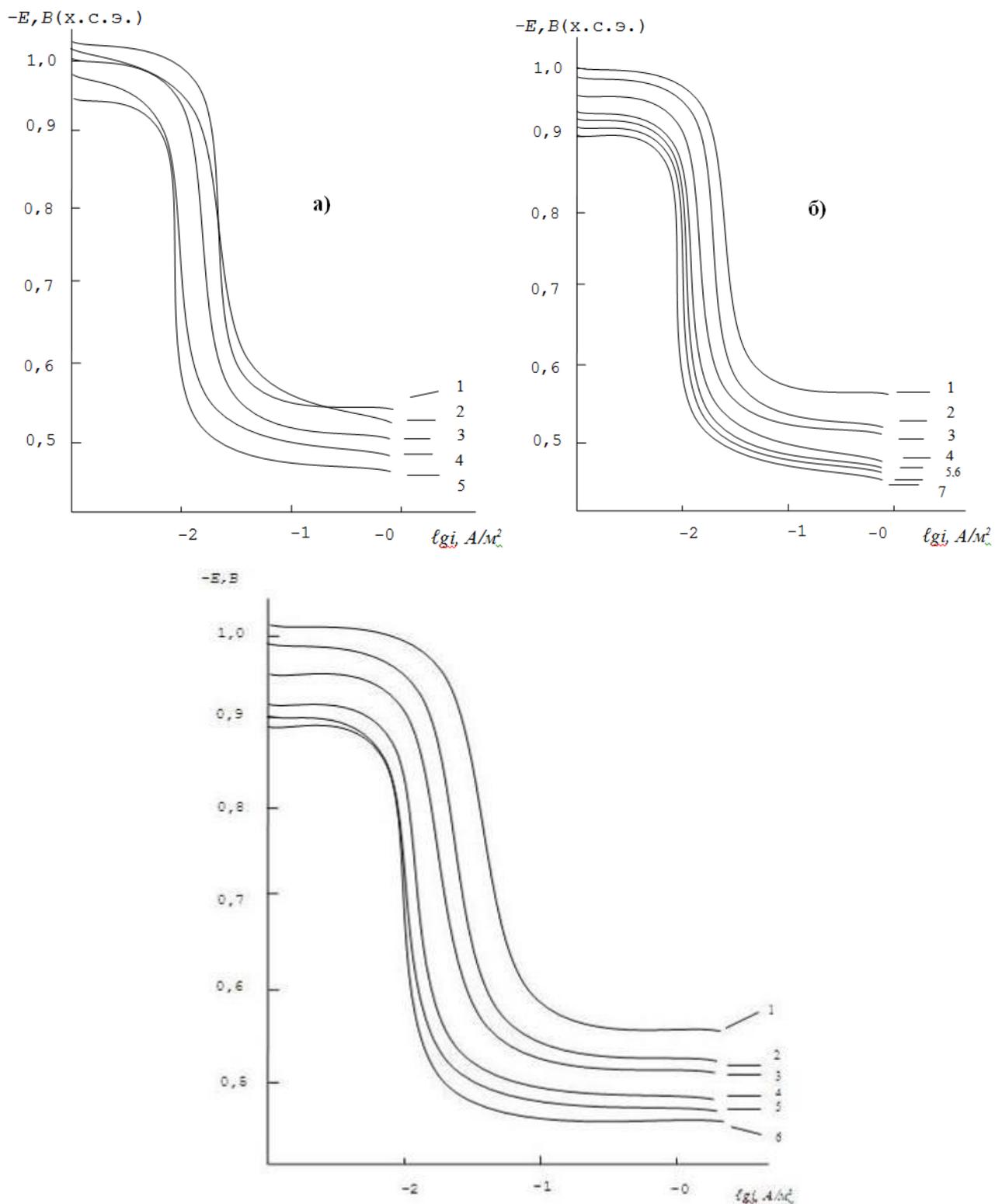


Рисунок 4.5- Анодные ветви потенциодинамических (2мВ/с) кривых сплава АЖ2,18 (1), содержащих литий (а), бериллий (б) и магний (в), мас. %: 0.005 (2); 0.01(3); 0.05 (4); 0,1 (5); 0,5 (6), в среде электролита 3%-ного NaCl.

Таблица 4.11- Зависимость скорости коррозии сплавов АЖ2.18-Li, (Be, Mg), в среде электролита NaCl

Среда NaCl, %	Содержание Li, Be, и Mg в сплаве, мас. %	Скорость коррозии					
		Сплавов с Li		Сплавов с Be		Сплавов с Mg	
		$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		A/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> ·час	A/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> ·ч	A/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> ·ч
0.03	-	0.92	3.1	0.92	3.1	0.92	3.1
	0.005	0.73	2.5	0.88	2.95	0.74	2.48
	0.01	0.65	2.2	0.74	2.48	0.68	2.28
	0.05	0.52	1.8	0.69	2.31	0.60	2.01
	0.1	0.48	1.6	0.62	2.07	0.52	1.74
	0.5			0.60	2.01	0.50	1.67
0.3	-	1.10	3.4	1.10	3.4	1.10	3.7
	0.005	0.86	2.9	0.98	3.28	0.82	2.75
	0.01	0.72	2.5	0.86	2.88	0.70	2.35
	0.05	0.63	2.2	0.74	2.48	0.63	2.11
	0.1	0.58	2.0	0.70	2.35	0.54	1.81
	0.5			0.68	2.28	0.51	1.71
3,0	-	1.12	4.1	1.12	4.1	1.12	4.1
	0.005	0.93	3.2	1.10	3.68	0.86	2.88
	0.01	0.88	3.0	0.96	3.22	0.80	2.68
	0.05	0.74	2.5	0.84	2.81	0.68	2.28
	0.1	0.60	2.3	0.76	2.55	0.56	1.87
	0.5			0.70	2.35	0.53	1.77

В общем, найденные зависимости коррозионно-электрохимического поведения и установленные закономерности изменения электрохимических потенциалов могут применяться при разработке новых составов низкосортного некондиционного алюминиевых сплавов для нужд отраслей промышленности [86-118].

## ВЫВОДЫ

1. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоёмкости сплава АЖ2.18 с литием, бериллием и магнием. Показано, что с ростом легирующего компонента и температуры теплоемкость сплавов увеличивается. При переходе от сплавов с литием к сплавам с магнием величины коэффициента теплоотдачи и теплоемкость уменьшаются, далее к сплаву с бериллием несколько растёт.

2. Исследованиями температурных зависимостей изменения термодинамических функций сплава АЖ2.18 с литием, бериллием и магнием показано, что при переходе от сплавов с литием к сплаву с бериллием величины энтальпии и энтропии уменьшаются, а к сплаву с магнием растут. С ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов растёт, значение энергии Гиббса уменьшается.

3. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплава АЖ2.18 с литием, бериллием и магнием. Установлено, что окисление сплавов подчиняется параболическому закону с истинной скоростью окисления порядка  $10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ ; выявлено, что самые минимальные значения скорости окисления имеют сплавы АЖ2.18 с магнием, а максимальные – относятся к сплавам с литием. Среди легирующих элементов наибольшее значение кажущейся энергии активации характерно для сплавов с бериллием.

4. Методом ИК-спектроскопии исследованы продукты окисления сплава АЖ2.18 с литием, бериллием и магнием. Показано, что продукты окисления сплавов в основном состоят из оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При этом доминирующей фазой в продуктах окисления сплавов является оксид алюминия.

5. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение сплава АЖ2.18, легированного литием, бериллием и магнием. Показано, что добавки легирующего компонента в количествах от 0.005 до 0.05 мас.%, несколько повышают коррозионную стойкость сплава АЖ2.18 в нейтральной среде

электролита NaCl. Исследованные сплавы системы АЖ2.18– Li (Be, Mg), имея потенциал коррозии  $-0.735 \div -0.620\text{В}$ , характеризуются защитным сдвигом потенциала –  $0.735\text{ В}$  и могут обеспечить 90-95% уровня защиты стальных изделий от коррозии.

На основании выполненных исследований разработаны и защищены 5 малыми патентами Республики Таджикистан №ТJ 562, №ТJ 569 «Сплав на основе алюминия с железом», №ТJ 624 «Способ снижения окисляемости алюминиево-литиевого сплава», №ТJ 757 «Способ улучшения коррозионной устойчивости сплава алюминия с железом легированием лития» и №ТJ 823 «Способ повышения коррозионной стойкости сплавов алюминия с железом».

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л.Ф. Мондольфо.- М.: Металлургия, 1979.- 640 с.
2. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А.Е. Вол.- Т.1.- М.: Физматгиз, 1959.- 755 с.
3. Хансен, М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко.- М.: Металлургиздат, 1962.- Т.1.- 608 с.
4. Эллиот, Р.П. Структуры двойных сплавов / Р.П. Эллиот.- М.: Металлургия, 1970.- Т.1.- 456 с.
5. Шанк, Ф.А. Структуры двойных сплавов / Ф.А. Шанк.- М.: Металлургия, 1973.- 760 с.
6. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справ.изд. / В.Е. Зиновьев.- М.: Металлургия, 1989.- 384 с.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушкова.- М.: Наука, 1982.- 559 с.
8. Свойства элементов. Справочник / Под ред. М.Е. Дрица.- М.: Металлургия, 1985.- 671 с.
9. Олейников, П.П. Теплопроводность чистого железа // П.П. Олейников.- ТВТ.- Т.19.- 1981.- С. 533-542.
10. Теплопроводность твердых тел. Справочник / Под ред. А.С. Охотника.- М.: Энергоатомиздат, 1984.- 321 с.
11. Таблицы физических величин: справочник / Под ред. И.К. Кикоина.- М.: Атомиздат, 1976.- 1006 с.
12. Свойства элементов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова.- М.: Металлургия, 1976.- 559 с.
13. Зиновьев, В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах. Справочник / В.Е. Зиновьев.- М.: Металлургия, 1984.- 200 с.
14. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Г.М. Гопкинс.- М.: Металлургия, 1985.- 365 с.

15. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А. Киташев, А. Белоусов.- М.: Наука, 1973.- С.106.
16. Гуляев, А.С. / А.С. Гуляев, В.Ф. Захаров, Н.И. Бондарева // Коррозия и электрохимия цветных металлов.- М.: Metallургия, 1982.- С. 21-24.
17. Алюминиевые сплавы. Свойства, обработка, применение / Под ред. Дриц М.Е.- М.: Metallургия, 1979.- 679 с.
18. Murray, G.W., etc. // Met. A 1.- 350276.
19. Красноярский, В.В. Коррозионно-электрохимические свойства сплавов алюминия с железом в нейтральных растворах / В.В. Красноярский, Н.Р. Сайдалиев // Защита от коррозии и окружающей среды.- М.: 1991, Вып.3.- С. 14-19.
20. Филиппова, А.А. Электрохимические свойства равновесных и быстро закаленных сплавов алюминия с железом и церием / А.А. Филиппова // Тез. докл. Всес. науч.- техн. конф. «Прогресс. методы и средства защиты металлов и изделий от коррозии».- М.: 1988, Ч.2.- С. 77.
21. Медиоланская, М.М. Электрохимическое поведение сплавов Fe-Al (анодное поведение сплавов) / М.М. Медиоланская и др. // ЖПХ.- 1987.- №8.- С. 1880-1885.
22. Махсудова М.С. Коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевых сплавов с литием, бериллием, магнием и кальцием / М.С. Махсудова, М.З. Курбонова, Х.Н. Назаров, М.Т. Норова // Тез. докл. Межд. конф. «Горные регионы Центральной Азии. Проблемы устойчивого развития».- Душанбе.- 1999.- С. 60.
23. Sussek, G. Zur Lochfraß corrosion von Reinst aluminium chlorid- undsulfathaltigen Electrolyten / Sussek, G., Kesten M., Feller H.G. // Metall.- 1979.- № 10.- P. 1031-1039.
24. Franke E. // JIMMA 21.- 1045.
25. Golubev A.I., etc. // JIMMA 32.- 1151; Met A 1.- 350257.
26. Tsygankova L.E., etc. // JIMMA 2.- 915.
27. Ergebnissedes Forschungs- Entwicklungs – programnes «Korrosion».

28. Korrosionsschutz. // Werkst.Und Korros.- 1984.- 35.- № 12.- P. 565-583.
29. Ганиев, И.Н. Коррозия двойных сплавов алюминия с элементами периодической системы / И.Н. Ганиев, Т.М.Умарова, З.Р.Обидов.- Германия. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011.- 208 с.
30. Басс, Н.В. Бериллий.- М.: ИЛ.- 1960.- С. 33-47.
31. Метжбежер, И.Л. Применение алюминиево-бериллиевых сплавов в радиотехнике / И.Л. Метжбежер, К.Н. Милицкий // Тр. Моск. ин-та радиотех. электрон. и автоматики.- РЖМет.- 1973.- №11.- С. 249-254.
32. Nielsen I.W., Baenringer N.S. Metallurgy of beryllium / I.W. Nielsen, N.S. Baenringer // ActaCrystallogr.- 7.2.- 1954.- P. 132.
33. Коган, Б.И. Бериллий / Б.И. Коган.- М.: Наука, 1975.- 371 с.
34. Laube, E. The crystal structure of ScBe<sub>13</sub> / Laube E., Nawotny H. Monatsh.Chem.- 1962.- 93.3.- P. 681.
35. Krupotkin Y., etc. // ЖИММА 32.- P. 1125.
36. Bowen M.G., etc. // ЖИММА 16.- P. 11.
37. Laissus J., etc. // ЖИММА 13.- 455.- 14.- P. 365.
38. Курдюмов, А.В. Металлические примеси в алюминиевых сплавах / Курдюмов А.В., Инкин С.В., Чулков В.С., Шадрин Г.Г.- М.: Metallurgia, 1988.- 143 с.
39. Иванов, В.Е. Металлокерамические композиции на основе бериллия / В.Е. Иванов, В.Ф. Зелинский, В.К. Хоренко // Порошковая металлургия, 1968.- №7.- С. 33-36.
40. Максименко, В.И. Исследование кинетики окисления алюминиевых сплавов в жидком состоянии / В.И. Максименко, М.И. Максименко // Новое в технологии металлургических процессов.- Красноярск. СО АН СССР.- 1973.- С. 15-20.
41. Чистяков, Ю.Д. Электронографическое изучение процессов окисления алюминиевых сплавов / Ю.Д. Чистяков, М.В. Мальцев // Кристаллография.- 1957.- Т. 2.- Вып. 5.- С. 628-633.
42. Норова, М.Т. Коррозия алюминиево-литиевых сплавов с

щелочноземельными металлами / М.Т. Норова, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева.- Германия: Изд. дом LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012.- 100 с.

43. Иброхимов, Н.Ф. Физикохимия сплава АМг2 с редкоземельными металлами / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Х.О. Одинаев.- Душанбе.- Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, 2016.- 153 с.

44. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения в. монотонном режиме / Е.С. Платунов.- М.: Энергия, 1973.- 144 с.

45. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 510. Установка для измерения теплоемкости твердых тел / З. Низомов, Б. Гулов, Р. Саидов, З.Р. Обидов, Ф. Мирзоев, З. Авезов, Н.Ф. Иброхимов // Приоритет изобретения от 03.10.2011г.

46. Измерение удельной теплоемкости твердых тел методом охлаждения / З. Низомов, Б. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Авезов // Вестник Таджикского национального университета.- 2010.- Вып. 3(59).- С.136-141.

47. Brooks, R.E. Bingham the specific heat of aluminum from 330 to 890°K and contributions from the formation of va Cencies and anharmonic effects Original Research Article / R.E. Brooks // Journal of Physics and Chemistry of Solids.- 1968.- V.29.- Is.9.- P. 1553-1560.

48. Гулов, Б.Н. Исследование температурной зависимости термодинамических свойств сплава АК1+2%Cu / Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Низомов // Вестник Таджикского технического университета.- 2011.- Вып. 3.- С. 123-130.

49. Маджидов, Х. Теплоемкость особо чистого алюминия в зависимости от температуры / Х. Маджидов, Б. Аминов, М. Сафаров и [др.] // ДАН ТаджССР.- 1990.- Т. 33.- № 6.- С. 380-383.

50. Низомов, З. Исследование температурной зависимости удельной теплоемкости алюминия марок ОСЧ и А7 / З. Низомов, Б. Гулов, И.Н. Ганиев и [др.] // ДАН Республики Таджикистан.- 2011.- Т. 54.- № 1.- С. 53-59.

51. Дасоян, М.А. Химические источники тока // М.А. Дасоян.- М.-Л.: Госэнергоиздат, 1961.- 231 с.

52. Муллоева, Н.М. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплавов системы Pb-Sr / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Х.А. Махмадуллоев // Известия Самарского научного центра Российской Академии наук.- 2014.- Т. 6.- № 6.- С. 38-42.

53. Муллоева, Н.М. Теплофизические и термодинамические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Х.А. Махмадуллоев.- Германия: Изд. дом LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013.- 62 с.

54. Иброхимов, Н.Ф. Влияние церия на теплофизические свойства сплава AMg<sub>2</sub> / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, З. Низомов, Н.И. Ганиева, С.Ж.Иброхимов // Физика металлов и металловедение.- 2016.- Т. 117.- №1- С. 53-57.

55. Иброхимов, Н.Ф. Теплофизические свойства сплава AMg<sub>2</sub> с редкоземельными металлами / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, З. Низомов.- Германия: Изд. дом LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014.- 86 с.

56. Азимов, Х.Х. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамические функции сплава Al+2.18%Fe / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев // Мат. I науч.-практ. конф. студ., магис. и асп. «Таджикская наука-ведущий фактор развития общества».- ТГУ им. ак. М.С. Осими.- 2016.- С. 108-113.

57. Джайлоев, Дж.Х. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамические функции сплава AJZ<sub>2,18</sub> / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Азимов // Сб. мат. XIV Нумановских чтений «Вклад молодых ученых в развитие химической науки».- Институт химии АН Республики Таджикистан.- 2016.- С. 134-138.

58. Азимов, Х.Х. Влияние лития на термодинамические функции сплава AJZ<sub>2,18</sub> / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев // Мат. Респ. науч. конф. «Вклад молодых ученых в развитие науки».- Худжанд.- 2017.- С. 297-302.

59. Азимов, Х.Х. Влияние лития на теплоёмкость и коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава AJZ<sub>2,18</sub> / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонзода, Дж.Х. Джайлоев // Сб. мат. XIV Нумановских чтений «Вклад

молодых ученых в развитие химической науки».- Институт химии АН Республики Таджикистан.- 2017.- С. 112-116.

60. Азимов, Х.Х. Влияние лития на теплоёмкость и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонзода, Н.Ф. Иброхимов // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова.- 2018.- Т. 16.- №1.- С. 37–44.

61. Азимов, Х.Х. Полиномы температурной зависимости теплоемкости сплава АЖ2.18 с литием / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонзода, Ш.А. Назаров // Мат. Респ. науч.-практ. конф. «Наука и техника для устойчивого развития» Технологический университет Таджикистана.- 2018.- С. 175-181.

62. Азимов, Х.Х. Влияние бериллия на теплоёмкость и коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ2.18 / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев // Мат. II науч.-практ. конф. студ., магис. и асп. «Таджикская наука-ведущий фактор развития общества».- ТТУ им. М.С. Осими.- 2017.- С. 155-158.

63. Азимов, Х.Х. Влияние бериллия на термодинамические функции сплава АЖ2.18 / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонзода // Мат. Респ. науч.-практ. конф. «Вклад молодых учёных в инновационное развитие Республики Таджикистан».- Технологический университет Таджикистана.- 2017.- С. 11-16.

64. Азимов, Х.Х. Полиномы температурной зависимости теплоемкости сплава АЖ2.18 с бериллием / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонзода, Дж.Х. Джайлоев // Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан».- Институт химии АН Республики Таджикистан.- 2018.- С. 62-65.

65. Азимов, Х.Х. Полиномы температурной зависимости теплоемкости сплава АЖ2,18 с магнием / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Н.Ф. Иброхимов // Межд. науч.-практ. конф. «Роль информационно-коммуникационных технологий в информационном развитии Республики Таджикистан».- Технологический университет Таджикистана.- 2017.- С. 378-384.

66. Азимов, Х.Х. Влияние магния на термодинамические функции сплава

АЖ2.18 / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонзода // Мат. Респ. науч.-практ. конф. «Современные проблемы естественных наук».- Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова в г. Душанбе.- 2017.- С. 120-124.

67. Ниёзов, Х.Х. Сплавы особочистого алюминия с редкоземельными металлами / Х.Х. Ниёзов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев.- Душанбе:ООО «Сармад – Компания».- 2017.- 146 с.

68. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер.- М.: Metallurgia, 1987.- 184 с.

69. Исмонов, Р.Д. Кинетика окисления сплава  $Al+1\%Be$ , легированного галлием, в твердом состоянии / Р.Д. Исмонов, И.Н. Ганиев, А.М. Сафаров, Х.Х. Азимов // Вестник Таджикского национального университета.- 2017.- №1/4.- С. 134-138.

70. Назаров, Ш.А. Влияние неодима на кинетику окисления сплава  $Al+6\%Li$  в твердом состоянии / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонзода, Н.И. Ганиева, Х.Х. Азимов // Мат. Респ. науч.-практ. конф. «Наука и техника для устойчивого развития».- Технологический университет Таджикистана.- 2018.- С. 188-190.

71. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления сплавов системы  $Al-Ge$  в неизотермических условиях // И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева, Н.А. Курбонова // Тез. докл. IV Всес. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов.- Свердловск.- 1986.- С. 198.

72. Джураева, Л.Т. Кинетика высокотемпературного окисления сплавов системы  $Al-La (Ce, Pr)$  / Л.Т. Джураева, И.Н. Ганиев, Н.А. Курбонова // Тез. докл. IV Уральской конф. по высокотемпературной физической химии и электрохимии.- Свердловск.- 1985.- С. 199.

73. Ганиев, И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-неодим / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева // Расплавы.- 1995.- №4.- С. 41-46.

74. Гулов, С.С. Физико-химические свойства медистых силуминов, легированных элементами подгруппы германия.- Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук.- Душанбе, 2010.- 160 с.

75. Раджабалиев, С.С. Кинетика окисления сплава  $Al+2,18\%Fe$ , модифицированного свинцом и висмутом, в твердом состоянии / С.С. Раджабалиев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, А.Э. Бердиев // Вестник Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими.- №4 (28).- 2014.- С. 69-73.

76. Хакимов, А.Х. Влияние церия на кинетику окисления твердого сплава  $Al+2.18\%Fe$  / А.Х. Хакимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, А.Э. Бердиев // Известия АН Республики Таджикистан.- 2012.- №3 (148).- С. 87-91.

77. Азимов, Х.Х. Кинетика окисления сплава  $Al+2.18\%Fe$ , модифицированного литием, в твердом состоянии / Х.Х. Азимов, И.Т. Амонов, А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев // Доклады Академии наук Республики Таджикистан.- 2015.- Т. 58.- №1.- С. 67-71.

78. Азимов, Х.Х. Влияние лития на кинетику окисления сплава  $Al+2.18\%Fe$ , модифицированного литием, в твердом состоянии / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, Дж.Х. Джайлоев, М.Ш. Джураева, Л.А. Бокиев // Мат. Респ. конф. «Состояние химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях Республики Таджикистан».- ТГПУ.- 2015.- С. 18-21.

79. Азимов, Х.Х. Высокотемпературное окисление сплава  $Al+2.18\%Fe$  с литием / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, А.Э. Бердиев, Дж.Х. Джайлоев // Сб. мат. Респ. науч.-практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан».- Институт химии АН Республики Таджикистан.- 2016.- С. 93-96.

80. Горо, Н. Коррозия алюминия и его сплавов / Н. Горо // Босекугидаюзу, 1978.- С. 194-202.

81. Huneler, F. Mechanism of pit growth on aluminum under open circuit conditions / F. Huneler, H. Bohni // Corrosion USA.- 1984.- 40.- №10.- P. 534-540.

82. Назаров, А.П. Анодное растворение алюминия в присутствии галогенид – ионов / А.П. Назаров, А.П. Лисовский, Ю.Н. Михайловский // Защита металлов.- 1991.- Т. 27.- №1.- С. 13-18.

83. Умарова, Т.М. Коррозионно–электрохимическое поведение алюминия различной степени чистоты в нейтральной среде / Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев //

Доклады АН Республики Таджикистан.- 2003.- Т.XLVI.- №1-2.- С. 53-57.

84. Умарова, Т.М. Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральных средах /Т.М.Умарова, И.Н.Ганиев.- Душанбе: Дониш, 2007.- 258 с.

85. Лун, А.Р. Алюминий и его сплавы / А.Р. Лун, А.А. Суслина.- Самара: Самарск. Гос.тех. университет.- 2013.- 81 с.

86. Азимов, Х.Х. Влияние добавок лития на анодное поведение сплава Al+2.18Fe / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, А.М. Сафаров // Мат. VI-й Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования».- ТТУ.- 2012.- С. 309-311.

87. Азимов, Х.Х. Анодное поведение сплава Al+2.18%Fe, легированного литием, в среде электролита 3%-ного NaCl / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов // Мат. Респ. конф. «Комплексообразование в растворах».- ТНУ.- 2012.- С. 44.

88. Азимов, Х.Х. Влияние хлорид-ионов на изменение потенциала коррозии сплава Al+2.18%Fe, легированного литием / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Дж.Х. Джайлоев // Мат. Респ. науч.-практ. конф. «Внедрение наукоёмкой техники и технологий в производстве».- ТУТ.- 2013.- С. 3-5.

89. Азимов, Х.Х. Изменение потенциала коррозии сплава Al+2.18%Fe, легированного литием в среде электролита 0,3% -ного NaCl / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Дж.Х. Джайлоев // Сб. Межд. конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения».- ТНУ.- 2013.- С. 32-34.

90. Азимов, Х.Х. Потенциодинамическое исследование сплава Al+2.18%Fe, модифицированного литием, в среде электролита NaCl / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Дж.Х. Джайлоев // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - Т.59.- №2.- 2016.- С. 74-78.

91. Азимов, Х.Х. Сравнительное исследование анодного поведения сплава АЖ2.18, модифицированного литием, бериллием и магнием, в среде

электролита NaCl / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, М.Ш. Джураева // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова.- 2017.- Т.15.- № 3.- С. 45–53.

92. Азимов, Х.Х. Анодное поведение сплава Al+2.18%Fe, легированного бериллием / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, М.Т. Норова // Сб. Респ. конф. «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов».- ТНУ.- 2013.- С. 67-69.

93. Азимов, Х.Х. Изменение потенциала коррозии сплава Al+2.18%Fe, легированного бериллием, в среде электролита 3%-ного NaCl / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, А.М. Сафаров, И.Т. Амонов // Вестник Технологического университета Таджикистана.- 2014.- №1(22).- С. 6-8.

94. Азимов, Х.Х. Потенциодинамическое исследование сплава Al+2.18%Fe, модифицированного бериллием, в среде 0,03% NaCl / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Дж.Х. Джайлоев // Вестник Таджикского технического университета.- 2014.- Т.2. №26.- С. 73-75.

95. Азимов, Х.Х. Исследование анодного поведения сплава АЖ2.18, легированного бериллием, в среде электролита 3%-ного NaCl / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, А.Х. Хакимов // Мат. науч.-практ. сем. «Наука-производству».- НИТУ «МИСиС».- 2017.- С. 7-10.

96. Азимов, Х.Х. Анодное поведение сплава Al+2.18%Fe, легированного магнием / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Р.Д. Исмонов, А.Х. Хакимов // Мат. VII-й Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования».- ТТУ.- 2014.- Ч. 1.- С. 173-176.

97. Азимов, Х.Х. Потенциал коррозии сплава Al+2.18%Fe, легированного магнием, в среде 0,03% NaCl / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, М.Ш. Джураева, Дж.Х. Джайлоев // Мат. Межд. конф. «Химия рения».- ТНУ.- 2014.- С. 36-37.

98. Азимов, Х.Х. Анодное поведение сплава Al+2.18%Fe, легированного магнием, в среде электролита 0.3%-ного NaCl / Х.Х. Азимов, Дж.Х. Джайлоев,

И.Т. Амонов, М.Ш. Джураева, Л.А. Бокиев // Мат. I Межд. форума «Молодежь - интеллектуальный потенциал развития страны».- ТУТ.- 2015.- С. 33-37.

99. Азимов, Х.Х. Потенциодинамическое исследование сплава АЖ2.18, модифицированного магнием, в среде электролита NaCl / Х.Х. Азимов, А.Э. Бердиев, Р.Д. Исмонов // Мат. Респ. науч.-практ. конф. «Перспективы развития естественных наук».- РТСУ.- 2018.- С. 62-65.

100. Джайлоев, Дж.Х. Влияние хлорид-ионов на анодное поведение сплава Al+2.18%Fe, легированного кальцием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Х.Х. Азимов // Мат. Респ. науч.-практ. конф. «Внедрение наукоёмкой техники и технологий в производстве».- ТУТ.- 2013.- С. 12-14.

101. Джайлоев, Дж.Х. Потенциодинамическое исследование сплава Al+2.18%Fe, легированного барием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Х.Х. Азимов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.- 2014.- Т. 57.- № 2.- С. 97-98.

102. Умаров, М.А. Коррозионно-электрохимические характеристики сплава свинца с магнием в среде электролита 3%-ного NaCl / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, Х.Х. Азимов // Вестник Таджикского технического университета.- ТТУ.- 2014.- №3 (27).- С. 67-69.

103. Джайлоев, Дж.Х. Потенциодинамическое исследование сплава Al+2.18%Fe, легированного стронцием, в среде 3%-ного NaCl / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Х.Х. Азимов, М.Ш. Джураева // Мат. Межд. конф. «Химия рения».- ТНУ.- 2014.- С. 38-39.

104. Джайлоев, Дж.Х. Влияние хлорид-ионов на анодное поведение сплава Al+2.18%Fe, легированного стронцием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Х.Х. Азимов // Сб. ст. и тез. Респ. науч.-практ. конф. «Роль молодёжи в решении важнейших проблем в процессе глобализации».- 2014.- С. 140-143.

105. Джайлоев, Дж.Х. Влияние хлорид-ионов на анодное поведение сплава Al+2.18%Fe, легированного барием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Азимов, М.Ш. Джураева, Л.А. Бокиев // Мат. Респ. конф. «Состояние

химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях Республики Таджикистан».- ТГПУ.- 2015.- С. 57-59.

106. Джайлоев, Анодное поведение сплава  $Al+2.18\%Fe$ , легированного кальцием, в среде электролита  $NaCl$  / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Х.Х. Азимов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.- 2015.- Т. 58.- № 12.- 2015.- С. 38-42.

107. Джураева, М.Ш. Влияние галлия на потенциал свободной коррозии сплава АЖ5К10 / М.Ш. Джураева, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Х.Х. Азимов // Мат. науч.-прак. конф. «Разработка комплексной технологии полезные ископаемые Таджикистана.- Чкаловск.- 2016.- С. 32-34.

108. Бокиев, Л.А. Влияние лития на потенциал свободной коррозии сплава АЖ5К10 / Л.А. Бокиев, И.Н. Ганиев, Дж.Х. Джайлоев, Х.Х. Азимов, У.Ш. Якубов // Сб. мат. респ. науч.-практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан».- Институт химии АН Республики Таджикистан.- 2016.- С. 113-114.

109. Исмонов, Р.Д. Влияние галлия на потенциал коррозии сплава  $Al+1\%Be$  в среде электролита 3%-ного  $NaCl$  / Р.Д. Исмонов, И.Н. Ганиев, А.М. Сафаров, Х.Х. Азимов // Сб. мат. Респ. науч.-практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан».- Институт химии АН Республики Таджикистан.- 2016.- С. 114-116.

110. Исмонов, Р.Д. Потенциодинамическое исследование сплава АБ с таллием в среде электролита  $NaCl$  / Р.Д. Исмонов, И.Н. Ганиев, Х.О. Одиназода, А.М. Сафаров, Х.Х. Азимов // Мат. Респ. науч.-практ. конф. «Перспективы развития естественных наук».- 2018.- РТСУ.- С. 7-10.

111. Обидов, З.Р. Физикохимия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев.- Душанбе: «Андалеб-Р», 2015.- 334 с.

112. Амонов, И.Т. Коррозия сплава  $Al+2.18\%Fe$ , легированного элементами подгруппы иттрия / И.Т. Амонов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов.- Германия: Изд. дом LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011.- 93 с.

113. Муллоева, Н.М. Потенциодинамическое исследование сплавов системы Pb-Sr в нейтральной среде / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев // Коррозия: материалы и защита.- 2013.- № 3.- С. 19-23.

114. Кечин, В.А. Цинковые сплавы / В.А. Кечин, Е.Я. Люблинский.- М: Металлургия, 1986.- 247 с.

115. Умарова, Т.М. Анодные сплавы алюминия с марганцем, железом и редкоземельными металлами / Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев // Душанбе: Дониш, 2009.- 232 с.

116. Ганиев, И.Н. Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральных средах / И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, З.Р. Обидов.- Германия.- Изд. дом. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011.- 198 с.

117. Одинаев, Ф.Р. Влияние олова на анодное поведение сплава АЖ 4,5 в среде электролита NaCl / Ф.Р. Одинаев, А.Г. Сафаров, Д.С. Курякшоев, А.А. Ақобиров, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан.- 2015.- Т. 58.- № 9.- С. 835–839.

118. Одинаев, Ф.Р. Потенциодинамическое исследование сплава АЖ4.5, легированного свинцом, в среде электролита NaCl / Ф.Р. Одинаев, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, У.Ш. Якубов // Обработка сплошных и слоистых материалов.- 2016.- № 2 (45).- С. 64-68.

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ПАТЕНТӢ

## ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд **Азимов Х.Х.**

муаллифи ихтирои *Хула дар асоси алюминий бо оҳан*

Ба ихтироъ  
нахустпатенти № ТҶ 562      лода шудааст.

Дорандаи  
нахустпатент **Ғаниев И.Н.**  
Сарзамин **Ҷумҳурии Тоҷикистон**

Ҳаммуаллиф(он) **Ғаниев И.Н., Амонов И.Т., Ҷайлоев Ҷ.Х.**

Аввалияти ихтироъ **16.11.2012**

Таърихи рузи пешниҳоди ариза **16.11.2012**

Аризаи № **1200752**

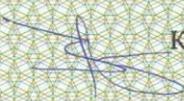
Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

**5** шони с. **2013** ба кайд гирифта шуд

Нахустпатент  
этибор дорад аз **16 ноябри** с. **2012** то **16 ноябри 2022** с.

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

ДИРЕКТОР

  
Курбанов Ҷ.Ҷ.



ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ПАТЕНТӢ

## ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд **Азимов Х.Х.**

муаллифи ихтирон *Хула дар асоси алюминий бо оҳан*

Ба ихтироъ  
нахустпатенти № ТҶ 569 даода шудааст.

Дорандаи  
нахустпатент **Ғаниев И.Н.**  
Сарзамин **Ҷумҳурии Тоҷикистон**

Ҳаммуаллиф(он) **Ғаниев И.Н., Амонов И.Т., Сафаров А.М., Ғаниева Н.И.,  
Азимов П.Х., Турсунов А.А., Иброҳимов Н.Ф., Ҷайлоев Ҷ.Х.**

Аввалияти ихтироъ 09.11.2012

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 09.11.2012

Аризаи № 1200751

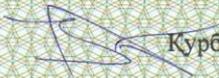
Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

5 юни с. 2013 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент  
этибор дорад аз 9 ноябри с. 2012 то 9 ноябри 2022 с.

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

ДИРЕКТОР

 Курбонов Ҷ.Ҷ.



ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ПАТЕНТӢ

## ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Азимов Х.Х.

муаллифи ихтирои

*ТАРЗИ ПАСТ НАМУДАНИ ОКСИДШАВИИ  
ХУЛАҲОИ АЛЮМИНИЙ БО ЛИТИЙ*

Ба ихтироъ  
нахустпатенти № ТҶ 624                      дода шудааст.

Дорандаи                      Назаров Ш. А.,  
нахустпатент  
Сарзамин                      Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он)            Фаниев И.Н., Назаров Ш.А., Эшов Б.Б., Норова М.Т.,  
Қурбонов Ф.Б., Ҳақимов Ф.Қ., Фаниева Н.И.

Аввалияти ихтироъ            23.12.2013

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза    23.12.2013

Аризаи №                      1300830

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

24 июли                      с. 2014                      ба кайд гирифта шуд

Нахустпатент  
эътибор дорад аз            23 декабри                      с. 2013                      то                      23 декабри 2023 с.

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

ДИРЕКТОР

Қурбонов Ҷ.Ҷ.



ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ПАТЕНТӢ

## ГУВОҲНОМА

Шахрванд Азимов Х.Х.

муаллифи ихтирои *ТАРЗИ БЕҲТАР НАМУДАНИ УСТУВОРӢ БА ЗАҲИЗАНӢИ  
ХУДАИ АЛЮМИНИЙ БО ОҶАН, КИ БО ЛИТӢИ ЧАВҲАРОНИДА ШУДААСТ*

Ба ихтироъ  
нахустпатенти № ТҶ 757 дода шудааст.

Дорандаи  
нахустпатент Ғаниев И.Н.  
Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ғаниев И.Н., Одинаев Х.О., Амонов И.Т.,  
Сафаров А.М., Ғаниева Н.И., Назаров Ш.А.,  
Иброҳимов Н.Ф., Чайлоев Ч.Х., Зокиров Ф.Ш.

Аввалияти ихтироъ 27.03.2014

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 27.03.2014

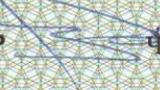
Аризаи № 1400844

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

11 апрели с. 2016 ба кайд гирифта шуд

Нахустпатент  
эътибор дорад аз 27 марти с. 2014 то 27 марти 2024 с.

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

ДИРЕКТОР  Ч. Чумбаҳонзода



ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ПАТЕНТӢ

## ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Азимов Х.Х.

муаллифи ихтирон *Тарзи баландбардории ба зангзани устувори хӯлаҳои  
алюминий бо оҳан*

Ба ихтироъ  
нахустпатенти № ТҶ 823 дода шудааст.

Дорандаи  
нахустпатент Ғаниев Изатулло Наврузович

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ғаниев И.Н., Амонов И.Т., Ғаниева Н.И., Одинаев Х.О.,  
Норова М.Т., Раҷабалиев С.С., Гулов С.С.

Аввалияти ихтироъ 11.02.2016

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 11.02.2016

Аризаи № 1601007

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

11 январи с. 2017 ба кайд гирифта шуд

Нахустпатент  
эътибор дорад аз 11 феввали с. 2016 то 11 феввали с. 2026

Ин гувоҳнома хангоми амали гардонидани ҳукуки  
имтиёзхое, ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузории  
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Ч. Ҷумъахонзода

