На правах рукописи

ОДИНАЕВ ФАТХУЛЛО РАХМАТОВИЧ

СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ4.5 С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ

2.6.17 – Материаловедение

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Душанбе – 2022

Работа выполнена в лаборатории «Коррозионностойкие материалы» ГНУ «Институт химии им. В. И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана».

Научный руководитель: **Сафаров Амиршо Гаибович** – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ГНУ «Физико-технический институт им. С.У. Умарова НАН Таджикистана»

Научный консультант: **Ганиев Изатулло Наврузович** – доктор химических наук, академик Национальной академии наук Таджикистана, профессор

Официальные оппоненты: **Зарипова Мохира Абдусаломовна** - доктор технических наук, доцент кафедры «Теплотехника и теплоэнергетика» Таджикского технического университета им. академика М.С.Осими

Рахимов Фируз Акбарович - кандидат технических наук, учёный секретарь ГУ «Центр по исследованию инновационных технологий» НАН Таджикистана

Ведущая организация: Кафедра «Физической и коллоидной химии» Таджикского национального университета

Защита состоится «12» декабря 2022 года в 9^{00} часов на заседании диссертационного совета 73.1.002.02 при ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана» по адресу: 734063, Республика Таджикистан г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана» www.chemistry.tj.

Автореферат разослан «_____» _____ 2022 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук **Халикова Л.Р.**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Непрерывный технический прогресс в автомобилестроении, тракторостроении, самалиётостроении, ракетостроении и других отраслях народного хозяйства требует значительного увеличения объема производства различных алюминиевых и других цветных металлов повышенного их качества. Алюминию и сплавам на его основе принадлежит особое место в выполнении этой задачи. Сравнительно небольшая плотность в сочетании с высокими физико-механическими характеристиками, а также значительные сырьевые ресурсы способствуют широкому внедрению алюминия и алюминиевых сплавов в различные отрасли промышленности. Алюминиевые сплавы применяют в машиностроении вместо стали, чугуна и других материалов с целью обеспечения снижения удельной металлоемкости конструкций, т.е. отношения массы машины к ее мощности. Как следует из литературных данных, такое развитие сохранится и в будущем.

В связи с широким использованием алюминиевых сплавов в различных областях промышленности в настоящее время к ним возрос интерес исследователей.

Железо всегда присутствует в алюминии и оно является преобладающей примесью технического алюминия, а также основной примесью чистого алюминия. Оно часто попадает в алюминий при использовании стальной оснастки при плавке и литье и при замешивании в расплаве. Железо добавляют исключительно как вспомогательный элемент для того, чтобы литейный сплав легко отлипал от стенок формы.

Технический алюминий с повышенным содержанием железа не находит применения на практике в связи с целым рядом недостатков. Прежде всего, это низкая пластичность и коррозионная стойкость, не удовлетворительная электропроводность и т.д. Поэтому такой металл не находит применения, за исключением того, что частично используется для раскисления и дегазации стали. Иногда для того, чтобы улучшить сортность такого металла проводиться перемешивание с более чистым металлом взятого из другой электролизной ванны.

Тема диссертационной работы входила в «Стратегию Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2010 – 2015г.» и в программу «Внедрения важнейших разработок в Республике Таджикистан на 2010-2015г.» а также в программу по ускоренной индустриализации страны на 2020-2040г.г.

Целью работы является установление термодинамических, кинетических и анодных свойств алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом и использование их при разработке состава новых композиций сплавов для нужд промышленности.

Задачи исследования:

- изучение температурных зависимостей теплоемкости и термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом.

- изучение кинетики окисления тройных сплавов систем АЖ4.5– Sn (Pb, Bi), в твердом состоянии и определение механизма процесса их окисления;

- экспериментальное определение влияния олова, свинца и висмута на анодное поведение алюминиевого сплава АЖ4.5, в нейтральной среде электролита NaCl;

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

Научная новизна исследований. На основе экспериментальных исследований установлены:

- температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функции (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом;

- изменения кинетических и энергетических характеристик процесса окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом, в твердом состоянии;

- место легирующих элементов в формировании фазового состава продуктов окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом, и определении их роль в механизме окисления;

- закономерностей изменения анодных характеристика алюминиевого АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом, в среде электролита NaCl, различной концентрации.

Практическая значимость работы заключается в разработке металлургического способа улучшения коррозионной стойкости алюминиевого сплава АЖ4.5 путём микролегирования добавками олова, свинца и висмута и защитой их малыми патентами Республики Таджикистан.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости и изменений термодинамических функции алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом;

- кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом, а также механизмы окисления сплавов. Результаты расшифровки продуктов окисления сплавов и установлении их роли в формировании механизма окисления;

- зависимости анодных характеристик и скорости коррозии алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом от концентрации легирующего компонента, в среде электролита NaCl;

- оптимальные составы сплавов, которые отличаются 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 сборе, анализе литературных данных, нахождении эффективных способов решения поставленных задач; проведению экспериментальных работ в лабораторных условиях; статистическая обработке экспериментальных результатов, формулировке основных положений и выводов диссертации, а также написании статьей по теме диссертации.

Степень достоверности и апробация исследования обеспечена современными методами исследования, качественным соответствием полученных результатов с известными имеющимся в литературе экспериментальными данными и теоретическими представлениями. Опыты проводились на приборами прошедших аккредитацию.

Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях, симпозиумах и форумах:

Международные: Международной научно-практической конференции студентов, магистрантов, соискателей и учёных «Мухандис-2019» (ТТУ им. М.С. Осими, Душанбе, 2019); XV Нумановских чтениях «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан» (Институт химии им. В.И. Никитина, Душанбе, 2019); XXI Международной научно-практической конференции металлургия: технологии, инновации, качество («Металлургия-2019» СибГИУ); Международной научно-практической конференции «Современные проблемы математики и её приложений», посвященной 70-летию академика Илолова М. (Институт математики АН РТ, Душанбе, 2018); VIII Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан», посвященной «Дню химика» (Душанбе, 2018); V Международной конференции «Современные проблемы физики», посвященной 25-летию государственной независимости Республики Таджикистан (Душанбе, 2017); XIII Международной научно-практической конференции «Нумановские чтения», посвященной 70-летию образования Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан (Душанбе, 2016).

Республиканские: Республиканской научно-практической конференции «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан» (Технический колледж ТТУ им. М.Осими, Душанбе, 2019); Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы полупроводниковый физики» посвященной 80-летию со дня рождения д.х.н., профессора, Каримова С.К. (Куляб -2019); Республиканской научно-практической конференции «Наука и техника для устойчивого развития» (Душанбе, 2018); Республиканской научно-практической конференции «Перспективы развития естественных наук», посвященной реализации «Программы развития естественных, математических и химических наук на 2010-2020 годы» и «Государственной программы экологии в Республики Таджикистан на 2009-2019 годы» (РТСУ, Душанбе, 2018); Республиканской научно-практической конференции «Развития естественных наук в период независимости Республики Таджикистан» (Бустон, 2017); Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан», посвященной «Дню химика» и 80-летию со дня рождения д.т.н., профессора, академика Международной инженерной академии Вахобова А.В. (Душанбе 2016); Республиканской научно-практической конференции

«Технология комплексной переработки полезных ископаемых Таджикистана» (Горно-металлургический институт Таджикистана, Бустон, 2016);

Публикации. Результаты работы отражены в 32 научных публикациях, из которых 8 – статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерация: «Металлы», «Известия вузов. Цветная металлургия», «Вестник Сибирского государственного индустриального университета», «Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)», «Доклады Академии наук Республики Таджикистан»; «Обработка сплошных и слоистых материалов» Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова, и «Вестник Таджикского педагогического университета (серия естественных наук), и 18 – статьи в материалах международных и республиканских конференций, а также получено 6 малых патентов Республики Таджикистан.

Объем и структура исследования. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, обзора литературы, экспериментального материала, выводов, списка использованной литературы и приложений. Диссертация изложена на 157 страницах компьютерного набора, включая 32 таблиц, 54 рисунков и 124 наименование литературных источников.

Краткое содержание диссертации

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

В первой главе описаны структурообразование сплавов алюминия с железом, оловом, свинцом и висмутом и их теплофизические свойства; особенности окисления и коррозионно-электрохимического поведения сплавов алюминия с железом, оловом, свинцом и висмутом в различных средах. На основе выполненного обзора отмечено, что теплофизические свойства двойных сплавов алюминия с железом, оловом, свинцом и висмутом хорошо изучены. Имеются сведения о влиянии температуры и чистоты металлов на их тепловые и теплофизические свойства. Однако в литературе отсутствует информация о термодинамических, кинетических и анодных характеристиках тройных сплавов алюминия с железом, оловом, свинцом и висмутом.

Таким образом, в связи с отсутствием систематических данных о термодинамических, кинетических и анодных характеристиках свойствах алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом последние были взяты в качестве объекта исследования в данной диссертационной работе.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ4.5, С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ

В литературе имеются мало работ по исследованию теплоемкости чистых металлов, полученных в режиме «охлаждения». Монотонное изменение в режиме «нагрева» температуры объекта затруднено из-за существования ряда внешних факторов (теплопроводность окружающей среды, напряжение в сети питания печи и пр.), так как данные эксперименты являются многофакторными.

Более простым и приемлемым с этой точки зрения считается исследование образцов в режиме «охлаждения».

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

С достаточной для современных прикладных расчетов и технологических процессов степенью точности, теплоемкости твердых тел могут быть определены только экспериментально. При произвольной температуре для неизвестного материала получение значений теплоемкости является сложной и в то же время очень важной научно-технической задачей.

Одним из методов, позволяющих корректно установить $C_P^0 = f(T)$ для металлов и сплавов, в области высоких температур является метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов, исследуемого и эталонного, по закону охлаждения Ньютона – Рихмана.

В работе используется оригинальный метод, который основан на принципе определения удельной теплоемкости неизвестного образца по известной удельной теплоемкости другого образца (эталона) при высоких температурах. Необходимые требования для выполнения работы:

1) чтобы тела нагревались и охлаждались в строго определенных, одинаковых температурных интервалах и имели близкие коэффициенты теплоотдачи;

2) чтобы образцы имели одинаковую форму и площадь поверхности, иначе определение удельной теплоемкости будет некорректным.

Образцы изготавливаются в виде цилиндра длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставляются термопары. Каждый из них нагревают до достаточно высокой температуры, а затем дают возможность остывать, записывая температуру через определенные отрезки времени, т.е. снимая кривую охлаждения. Условия, в которых происходит остывание образцов, должны быть одинаковыми.

Расчет теплоемкости основывается на следующих уравнениях. Количество тепла, переданное образцом объёма dV за время $d\tau$, равно

$$\delta Q = C_P^0 \cdot \rho \frac{dT}{d\tau} \cdot dV \cdot d\tau, \qquad (1)$$

где C_P^0-удельная теплоемкость металла, ρ-плотность металла, T- температура образца (принимается одинаковая во всех точках образца, так как линейные размеры тела, малы, а теплопроводность металла велика).

Величину δQ можно подсчитать кроме того по закону Ньютона-Рихмана

$$\delta Q = \alpha\,(T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau, \qquad (2)$$

где dS-элемент поверхности, T_0-температура окружающей среды, α-коэффициент теплоотдачи.

Приравнивая выражения (1) и (2), получим

$$C_P^0 \cdot \rho \frac{dT}{d\tau} dV = \alpha\,(T - T_0) \cdot dS\,. \qquad (3)$$

Количество тепла, которое теряет весь объем образца, равно

$$Q = \int_V C_P^0 \cdot \rho \frac{dT}{d\tau} \cdot dV = \int_S \alpha\ \ (T - T_0) \cdot dS\,. \qquad (4)$$

Полагая, что $C_P^0, \rho, \frac{dT}{d\tau}$ не зависят от координатах точек объема, а a, T и T_0 не зависят от координат точек поверхности образца, можно написать:

$$C_P^0 \cdot \rho \cdot V \frac{dT}{d\tau} = \alpha\,(T - T_0) S \qquad (5)$$

или

$$C_P^0 \cdot m \frac{dT}{d\tau} = \alpha\,(T - T_0) S, \qquad (6)$$

где V-объем всего образца, а $\rho \cdot V = m$-масса, S-площадь поверхности всего образца.

Теплоемкость сплавов определяли по соотношение (6) для двух образцов одинакового размера при допущении, что $S_1 = S_2$, $T_1 = T_2$, $\alpha_1 = \alpha_2$ пишется так:

$$C_{P_2}^0 = C_{P_1}^0 \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2} = C_{P_1}^0 \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}\,. \qquad (7)$$

Следовательно, зная массы образцов m_1 и m_2, скорости их охлаждения и удельную теплоемкость эталона $C_{P_1}^0$, можно вычислить удельную теплоемкость неизвестного образца $C_{P_2}^0$ из уравнения:

$$C_{P_2}^0 = C_{P_1}^0 \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2} \qquad (8)$$

где $m_1 = \rho_1 V_1$ – масса первого образца; $m_2 = \rho_2 V_2$ –масса второго образца;- $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1, \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ -скорости охлаждения образцов из эталона и изучаемого образца при данной температуре.

Измерение теплоемкости проводилось на установке, схема которой представлена на рисунке 1. Установка состоит из следующих узлов: электропечь (3) смонтирована на стойке (6), по которой она может перемещаться вверх и вниз (стрелкой показано направление перемещения). Образец (4) и эталон (5) (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндр длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары. Концы термопар подведены к цифровому многоканальному термометру (7). Цифровой многоканальный термометр подсоединен к компьютеру (8).

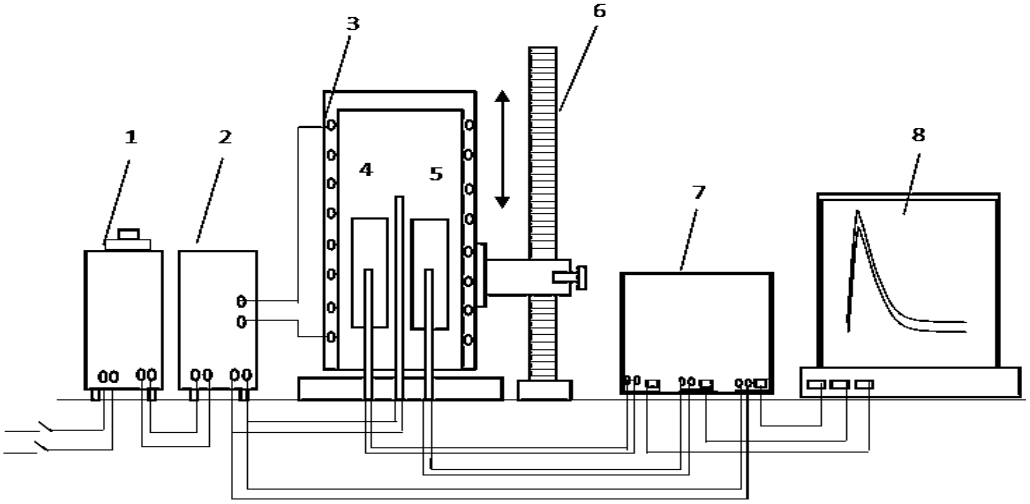


Рисунок 1 – Схема установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения.

Включаем электропечь через автотрансформатор (1), установив нужную температуру с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифрового многоканального термометра отмечаем значение начальной температуры. Вдвигаем измеряемый образец и эталон в электропечь и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифрового многоканального термометра на компьютере (8). Далее измеряемый образец и эталон одновременно выдвигаем из электропечи и с этого момента фиксируем снижение температуры. Записываем показания цифрового термометра на компьютере через фиксированное время 10 с. Охлаждаем образец и эталон ниже 30 ^{0}С.

Обработку результатов измерений осуществляли с помощью программы «MS Excel». Графики строились с использованием программы «Sigma Plot». Коэффициент корреляции $R_{корр} \geq 0{,}999$ подтверждал правильность выбора аппроксимирующей функции. Для определения температуры использовали многоканальный цифровой термометр, который позволял фиксировать результаты измерений прямо на компьютере в виде таблиц. Точность измерения температуры составляла 0,1°С, временной интервал фиксации температуры-10 с. Относительная ошибка измерения температуры равна ±1 % в интервале от 40 до 400 °С и ±2,5 % – выше 400 °С. Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 4 %.

Полученные зависимости температуры образцов от времени с достаточной точностью описываются уравнением вида:

$$T = -ae^{-b\tau} - pe^{-k\tau}, \qquad (9)$$

где *a, b, p, k*-постоянные для данного образца; τ-время охлаждения.

Дифференцируя (8) по τ, получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов из сплавов:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \qquad (10)$$

По этой формуле нами были вычислены скорости охлаждения эталона и образцов из сплавов систем АЖ4.5-Sn (Pb, Bi).

Зависимость $T = f(\tau)$ для изучаемых сплавов представлена на рисунке 2а. Процессы охлаждения для всех образцов достаточно близки друг к другу и температуры идентично уменьшаются. При охлаждении на кривых $T = f(\tau)$ для образцов из алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом не обнаружены термические остановки, связанные с фазовым переходом или превращением.

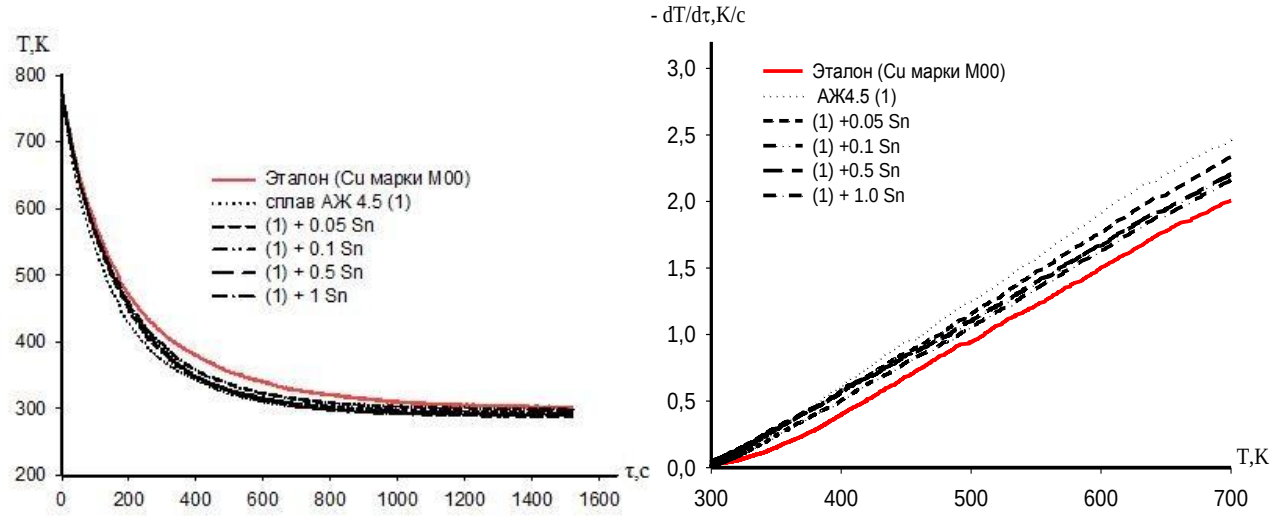


Рисунок 2 – График зависимости температуры от времени охлаждения (а) и температурная зависимость скорости охлаждения (б) от температуры для образцов из алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом и эталона (Cu марки М00).

Обработкой кривых охлаждения установлены экспериментальные значения коэффициентов *a, b, p, k, ab, pk* уравнения (10), которые приведены в таблице 1. Расчет скорости охлаждения образцов проводился по уравнению (10). Кривые скорости охлаждения сплавов представлены на рисунке 2б.

Определение удельной теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом проводилось по формулу (8). Были получены полиномы температурной зависимости удельной теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки М00), описываемые уравнением типа:

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3, \qquad (11)$$

где *a, b, c, d* - эмпирические коэффициенты, найденные для каждого образца опытным путем; Т-температура, при которой определяют значение

теплоемкости образцов. Значения коэффициентов уравнение (11) представлены в таблице 2.

Таблица 1 – Значения коэффициентов *a, b, p, k, ab, pk* уравнении (10) для образцов из алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки М00).

Содержание олова в сплав, мас.%	*a*, К	$b \cdot 10^{-3}$, c^{-1}	*p*, К	$b \cdot 10^{-5}$,c^{-1}	$a \cdot b$, $К \cdot c^{-1}$	$p \cdot к \cdot 10^{-2}$, $К \cdot c^{-1}$
0,0	446.0479	6.39	308.9136	4.49	2.85	1.39
0,05	463.9049	5.93	307.8958	3.45	2.75	1.06
0,1	461.7085	5.50	301.8708	2.96	2.54	0.894
0,5	461.7078	5.50	300.6716	2.97	2.54	0.894
1,0	450.5148	5.55	312.4387	3.32	2.50	1.04
Эталон	422.0551	5.54	341.1429	9.02	2.34	3.08

Таблица 2 – Значения коэффициентов *a, b, c, d* уравнении (11) для алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки М00).

Содержание олова в сплаве, мас.%	*a*, Дж/(кг·К)	*b*, Дж/(кг·К^2)	$c \cdot 10^{-3}$, Дж/(кг·К^3)	$d \cdot 10^{-7}$, Дж/(кг·К^4)	Коэффициент корреляции *R*
0.0	669.9055	1.0091	-1.27	9.09	0.999
0.05	669.7480	1.0094	-1.27	9.09	0.999
0.1	669.3206	1.0097	-1.27	9.09	0.999
0.5	665.9365	1.0118	-1.27	9.11	0.999
1.0	662.5705	1.0145	-1.28	9.14	0.999
Эталон	324.4543	0.28	0.287	142	1.00

В таблице 3 приведены результаты расчета температурной зависимости удельной теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом. Видно, что в исследованном температурном интервале теплоемкость алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом с ростом температуры увеличивается, а у меди – изменяется незначительно. Легирование сплава АЖ4.5 оловом незначительно уменьшает его теплоемкость.

Используя вычисленные данные теплоемкости алюминиевого сплава

АЖ4.5, легированного оловом, и экспериментально полученные скорости охлаждения образцов, был рассчитан коэффициент теплоотдачи α (*T*) для эталона (Cu) и алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом по следующей формуле

$$\alpha = \frac{C_P^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}. \qquad (12)$$

Для алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом температурная зависимость коэффициента теплоотдачи представлена на рисунке 3.

Таблица 3 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (Дж/(кг·К)) алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки М00).

Содержание олова в сплаве. мас.%	*T*, К				
	300	400	500	600	700
0,0	883,14	928,88	971,03	1015,05	1066,39
0,05	882,81	928,48	970,57	1014,53	1065,81
0,1	882,47	928,17	970,29	1014,28	1065,59
0,5	879,77	925,76	968,21	1012,59	1064,37
1,0	876,39	922,06	964,07	1007,89	1059,02
Эталон	384,98	397,66	408,00	416,86	425,10

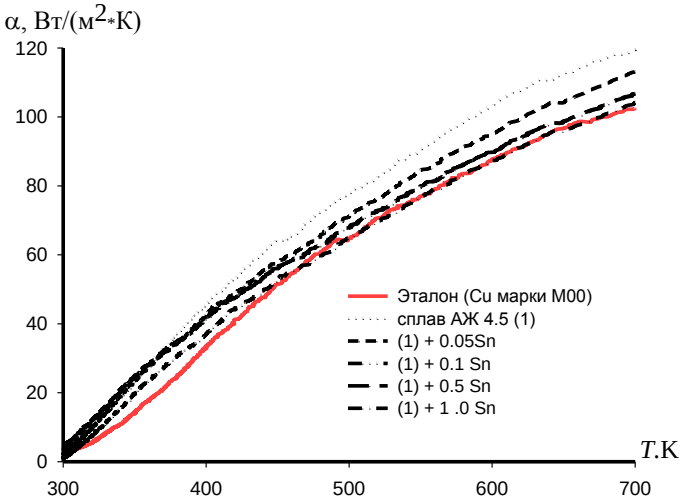


Рисунок 3 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки М00).

В таблице 4 приведены обобщённые результаты исследования теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом. Из таблицы 4 видно, что теплоемкость сплава, содержащего 1.0% третьего компонента в зависимость от температуры увеличивается. Теплоемкость, при

переходе от сплавов с оловом к сплавам со свинцом и висмутом незначительно уменьшается.

Таблица 4 – Зависимость удельной теплоёмкости для алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом от температуры и эталона (Cu марки М00).

Содержание легирующего компонента в сплаве, мас.%	T, K				
	300	400	500	600	700
0,0	883,14	928,88	971,03	1015,05	1066,39
1,0 Sn	876,39	922,06	964,07	1007,89	1059,02
1.0 Pb	875,38	920,42	961,83	1005,01	1055,35
1.0 Bi	875,33	919,96	960,69	1002,89	1051,82
Эталон	384,98	397,66	408,00	416,86	425,10

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (13)-(15) для алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (11):

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \qquad (13)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a\ln\frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \qquad (14)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)]. \qquad (15)$$

Результаты расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки М00) по уравнениям (13) -(15) через 100 К представлены в таблице 5.

Таким образов, получены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) для алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, которые с коэффициентом корреляции $R_{кор.}$ = 0,99 описывают их изменения. Показано, что с ростом температуры удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплава АЖ4.5 с оловом увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается. От содержания олова теплоемкость исходного сплава АЖ4.5 незначительно уменьшается.

Таблица 5 – Температурные зависимости изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки М00).

Содержание олова в сплаве, мас.%	$[H^0(T)-H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
	T. K				
	300	400	500	600	700
0,0	1,6325	92,2551	187,2173	286,4335	390,3633
0,05	1,6324	92,2497	187,2097	286,4266	390,3602
0,1	1,6317	92,2168	187,1476	286,3383	390,2486
0,5	1,6267	91,9557	186,6610	285,6623	389,4260
1,0	1,6205	91,5971	185,9117	284,4719	387,7340
Эталон	0,7120	39,8675	80,1667	121,4190	163,5190
$[S^0(T)-S^0(T_0^*)]$, (кДж/(кг·К)) для сплавов					
0,0	0,0055	0,2658	0,4776	0,6583	0,8185
0,05	0,0055	0,2658	0,4776	0,6583	0,8184
0,1	0,0055	0,2657	0,4774	0,6581	0,8182
0,5	0,0054	0,2650	0,4761	0,6565	0,8164
1,0	0,0054	0,2640	0,4742	0,6538	0,8129
Эталон	0,0024	0,1149	0,2048	0,2800	0,3449
$[G^0(T)-G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
0,0	-0,00505	-14,0846	-51,5714	-108,576	-182,556
0,05	-0,00505	-14,0837	-51,5685	-108,571	-182,549
0,1	-0,00505	-14,0786	-51,5504	-108,534	-182,49
0,5	-0,00504	-14,0375	-51,407	-108,246	-182,029
1,0	-0,00502	-13,9831	-51,2052	-107,814	-181,287
Эталон	-0,0022	-6,10716	-22,2427	-46,5847	-77,9021

Такая же закономерность наблюдается и для изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом. В целом характеристики теплофизических свойств и изменений термодинамических функций алюминиевых сплавов систем АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) показали повышение теплоемкости, коэффициент теплоотдачи, энтальпии и энтропии сплавов с ростом температуры, соответственно не значительный рост энергии Гиббса при переходе от сплавов с оловом к сплавам с висмутом (таблица 6).

Таблица 6 – Температурная зависимость изменений энтальпии, энтропии, энергии Гиббса для сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом и эталона (Cu марки М00).

Содержание легирующего компонента в сплаве, мас.%	$[H^0(T)-H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
	T.K				
	300	400	500	600	700
0.0	1,6325	92,2551	187,2173	286,4335	390,3633
1.0 Sn	1,6205	91,5971	185,9117	284,4719	387,7340
1.0 Pb	1,6186	91,4616	185,5817	283,8863	386,8220
1.0 Bi	1,6180	91,4076	185,4211	283,5359	386,1626
Эталон	0,7120	39,8675	80,1667	121,4190	163,5190
$[S^0(T)-S^0(T_0^*)]$, (кДж/(кг·К)) для сплавов					
0.0	0,0055	0,2658	0,4776	0,6583	0,8185
1.0 Sn	0,0054	0,2640	0,4742	0,6538	0,8129
1.0 Pb	0,0054	0,2636	0,4734	0,6525	0,8111
1.0 Bi	0,0054	0,2635	0,4732	0,6520	0,8102
Эталон	0,0024	0,1149	0,2048	0,2800	0,3449
$[G^0(T)-G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
0.0	-0,00505	-14,0846	-51,5714	-108,576	-182,556
1.0 Sn	-0,00502	-13,9831	-51,2052	-107,814	-181,287
1.0 Pb	-0,00501	-13,9641	-51,1263	-107,63	-180,951
1.0 Bi	-0,00556	-13,9919	-51,1697	-107,666	-180,944
Эталон	-0,0022	-6,1072	-22,2427	-46,5847	-77,90210

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ4.5 С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Для определения скорости окисления чаще всего пользуются термогравиметрическим методом, который получил широкие применение при изучении кинетики окисления твёрдых и жидких металлов. К достоинствам данного метода следует отнести относительную простоту аппаратурного оформления и возможности его использования для высоких температур (>1773К). Этот метод обладает малой инертности и невысокой чувствительностью к неравномерности температурных полей в зоне реакции и относится к изотермическим в том отношении, что окисление определяют при нескольких постоянных значениях температуры, но различных давлениях газа. С учетом первостепенной важности температуры в предопределении хода окисления вообще станет ясно, что именно этим путём, бесспорно, можно получить наиболее достоверные и самые подробные сведения.

Исследование кинетики окисления сплавов проводилось на установке, схема которой представлено на рисунке 4. Установка состоит из печи Таммана (1) с чехлом из оксида алюминия (2) для создания контролируемой атмосферы. Верхний конец чехла закрывается водоохлаждаюшими крышками (7), имеющими отверстие для газопроводящей трубки (3), термопары (5) и тигля (4) с исследуемым образцом, 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). Для предотвращения вибрации и сотрясений чехол с пружиной укрепляется на независимой от печи подставке (13). Для защиты весов от теплового излучения печи использовали трон-3 и холодильник (15), которые помещались на нижнем конце стеклянного баллона. Для очистки инертных газов от паров воды использовали установку, представляющую собой сосуд Дрексела с концентрированной серной кислотой (19) и склянки Тищенко с гранулированным КОН (18.). На выходе установлена низкотемпературная ловушка (17). Для очистки аргона от кислорода использовали раствор сернокислого вещества с цинковой амальгамой (20). Расход газа контролировали по показаниям реометра (16). Температуру поддерживали с точностью ±2 ^{0}С с помощью тиристоров. Температуру измеряли с помощью потенциометра ПП- 63.

При высоких температурах на процесс окисления металлов и сплавов влияют различные факторы. Кинетические параметры процесса окисления сплавов определяются с соблюдением определённых правил экспериментирования.

Нами изучена кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 легированного оловом, в количествах: 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас.%. В таблицах 7-9 и на рисунках 5-8. приведены кинетические и энергетические параметры процесса окисления данных сплавов.

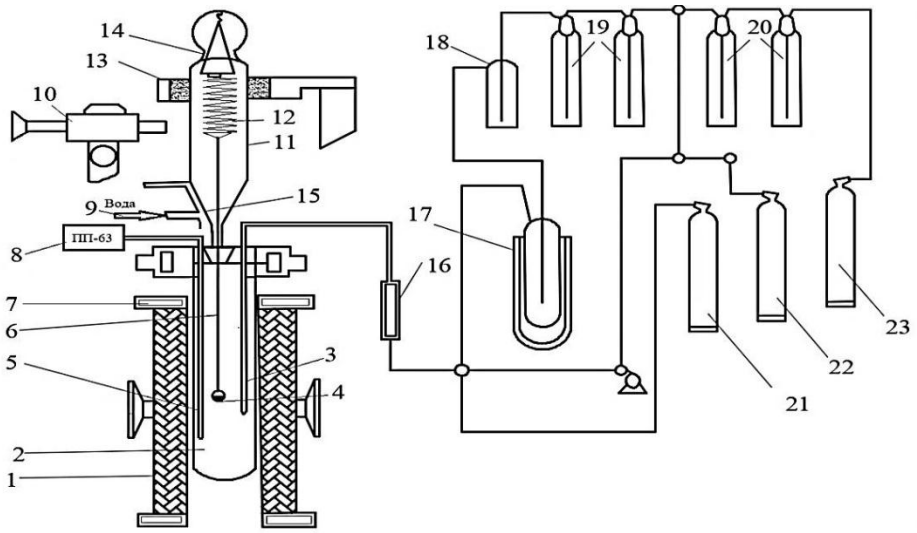


Рисунок 4 – Схема установки для изучения кинетики окисления металлов

Рост величины удельной массы образцов указывает на то, что окисление в начальных стадиях протекает интенсивно. Истинная скорость окисления сплава АЖ4.5 в зависимости от температуры изменяется в пределах 1.62 $\cdot 10^{-4}$ до 1.96 $\cdot 10^{-4}$ кг$\cdot$м$^{-2}\cdot$сек$^{-1}$ (рисунок 4а). Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 172.2 кДж/моль (таблица 7).

Таблица 7 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АЖ-4.5 с оловом

Содержание олова в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость Окисления К$\cdot 10^4$, кг$\cdot$м$^{-2}\cdot$с$^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	773 823 873	1.62 1.81 1.96	172.2
0.05	773 823 873	1.71 1.89 2.05	168.4
0.1	773 823 873	1.90 2.11 2.35	154.0
0.5	773 823 873	2.12 2.33 2.56	142.6
1.0	773 823 873	2.41 2.60 2.80	131.7

Окисление алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего 0.05 мас.% олова, в твёрдом состоянии проводили при температурах 773 К, 823 К и 873 К. Скорость окисления сплава в зависимости от времени и температуры незначительно

увеличивается. Однако рост величины удельной массы образца к 20 минутам приобретает постоянное значение равное $13{,}8 \cdot 10^{-2}$ кг/м^2 при 873К. Кажущаяся энергия активации процесса окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости -ℓgK-1/T, составляет 168.4 кДж/моль (рисунок 5б).

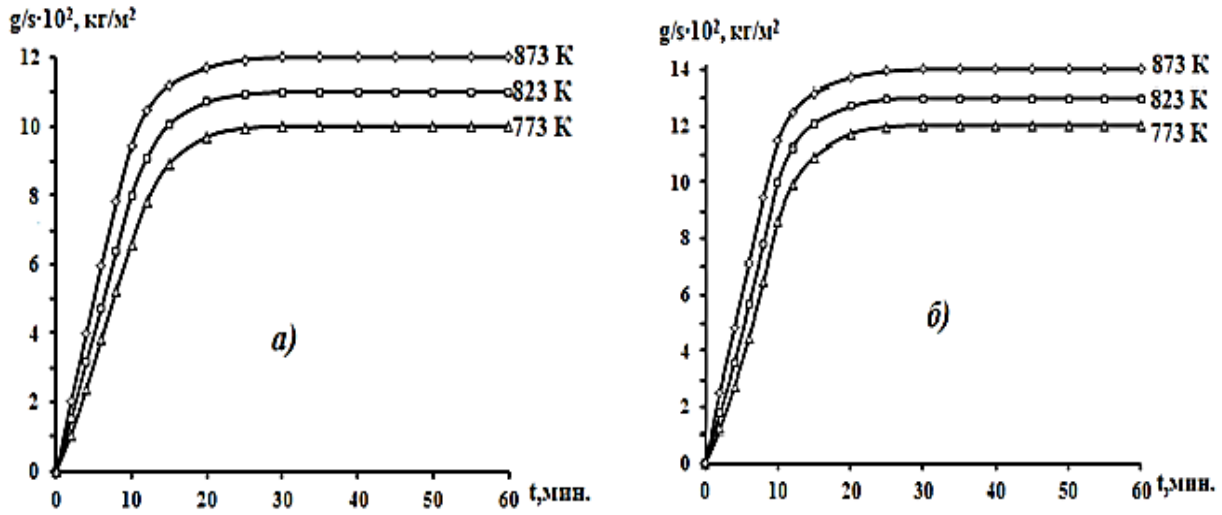


Рисунок 5 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, мас.%: 0.0 (а); 0.05(б).

Добавки олова в пределах до 0,1 мас.% незначительно влияет на окисляемость алюминиевого сплава АЖ4.5. Дальнейшее увеличение концентрации олова повышает окисляемость исходного сплава АЖ4.5 (рисунок 5). Изохронны окисления сплавов, легированных оловом, соответствующих температурах 773 и 873К представлены на рисунке 6. Приведенная на рисунке 7 зависимость -ℓgK-1/T для алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, показывает, что с ростом температуры процесс окисления сплавов растет.

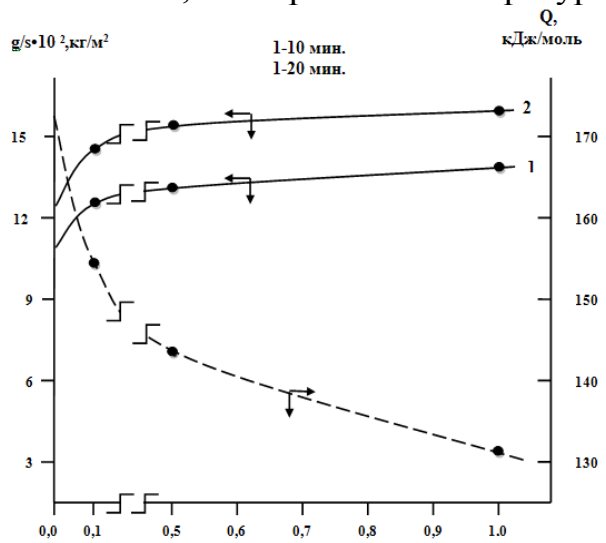


Рисунок 6 – Изохронны окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом при 873 К.

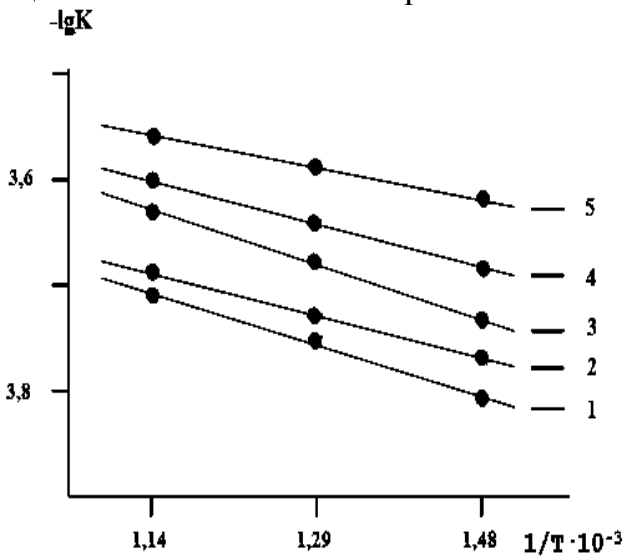
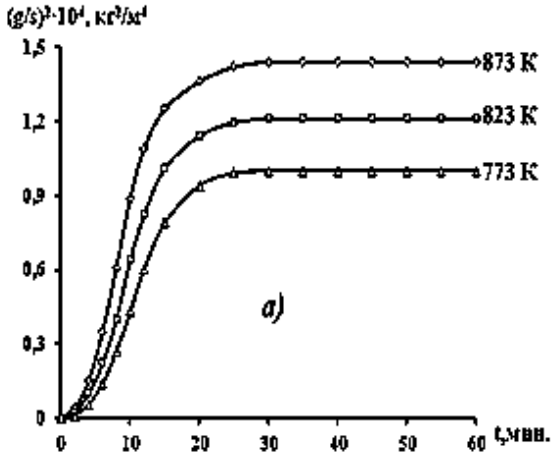


Рисунок 7 – Зависимость -lgK от 1/T для алюминиевого сплава АЖ4.5 (1) с оловом, мас.%: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5).

В таблице 8 приведены результаты обработки кривых окисления сплавов в виде зависимости $(g/s)^2$-t (рисунок 8) для алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего от 0.05 до 1.0 мас.% олова. Следует заключить, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости.

Таблица 8 – Результаты математический обработки кинетических кривых окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, в твердом состоянии

Содержание олова в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R
0.0	773	$y = -0{,}5\cdot10^{-3}x^4+0{,}1\cdot10^{-2}x^3-0{,}6\cdot10^{-2}x^2+0{,}689x$	0,993
	823	$y = -0{,}5\cdot10^{-2}x^4+0{,}1\cdot10^{-2}x^3-15\cdot10^{-2}x^2+0{,}964x$	0,994
	873	$y = -0{,}6\cdot10^{-3}x^4+0{,}2\cdot10^{-2}x^3-44\cdot10^{-2}x^2+1{,}302x$	0,995
0.05	773	$y = -0{,}5\cdot10^{-4}x^4+0{,}1\cdot10^{-2}x^3-0{,}4\cdot10^{-3}x^2+0{,}823x$	0,990
	823	$y = -0{,}5\cdot10^{-2}x^4+0{,}2\cdot10^{-2}x^3-20\cdot10^{-3}x^2+1{,}139x$	0,991
	873	$y = -0{,}6\cdot10^{-2}x^4+0{,}3\cdot10^{-2}x^3-54\cdot10^{-3}x^2+1{,}509x$	0,992
0.1	773	$y = -0{,}5\cdot10^{-4}x^4+0{,}1\cdot10^{-2}x^3-0{,}6\cdot10^{-3}x^2+0{,}855x$	0,988
	823	$y = -0{,}5\cdot10^{-3}x^4-0{,}1\cdot10^{-2}x^3-20\cdot10^{-3}x^2+1{,}176x$	0,989
	873	$y = -0{,}7\cdot10^{-9}x^4+0{,}2\cdot10^{-2}x^3-61\cdot10^{-3}x^2+1{,}608x$	0,993
0.5	773	$y = -0{,}5\cdot10^{-4}x^4+0{,}1\cdot10^{-2}x^3-0{,}1\cdot10^{-3}x^2+0{,}972x$	0,988
	823	$y = -0{,}5\cdot10^{-2}x^4+0{,}1\cdot10^{-2}x^3-30\cdot10^{-3}x^2+1{,}301x$	0,991
	873	$y = -0{,}6\cdot10^{-5}x^4+0{,}2\cdot10^{-2}x^3-70\cdot10^{-3}x^2+1{,}719x$	0,994
1.0	773	$y = -0{,}5\cdot10^{-4}x^4+0{,}1\cdot10^{-2}x^3-0{,}2\cdot10^{-3}x^2+1{,}023x$	0,988
	823	$y = -0{,}5\cdot10^{-2}x^4+0{,}2\cdot10^{-2}x^3-35\cdot10^{-3}x^2+1{,}374x$	0,991
	873	$y = -0{,}5\cdot10^{-1}x^4+0{,}3\cdot10^{-2}x^3-78\cdot10^{-3}x^2+1{,}829x$	0,995



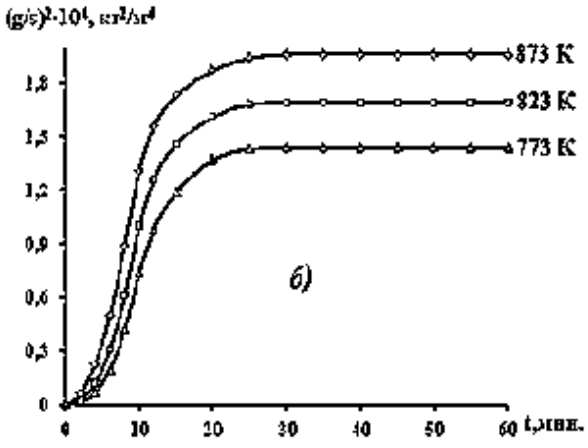


Рисунок 8 – Квадратические кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 (а) с оловом, 0.05мас.% (б)

При постоянной температуре скорость окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 от содержания олова растёт и величины кажущейся энергии активации окисления легированных сплавов при этом уменьшается.

На основании проведенных исследований кинетики окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом, в твердом состоянии установлены следующие закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик процесса окисления: установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка 10^{-4} кг·м$^{-2}$·сек$^{-1}$; выявлено, что самые максимальные значения кажущейся энергии активации имеет алюминиевый сплав АЖ4.5 с оловом, а минимальные – относятся к сплаву, легированного свинцом (таблица 9).

Таблица 9 – Зависимость кажущейся энергии активации (кДж/моль) процесса окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, в твердом состоянии от содержания олова, свинца и висмута и эталона (Cu марки М00).

Содержание компонентов в сплаве, мас.%	Содержание добавки, мас.%				
	0.0	0.05	0.1	0.5	1.0
Sn	172.2	168.4	154.0	142.6	131.7
Pb		157.8	145.3	129.0	115.5
Bi		149.3	135.0	121.5	121.5

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ4.5, ЛЕГИРОВАННОГО ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ

Для изучении электрохимических свойств, сплавов систем АЖ4.5-Sn (Pb,Bi) использован алюминиевой сплав АЖ4.5, который извлекался непосредственно из одной из электролизных ванн ОАО “ТАлКО”. Анализ состава сплавов проводился в центральной заводской лаборатории ОАО “ТАлКО”. Алюминиевый сплав АЖ4.5 с добавками олова, свинца и висмута получали в шахтной лабораторной печи типа СШОЛ (с добавлением олова, свинца и висмута марки «чистый»). В дальнейшем исследовали сплавы, вес которых отличался от веса шихты не более чем на 1 мас.%. Из этих сплавов отливали цилиндрические образцы диаметром 8 мм и длиной 140 мм (в графитовой изложнице). Рабочим электродом служил торцевая часть образцов.

Электрохимические исследования алюминиевых сплавов проводили на импульсной потенциостате ПИ–50-1.1 в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с, с использованием программатора ПР-8 и самозаписью ЛКД-4. Температуру раствора поддерживали постоянно 20 ^{o}С с помощью термостата МЛШ-8.

При электрохимических исследований образцы поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении в исследуемый раствор ($E_{св.кор.}$ – потенциал свободной коррозии, или стационарный) до значения потенциала при котором происходит резкое возрастание плотности тока -2 А/м^2. Затем образцы поляризовали в обратном направлении до значения потенциала-1,4 В, в результате чего происходило

подщелачивание приэлектродного слоя поверхности образца. Наконец, образцы повторно поляризовали в положительном направлении, при этом при переходе от катодного к анодному ходу фиксируется потенциал начала пассивации ($E_{нп}$).

По ходу изменения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:

$E_{ст}$ или $E_{св.кор.}$ – стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии; $E_{рп}$ – потенциал репассивации; $E_{по.}$ – потенциал питтингообразования (или потенциал пробоя) до катодной поляризации; $i_{кор}$ – ток коррозии.

Расчет тока коррозии как основную электрохимическую характеристику процесса коррозии проводили по катодной кривой с учетом тафеловской наклонной $в_к$ = 0.12 В, поскольку в нейтральных средах процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода. Скорость коррозии, в свою очередь, является функцией тока коррозии, находимой по формуле:

$$К = i_{кор.} \cdot к,$$

где к – электрохимический эквивалент алюминия и равно 0.335 г/А·час для алюминия.

Зависимость потенциала свободной коррозии алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом от времени, в среде 0.03; 0.3; 3.0%-ного раствора хлорида натрия представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Коррозионно-электрохимические характеристики (х.с.э) алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание олова, мас. %	Электрохимические потенциалы, В(х.с.э)				Скорость коррозии	
		$-E_{св.кор.}$	$-E_{кор.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{рп.}$	$i_{кор}$, $А·м^{-2}$	$К·10^3$, $г/м^2·час$
0.03	-	0.482	0.890	0.480	0.640	0.012	4.02
	0.05	0.600	0.930	0.520	0.650	0.0115	3.85
	0.1	0.700	0.920	0.530	0.640	0.010	3.35
	0.5	0.700	0.912	0.520	0.642	0.009	3.01
	1.0	0.680	0.900	0.520	0.636	0.010	3.35
0.3	-	0.666	0.980	0.560	0.720	0.018	6.03
	0.05	0.740	0.972	0.620	0.760	0.017	5.69
	0.1	0.710	0.964	0.606	0.680	0.015	5.02
	0.5	0.710	0.970	0.600	0.650	0.0135	4.52
	1.0	0.700	0.960	0.600	0.640	0.0125	4.19
3	-	0.738	1.020	0.610	0.784	0.024	8.04
	0.05	0.770	0.998	0.740	0.810	0.018	6.03
	0.1	0.780	0.965	0.720	0.780	0.017	5.69
	0.5	0.855	0.950	0.610	0.760	0.016	5.36
	1.0	0.970	0.990	0.610	0.750	0.013	4.36

Как видно, легирование алюминиевого сплава АЖ4.5 оловом в различных соотношениях смещает его потенциал коррозии в отрицательную сторону.

Потенциал коррозии алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, устанавливается значительно быстрее. Процесс пассивации для данных сплавов зависит от концентрации раствора NaCl. При увеличении концентрации NaCl потенциал свободной коррозии уменьшается, что связано, по-видимому, с влиянием хлорид-иона, которая способствует растворению пассивной пленки формирующейся на поверхности образцов. Следует отметить, что во всех случаях при погружении образцов в раствор, потенциал коррозии более отрицателен и спустя некоторое время смещается в положительную сторону и далее стабилизируется. Постоянство потенциала наблюдается у алюминиевого сплава АЖ4.5 через 50 минут после погружения, а для сплавов, содержащие олова через 30-40 мин.

В таблице 10 приведены коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава АЖ4,5, легированного оловом, в среде электролита NaCl. Видно, что скорость коррозии исходного сплава АЖ4.5, в 3.0%-ном растворе NaCl равна 8.04 г/м^2·ч, при концентрации 0.3%-ном растворе NaCl равна 6.03 г/м^2·ч и при концентрации 0.03%-ного NaCl равна 4.02 г/м^2·ч. Увеличение концентрации олова постепенно уменьшает потенциалы $E_{кор}$, $E_{по}$ и $E_{реп}$.

Коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, в среде электролита NaCl показывает, что легирование оловом уменьшает скорость коррозии исходного сплава в 1.5-2.0 раза, в среде электролита NaCl различной концентрации.

Таким образом, увеличение концентрации электролита NaCl свыше 0.03% приводит к непрерывному растворению поверхностных пленок исследуемых образцов, вызванного действием хлорид-иона, и способствует увеличению скорости коррозии сплавов.

Обобщённые результаты электрохимического исследования сплавов систем АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) представлены в таблицах 11, 12. Потенциал свободной коррозии сплавов систем АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) с ростом концентрации олова, свинца и висмута изменяется в отрицательном направлении оси ординат (таблица 11). С увеличением концентрации хлорид-иона потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава АЖ4.5 уменьшается от -0.482 В, в среде 0.03 % NaCI до - 0.738 В, в среде 3 %- ного NaCl.

Независимо от содержания легирующего компонента величина потенциала свободной коррозии при переходе от слабого электролита к более сильному электролиту уменьшается. Значение потенциала питтингоброзования алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом сдвигается в более отрицательном направлении оси ордината.

При переходе от алюминиевого сплавов АЖ4.5 с оловом к сплавам со свинцом, в среде 3%-ного электролита NaCl потенциал свободной коррозии увеличивается, а к сплавом с висмутом изменяется в отрицательном направлении оси ординат (таблица 11).

Таблица 11 – Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) и питтингообразования ($-E_{п.о.}$, В) алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание Sn, Pb, Bi в сплаве, мас.%	Сплавы с Sn		Сплавы со Pb		Сплавы с Bi	
		$-E_{св.корр}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{св.корр.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{св.корр.}$	$-E_{п.о.}$
0.03	-	0.482	0.480	0,482	0,480	0,482	0,480
	0.05	0.600	0.520	0,600	0,465	0,626	0,580
	0.1	0.700	0.530	0,590	0,460	0,610	0,540
	0.5	0.700	0.520	0,585	0,445	0,600	0,520
	1.0	0.680	0.520	0,585	0,440	0,590	0,520
0.3	-	0.666	0.560	0,666	0,560	0,666	0,560
	0.05	0.740	0.620	0,646	0,555	0,720	0,570
	0.1	0.710	0.606	0,620	0,540	0,680	0,560
	0.5	0.710	0.600	0,615	0,520	0,630	0,530
	1.0	0.700	0.600	0,610	0,520	0,630	0,522
3.0	-	0.738	0.610	0,738	0,610	0,738	0,610
	0.05	0.770	0.740	0,670	0,610	0,730	0,600
	0.1	0.780	0.720	0,646	0,610	0,730	0,580
	0.5	0.855	0.610	0,670	0,580	0,726	0,600
	1.0	0.970	0.610	0,670	0,560	0,750	0,660

С ростом концентрации хлорид-иона в электролите плотность тока коррозии и соответственно скорость коррозии сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом увеличивается. Для всех сплавов независимо от их состава и особенностей физико-химических свойств легирующего элементом данная зависимость характерно. Наблюдается уменьшение скорости коррозии при переходе от алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом к сплавам со свинцом и висмутом. Для алюминиевого сплава АЖ4.5 также характерен рост скорости коррозии с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите (таблица 12).

Положительное действие олова, свинца, висмута на анодные свойства алюминиевого сплава АЖ4.5 не может объясняться только увеличением истинной поверхности анода или уплотнением продуктов коррозии на поверхности электрода. Стойкость легированного оловом, свинцом и висмутом алюминиевого сплава АЖ4.5 зависит также от изменения и модифицирования структуры эвтектики (α - $Al+FeAl_3$), которая является основной фазой сплавов. Добавки олова, свинца, висмута значительно измельчают структуру эвтектики (α - $Al+FeAl_3$), изменяя величину кристаллов фазы $FeAl_3$ в эвтектике.

Таким образом, установлено, что легирование оловом, свинцом и висмутом алюминиевого сплава АЖ4.5 до 1.0 мас.% повышает его анодную устойчивость в 1.5-2 раза, в среде электролита NaCI. При этом с ростом концентрации легирующего компонента отмечается изменение в отрицательном направлении оси ординат потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации.

Указанные потенциалы сплавов с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите уменьшаются, а скорость коррозии увеличивается.

Таблица 12 – Зависимость скорости коррозии алюминиевых сплавов систем АЖ4.5- Sn (Pb, Bi) от содержания олова, свинца и висмута, в среде электролита NaCl.

Среда NaCl, мас.%	Содержание Sn, Pb, Bi в сплаве, мас.%	Скорость коррозии					
		сплавов с Sn		сплавов со Pb		сплавов с Bi	
		$i_{кор.}$,А/м^2	К 10^3, г/м^2·час	$i_{кор.}$,А/м^2	К ·10^3, г/м^2·час	$i_{кор.}$,А/м^2	К 10^3, г/м^2·час
0.03	-	0.012	4.02	0.012	4,02	0,012	4,02
	0.05	0.0115	3.85	0.010	3,35	0,009	3,02
	0.1	0.010	3.35	0.009	3,02	0,008	2,68
	0.5	0.009	3.01	0.008	2,61	0,0076	2,54
	1.0	0.010	3.35	0.007	2,35	0,0060	2,01
0.3	-	0.018	6.03	0.015	5,03	0,018	6,03
	0.05	0.017	5.69	0.012	4,02	0,014	4,69
	0.1	0.015	5.02	0.014	4,69	0,012	4,02
	0.5	0.0135	4.52	0.012	4,02	0,011	3,69
	1.0	0.0125	4.19	0.012	3,62	0,0105	3,52
3.0	-	0.024	8.04	0.024	8,04	0,024	8,04
	0.05	0.018	6.03	0.016	5,36	0,0155	5,19
	0.1	0.017	5.69	0.015	5,03	0,014	4,69
	0.5	0.016	5.36	0.014	4,69	0,013	4,35
	1.0	0.013	4.36	0.012	4,02	0,011	3,69

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа имеющихся в литературе сведений сделан вывод о необходимости синтеза новых алюминиевых сплавов на основе систем АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) с целью проведения исследования коррозионно-электрохимических свойств и высокотемпературного окисления, изучения температурных зависимостей теплоемкости и термодинамических функций данных сплавов и разработке состава анодных материалов для защиты от коррозии стальных конструкций.

2. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом. Установлено, что с ростом температуры и содержания легирующего компонента теплоемкость сплавов уменьшается, а при переходе от сплавов с оловом к сплавам со свинцом величина теплоемкости незначительно растёт, к сплавам с висмутом уменьшается

3. Исследования термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом показали, что при переходе от сплавов с оловом к сплавам с висмутом с ростом температуры происходит повышение энтальпии, энтропии и снижение энергии Гиббса.

4. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону с

истинной скоростью окисления порядка 10^{-4} кг·м$^{-2}$·сек$^{-1}$; выявлено, что максимальные значения кажущейся энергии активации имеет исходный алюминиевый сплав АЖ4.5, а минимальные – относятся к сплаву, легированного свинцом.

5. Рентгенофазовым методом показано, что продукты окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом состоят из оксидов: Al_2O_3, SnO_2, PbO, PbO_2, Bi_2O_3, FeO, FeO_2 Pb $Fe_{12}O_{19}$, β-Bi_2O_3, и $Fe_{1.874}$ $Sn_{0.096}$ O_3.

6. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом, в среде раствора хлорида натрия. Установлено, что легирование оловом, свинцом и висмутом алюминиевого сплава АЖ4.5 до 1.0 мас.% повышает его анодную устойчивость в среде электролита NaCI в 1.5-2 раза,.

7. На основе проведенных исследований разработаны составы новых сплавов на основе алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом, которые защищены пятью малыми патентами Республики Таджикистан.

8. Разработана установка для измерения теплоёмкости и теплопроводности веществ, которая защищена малым патентом Республики Таджикистан № TJ 877, МПК G01N25/00; G01N1/20; G01K17/08 и внедрена в практике исследования ГНУ «Института химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана», ГУ «Центра исследования инновационных технологии при Национальной академии наук Таджикистана» и ГНУ «Физико-технического института им. С. Умарова Национальной академии наук Таджикистана».

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Публикации в изданиях, входящих в базу цитирования Scopus и Web of Sciense:

1. **Odinaev F.R.,** Ganiev I.N., Safarov A.G., Yakubov U.Sh., Kabutov K. / Temperature Dependence of the Specific Heat and the Changes in the Thermodynamic Functions of a Bismuth-Bearing AZh4.5 Alloy / / Russian Metallurgy (Metally). 2020. Vol. No. 1. pp. 17-24 **(Scopus – Q3).**

Одинаев Ф.Р., Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш., Кабутов К. / Температурная зависимость теплоёмкости и изменении термодинамических функций сплава АЖ4.5 с висмутом. // Металлы. -2020. -№ 1. -С. 21-29 **(Scopus – Q3).**

2. **Odinaev F.R.,** Ganiev I.N., Safarov A.G., Yakubov U.Sh., Kabutov K. / Temperature Dependence of Heat Capacity and the Variation in Thermodynamic Function of the AZh 4.5 Alloy Doped with Tin // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. -2019. -Vol. 60. -No. 2. -pp. 139-145 **(Scopus – Q3).**

Одинаев Ф.Р., Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш., Кабутов К. / Температурная зависимость теплоёмкости и изменении термодинамических

функций сплава АЖ4.5 с оловом // Известия вузов. Цветная металлургия. -2019. -№ 1. -С. 50-57 **(Scopus – Q3).**

Публикации в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ:

3. Одинаев Ф.Р., Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш., / Потенциодинамическое исследования слава АЖ4.5, легированного свинцом, в среде электролита NaCl // «Обработка сплошных и слоистых материалов» Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, -2016. -№2. -С. 64-68.

4. **Одинаев Ф.Р.,** Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш., / Стационарные потенциалы и анодное поведение сплава АЖ4.5 легированного висмутом// Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). -2017. -№ 38. -С. 8-13.

5. **Одинаев Ф.Р.,** Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Кабутов К., Ботуров К. / Температурная зависимость теплоёмкости термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом / / Вестник Сибирского государственного индустриального университета. -2018. -№ 4 (26). -С. 12-17.

6. **Одинаев Ф.Р.,** Сафаров А.Г., Кучакшоев Д.С., Акобиров А.А., Ганиев И.Н., / Влияние олова на анодное поведение сплава АЖ4.5, в среде электролита NaCl // Доклады Академии наук Республики Таджикистана. -2015. -Т. 58. -№ 9. -С. 835-840.

7. **Одинаев Ф.Р.,** Сафаров А.Г., Ганиев И.Н., Кабутов К., Нуров Н.Р., Чунайдов Б., / Анодное поведение силумина АК8, модифицированного сурьмой, в среде электролита NaCl // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. -2017. -Т. 60. -№ 3-4. -С. 173-177.

8. **Одинаев Ф.Р.,** Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Ботуров К., Алидодов Т.М. / Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом в твёрдом состоянии // Вестник Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни. 2022. № 1-2 (1314). С. 101-108.

Изобретения по теме диссертации

9. Малый патент Республики Таджикистан № TJ (11) 1237(51) МПК C22C 21/00. Протекторный сплав на основе алюминия // Ганиев И.Н., Шокиров Ф.Ш., Сафаров А.Г., Холмуродов Ф., Якубов У.Ш., Ботуров К., Нуров Н.Р., **Одинаев Ф.Р.,** / № 2101519; заявл.12.03.2021; опубл. 28.01.2022.

10. Малый патент Республики Таджикистана № TJ 983, МПК C22C 11/08. Способ повышения коррозионной устойчивости свинца и его сплавов / **Одинаев Ф.Р.**, заявитель и патентообладатель: Ганиев И.Н., Ниёзов О.Х., Сафаров А.Г., Эшов Б.Б., Кабутов К., Якубов У.Ш., Муллоева Н.М., / №1801244; заявл.11.10.201; опубл. 18.03.2019.

11. Малый патент Республики Таджикистана № TJ 877, МПК G01N 25/00; G01N1/20; G01K17/08. Установка для измерения теплоёмкости и теплопроводности веществ / **Одинаев Ф.Р.,** заявитель и патентообладатель: Ганиев И.Н., Муминов Х.Х., Ганиева И.М., Ибрахимов Н.Ф., Кабутов К.,

Сафаров А.Г., Асламшоев Ш.М., Зокиров Ф.Ш., / №1701106; заявл.20.04.2017; опубл. 19.02.2018.

12. Малый патент Республики Таджикистана № TJ 840, МПК C22C1/02. Способ получения коррозионностойких алюминиево-железовых сплавов / **Одинаев, Ф.Р.,** заявитель и патентообладатель: Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Кабутов К., Муминов Х.Х., Амонов И.Т., Раджабалиев С., / №1601078; заявл.01.12.2016; опубл. 12.06.2017.

13. Малый патент Республики Таджикистана № TJ 839, МПК C22C21/00. Протекторный сплав на основе алюминия / **Одинаев Ф.Р.,** заявитель и патентообладатель: Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Кабутов К., Муминов Х., Якубов У.Ш., / №1601077; заявл.01.12.2016; опубл. 12.06.2017.

14. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 782, МПК C22C21/00. Сплав на основе алюминия с железом / **Одинаев Ф.Р.,** заявитель и патентообладатель: Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Якинов К.Г., Кучакшоев Д.С., Кабутов К., Сангов М.М., / №16010112; заявл.22.02.2016; опубл. 29.07.2016.

Статьи, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций:

15. **Одинаев Ф.Р.,** Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Асоев М.Дж., Якубов У.Ш., Кабутов К. / Термодинамические функции сплавов системы Al-Sn. / Химия. Экология. Урбанистика. Пермский национальный исследовательский политехнический университет. Т-1. 2021. С. 410-414.

16. **Одинаев Ф.Р.,** Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш., Ганиева Н.И., / Влиянии добавок свинца на кинетику окисления алюминиево-железового сплаава АЖ4.5, в твердом состоянии. / Материал XXI международной науч-практ. конф-ции металлургия: технологии, инновации, качество. «Металлургия– 2019», СибГИУ. -2019. -С. 245-250.

17. **Одинаев Ф.Р.,** Нуров Н.Р., Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш., / Потенциодинамическое исследование алюминиевого сплава АЖ5К10, легированного оловом в среде 0,03%- ного электролита NaCl / Материал международной конф-ции «Современние проблемы физики» Душанбе -2020. -С. 346-350.

18. **Одинаев Ф.Р.,** Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Кабутов К., / Теплоемкость алюминиевого сплава АЖ4.5 от содержания свинца и температуры / Материал Международной науч-практ. конф-ции «Мухандис-2019». ТТУ им. М.С. Осими. г. Душанбе. -2019. -С. 52-57.

19. **Одинаев Ф.Р.,** Сафаров А.Г., Асоев М.Дж., Кабутов К., Якубов У.Ш.,/ Влияние добавок олова на коэффициент теплоотдачи алюминия / Материалы республиканской науч – практ. конф-ции «Инновационное развитие науки» с участием международных организации. – г. Душанбе. 2020. – С.151-153.

20. **Одинаев Ф.Р.,** Сафаров А.Г., Ганиев И.Н., Якубов У.Ш., Кабутов К., / Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом в твердом состоянии / Материал республиканской науч – практ. конф-ции. «Развитие

энергетической отрасли в Республике Таджикистан» Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими г. Душанбе. 2020. С. 149-152.

21. **Одинаев Ф.Р.,** Сафаров А.Г., Ганиев И.Н., Ибрагимов Н.Ф., Кабутов К., / Полиномы температурной зависимости термодинамических функции сплава АЖ4.5, легированного висмутом / Материал международной науч-практ. конф-ции «Современные проблемы математики и её приложений». Институт математики АН РТ. -2018. -С. 184-188.

22. **Одинаев Ф.Р.,** Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш., Кабутов К., / Влиянии добавок олова на изменение термодинамических функций сплава АЖ4.5 / Материал VIII международной науч-практ. конф-ции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистана». 2018. -С. 28-32.

23. **Одинаев Ф.Р.,** Сафаров А.Г., Ботуров К., Ганиев И.Н., / Коррозионные характеристики силумина с добавкой сурьмы в среде NaCl / Материал V международной конф-ции «Современные проблемы физики, посвященной 25-летию государственной независимости Республики Таджикистана. 2017. С. 54-56.

24. **Одинаев Ф.Р.,** Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Кабутов К., / Кинетика окисления алюминиевого – железового сплава АЖ4.5 со свинцом, в твердом состоянии / Материал XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистана». Институт химии им. В.И. Никитина. -2019. -С. 216-218.

25. **Одинаев, Ф.Р.,** Ганиев, И.Н., Сафаров, А.Г., Норова, М.Т., / Влияние висмута на анодные характеристики сплава АЖ4.5 // Материал XIII Международной науч-практ. конф-ции «Нумановские чтения», посвященной 70-летию образования Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистана и достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистана. -2016. -С. 180-184.

26. **Одинаев Ф.Р.,** Сафаров А.Г., Ганиев И.Н., Нуров Н.Р., Асоев М.Дж., / Влияние висмута на коррозионной потенциал сплава АЖ4.5, в среде электролита NaCl, различной концентрации / Материал республиканской науч-практ. конф-ции «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан». Технический колледжа ТТУ им. М.С. Осими. -2019. -С. 52-54.

27. **Одинаев Ф.Р.,** Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Кабутов К., Ботуров К., / Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплава АЖ4.5, легированного свинцом / Материал республиканской науч-практ. конференции «Наука и техника для устойчивого развития». Технологический университет Таджикистана. -2018. -С. 181-184.

28. **Одинаев Ф.Р.,** Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш., / Температурная зависимость теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом / Материал республиканской науч-практ. конф-ции «Перспективы развития естественных наук», посвященной реализации «Программы развития естественных, математических и химических наук на

2010-2020 годы» и «Государственной программы экологии в Республики Таджикистана на 2009-2019 годы», РТСУ. -2018. -С. 50-54.

29. **Одинаев Ф.Р.,** Сафаров А.Г., Ганиев И.Н., Кабутов К., Ботуров К., / Исследование анодного поведения сплава АЖ4.5, легированного свинцом в среде элоктролита NaCl / Материал республиканской науч-практ. конф-ции «Развития естественных наук в период независимости Республики Таджикистана». Бустон. -2017. -С. 97-99.

30. **Одинаев Ф.Р.,** Ганиев, И.Н., Сафаров, А.Г., Кабутов К., Якубов, У.Ш., / Влияние висмута на температурную зависимость теплоемкости сплава АЖ4.5. // Материал республиканской науч-практ. конф-ции «Современные проблемы естественных наук», Филиал Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова в городе Душанбе. -2017. -С. 131-134

31. **Одинаев Ф.Р.,** Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш., / Стационарные потенциалы сплава АЖ4.5, легированного свинцом, в среде элоктролита NaCl / Материал республиканской науч-практ. конф-ции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистана». г. Душанбе-2016. -С. 68-71.

32. **Одинаев Ф.Р.,** Сафаров А.Г., Кучакшоев Д.С., Акобиров А.А., Ганиев И.Н., / Потенциодинамическое исследования сплава АЖ4.5, легированного оловом / Материал республиканской научно-практической конференции «Технология комплексной переработки полезных ископаемых Таджикистана», Горно-металлургический институт Таджикистана. -2016. - С. 65-67.