

На правах рукописи

НУРОВ Нурулло Раджабович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО
СПЛАВА $AlFe_5Si_{10}$ С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Специальность

2.6.17 – Материаловедение (технические науки)

Душанбе – 2023

Работа выполнена в лаборатории «Коррозионностойкие материалы» Института химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана и в Центре исследования и использования возобновляемых источников энергии (ЦИИВИЭ) Физико-технического института им. С.У.Умарова НАН Таджикистана

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

Официальные оппоненты: **Джураев Хайрулло Шарофович** - доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Вычислительные машины, системы и сети» Таджикского национального университета

Назарзода Хайрулло Холназар- доктор технических наук, доцент, ректор Таджикского государственного университета коммерции

Ведущая организация: Кулябский государственный университет имени Абуабдулло Рудаки

Защита состоится « 5 » июля 2023 года в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 73.1.002.02 при ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана» по адресу: 734063, 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 « _____ » _____ 2023 года

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

Холикова Л.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Сегодня конструкционные материалы занимают достойное место во всех отраслях народного хозяйства. Среди конструкционных материалов широко используются алюминиевые сплавы с различными добавками. Во-первых, данные сплавы обладают уникальным сочетанием эксплуатационных характеристик (сюда нужно отнести высокую прочность, высокую пластичность, а также повышенную коррозионную устойчивость и др.) при относительно низкой плотности по сравнению со сплавами на основе меди и стали. Во-вторых, алюминий является одним из распространенных химических элементов в природе, его содержание в земной коре равно около 8%, то есть по своему содержанию он уступает только кремнию и кислороду. В последние десятилетия наблюдается активный рост его производства (более 60 млн. тонн ежегодно), а также его потребление (около 90 млн. тонн ежегодно), и в настоящее время по этим показателям алюминий и его сплавы уверенно занимают первое место по сравнению с другими цветными металлами и их сплавами, используемыми в народнохозяйственном комплексе.

Известно, что лучшие литейные характеристики имеют сплавы эвтектических составов, среди которых можно выделить силумины. Но при этом резервы улучшения сплавов на основе силуминов являются исчерпанными, а их эксплуатационные, а также физико-механические свойства в настоящее время часто не отвечают требованиям современной техники. Одним из недостатков силуминовых сплавов можно назвать их низкую пластичность, эти сплавы не могут выдерживать значительную ударную нагрузку. Поэтому из указанных сплавов трудно получать комбинированные детали, которые являются частично деформированными и частично литыми.

Железо представляет собой основную примесь в алюминиевых сплавах, которая образуется при производстве первичного алюминия с помощью процесса Байера и процесса электролитического восстановления Холла-Эру. Еще одним источником железа в алюминии может быть лом металлургического алюминия. В некоторые сплавы железо добавляется в качестве легирующего элемента для увеличения твёрдости, но оно также увеличивает хрупкость сплава.

Растворимость железа в твердом алюминии очень низкая и составляет 0,04 мас.% при 625°C. Поэтому железо образует интерметаллические фазы. В зависимости от химического состава и условий затвердевания в микроструктуре алюминиевых сплавов с содержанием кремния Al-Si могут присутствовать в качестве первично кристаллизованных фаз такие интерметаллические фазы с железом, как α -Al₈Fe₂Si, β -Al₅FeSi и δ -Al₉FeSi₂.

Наиболее часто выделяющейся фазой в сплавах Al-Si является β -Al₅FeSi. Фаза β -Al₅FeSi отрицательно влияет на механические свойства. Иглы этой фазы имеют насечки в микроструктуре. Вдоль иголок β -Al₅FeSi могут появляться трещины.

Поскольку для алюминиевых сплавов их механизм электрохимической коррозии в электролитических нейтральных средах NaCl является анодным механизмом, то перед учёными стоит задача по определению характеристик данного анодного механизма и процесса в целом. В литературе сообщается, что

добавки щёлочноземельных металлов к алюминиевому сплаву состава AlFe5Si10 повышают его сопротивление к процессам коррозии .

Степень изученности научной проблемы объясняется тем, что в настоящее время разработки, посвящённые сплавам с заранее заданными физико-механическими и химическими характеристиками на основании некондиционного алюминия, в литературе отсутствуют. Поэтому разработка таких сплавов путём легирования четвёртым элементом является актуальной задачей.

Тема диссертационной работы входила в «Стратегию Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2010-2015гг.» и в программу «Внедрение важнейших разработок в Республике Таджикистан на 2010-2015 гг.», а также Ускорение индустриализации страны на 2020-2040 гг.

Целью работы является установление термодинамических, кинетических и анодных свойств алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом, которое используется в качестве анодов для защиты от коррозии стальных конструкций и сооружений, изделий и др. целей.

Задачи исследования:

- изучение температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом;
- изучение кинетики окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом в твердом состоянии и определение механизма процесса их окисления;
- экспериментальное определение влияния олова, свинца и висмута на анодное поведение алюминиевого сплава AlFe5Si10 в среде электролита NaCl ;
- оптимизация состава 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 функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом;

- изменение кинетических и энергетических характеристик процесса окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом в твердом состоянии;

- место легирующих элементов в формировании фазового состава продуктов окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом и определение их роль в механизме окисления;

- закономерности изменения анодных характеристик алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом в среде электролита NaCl различной концентрации.

Практическая значимость работы. Выполненные исследования позволили выявить составы сплавов, отличающихся наименьшей окисляемостью при высоких температурах, и подобрать оптимальные концентрации легирующих добавок (олова, свинца и висмута) исходного алюминиевого сплава AlFe5Si10 для повышения коррозионной стойкости.

В целом на основе проведенных исследований отдельные составы алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом защищены малым патентом Республики Таджикистан.

Методы исследования и использованная аппаратура. Объектом исследования служил сплав алюминия с железом и кремнием эвтектического состава AlFe5Si10, а также металлические олово, свинец и висмут. Исследования проводились измерением теплоёмкости в режиме «охлаждения», термогравиметрическим, потенциостатическим методом на потенциостате ПИ-50.1.1. Математическая обработка результатов проводилась с использованием стандартного пакета приложений и программы Microsoft Excel.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом.
- Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом, а также механизм окисления сплавов. Установленный механизм окисления сплавов путём обработки получения кинетических кривых с помощью компьютерных программ.
- Зависимости анодных характеристик и скорости коррозии алюминиевого сплава AlFe5Si10 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 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 исследования. Обеспечение современными методами исследования, качественным соответствием полученных результатов с известными имеющимися в литературе экспериментальными данными и теоретическими представлениями. Опыты проводились с приборами, прошедшими аккредитацию.

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

Материалы II Международной научной конференции «Инновационное развитие науки» (г. Душанбе, 2022); XVII Нумановских чтениях «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке», (г. Душанбе, 2022); Материалы VIII Международной научной конференции «Современные проблемы физики» (г. Душанбе, 2022); Материалы Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы естествознания в науке и образовательном процессе» (г. Душанбе, 2022); Материалы Республиканской научно-практической конференции «Развитие энергетической отрасли в Республике Таджикистан», (г. Душанбе, 2021); Международной научно-

практической конференции «Современные проблемы естественных наук», посвящённой 30 летию независимости Республики Таджикистан и 25-летию РТСУ (г. Душанбе, 2021); Материалы Республиканской научно-практической конференции «Развитие энергетической отрасли в Республике Таджикистан» (г. Душанбе, 2021); Материалы XVI Нумановских чтений «Достижение химической науки за 30 лет государственной независимости Республики Таджикистан», посвященные 75-летию Института химии и 40-летию лаборатории «Коррозионностойкие материалы», (г. Душанбе, 2021); Материалы VII Международной конференции «Современные проблемы физики» (г. Душанбе, 2020); Сборник научных материалов «Серия экономических, технических, естественных и гуманитарных наук» (г. Душанбе, 2019); Материалы Республиканской научно-практической конференции «Техника и технология: основные проблемы, достижения и инновации» (г. Душанбе, 2018).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 24 научные работы, из них 4 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и 20 статей в материалах международных и республиканских конференций. Также получен малый патент Республики Таджикистан.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и приложения, изложена на 183 страницах компьютерного набора, включает 66 рисунков, 51 таблицу и 152 библиографических наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе посвященной обзору литературы, описаны структурообразование сплавов алюминия с железом, кремнием, оловом, свинцом и висмутом и их теплофизические свойства; особенности окисления и коррозионно-электрохимическое поведение сплавов алюминия с кремнием, железом, оловом, свинцом и висмутом в различных средах. На основе выполненного обзора отмечено, что теплофизические свойства двойных сплавов алюминия с кремнием, железом, оловом, свинцом и висмутом не 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 сплавов алюминия с железом, кремнием, оловом, свинцом и висмутом.

Таким образом, в связи с отсутствием систематических данных о термодинамических, кинетических и анодных характеристиках алюминиевого сплава $AlFe_5Si_{10}$ с оловом, свинцом и висмутом последние были взяты в качестве объекта исследования в данной диссертационной работе.

ГЛАВА 2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА $AlFe_5Si_{10}$ С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ

В литературе существует много методов экспериментального изучения теплофизических свойств твёрдых тел, которые характеризуются изменением

состояния веществ в зависимости от температуры. Самым распространенным является метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов, эталонного и исследуемого образца по закону Ньютона-Рихмана, позволяющий непосредственно определять не только температуру фазовых превращений, но и другие физические характеристики твердого тела. Метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов позволяет с достоверной точностью определять температуры, сопровождающиеся тепловыми эффектами без значительного изменения удельного объема системы, а также зависимость теплоемкости веществ от температуры.

Для двух образцов одинакового размера при допущении, что $S_1 = S_2$, $T_1 = T_2$, $\alpha_1 = \alpha_2$ теплоемкость можно определить по формуле:

$$C_{P_2}^o = C_{P_1}^o \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (1)$$

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 исследуемых сплавов при данной температуре.

Для определения скорости охлаждения строят кривые охлаждения (термограммы) данных образцов. Кривая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его в неподвижном воздухе.

Сплавы алюминия с железом и кремнием получали в шахтной лабораторной печи СШОЛ при температуре 850-900 °С с добавлением олова, свинца и висмута к сплаву AlFe5Si10. Контроль элементного состава сплавов проводился в Центральной заводской лаборатории Алюминиевой компании ГУП «ТалКо», а также взвешиванием шихты и полученных сплавов. Образцы сплавов имели размер длиной 30 мм и диаметром 16 мм для исследования теплоемкости. Теплоемкость алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного оловом, свинцом и висмутом, измеряли в режиме «охлаждения».

Исследование теплоёмкости сплавов проводилось нами на установке, схема которой представлена на рисунке 1. Установка для измерения теплоёмкости твёрдых тел, включает узлы: электропечь (3), смонтированная 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 термометру «Digital Multimeter DI9208L» (7, 8 и 9).

Электропечь запускается через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) (1), установив нужную температуру с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифровых термометров, фиксируется значение начальной температуры. Вдвигаем образец и эталон в электропечь и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифровых термометров

на компьютере (10). Образец и эталон одновременно выдвигаем из электропечи и с этого момента фиксируем температуру. Записываем показания цифрового термометра «Digital Multimeter DI9208L» на компьютер через каждый 10с, до охлаждения температуры образца и эталона ниже 25 °С.

Обработку результатов измерений осуществляли с помощью программы «MS Excel». Графики строились с использованием программы «Sigma Plot». Коэффициент корреляции $R_{\text{корр.}} = 1,0 \div 0,998$ подтверждал правильность выбора аппроксимирующей функции. Для определения температуры использовали многоканальный цифровой термометр, который позволял фиксировать результаты измерений прямо на компьютере в виде таблиц. Временной интервал фиксации температуры составлял 10 секунд. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 40 °С до 400 °С составляла $\pm 1\%$, а в интервале более 400 °С $\pm 2.5\%$. Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 4%.

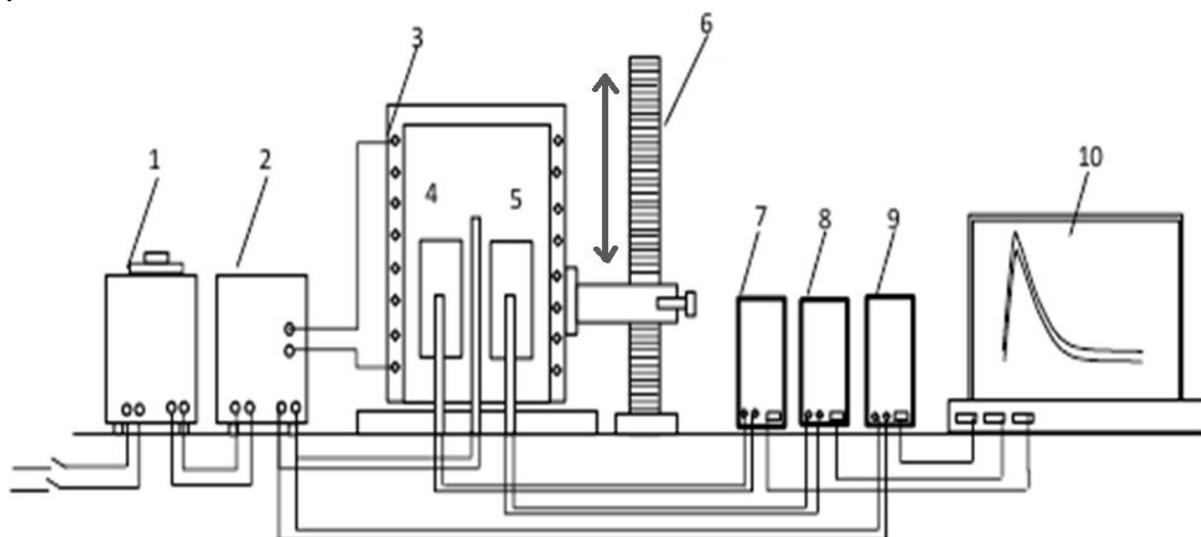


Рисунок 1 – Установка для определения теплоёмкости твёрдых тел в режиме «охлаждения»

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

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (2)$$

где a, b, p, k - постоянные величины для данного образца, τ – время охлаждения.

Дифференцируя уравнение (2) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплавов:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (3)$$

По этой формуле нами были вычислены скорости охлаждения эталона и образцов из сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом, висмутом.

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 AlFe5Si10 с оловом не обнаружены термические остановки, связанные с фазовым переходом или превращением.

Обработкой кривых охлаждения установлены экспериментальные значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (3), которые приведены в таблице 1. Расчет скорости охлаждения образцов проводился по уравнению (3). Кривые скорости охлаждения сплавов представлены на рисунке 2б.

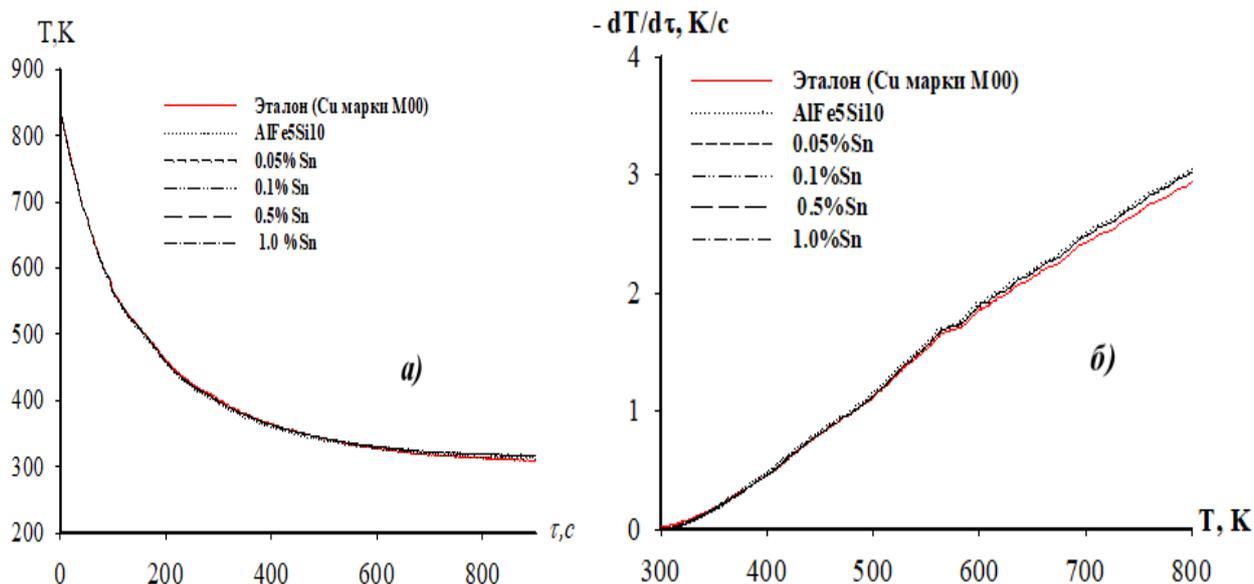


Рисунок 2 – График зависимости температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом и эталона (Cu марки M00)

Таблица 1 - Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (3) для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом и эталона (Cu марки M00)

Содержание олова в сплаве, масс. %	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	p, K	$k \cdot 10^{-5}, c^{-1}$	$ab, K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}, K \cdot c^{-1}$
0,0	488,57	6,64	309,43	5,30	3,25	1,64
0,05	485,38	6,64	332,15	4,91	3,22	1,63
0,1	485,38	6,64	331,25	4,91	3,22	1,63
0,5	485,38	6,64	331,85	4,91	3,22	1,63
1,0	485,38	6,64	331,05	4,91	3,22	1,63
Эталон	481,34	6,48	329,32	8,12	3,12	2,67

Определение удельной теплоемкости алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом проводилось по формуле (1). Были получены полиномы температурной зависимости удельной теплоемкости сплавов и эталона (Cu марки M00), описываемые уравнением типа:

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3, \quad (4)$$

где a , b , c , d - эмпирические коэффициенты, найденные для каждого образца опытным путем; T -температура, при которой определяют значение теплоемкости образцов. Значения коэффициентов уравнения (4) представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (4) для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом и эталона (Cu марки M00)

Содержание олова в сплаве, масс.%	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-2}$, Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·К) ⁴	Коэффициент корреляции R
0,0	-4049,29	29,50	-5,33	3,13	0,999
0,05	-4049,31	29,50	-5,33	3,13	0,998
0,1	-4049,49	29,50	-5,33	3,13	0,998
0,5	-4048,32	29,49	-5,33	3,13	0,998
1,0	-4048,35	29,49	-5,33	3,13	0,998
Эталон	324,45	0,275	-0,03	0,01	1,00

В таблице 3 и на рисунке 3а приведены результаты расчета температурной зависимости удельной теплоемкости алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом и эталона (Cu марки M00) через 100К. Видно, что в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоемкость алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного оловом растёт, а от содержания олова уменьшается.

Таблица 3 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (Дж/(кг·К)) алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом и эталона (Cu марки M00)

Содержание олова в сплаве, масс.%	T , К					
	300	400	500	600	700	800
0,0	848,81	1225,91	1288,21	1223,51	1219,61	1464,31
0,05	848,78	1225,88	1288,18	1223,48	1219,58	1464,28
0,1	848,61	1225,71	1288,01	1223,31	1219,41	1464,11
0,5	848,58	1225,28	1287,18	1222,08	1217,78	1462,08
1,0	848,55	1225,25	1287,15	1222,05	1217,75	1462,05
Эталон	384,98	397,66	408,00	416,86	425,100	433,55

Используя вычисленные данные по теплоемкости алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом и экспериментально полученные скорости охлаждения образцов, был рассчитан коэффициент теплоотдачи (α) для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом и эталона (Cu марки M00) по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{C_p^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S} \quad (5)$$

Для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, температурная зависимость коэффициента теплоотдачи представлена на рисунке 3б. Видно, что с ростом

температуры коэффициент теплоотдачи увеличивается, а от содержания олова в сплаве уменьшается.

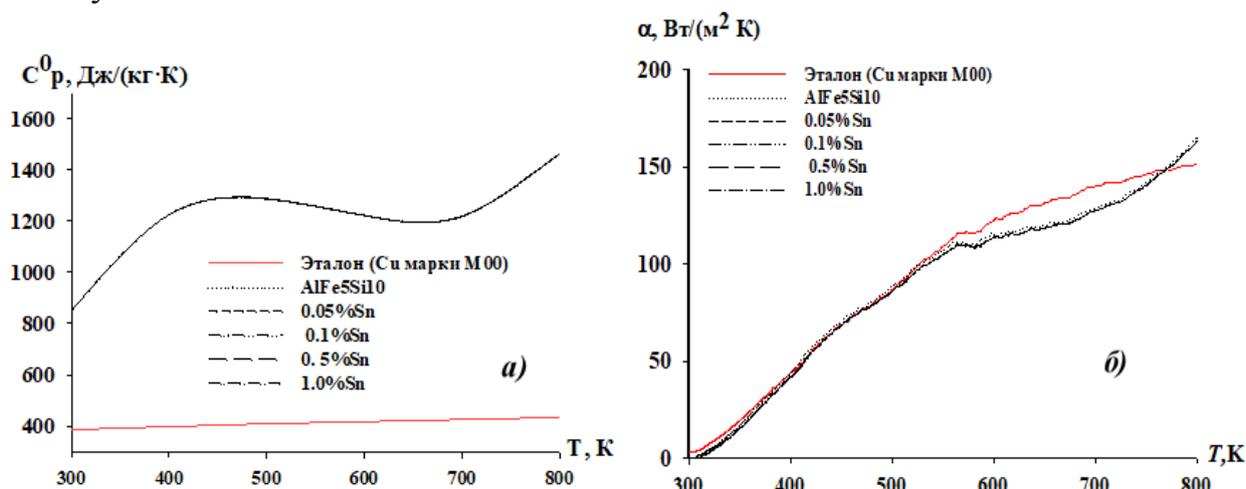


Рисунок 3- Температурная зависимость удельной теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом и эталона (Cu марки M00)

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (6) - (8) для алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного оловом, были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (4):

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4), \quad (6)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3), \quad (7)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (8)$$

где $T_0 = 298,15$ К.

Результаты расчета термодинамических функций сплавов представлены в таблице 4. Видно, что с ростом температуры энтальпия и энтропия увеличиваются, значение энергии Гиббса уменьшается. Указанные характеристики сплавов от содержания олова имеют обратную зависимость.

Таким образом, в работе в режиме “охлаждения” исследована температурная зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, в интервале температур 300 - 800 К. Показано, что с увеличением концентрации олова теплоемкость, коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава AlFe5Si10 уменьшаются, а от температуры растут. Установлено, что с ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, значение энергии Гиббса уменьшается, а от содержания олова в сплаве наблюдается обратная зависимость.

Таблица 4 – Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом и эталона (Cu марки М00)

Содержание олова в сплаве, масс.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
0,0	1,560	108,702	236,249	362,110	482,977	614,319
0,05	1,560	108,699	236,243	362,102	482,966	614,305
0,1	1,560	108,681	236,208	362,050	482,896	614,218
0,5	1,560	108,659	236,123	361,862	482,567	613,706
1,0	1,560	108,655	236,116	361,851	482,552	613,687
Эталон	0,712	39,869	80,168	121,419	163,517	206,442
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов						
0,0	0,005	0,311	0,595	0,825	1,011	1,186
0,05	0,005	0,311	0,595	0,825	1,011	1,186
0,1	0,005	0,311	0,595	0,825	1,011	1,186
0,5	0,005	0,311	0,595	0,824	1,010	1,185
1,0	0,005	0,311	0,595	0,824	1,010	1,185
Эталон	0,002	0,115	0,205	0,280	0,345	0,402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
0,0	-0,005	-15,635	-61,352	-132,807	-224,859	-334,657
0,05	-0,005	-15,634	-61,350	-132,803	-224,853	-334,649
0,1	-0,005	-15,631	-61,346	-132,783	-224,819	-334,599
0,5	-0,005	-15,629	-61,326	-132,739	-224,727	-334,434
1,0	-0,005	-15,629	-61,324	-132,735	-224,719	-334,423
Эталон	-0,002	-6,107	-22,243	-46,586	-77,903	-115,311

* $T_0 = 298,15$ К.

Теплофизические и термодинамические функции (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) сплавов являются важнейшими физическими характеристиками, определяющими закономерности поведения данных сплавов, при различных внешних воздействиях, как для алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного оловом, свинцом и висмутом, так и для более сложных по составу сплавов. Ниже приводятся сравнительные значения теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом.

Результаты исследования теплофизических и термодинамических свойств алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного оловом, свинцом и висмутом, обобщены в таблицах 5 и 6 для сплавов, содержащего 1.0 мас.% четвертого компонента.

Видно, что от температуры наблюдается рост теплоемкости (таблица 5) и при переходе от сплавов с оловом к сплавам со свинцом и висмутом теплоемкость уменьшается.

Таблица 5 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) алюминиевого сплава AlFe5Si10 с 1.0мас.% олова, свинца, висмута и эталона (Cu марки M00)

Содержание легирующего компонента в сплаве, мас.%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
0,0	848,81	1225,91	1288,21	1223,51	1219,61	1464,31
1,0%Sn	848,54	1225,24	1287,14	1222,04	1217,74	1462,04
1,0%Pb	847,53	1224,43	1286,53	1221,63	1217,53	1462,03
1,0%Bi	847,48	1224,38	1286,48	1221,58	1217,48	1461,98
Эталон	384,98	397,66	408,00	416,86	425,10	433,55

В целом при переходе от сплавов с оловом к сплавам со свинцом и висмутом тепловые характеристики и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10 с элементами оловом, свинцом, висмутом с ростом температуры уменьшаются, а значение энергии Гиббса увеличивается (таблица 6).

Таблица 6 – Температурная зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с 1,0мас.% олова, свинца, висмута и эталона (Cu марки M00)

Содержание легирующего компонента в сплаве, мас.%	[$H^0(T) - H^0(T_0^*)$], кДж/кг для сплавов					
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
Сплав AlFe5Si10	1,560	108,702	236,249	362,110	482,977	614,319
1,0%Sn	1,560	108,655	236,116	361,851	482,552	613,687
1,0%Pb	1,558	108,562	235,951	361,635	482,304	613,428
1,0%Bi	1,560	108,556	235,940	361,619	482,283	613,4022
Эталон	0,712	39,869	80,168	121,419	163,517	206,442
[$S^0(T) - S^0(T_0^*)$], (кДж/(кг·К)) для сплавов						
Сплав AlFe5Si10	0,005	0,311	0,595	0,825	1,011	1,186
1,0%Sn	0,005	0,311	0,595	0,824	1,010	1,185
1,0%Pb	0,005	0,310	0,594	0,824	1,010	1,184
1,0%Bi	0,005	0,310	0,594	0,824	1,010	1,184
Эталон	0,002	0,115	0,205	0,280	0,345	0,402
[$G^0(T) - G^0(T_0^*)$], кДж/кг для сплавов						
Сплав AlFe5Si10	-0,005	-15,635	-61,352	-132,807	-224,859	-334,657
1,0%Sn	-0,005	-15,629	-61,324	-132,735	-224,719	-334,423
1,0%Pb	-0,005	-15,614	-61,273	-132,636	-224,565	-334,211
1,0%Bi	-0,005	-15,613	-61,270	-132,63	-224,555	-334,196
Эталон	-0,002	-6,107	-22,243	-46,586	-77,903	-115,311

* $T_0 = 298,15$ К.

В таблице 7 приведены результаты исследования механических свойств алюминиевого сплава AlFe5Si10 с элементами оловом, свинцом, висмутом. Видно, что легирующие добавки снижают прочностные характеристики исходного сплава.

Таблица 7 – Твердость и расчетная прочность алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом

№ п/н	Материал образца	Твердость			Прочность, МПа
		HRA	HRC	HB	
1	Al	63,30	25,0	250,00	625
2	AlFe5Si10	75,06	48,0	460,92	1152,3
3	AlFe5Si10+0,05Sn	73,78	46,3	442,09	1105,2
4	AlFe5Si10+0,1Sn	72,43	43,7	414,02	1035,1
5	AlFe5Si10+0,5Sn	71,50	41,9	393,0	982,5
6	AlFe5Si10+1,0 Sn	70,62	40,6	379,06	947,6
7	AlFe5Si10+0,05Pb	74,04	46,7	446,04	1115,1
8	AlFe5Si10+0,1Pb	73,64	45,8	437,04	1092,6
9	AlFe5Si10+0,5Pb	70,30	39,9	370,00	925
10	AlFe5Si10+1,0 Pb	69,80	38,9	361,00	902,5
11	AlFe5Si10+0,05Bi	73,94	46,4	443,04	1107,6
12	AlFe5Si10+0,1Bi	73,20	44,9	426,00	1065
13	AlFe5Si10+0,5Bi	70,20	39,6	368,00	920
14	AlFe5Si10+1,0Bi	68,81	37,3	344,07	820,2

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AlFe5Si10 С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ, ВИСМУТОМ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Метод термогравиметрии широко принимается для исследования кинетики окисления твердых и жидких металлов. Именно этим методом можно получить достоверные и детальные результаты. Использование данного метода дает возможность определения кинетических параметров окисления сплавов и металлов. Преимущество данного метода заключается в возможности применения его при высоких температурах и в относительной простоте аппаратного оформления.

Для изучения кинетики окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 (Fe-5%; Si-10%; Al-остальное), легированного оловом, свинцом и висмутом в изотермических условиях, использовали термогравиметрический метод, основанный на непрерывном взвешивании образцов из сплавов в твердом состоянии.

Для исследования влияния олова на кинетику окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 в твердом состоянии была синтезирована серия сплавов с содержанием олова от 0.05 до 1.0% по массе. Исследование проводили в

атмосфере воздуха при температурах 773 К, 823 К и 873 К. Результаты исследования представлены на рисунках 4-8 и в таблицах 8-10.

Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 в твердом состоянии характеризуются более растянутым процессом формирования оксидной плёнки на начальном этапе окисления. Скорость окисления данного сплава в зависимости от времени и температуры незначительно увеличивается. Однако рост удельной массы образца к 15 минутам приобретает постоянное значение. Из рисунка 4а рассчитанная истинная скорость окисления по касательным, проведённым от начала координат к кривым по формуле $K=g/s \cdot \Delta t$, составляет $1.42 \cdot 10^{-4}$ и $1.76 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, соответственно при температурах 773 К и 873 К. Кажущаяся энергия активации окисления, вычисления по тангенсу угла наклона прямой зависимости $-\lg K - 1/T$, составляет 178,0 кДж/моль (таблица 8).

При температурах 773 К и 873 К значение реального коэффициента окисления сплава, содержащего 0.05 мас.% олова, составляет $1.30 \cdot 10^{-4}$ и $1.65 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, а при 0,1 мас. %, $1,27 \cdot 10^{-4}$ и $1,62 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, соответственно (рисунок 4 б,в). Кажущаяся энергия активации в этом случае равна 185,1 кДж/моль и 189,3 кДж/моль (таблица 8).

Таблица 8 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного оловом, в твердом состоянии

Добавки олова в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, кг·м ⁻² ·с ⁻¹	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,0	773	1,42	178,0
	823	1,61	
	873	1,76	
0,05	773	1,30	185,1
	823	1,50	
	873	1,65	
0,1	773	1,27	189,3
	823	1,47	
	873	1,62	
0,5	773	1,24	192,8
	823	1,43	
	873	1,58	
1,0	773	1,21	195,5
	823	1,40	
	873	1,54	

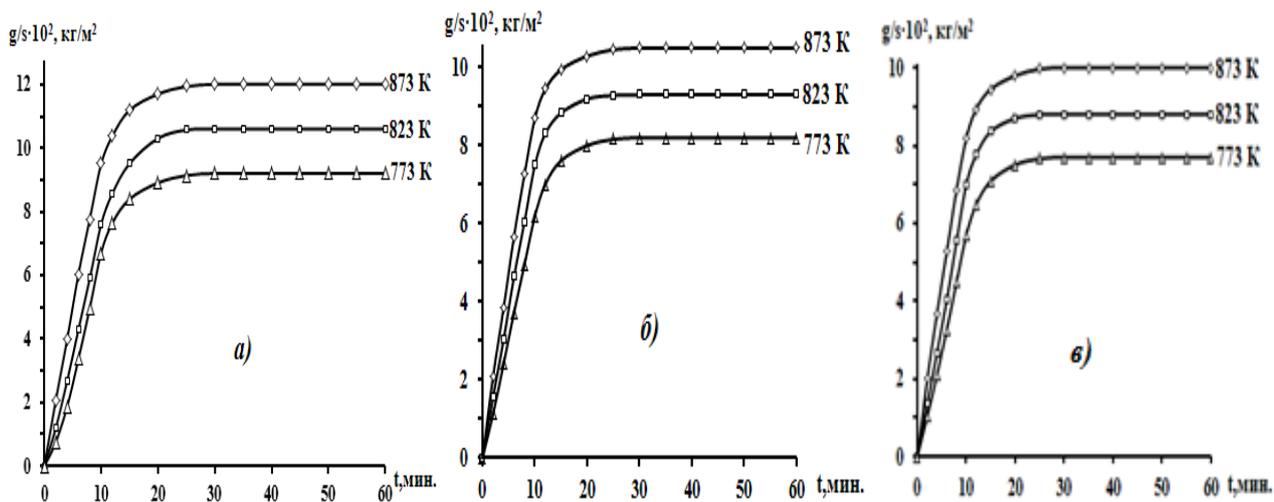


Рисунок 4 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 (а), содержащего 0.05 % (б) и 0.1мас% (в) олова, в твердом состоянии

Кинетические кривые процесса окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10, содержащего 0,5 и 1,0 мас. % олова, представлены на рис. 5а,б. Эти сплавы окислялись при температурах 773 К, 823 К и 873 К, а их истинная скорость окисления имеет следующие значения: $1,24 \cdot 10^{-4}$ и $1,58 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; $1,21 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $1,54 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Кажущаяся энергия активации этих сплавов равна 192,8 кДж/моль и 195,5 кДж/моль.

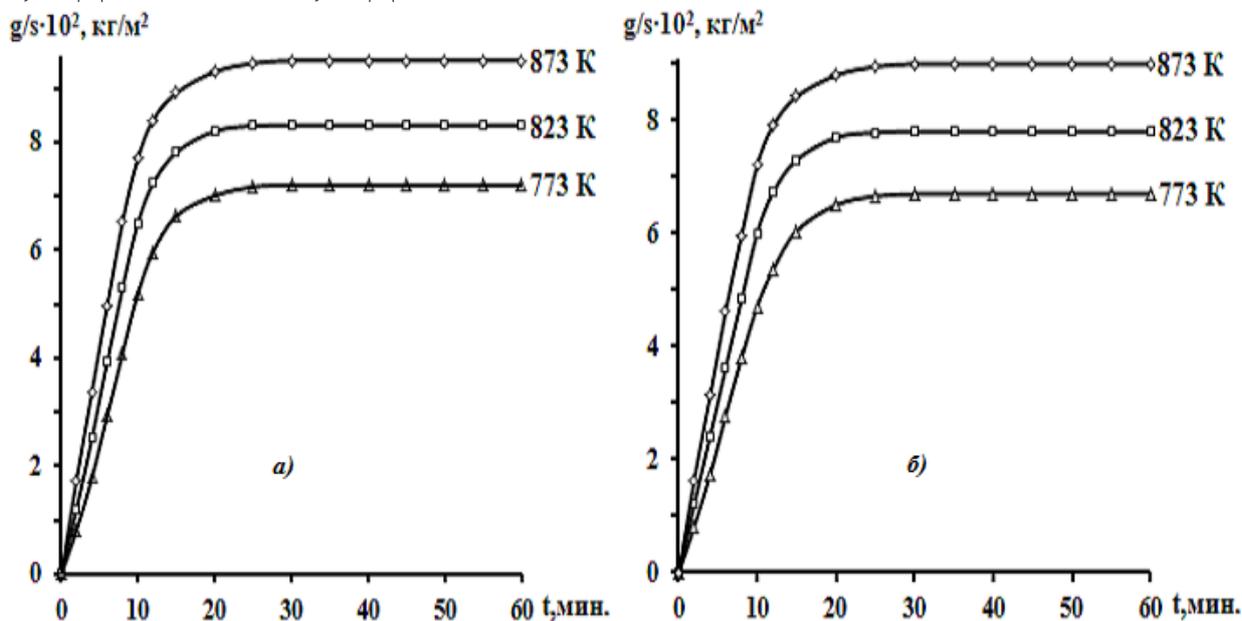


Рисунок 5 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, мас. %: 0.5(а); 1.0(б) в твердом состоянии

Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с содержанием 0.5 ÷ 1.0 мас.% олова в координатах $(\text{g/s})^2$ - t представлены на рисунке 6. Полиномы кинетических квадратичных кривых окислений сплавов представлены в таблице 9. Непрямолинейный характер кривых свидетельствует о гиперболическом механизме окисления сплавов.

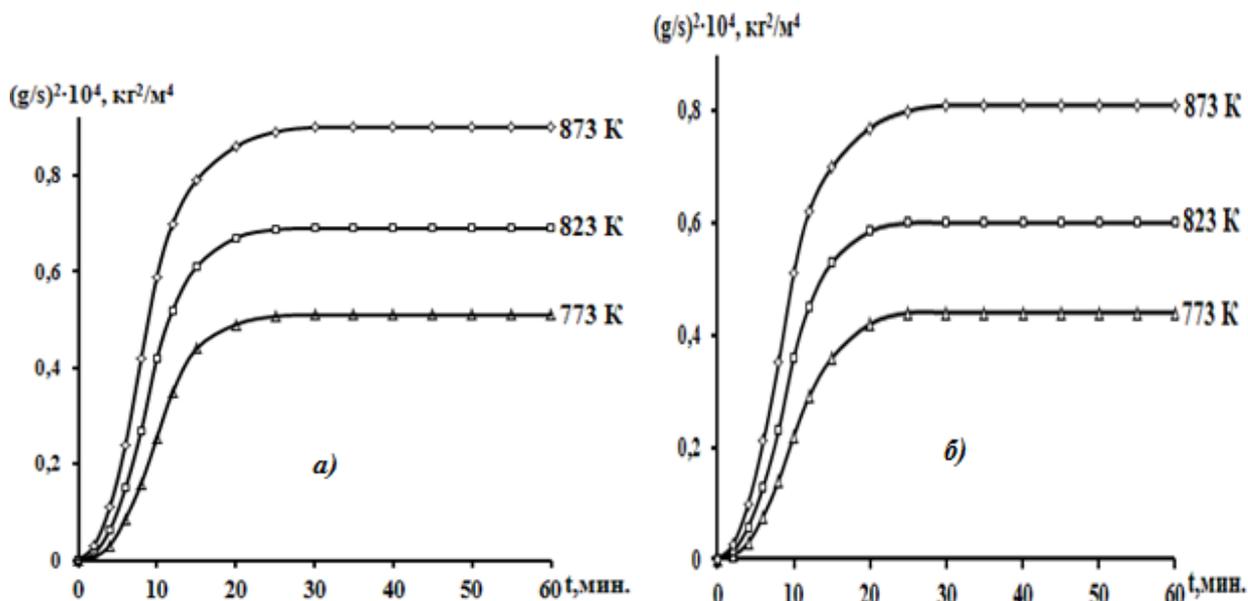


Рисунок 6 – Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, мас. %: 0.5(а); 1.0(б).

Таблица 9 – Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом в твердом состоянии

Добавки олова в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R
0,0	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-1}x^4 - 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 1,24 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,6639x$	0,988
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,14 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,99x$	0,991
	873	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,39 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,354x$	0,996
0,05	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 1,1 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,8546x$	0,990
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0,7 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,25 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,0657x$	0,991
	873	$y = -0,6 \cdot 10^{-6}x^4 + 0,1 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,44 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,2794x$	0,993
0,1	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,64 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,7671x$	0,988
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,67 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,9655x$	0,989
	873	$y = -0,6 \cdot 10^{-6}x^4 + 0,9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,08 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,2041x$	0,994
0,5	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-1}x^4 + 0,3 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,23 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,6874x$	0,986
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,46 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,9077x$	0,990
	873	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,68 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,1254x$	0,995
1,0	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-1}x^4 + 0,3 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,03 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,6294x$	0,991
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,15 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,8391x$	0,992
	873	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,7 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,26 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,0434x$	0,996

y^* – удельный привес образцов (g/s); x^{**} – продолжительность окисления образцов.

На рисунке 7 изображена зависимость $-\lg K$ от $1/T$ для алюминиевого сплава AlFe5Si10, содержащего 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас. % олова, которая имеет

прямолинейный характер. Видно, что кривые окисления, относящиеся к сплавам с оловом, располагаются ниже кривой для исходного сплава. По тангенсу угла наклона данных прямых и была определена величина кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов (таблица 8).

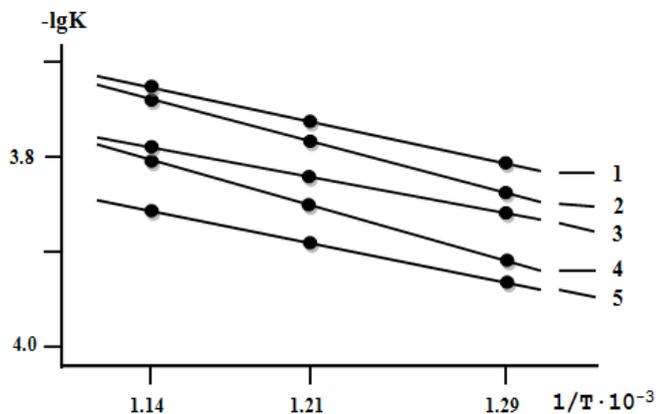


Рисунок 7 – Зависимость $-\lg K$ от $1/T$ для алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5)

По результатам исследований построены изохроны окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10, содержащего различные концентрации олова, которые представлены на рисунке 8. Кривые характеризуются монотонным увеличением скорости окисления с ростом температуры, как при 10-минутной выдержке сплавов в окислительной атмосфере, так и при 20-минутной выдержке. Эта закономерность более четко выражается при исследованных температурах, о чем также свидетельствует увеличение величины кажущейся энергии активации окисления сплавов с ростом концентрации олова (рис.8).

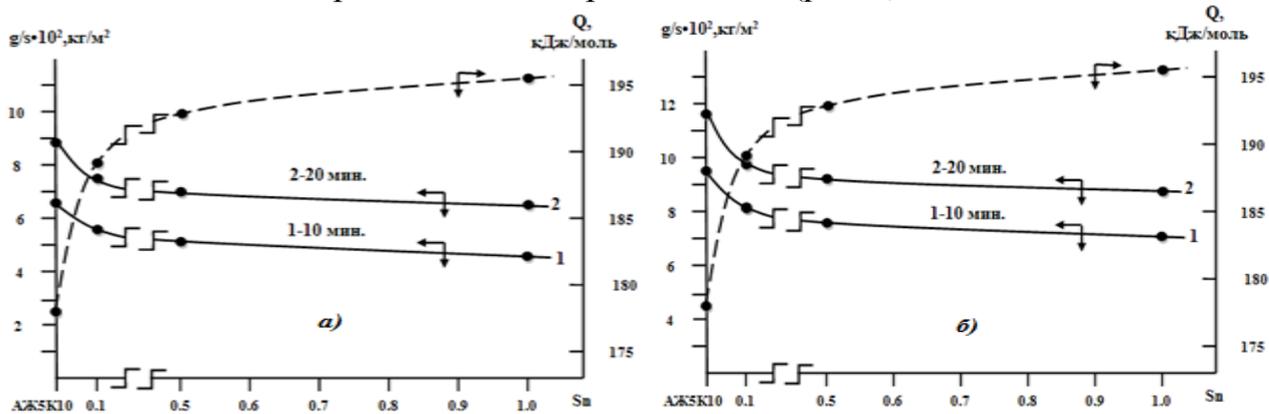


Рисунок 8 – Изохроны окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом при 773 К (а) и 873К (б)

Таким образом, методом термогравиметрии показано, что легирование оловом уменьшает скорость окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10, что сопровождается увеличением кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов от 178,0 до 195.5 кДж/моль. Скорость окисления сплавов имеет порядок $10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Методом рентгенофазового анализа исследован состав продуктов окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного 1 мас.% олова. РФА показывает, что основные продукты окисления исследованных сплавов состоят из: $Fe_3 Al_2 (Si O_4)_3$; Sn O; $Fe_{2,8} Sn_{,2} O_4$; $Fe_{0,5} Si O_4$; $Si_{11,96} Al_{0,04} O_{24}$.

Для сравнительного анализа влияния легирующих добавок на кинетику процесса окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного оловом, свинцом и висмутом, в таблице 10 представлен состав сплавов и обобщены их эффективная энергия активации.

При легировании алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом в диапазоне изученной концентрации наблюдается рост величины эффективной энергии активации исходного сплава. Максимальные значения энергии активации относятся к легированным оловом сплавам.

Результаты исследования показывают, что на кинетические и энергетические параметры окисления исследованных сплавов наиболее существенно влияет их химический состав и температура. Каждый из рассмотренных легирующих компонентов алюминиевого сплава AlFe5Si10 имеет определённую область концентраций, в границах которой окисляемость проявляет наиболее сильное воздействие.

Такая зависимость подтверждена величинами истинной скорости окисления исследуемых сплавов во времени на примере алюминиевого сплава AlFe5Si10, содержащего по 1.0 мас.% олова, свинца и висмута, соответственно при температурах 773, 823, 873 К. При добавке 1.0 мас.% легирующего компонента к сплаву AlFe5Si10 отмечается повышение удельной массы оксида и более низкие энергетические затраты. Процесс взаимодействия окислительных компонентов со сплавом завершается примерно от начала процесса окисления к 15-20 минутам.

Из таблицы 10 видно, что по мере перехода от сплавов с оловом к сплавам со свинцом и висмутом происходит некоторое снижение величины кажущейся энергии активации сплавов.

Таблица 10 – Сравнение эффективной энергии активация (кДж/моль) процесса высокотемпературного окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом в твердом состоянии

Добавки легирующего элемента в сплаве, мас.%	Содержание добавки в сплаве, мас.%				
	-	0,05	0,1	0,5	1,0
Sn	178,0	185,1	189,3	192,8	195,5
Pb		182,0	184,9	188,2	192,5
Bi		188,5	183,0	186,8	190,1

Результаты рентгенофазового анализа плёнок продуктов окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного оловом, свинцом и висмутом, показывают, что продукты окисления указанных сплавов состоят из следующих оксидов: $Fe_3 Al_2 (Si O_4)_3$; Sn O; $Fe_{2,8} Sn_{,2} O_4$; $Fe_{0,5} Si O_4$; $Si_{11,96} Al_{0,04} O_{24}$; $Al_2 O_3$; $Al_{4,5} Fe Si$; $Fe_3 Al_2 (Si O_4)_3$; $Si_{11,96} Al_{0,04} O_{24}$; $Al Fe O_3$; $Pb_{32} (Pb_4 O_4)_8$; $(Al_{92} Si_{100} O_{384})$; Pb O; $Pb_2 O_{3,333}$; $Pb_3 O_4$; $Al_2 O_3$; β - $Bi_2 O_3$; FeO_2 ; $Fe_3 Al_2 (Si O_4)_3$; $Al Fe O_3$; $(Al_{1,31} Al_{1,87} Si_{9,61} O_{24})_{,93}$; $(Al_{1,28} Al_{1,93} Si_{9,63} O_{24})_{,81}$; $Bi_{54} Si O_{83}$; $Bi_{2,46} Fe_5 O_{12}$.

ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ АНОДНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА $AlFe5Si10$ С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ, ВИСМУТОМ, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА $NaCl$

При изучении анодного поведения сплавов широко используются электрохимические методы, особенно потенциостатический. Используя потенциостатический метод, можно оценить в поведении анодного сплава роль электродного потенциала в пассивном состоянии. Обусловлено, что важнейшей анодной характеристикой сплава является зависимость кинетики растворения от потенциала, где можно применять для избрания способа защиты и повышения устойчивости анодного сплава в эксплуатационных заданных условиях.

Сплавы для коррозионно-электрохимических исследований, получали в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ при температуре $850\text{ }^{\circ}C$ с добавлением олова, свинца и висмута к сплаву $AlFe5Si10$. Из полученных сплавов отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Нерабочая часть образцов изолировалась смолой (смесь 50% канифоли и 50% парафина). Рабочей поверхностью служил торец электрода. Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжировали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в раствор $NaCl$. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянная $20\text{ }^{\circ}C$ с помощью термостата МЛШ-8.

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

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) после поляризации; $E_{по.кор.}$ – потенциал коррозии; $i_{кор.}$ – ток коррозии.

Расчет тока коррозии как основной электрохимической характеристики процесса коррозии проводили по катодной кривой с учетом тафеловской наклонной $v_k = 0.12\text{ В}$, поскольку в нейтральных средах процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода. Скорость коррозии, в свою очередь, является функцией тока коррозии, находимой по формуле:

$$K = i_{кор.} \cdot k,$$

где $k = 0.335\text{ г/А} \cdot \text{час}$ электрохимический эквивалент алюминия.

Зависимость потенциала свободной коррозии алюминиевого сплава $AlFe5Si10$, легированного оловом, от времени в среде 0.03; 0.3; 3.0%-ного раствора хлорида натрия представлены в таблице 11.

В таблице 11 приведены коррозионно-электрохимические характеристики сплава $AlFe5Si10$, легированного оловом, в среде электролита $NaCl$.

Таблица 11 – Коррозионно-электрохимические характеристики (х.с.э) алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного оловом, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Добавки олова в сплаве, мас.%	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	i _{кор.} А/м ²	K·10 ³ г/м ² ·час
0,03	0,0	0,750	0,994	0,645	0,738	4,15	13,90
	0,01	0,619	0,950	0,528	0,534	3,80	12,73
	0,05	0,607	0,938	0,514	0,526	3,35	11,22
	0,1	0,594	0,926	0,498	0,518	3,02	10,12
	0,5	0,583	0,914	0,486	0,504	2,68	8,97
	1,0	0,575	0,902	0,474	0,484	2,34	7,84
0,3	0,0	0,950	1,060	0,660	0,780	5,16	17,28
	0,01	0,775	0,966	0,586	0,67	4,24	14,20
	0,05	0,766	0,954	0,57	0,664	3,77	12,63
	0,1	0,759	0,94	0,556	0,652	3,35	11,22
	0,5	0,749	0,928	0,54	0,642	3,02	10,12
	1,0	0,743	0,918	0,528	0,620	2,68	8,98
3,0	0,0	1,000	1,110	0,700	0,900	6,51	21,81
	0,01	0,831	0,997	0,597	0,717	5,81	19,46
	0,05	0,819	0,985	0,583	0,711	5,36	17,95
	0,1	0,807	0,971	0,575	0,699	5,03	16,85
	0,5	0,795	0,957	0,563	0,685	4,69	15,71
	1,0	0,787	0,943	0,549	0,667	4,46	14,94

Как видно, легирование алюминиевого сплава AlFe5Si10 оловом в различных соотношениях смещает его потенциал коррозии в положительную сторону. Потенциал коррозии алюминиевого сплава AlFe5Si10, 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, который 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 AlFe5Si10 через 50 минут после погружения, а для сплавов, содержащих олово, через 30-40 мин. Видно, что скорость коррозии исходного сплава AlFe5Si10 в 3.0%-ном растворе NaCl равна 21,81 г/м²·ч, при концентрации 0.3%-ном растворе NaCl равна 17,28 г/м²·ч и при концентрации 0.03%-ного NaCl равна 13,90 г/м²·ч. Увеличение концентрации олова постепенно уменьшает потенциалы E_{кор.}, E_{по} и E_{реп.}

Коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава AlFe5Si10 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 на исследуемых образцах, вызванного действием хлорид-иона, и способствует увеличению скорости коррозии сплавов.

Обобщённые результаты исследования сплавов систем AlFe5Si10-Sn (Pb, Bi) представлены в таблицах 12, 13.

Таблица 12 – Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание Sn, Pb и Bi в сплаве, мас.%	Сплавы с Sn		Сплавы со Pb		Сплавы с Bi	
		$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
0.03	-	0,750	0,645	0,750	0,645	0,750	0,644
	0,01	0,619	0,528	0,472	0,608	0,518	0,519
	0,05	0,607	0,514	0,468	0,588	0,494	0,499
	0,1	0,594	0,498	0,462	0,568	0,474	0,499
	0,5	0,583	0,486	0,453	0,558	0,469	0,489
	1,0	0,575	0,474	0,443	0,538	0,459	0,469
0,3	-	0,950	0,660	0,950	0,660	0,950	0,660
	0,01	0,775	0,586	0,640	0,63	0,714	0,548
	0,05	0,766	0,570	0,636	0,62	0,694	0,536
	0,1	0,759	0,556	0,631	0,60	0,674	0,518
	0,5	0,749	0,54	0,626	0,58	0,664	0,498
	1,0	0,743	0,528	0,621	0,57	0,638	0,498
3,0	-	1,000	0,700	1,000	0,700	1,000	0,700
	0,01	0,831	0,597	0,806	0,676	0,824	0,568
	0,05	0,819	0,583	0,784	0,668	0,808	0,562
	0,1	0,807	0,575	0,764	0,652	0,749	0,558
	0,5	0,795	0,563	0,756	0,648	0,710	0,548
	1,0	0,787	0,549	0,744	0,648	0,702	0,533

Потенциал свободной коррозии сплавов систем AlFe5Si10-Sn (Pb, Bi) с ростом концентрации олова, свинца и висмута изменяется в положительном направлении оси ординат (таблица 11). С увеличением концентрации хлорид-иона потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава AlFe5Si10 уменьшается от -0.750В в среде 0.03 % NaCl до – 1.000В 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 питтингообразования алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом сдвигается в более отрицательном направлении оси ординат.

При переходе от алюминиевых сплавов AlFe5Si10 с оловом к сплавам со свинцом в среде 3%-ного электролита NaCl потенциал свободной коррозии увеличивается, а к сплавам с висмутом изменяется в отрицательном направлении оси ординат. Потенциал коррозии сплавов с висмутом уменьшается, таким же образом изменяется потенциал питтингообразования (таблица 12).

С ростом концентрации хлорид-иона в электролите плотность тока коррозии и соответственно скорость коррозии сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом увеличивается. Для всех сплавов независимо от их состава и особенностей физико-химических свойств легирующего элементом данная зависимость характерна. Наблюдается уменьшение скорости коррозии при переходе от алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом к сплавам со свинцом. Для алюминиевого сплава AlFe5Si10 также характерен рост скорости коррозии с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите (таблица 13).

Таблица 13 – Зависимость скорости коррозии алюминиевых сплавов систем AlFe5Si10 - Sn (Pb, Bi) от содержания олова, свинца и висмута в среде электролита NaCl.

Среда NaCl, мас.%	Содержание Sn, Pb и Bi в сплаве, мас.%	Скорость коррозии					
		Сплавы с Sn		Сплавы со Pb		Сплавы с Bi	
		$i_{кор.}$ А/м ²	$K \cdot 10^3$ г/м ² ·час	$i_{кор.}$ А/м ²	$K \cdot 10^3$ г/м ² ·час	$i_{кор.}$ А/м ²	$K \cdot 10^3$ г/м ² ·час
0,03	-	4,15	13,90	4,15	13,90	4,15	13,90
	0,01	3,80	12,73	3,48	11,66	3,92	13,13
	0,05	3,35	11,22	3,25	10,88	3,59	12,02
	0,1	3,02	10,12	2,81	9,41	3,25	10,88
	0,5	2,68	8,97	2,47	8,27	3,02	10,11
	1,0	2,34	7,84	2,24	7,50	2,69	9,01
0,3	-	5,16	17,28	5,16	17,28	5,16	17,28
	0,01	4,24	14,20	4,49	15,04	4,59	15,37
	0,05	3,77	12,63	4,04	13,53	4,26	14,27
	0,1	3,35	11,22	3,59	12,02	3,92	13,13
	0,5	3,02	10,12	3,36	11,25	3,59	12,02
	1,0	2,68	8,98	2,92	9,78	3,36	11,25
3,0	-	6,51	21,81	6,5	21,77	6,50	21,77
	0,01	5,81	19,46	5,82	19,49	6,06	20,30
	0,05	5,36	17,95	4,49	15,04	5,72	19,16
	0,1	5,03	16,85	4,15	13,90	5,27	17,65
	0,5	4,69	15,71	4,05	13,56	4,93	16,51
	1,0	4,46	14,94	3,7	12,39	4,48	15,00

Положительное действие олова, свинца, висмута на анодные свойства алюминиевого сплава AlFe5Si10 не может объясняться только увеличением истинной поверхности анода или уплотнением продуктов коррозии на поверхности электрода. Стойкость легированного оловом, свинцом и висмутом алюминиевого сплава AlFe5Si10 зависит также от изменения и модифицирования структуры эвтектики

(α - Al+FeAl₃), (α - Al+Si), которые являются основными фазами сплавов. Добавки олова, свинца, висмута значительно измельчают структуру указанных эвтектик, изменяя величину кристаллов фазы FeAl₃ в эвтектике.

Таким образом, установлено, что легирование оловом, свинцом и висмутом до 1.0 мас.% алюминиевого сплава AlFe5Si10 повышает его анодную устойчивость в 1.5-2 раза в среде электролита NaCl. 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.

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа имеющихся в литературе сведений сделан вывод о необходимости синтеза новых алюминиевых сплавов на основе систем AlFe5Si10-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 AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом. Получены полиномы температурной и концентрационной зависимости теплоемкости сплавов. Показано, что значение теплоемкости с ростом температуры растёт, а от количества добавок легирующих компонентов уменьшается.

3. Исследованиями температурных зависимостей изменений термодинамических функций алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом показано, что при переходе от сплавов с оловом к сплавам со свинцом и висмутом величины энтальпии и энтропии уменьшаются. С ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов растут, а значения энергии Гиббса уменьшаются.

4. Исследование микроструктуры и механических свойств алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом установлено, что легирующие компоненты, измельчая микроструктуру исходного сплава, способствуют снижению твердости и прочности.

5. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка $K \cdot 10^{-4}$ (кг·м⁻²·с⁻¹). Выявлено, что самые минимальные значения скорости окисления относятся к алюминиевому сплаву AlFe5Si10 с висмутом, а максимальные - к сплавам с оловом.

6. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение алюминиевого сплава AlFe5Si10 с оловом, свинцом и висмутом. Показано, что добавки легирующих компонентов в пределах от 0,01 до 1,0 мас.% на 10-20% повышают коррозионную стойкость алюминиевого сплава AlFe5Si10 в среде электролита NaCl.

7. Исследованием влияния хлорид-иона на электрохимические характеристики алюминиевого сплава $AlFe5Si10$ с оловом, свинцом и висмутом установлено, что снижение его концентрации в 10 и 100 раз способствует уменьшению скорости коррозии сплавов на 30-40% и сдвигу электродных потенциалов в более положительные области.

8. На основании выполненных исследований разработаны составы сплавов, которые защищены малым патентом Республики Таджикистан, №ТJ1237 от 12.03.2021. Сплавы в качестве анодных материалов предлагаются для защиты от коррозии стальных конструкций и сооружений.

Рекомендации по практическому использованию результатов:

- сплавы с наибольшей стойкостью к окислению могут использоваться для получения жаростойких изделий из них;
- полученные новые данные свойствам исследованных сплавов пополняют банк термодинамических характеристик;
- полученные сплавы могут использоваться в качестве протекторов для защиты от коррозии стальных сооружений и конструкций.

Статьи, опубликованные в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации:

1. Нуров, Н.Р. Влияние олова на кинетику окисления сплава $AlFe5Si10$ в твёрдом состоянии / **Нуров Н.Р.** // Вестник Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни, Душанбе, Естественны наук. 2022. № 4 (16). -С. 265-271.
2. Ганиев, И.Н., Влияние висмута на коррозионно электрохимическое поведение алюминиевого сплава $AlFe5Si10$ в среде электролита $NaCl$ / Ганиев И.Н., **Нуров Н.Р.**, Якубов У.Ш., Ботуров К. // Вестник Пермского государственного технического университета. Машиностроение, материаловедение.- 2021.-Т. 24, № 1. -С. 62-69.
3. Сафаров, А.Г. Анодное поведение силумина АК8, модифицированного сурьмой, в среде электролита $NaCl$ / Сафаров А.Г., Ганиев И.Н., Кабутов К., Одинаев Ф.Р., **Нуров Н.Р.** // Доклады Академии наук Республики Таджикистан». -2017. -Т. 60. -№ 3-4. -С. 173-178.
4. Ганиев, И. Н. Влияние добавки олова на теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиевого сплава $AlFe5Si10$ / Ганиев И. Н., Холмуродов Ф., Сафаров А. Г., **Нуров Н.Р.**, Якубов У.Ш., Ботуров К. // Теплофизика высоких температур -2023. № 4. (**Scopus Q-2.**)

Изобретения по теме диссертации

5. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 1237, МПК С22С 21/00. Протекторный сплав на основе алюминия / № 2101519 от 12.03.2021.

Статьи, опубликованные в материалах конференций:

6. Ганиев, И.Н. Стационарный потенциал и анодное поведение алюминиевого сплава $AlFe5Si10$ с висмутом / Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., **Нуров Н.Р.**, Якубов У.Ш., Ботуров К // Мат. Международной научно-практической конференции «Современные проблемы

- естественных наук», посвящ. 30-летию независимости Республики Таджикистан и 25-летию РТСУ. г. Душанбе. -2021. - С. 12-15.
7. **Нуров, Н.Р.** Потенциодинамическое исследование алюминиевого сплава АЖ5К10 с висмутом в среде 3,0%-ного электролита NaCl / **Нуров Н.Р.**, Ганиев И.Н., Якубов У.Ш., Ганиев Н.И // Мат. республиканской научно-практической конференции «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан». Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими. г. Душанбе. -2021. - С. 100-104.
 8. **Нуров, Н.Р.** Потенциодинамическое исследование алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного оловом в среде 0,03%-ного электролита NaCl / **Нуров Н.Р.**, Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Якубов У.Ш. // Мат. Международной научно-практической конференции «Современные проблемы физики». г. Душанбе. -2020. -С. 48-53.
 9. Сафаров, А.Г. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ4,5 с оловом в твердом состоянии / Сафаров А.Г., Ганиев И.Н., Нуров Н.Р., Якубов У.Ш., Одинаев Ф.Р. // Материалы республиканской научно-практической конференции «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан». Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими. г. Душанбе. -2020. -С. 149-152.
 10. Сафаров, А.Г. Стационарные потенциалы алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного оловом в среде 0,3%-ного электролита NaCl / Сафаров А.Г., Ганиев И.Н., **Нуров Н.Р.**, Додхоев Э.С., Якубов У.Ш. // Материалы республиканской научно-практической конференции «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан», Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими. Душанбе. -2020. -С. 152-154.
 11. Сафаров, А.Г. Влияние висмута на коррозионный потенциал сплава АЖ4.5 в среде электролита NaCl, различной концентрации / Сафаров А.Г., Ганиев И.Н., **Нуров Н.Р.**, Одинаев Ф.Р., Асоев М.Дж. // Мат. республиканской научно-практической конференции «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан». Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими. г. Душанбе. -2019. - С. 52-54.
 12. **Нуров Н.Р.** Кинетика окисления алюминиевого сплава AlFe5Si10 со свинцом в твердом состоянии / Нуров Н.Р., Сафаров А.Г. // Мат. республиканской научно-практической конференции «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан». Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими. г. Душанбе. -2018. - С. 111-114.
 13. **Нуров, Н.Р.** Потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава AlFe5Si10 с висмутом, в среде электролита NaCl / **Нуров Н.Р.**, Ганиев И.Н., Якубов У.Ш., Ботуров К. // Мат. XVI Нумановских чтений «Достижение химической науки за 30-лет государственной независимости Республики Таджикистан» посвященной 75-летию Института химии и 40-летию лаборатории «Коррозионностойкие материалы». Институт химии им. В.И. Никитина НАНТ. -г. Душанбе. - 2021.-С. 89-93.
 14. Ганиев, И.Н. Анодное поведение алюминиевого сплава AlFe5Si10, легированного оловом, в среде электролита 3%-ного NaCl / Ганиев И.Н., **Нуров Н.Р.**, Холмуродов Ф., Сафаров А.Г // Сборник материалов

- II Международной научной конференции «Инновационное развитие науки», Республика Таджикистан. Центр по исследованию инновационных технологий Национальной академии наук Таджикистана.- г. Душанбе, -2022. С –83-86.
15. Холмуродов, Ф. Расчет коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава $AlFe_5Si_{10}$ с оловом / Холмуродов, Ф., Ганиев И. Н., Сафаров А. Г., **Нуров Н.Р.** // Материалы VIII Международной конференции «Современные проблемы физики». Душанбе: изд-во «Дониш». -2022, С. 185-186
 16. Холмуродов, Ф. Влияние добавок олова на теплофизические свойства алюминиевого сплава $AlFe_5Si_{10}$ / Холмуродов Ф., Ганиев И.Н., Сафаров А. Г., **Нуров Н.Р.**// Материалы VIII Международной конференции «Современные проблемы физики». -Душанбе: изд-во «Дониш». -2022. -С. 191-192.
 17. Холмуродов, Ф. Влияние добавок свинца на термодинамические функции алюминиевого сплава $AlFe_5Si_{10}$. Холмуродов Ф., Ганиев И. Н., Сафаров А. Г., **Нуров Н.Р.** // Материалы VIII Международной конференции «Современные проблемы физики». Душанбе: изд-во «Дониш». -2022, -С. 197-199.
 18. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления алюминиевого сплава $AlFe_5Si_{10}$ с оловом в твердом состоянии / Ганиев И.Н., Холмуродов Ф., Алидодов Т.М., Сафаров А. Г., Нуров Н.Р., Ботуров К. // Материалы XVII Нумановских чтений «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке» Душанбе. изд-во ЧДММ «Сармад-Компания» -2022. -С 152-155.
 19. Ганиев, И.Н. Анодное поведение алюминиевого сплава $AlFe_5Si_{10}$, легированного висмутом, в среде электролита 3%-ного $NaCl$ / Ганиев И.Н., Холмуродов Ф., **Нуров Н.Р.**, Сафаров А.Г.,Ф.Р.Одинаев // Материалы XVII Нумановских чтений «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке» Душанбе, изд-во ЧДММ «Сармад-Компания»,- 2022. -С. 157-160.
 20. **Нуров, Н.Р.** Потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава AJ_5K_{10} с висмутом в среде электролита $NaCl$ / Нуров Н.Р., Якубов У.Ш., Сафаров А. Г., Ботуров К. // Сборник материалов Республиканской научно-практической конференции ««Современные проблемы естественных наук и образовательном процессе», посвященной двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук.- г.Душанбе, -2022. -С. 145-147.
 21. **Нуров, Н.Р.** Кинетика окисления алюминиевого сплава $AlFe_5Si_{10}$ с висмутом в твердом состоянии / Нуров Н.Р., Ганиев И.Н., Сафаров А. Г., // Материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Развитие энергетической отрасли в Республике Таджикистан». - г.Душанбе, -2022.-С.161-165.
 22. **Нуров, Н.Р.** Влияние добавок висмута на удельную теплоёмкость алюминиевого сплава $AlFe_5Si_{10}$ / Нуров Н.Р., Ганиев И.Н., Холмуродов Ф., Сафаров А.Г. Исмоилова М.Х. // Материалы республиканской научно-практической конференции «Значение физической науки в развитии

- современной техники и технологии». -г. Худжанд: Дабир, 2023. –С. 216-219.
- 23.** Ганиев, И.Н. Влияние добавок свинца на теплоёмкость алюминиевого сплава AlFe5Si10 / Ганиев И.Н., Холмуродов Ф., Сафаров А.Г., **Нуров Н.Р.** // Материалы республиканской научно-практической конференции «Значение физической науки в развитии современной техники и технологии». г. Худжанд: Дабир. 2023. –С. 17-20.
- 24.** Ганиев, И. Н. Расчет коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава AlFe5Si10 с висмутом / Ганиев И.Н., Холмуродов Ф., Сафаров А.Г., **Нуров Н.Р.** // Материалы международной научно-практической конференции «Развитие математических, точных и естественных наук в современном времени: проблемы и перспективы» посвященная объявлению «2020-2040 годы, двадцатилетие, изучения и развития естественных, точных и математических наук, в сфере науки и образования» Дангара. ДГУ. -2023. –С. 196-198.

Сдано в печать __ . __ . 2023 г.
Подписано в печать __ . __ . 2023 г.
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии ТТУ им. М.С. Осими
г. Душанбе, ул. академик Раджабовых-10

