

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА  
ГНУ «ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. В.И. НИКИТИНА»**

*На правах рукописи*

**ОЛИМОВ Насрруддин Солихович**

**ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЕ РАСПЛАВОВ ЭЛЕМЕНТОВ  
ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ С АЛЮМИНИЕМ И  
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ  
МЕТАЛЛАМИ И СВОЙСТВА ИХ СПЛАВОВ**

**2.6.17. Материаловедение (технические науки)**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Научный консультант:  
доктор химических наук, профессор,  
академик Национальной  
академии наук Таджикистана  
Ганиев Иззатулло Наврузович

Душанбн 2025

## Оглавление

Введение.....	6
<b>Глава 1. Особенности окисления сплавов элементов подгруппы кремния с алюминием и щелочноземельными металлами (обзор литературы).....</b>	<b>13</b>
1.1. Физико-химические закономерности отдельных этапов окисления.....	13
1.2. Окисления алюминия, элементов подгруппы кремния и щелочноземельных металлов.....	16
1.3. Окисление сплавов систем алюминий- щелочноземельный металл.....	25
1.4. Окисление сплавов с участием щелочноземельных металлов	29
1.5. Структураобразования двойных сплавов систем алюминий- кремний, алюминий-германий и алюминий-олово.....	34
1.6. Структура и свойства сплавов систем щелочноземельный металл- кремний (германий) .....	37
1.7. Оценка взаимодействия оксидов элементов подгруппы кремния с оксидами алюминия и щелочноземельных металлов.....	42
1.7.1 Особенности взаимодействия оксида алюминия с оксидами элементов подгруппы кремния.....	42
1.7.2 Физико-химическая оценка взаимодействия оксидов щелочноземельных металлов с оксидами кремния и германия.....	45
1.8. Коррозионно – электрохимическое поведение силуминов в среде хлорида натрия.....	50
1.9. Теплоёмкость алюминия, кремния и щелочноземельных металлов.....	51
1.10. Анализ обзора литературы и постановка задач исследования.....	56

<b>Глава 2. Кинетика окисления сплавов систем алюминий-кремний, алюминий-германий и алюминий-олово.....</b>	<b>60</b>
2.1. Методы получения и исследования сплавов .....	60
2.1.1 Получения сплавов .....	60
2.1.2 Химический анализ сплавов .....	61
2.2. Методика исследования кинетика окисления расплавов.....	63
2.3. Физико-химические методы исследования оксидных плёнок.....	67
2.3.1 Рентгенофазовый анализ сплавов и продукт их окисления...	68
2.3.2. Дифференциально-термический анализ сплавов.....	71
2.4. Окисление сплавов системы алюминий-кремний.....	71
2.5. Окисление сплавов системы алюминий-германий.....	86
2.6. Окисление сплавов системы алюминий-олово.....	100
2.7. Обсуждение результатов .....	113
<b>Глава 3.Исследования кинетики окисления расплавов систем щелочноземельный метал-кремний (германий) .....</b>	<b>118</b>
3.1. Аналитический контроль содержания щелочноземельных металлов в сплавах.....	118
3.2. Окисление расплавов системы кальций-кремний.....	121
3.3. Окисление расплавов системы стронций-кремний.....	130
3.4. Окисление расплавов системы барий-кремний.....	137
3.5. Окисление расплавов системы кальций –германий.....	145
3.6. Окисление расплавов системы стронций-германий.....	153
3.7. Окисление расплавов системы барий-германий.....	160
3.8. Обсуждение результатов .....	167
<b>Глава 4. Влияние добавок щелочноземельных металлов на кинетику окисления алюминиево-кремниевых и алюминиево – германиевых сплавов.....</b>	<b>171</b>
4.1. Стронций – эффективный модификатор алюминиево-кремниевых сплавов.....	171

4.2.	Исследование влияния добавок стронция на кинетику окисления промышленных литейных алюминиевых сплавов АЛ2, АЛ4 и АЛ9.....	174
4.3.	Влияния добавок стронция на кинетику окисления алюминиево – германиевой эвтектики (промышленные припой).....	185
4.4.	Влияния добавок бериллия на кинетику окисления алюминиево – стронциевой лигатуры и разработка состава оптимальных сплавов.....	189
4.5.	Исследование кинетики окисления тройных системы алюминий-барий-кремний.....	192
4.6.	Разработка стабильных порошковых сплавов на основе бария для нужд новой технике .....	205
4.6.1	Методика исследования стабильности и влагоемкости порошковых сплавов.....	206
4.6.2	Исследование влияния легирующих элементов на стабильность и влагоемкость расплава "альба" и разработка состава оптимальных сплавов.	213
4.7.	Обсуждение результатов.....	220
<b>Глава 5. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций, кинетики окисления и электрохимического поведения алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием.....</b>		<b>225</b>
5.1.	Установка и методика измерения теплоёмкости твердых тел..	225
5.2.	Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АК9 ...	229
5.3.	Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АК9 с кальцием.....	234
5.4.	Температурная зависимость теплоемкости и изменений	241

термодинамических функций алюминиевого сплава АК9 со стронцием.....	
5.5. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АК9 с барием.....	249
5.6. Кинетика Окисления литейного алюминиевого сплава АК9 с кальцием в твёрдом состоянии.....	257
5.7. Окисления алюминиевого сплава АК9 со стронцием.....	264
5.8. Окисления алюминиевого сплава АК9 с барием в твёрдом состоянии.....	269
5.9. Электрохимическое поведение сплава АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием в среде электролита NaCl	273
5.9.1 Материалы и методики исследования анодного поведения алюминиевого сплава АК9 с кальцием, стронцием и барием...	273
5.9.2 Анодное поведение алюминиевого сплава АК9 с кальцием	276
5.9.3 Влияние стронция на анодное поведение алюминиевого сплава АК9 в нейтральной среде электролита NaCl.....	284
5.9.4 Потенциодинамическое исследование алюминиевого сплава АК9 с барием, в среде электролита NaCl.....	291
5.10. Обсуждение результатов.....	297
<b>Выводы.....</b>	<b>303</b>
<b>Литература.....</b>	<b>308</b>
<b>Приложение .....</b>	<b>324</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Решение многих задач современной техники связано с использованием материалов, обладающих высоким сопротивлением окислению. Высокой химической активностью отличаются расплавленные металлы. Так, расплавы алюминия, кремния, германия и щелочноземельных металлов мгновенно вступают в реакцию с кислородом при ничтожно малых значениях его парциального давления. Эти элементы благодаря высокому химическому сродству к кислороду и сере и малой растворимости в железе применяются при обработке стали и чугуна. Однако применение щелочноземельных металлов в чистом виде связано с существенными трудностями. Это, прежде всего, невысокая плотность и температура кипения щелочноземельные металлы (ЩЗМ), возникновение пироэффекта при обработке расплавленной стали, низкая усваиваемость и неравномерное распределение ЩЗМ. Поэтому чистые ЩЗМ в металлургии черных металлов имеют весьма ограниченное применение.

Применение ЩЗМ в виде лигатур на основе кремния имеет существенные преимущества: сокращается время распределения элементов в объеме обрабатываемого металла, повышается использование и раскислительная способность элементов, упрощается аппаратное оформление.

Металлический барий также нашел применение для получения устойчивых бариевых облаков, которые, в свою очередь, применяются для определения магнитных силовых линий в плотных слоях атмосферы. Барий, имея значительно более высокий потенциал ионизации, чем цезий, тем не менее, значительно быстрее ионизируется излучением солнца. Ввиду того, что металлический барий отличается высоким химическим сродством к кислороду, его применение для указанных целей технически затруднено. В связи с этим для активного эксперимента в космических условиях весьма удобным объектом являются коррозионностойкие стабильные порошковые сплавы на основе бария.

Система Al-Si служит основой большинства современных алюминиевых литейных сплавов, что обусловлено исключительно благоприятным сочетанием их литейных, механических и ряда специальных эксплуатационных свойств. Существенное улучшение свойств силуминов может быть достигнута при условии правильного выбора технологии плавки, методов термообработки и подбора оптимального состава сплавов.

Ежедневная практика производства отливок из алюминиевых сплавов свидетельствует о наличии генетической связи между строением и свойствами их в жидком и твёрдом состояниях. В то же время твёрдо установлено, что свойства сплавов независимо от их агрегатного состояния определяются особенностями структуры. Технологические процессы получения отливок из алюминиевых сплавов, как правило, связаны с жидким состоянием. В связи с этим вопросы формирования структуры и свойств жидких и твёрдых алюминиевых сплавов должны рассматриваться в тесной взаимосвязи.

Так называемые силумины обладают широкой областью применения. В тоже время расширению сферы применения силуминов ограничено низким значениям пластичности и прочности и влиянием интерметаллических соединений. Изменения структуры и тем самым повышение механических свойств силуминов может быть достигнута улучшением параметров технологии плавки и литья, условием кристаллизации и тд. Наиболее перспективным фактором для повышения эксплуатационных свойств силуминов является добавки модификаторов, способствующие значительному изменению структуры. На данный момент в качестве модификатора используется натрий. Однако при использовании натрия могут, возникнуть такие явления как газопоглощения, потери жидкотекучести, и самое главное уменьшается время выдержки расплава связанное с активностью металлического натрия при высоких температурах. В этом плане рекомендуется аналог натрия – стронций, который сохраняет

свою эффективность длительное время. В тоже время следует, отметить, что применение стронция ограничивают некоторые факторы, в частности высокая химическая активность, поглощение газов при высоких температурах и экономическая целесообразность. В этой связи рекомендуется использования стронция в виде лигатур на основе алюминия, магния и кремния. В целом имеющийся в источниках сведений по данной тематике отличаются по количеству вводимого модификатора, технологии модифицирования а также отсутствием теоретической базы о взаимодействии алюминиевых сплавов с щелочноземельными металлами.

### **Общая характеристика работы**

**Целью работы** заключается в установлении кинетических и энергетических характеристик процесса окисление расплавов элементов подгруппы кремния с алюминием, щелочноземельными металлами, особенности их электрохимического поведения и теплофизических свойств и разработка сплавов на их основе.

### **Задачи исследования:**

-установления кинетических и энергетических характеристик процесса окисление расплавов элементов подгруппы кремния с алюминием и щелочноземельными металлами;

- изучить продуктов окисления расплавов элементов подгруппы кремния с ЩЗМ и алюминием и определения механизмов их окисления;

-изучить температурную зависимость теплофизических свойств и изменений анодных характеристик алюминиевого сплава АК9 с ЩЗМ;

-установить температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций, особенностей окисления и анодных свойств алюминиевого сплава АК9, модифицированного щелочноземельными металлами, и разработка новых композиций сплавов с улучшенными характеристиками на его основе.



-определение оптимальных добавок стронция как модификатора промышленных силуминов и бериллия в качестве легирующего элемента к алюминиево-стронциевым лигатурам;

-выбор состава сплавов на основе бария, отличающихся минимальной скоростью окисления, и внедрении их в промышленности.

**Научная новизна работы.** На основе систематического изучения кинетики окисления двойных сплавов алюминия с кремнием, германием и оловом показано, что окисление протекает в основном по параболическому закону с диффузионными затруднениями. Определены кинетические и энергетические характеристики процесса окисления расплавов в полном концентрационном интервале. Установлено уменьшение величины кажущейся энергии активации окисления при переходе от сплавов с кремнием к олову и тем самым рост истинной скорости окисления сплавов. Идентифицированы продукты окисления расплавов систем Al-Si, Al-Ge и Al-Sn и определены их роль в процессе окисления.

Экспериментально установлено, что процессы окисления расплавов ЩЗМ с кремнием и германием протекают в основном по параболическому закону с диффузионными затруднениями. Найдены концентрационные зависимости характеристик процесса окисления расплавов систем ЩЗМ – Si. Изучены продукты окисления расплавов систем ЩЗМ- Si (Ge), определена их роль в процессе окисления.

- получены математические модели температурных зависимостей теплоемкости и термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) для сплава АК9 с ЩЗМ;

- определены энергетические и кинетические характеристики процесса окисления алюминиевого сплава АК9 с ЩЗМ, показано, что окисление сплавов подчиняется гиперболическим уравнениям;

- расшифрованы продукты окисления сплавов и показана их роль в формировании механизма окисления сплавов;

- установлены основные электрохимические параметры процесса коррозии алюминиевого сплава АК9 с ЦЗМ и влияние концентрации хлорид-иона на скорость коррозии сплавов и анодный механизм процесса.

**Практическая значимость работы** заключается в:

- выборе оптимальных состава сплавов с наименьшей скоростью окисления для нужд новой техники;

- определении оптимальной добавки стронция как модификатора структуры промышленных литейных алюминиевых сплавов марок АЛ-2, АЛ-9, АЛ-4;

-оптимизации состава лигатуры алюминий-стронций дополнительно легированного бериллием, обладающего минимальной окисляемостью;

-разработке и внедрении состава и технологии получения сплавов на основе бария, легированных алюминием и кремнием в условиях Исфаринского предприятия «Тамохуш» Республики Таджикистан;

-разработке технологии получения порошкового сплава «альба» определенного гранулометрического состава, устойчивого к окислению;

- установлении температурной зависимости теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функций алюминиевого сплава АК9 с ЦЗМ которые пополняют страницы соответствующих справочников;

-разработке и внедрении состава и технологии получения сплавов на основе бария, легированных алюминием, кремнием, титаном, в условиях Исфаринского предприятия «Тамохуш» Республики Таджикистан;

-разработке технологии получения порошкового сплава определенного гранулометрического состава, устойчивого к окислению и передаче ее предприятию п/я Ф-7734;

- разработке состав новых сплавов, которые защищены малыми патентами Республики Таджикистан № ТЈ519 от 2012г, № ТЈ694 от 2015г, № ТЈ1079 от 2020г, № ТЈ1081 от 2020г, № ТЈ1262 от 2022г. № ТЈ1320 от 2022г,

### **Методы исследования и использованная аппаратура:**

- термогравиметрический метод изучения кинетики окисления металлов и сплавов;
- метод исследования теплоемкости металлов и сплавов в режиме «охлаждения» с использованием автоматической регистрации температуры образца от времени охлаждения;
- электрохимический метод исследования анодных свойств алюминиевых сплавов в потенциостатическом режиме (прибор ПИ 50-1.1);
- рентгенофазовый анализ (ДРОН-2.5);
- металлографический метод микроструктурного анализа сплавов с помощью микроскопа «Neophot-31»;
- ИК-спектроскопическое исследование (UR-20) фазового состава образующихся плёнок.

### **На защиту выносятся:**

- законамерности окисления расплавов систем Al-Si, Al-Ge, Al-Sn, ЩЗМ-Si(Ge);
- результаты расшифровки продуктов окисления расплавов алюминия с кремнием, германием, оловом и ЩЗМ-Si(Ge);
- кинетические и энергетические характеристики процесса окисления промышленных силуминов, модифицированных стронцием и алюминиево-стронциевой лигатуры, легированного бериллием;
- результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости, и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АК9 с ЩЗМ;
- полученные энергетические и кинетические характеристики процесса высокотемпературного окисления алюминиевого сплава АК9 с ЩЗМ и механизм окисления сплавов;
- основные характеристики процесса анодной коррозии алюминиевого сплава АК9 с ЩЗМ и его концентрационные зависимости в среде электролита NaCl;

- состав стабильного сплава бария с алюминием;
- разработанный технологический процесс получения расплавов оптимального состава и результаты опытно-промышленного испытания

**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.

# ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ С АЛЮМИНИЕМ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ (Обзор литературы)

## 1.1. Физико-химические закономерности отдельных этапов окисления

В связи с нахождением компонентов реакции в разных фазах их взаимодействия в гетерогенных процессах происходит на границе их раздела. В целом процесс окисления жидких металлов и сплавов до появления пленки осуществляется несколькими стадиями - адсорбция газа, перенос молекул с поверхности металла в объем, перенос из объема газовой фазы к поверхности расплава и др.

После того как образуется пленка механизм окисления сопровождается другими этапами- переход ионов кислорода, металла и электронами границы раздела металл – оксид, адсорбционными процессами, а суммарная скорость определяет самые медленные этапы. Реакции могут протекать как в кинетическом, так и в диффузионном режиме.

Так как адсорбции кислорода на поверхность расплавленного металла предшествует массоперенос газа и она не является лимитирующим, и его можно не учитывать в большинстве реальных процессов. Адсорбция может быть обусловлена действием молекулярных сил или силами химического сродства.

Общая теория адсорбции указывает, что поверхность адсорбента энергетически однородна и термодинамическое равновесие устанавливается только между адсорбционным слоем поверхности и газовой фазой.

Скорость химической адсорбции выражается уравнением

$$V = \frac{N_s \cdot K_3 \cdot K (P_{O_2}^B)^{1/2}}{1 + K (P_{O_2}^B)^{1/2}}, \quad (1.1)$$

где  $N_s$  – число адсорбированных мест на  $см^2$  ;

$$K = K'_0 \cdot \exp \left\{ - \frac{\Delta H_{адс}}{RT} \right\}. \quad (1.2)$$

При высоких температурах и низких давлениях кислорода  $K (P_{O_2}^B)^{1/2} \gg 1$ , тогда

$$V = N_s \cdot K_3 \cdot K (P_{O_2}^B)^{1/2} = N_s \cdot K_3^0 \cdot K^0 (P_{O_2}^B)^{1/2} \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta H_3 + \Delta H_{адс}}{RT} \right] \quad (1.3)$$

В условиях низких температур и высоких парциальных давлениях

$$K \cdot (P_{O_2}^B)^{1/2} \ll 1. \quad (1.4)$$

В этих условиях скорость процесса не зависит от давления кислорода и растворение контролируется скоростью адсорбции:

$$V = K_3 \cdot N_s. \quad (1.5)$$

Уравнение Гиббса является универсальным элементом для объяснения оценки адсорбции

$$\Gamma_i = -\frac{a_i}{RT} \cdot \left( \frac{d\sigma}{da_i} \right)_{P,T}. \quad (1.6)$$

Согласно (1.6) если компонент способен понижать  $\sigma$ , то в случае его избытка на поверхности поверхностное натяжение снижается ещё больше. Если компонент способен повысит  $\sigma$ , в случае избытка переходит в объём. Эти два фактора приводит к возникновению адсорбции, которая характеризует изменения состава поверхности и объёма.

Вопросы адсорбции кислорода анализированы в работе [7], согласно которой поверхность представляется двойным слоем - катионов металла и анионов кислорода.

В случае расплава многокомпонентных систем картина выглядит более сложной, поскольку состав объёма и поверхностного слоя могут значительно отличаться.

**Транспортировка ионов через оксидные пленки.** Процесс окисления металлов и сплавов в жидком состоянии сопровождается увеличением толщины ростом оксидной пленки, образующейся на их поверхности. Данный процесс обусловлен движением ионов кислорода и металла в противоположных направлениях.

Повышение толщины оксидных пленок для жидких металлов и сплавов зависит от адсорбции кислорода, так как она различно для металлов в зависимости от агрегатного состояния. Также роль играют энергетические параметры.

Модель переноса ионов с образованием дефектов по Френкелю рассмотрена в работах [2,3]. Она заключается в том, что электрическое поле, действует на решетку оксидной пленки, тем самым уменьшает энергию активации образования дефектов. Предполагается, что вакансии остаются неподвижными и служат мостиком перескоковых ионов.

**Переход границ раздела металл-оксид ионами.** Прохождение ионов металлов и кислорода через границу раздела в процессе окисления может играть решающую роль. Чем больше сродство металла к кислороду и чем меньше энергия связи, тем больше адгезия.

Смачиваемость и адгезия металла в системе металл-оксид возрастают с увеличением сродства жидкого металла к кислороду и уменьшением связи между металлом и атомами кислорода в оксиде. Следовательно, взаимодействие металла с поверхностью оксида можно охарактеризовать как взаимодействие металла с кислородом оксида.

Анализ двойного электростатического слоя на поверхности металлов был проведен Бординым [4], Самойловичем [5] и Куликовым [6], которые составили расчетные уравнения. Пленки характеризуются полупроводниковыми свойствами и в этой связи необходимо учесть заряд. Наличие поверхностного заряда в пленке приводит к появлению потенциального барьера в приповерхностной области объемного заряда. Высота и знак этого потенциального барьера характеризуются поверхностным электростатическим потенциалом, который связан с величиной и знаком поверхностного заряда на полупроводнике. Рассмотрим далее перенос ионов как их внедрение в пленку через интерфейс со стороны

металла, так и их накопление в междоузлиях на интерфейсе металл-оксид со стороны оксида.

Положение представляет собой поверхность атомов металла, а  $x_1$  и  $x_2$  — положения узлов между узлами;  $Q_0$  и  $Q$  — высоты переходного и диффузионного барьеров соответственно;  $\Delta H_s^*$  — стандартная теплота растворения иона металла в оксиде;  $\Delta Q = Q_0 - Q - \Delta H_s^*$  — величина, характеризующая разницу между максимумом переходного барьера интерфейса и диффузионного барьера. Поток через межфазный барьер  $J = MV_0 \cdot \exp[-(Q_0 - qb - E_0)/KT] - (a+b)V \cdot n_0 \exp[-(Q + Q + qb - E_0)/KT]$ , (1.7) где  $M$  — концентрация ионов на поверхности металла в точке  $X_0$ .

Поток через первый диффузионный барьер

$$J \approx 4a \mathcal{V} n_0 \left[ \exp\left(-\frac{Q}{KT}\right) \right] \sinh\left(\frac{qaE_0}{KT}\right). \quad (1.8)$$

Однако следует отметить существующие упрощения. Для значительно тонкие пленки и  $\Delta Q \gg 0$ :

$$J \approx M \cdot \mathcal{V}_0 \exp[-(Q_0 - qb + E_0)/KT]. \quad (1.9)$$

Для низких полей и  $\Delta Q \ll 1$ :

$$J \approx 2M \mathcal{V}_0 (qaE_0/KT) \exp[-(Q + H_s^0)/KT], \quad (1.10)$$

и, наконец, для  $\Delta Q > 0$  и  $2 (qaE_0/KT) \exp(\Delta Q/KT) \gg 1$ :

$$J = M \cdot \mathcal{V}_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{KT}\right). \quad (1.11)$$

Данное уравнение служит контролем скорости тепловой активации проходящих ионов через поверхность раздела металл-оксид.

## **1.2. Окисления алюминия, элементов подгруппы кремния и щелочноземельных металлов**

**Окисление алюминия.** Параболический закон был установлен при окислении алюминия в интервале 350-475<sup>0</sup>С [7]. Энергия активации данного процесса составляет 22,8 ккал/моль. Используя манометрический метод, авторы [8] показали, что при температурах 520-650<sup>0</sup>С и давлениях 6-200 тор скорость окисления алюминия увеличивается с понижением



давления кислорода в газовой фазе. При этом зависимости  $K_p$  от давления выражается:

$$K_p = 19,5P^{-1/p} \cdot 10^{-6} \quad (1.29)$$

а энергия активации составляет  $55 \pm 8$  ккал/моль. Кинетические кривые окисления алюминия в интервале температур  $800-1560^\circ\text{C}$  [9] приведены на рисунке 1.1. Начальные участки кривых окисления до 30-40 мин укладываются на прямые в координатах  $(g/s)^2-\tau$ , отражающие параболический характер кинетики окисления жидкого алюминия. После этого времени имеют место отклонения в сторону уменьшения привеса оксидной плёнки. Константы скорости окисления при кажущейся энергии активации  $E=18,5$  ккал/моль и величине предэкспоненциального множителя  $A=3,3 \cdot 10^{-6} \text{ г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{с}$  в уравнении Аррениуса приведены ниже:

K, $\text{г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{с}$	$400^\circ\text{C}$	$600^\circ\text{C}$	$840^\circ\text{C}$	$1000^\circ\text{C}$
	$7,2 \cdot 10^{-16}$	$6,8 \cdot 10^{-16}$	$7 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$
	$1400^\circ\text{C}$	$1500^\circ\text{C}$	$1550^\circ\text{C}$	
	$3,9 \cdot 10^{-9}$	$8,1 \cdot 10^{-8}$	$8,0 \cdot 10^{-8}$	

Кажется естественным, что энергия активации окисления жидкого алюминия почти в два раза меньше, чем твёрдого. Видно рост скорости окисления от температуры. Это свидетельствует об отсутствии заметного скачка в температурной зависимости скорости окисления при переходе из твёрдого состояния в жидкое. Можно полагать поэтому, что лимитирующие этапы окисления связаны в основном с процессами, протекающими в оксидной плёнке.

Параболический характер кривых окисления жидкого алюминия свидетельствует о том, что скорость роста плёнки обратно пропорциональна её толщине.

$$\frac{dx}{d\tau} = K\tau \frac{1}{x}; \quad (1.12)$$

Авторами работ [7, 10-13] детально изучены строения и свойства оксидной пленки алюминия вплоть до температуры 1673К. В ранних работах сообщается об образовании  $Al_2O_3$ . Образование оксида с кубической сингонией при температурах больше  $680^{\circ}C$  подтверждено изучением пленок методом электронно-диффузии [10]. Позднее автор [11,14] установил, что на формирования структуры пленки влияют скорость нагрева и температура.

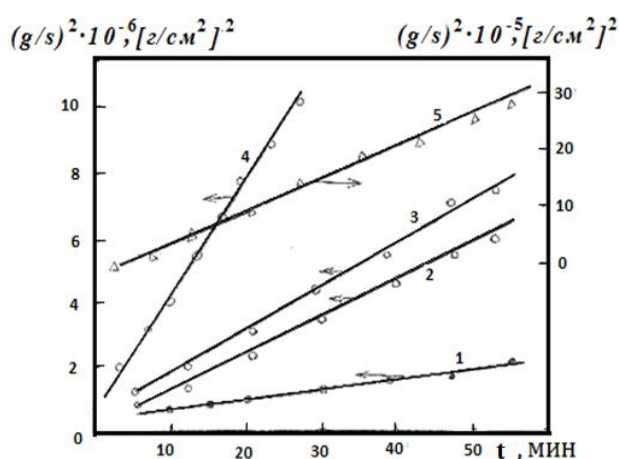
На расплавленном алюминии образуется плёнка оксида  $\gamma$  - $Al_2O_3$  однако, при высокой скорости нагревания металла до  $700^{\circ}C$  она состоит из смеси аморфного глинозема и кристаллов  $\gamma$  - $Al_2O_3$ . Эти кристаллы образуются также при медленном нагревании алюминия в диапазоне  $400$ - $500^{\circ}C$ . И наконец, при высокой скорости нагрева до  $500^{\circ}C$  образуется аморфная плёнка алюминия [7, 14] .

Изучение структуры плёнок, снятых с расплавленного чистого алюминия (АВ000), на электронографии в пучке проходящих электронов [12, 13] подтвердило, что до  $680$ - $700^{\circ}C$  они имеют аморфное строение, а выше этой температуры переходят в  $\gamma$  - $Al_2O_3$  с периодом решётки  $a=7,9 \text{ \AA}$ . При температурах выше  $1000^{\circ}C$   $\gamma$  - фаза переходит в новую модификацию  $\alpha$ · $Al_2O_3$  с ромбоэдрической решёткой имеющей период  $a=5,12 \text{ \AA}$  и  $a=55^{\circ}17 \text{ \AA}$

Образующиеся на алюминии покрытия относятся к тонким плёнкам. Так при комнатной температуре их толщина составляет порядка  $10$ - $30 \text{ \AA}$  [15]. С повышением температуры окисления до  $300^{\circ}C$  их толщина возрастает до  $200 \text{ \AA}$ , [16], а в интервале температур  $500$ - $600^{\circ}C$  достигает  $2000 \text{ \AA}$ [17]. В работе [18] показано, что после часовой выдержки жидкого алюминия при  $700^{\circ}C$  образуется слой толщиной  $9000 \text{ \AA}$  , а при  $800^{\circ}C$  -  $20000 \text{ \AA}$ . В первом случае при  $170$  часовой выдержке образуется смесь  $\gamma$  и  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , в то время как при  $800^{\circ}C$  присутствует только  $\alpha$ -  $Al_2O_3$ . В обоих случаях начальная плёнка представляет собой защитный слой из  $\gamma$  - $Al_2O_3$ , который после инкубационного периода переходит в  $\alpha$ -  $Al_2O_3$ .

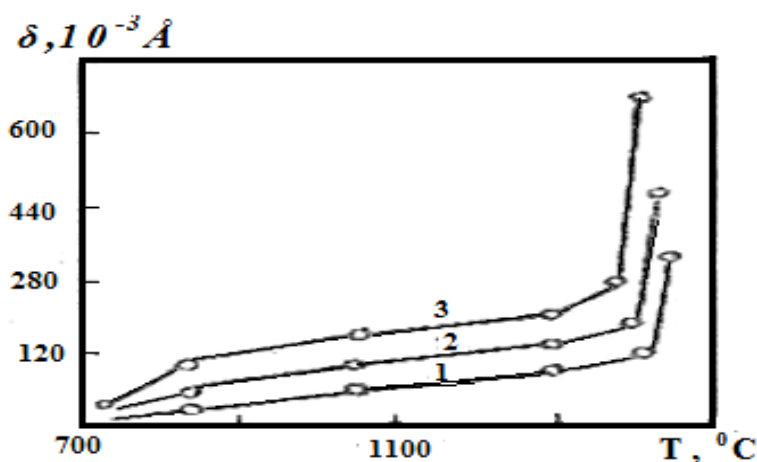
Рентгеноструктурное изучение оксидных плёнок, полученных на жидком алюминии при температурах до  $1570^{\circ}\text{C}$  показало, что структура образовавшегося оксида соответствует модификации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд), что подтверждается данными по межплоскостным расстоянием и интенсивностям дифрактограммы оксида [19]. Толщина плёнок, образующихся на металле за различное время окисления, представлены на рисунке 1.2. Интенсивное повышение скорости пленкообразования наблюдается в диапазонах температур  $700\text{-}1000^{\circ}\text{C}$  и  $1400\text{-}1570^{\circ}\text{C}$ . И наоборот, при  $1000\text{-}1400^{\circ}\text{C}$  прирост толщины плёнки незначителен. При измерении электропроводности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  рассматривается как электронный проводник, хотя расхождения в значениях  $\tau$  при измерении её в полукристаллических образцах достигают 4-5 порядков.

Методом электродвижущей силы показано, что  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  является электронным проводником только при температурах выше  $1300^{\circ}\text{C}$ , а ниже этой температуры имеет смешанную проводимость. Причем, согласно [20], при  $1600\text{-}1700^{\circ}\text{C}$   $t_{ion}=0,7$ , а  $t_{ion}/t_{cat}=70$ . С другой стороны, при исследовании свойств полупроводников, в частности термо-ЭДС, показано, что при  $P_{O_2}=1$  атм  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  является амфотерным полупроводником и относится к p-типу, а при  $P_{O_2}=10^{-10}$  атм - к n-типу.



**Рисунок 1.1.** Кривые окисления алюминия: 1-800, 2-1000, 3-1400, 4-1500, 5-1550 $^{\circ}\text{C}$  [9].

Таким образом, на основании выше приведённых сведений можно предположить, что при температурах до  $1000^{\circ}\text{C}$  рост оксидной плёнки происходит в равной мере за счёт встречной диффузии обоих компонентов оксида. С повышением температуры вероятность роста плёнки за счёт переноса иона повышается, так как возрастает величина его коэффициента диффузии. Однако, следует учитывать, что на диффузию этих компонентов влияют также внутренние электрические поля, структурные дефекты, примеси и целый ряд других параметров.



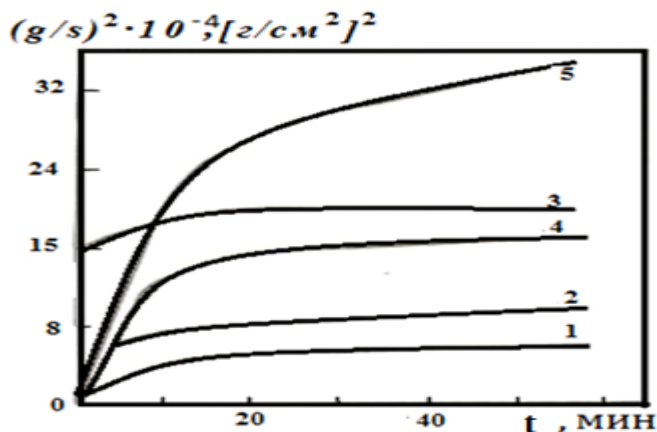
**Рисунок 1.2.** Рост оксидной пленки алюминия в интервале температур  $700-1570^{\circ}\text{C}$ , за разное время окисления 1- 5, 2-10, 3-15 мин. [21].

### Окисление элементов подгруппы кремния

**Окисление кремния.** Изучение особенностей взаимодействия кремния с кислородом необходимо для повышения жаростойкости сплавов, в которые входит этот элемент в качестве легирующей добавки. Процессы окисления жидкого кремния имеют место при производстве силуминов, ферросилиция и комплексных лигатур.

Результаты окисления кремния в осушенном кислороде и в воздухе в интервале температур  $1550-1610^{\circ}\text{C}$  приведены на рисунке 1.3 [21] и в таблице 1.1. Для снижения парциального давления кислородом в газовой фазе в качестве окислителя использовалась газовая смесь аргона с кислородом,  $P_{\text{O}_2}=10^{-2}-10^{-3}$  мм. рт. ст. Все кривые, приведённые на рисунке 1.3 получены термовесовым методом. В координатах  $(\text{g/s})^2$ -τ они имеют

характерные изломы. Здесь, как и для алюминия, скорость окисления возрастает с температурой. При одной и той же температуре скорость окисления кремния в чистом кислороде меньше чем в атмосфере воздуха, хотя образования пленки в первом случае происходит быстрее.



**Рисунок 1.3.** Окисление кремния в осушенном кислороде (1-3) при 1550, 1575 и 1610<sup>0</sup> С, и в воздухе (4-5) при 1580, 1610<sup>0</sup>С [21].

При содержании кислородом в газовой фазе менее 1,33 н/м<sup>2</sup> окисление протекает по пара линейной зависимости. На кривых отсутствуют отмеченные ранее изломы, а скорости окисления для данного случая значительно меньше. Константа скорости окисления последовательно

**Таблица 1.1**

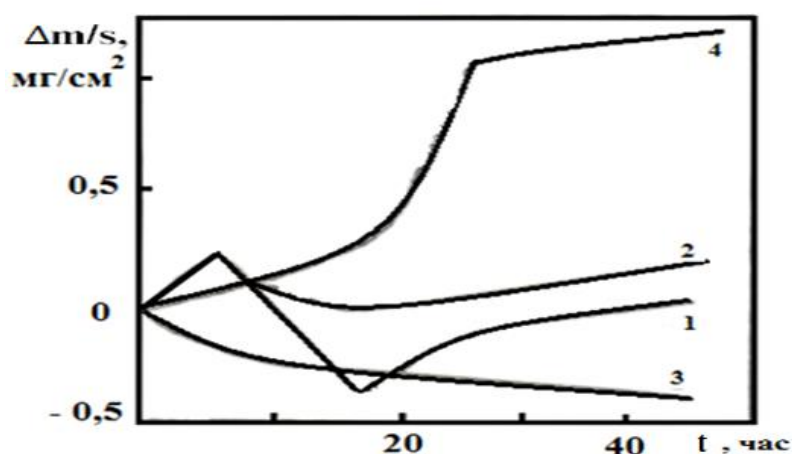
Константа окисления и энергия активации жидкого кремния [38]

Среда	K=(g/S) <sup>2</sup> /τ, г <sup>2</sup> см/с					E ккал/моль
	1510 <sup>0</sup> С	1550 <sup>0</sup> С	1575 <sup>0</sup> С	1580 <sup>0</sup> С	1610 <sup>0</sup> С	
Осушенный кислород		9,5·10 <sup>-9</sup>	1,26·10 <sup>-7</sup>		9,9·10 <sup>-8</sup>	183,2
Осушенный воздух				1,7·10 <sup>-7</sup>	3,5·10 <sup>-7</sup>	164,9
Воздух+1мас.% H <sub>2</sub> O	7,4·10 <sup>-7</sup>	2,1·10 <sup>-7</sup>			1,8·10 <sup>-7</sup>	98,3
Воздух+ +4мас.%H <sub>2</sub> O		9,2·10 <sup>-7</sup>	2,9·10 <sup>-7</sup>		2,1·10 <sup>-7</sup>	78,1
Осушенный аргон (P <sub>O<sub>2</sub></sub> =10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-3</sup> мм. рт .ст		1,0·10 <sup>-5</sup>	0,9·10 <sup>-5</sup>		2,3·10 <sup>-5</sup>	86,1

увеличивается при замене газовой фазы от осушенного кислорода на воздух и при добавке к последнему воды, а кажущаяся энергия активации имеет обратную тенденцию к понижению в этом же направлении. Также, отмечается при указанных температурах, структура пленок зависит от состава газовой фазы. В работе [22] установлена аморфная структура пленок электронно-графическим методом. При окислении очищенным воздухом количество кристаллической фазы заметно снижается, а для случая воздуха, содержащего влагу, при низких  $P_{O_2}$  образующаяся плёнка аморфна.

Как уже отмечалось ранее, максимальная скорость окисления имела место тогда, когда газовая фаза представляла собой воздух, содержащий пары воды, а образующаяся плёнка состояла из смеси кристаллов с аморфным кремнеземом.

Изучалось окисление германия при различных давлениях кислорода [23]. При температурах ниже  $5500C$  германий окисляется по параболическому закону, при температурах выше  $5500C$  окисление носит линейный характер, а его скорость изменяется обратно пропорционально  $P_{O_2}$ . Скорость окисления в этом случае однозначно определяется скоростью диффузии газообразного оксида германия с поверхности. Кинетические кривые окисления германия кислородом воздуха показаны на рисунке 1.4.



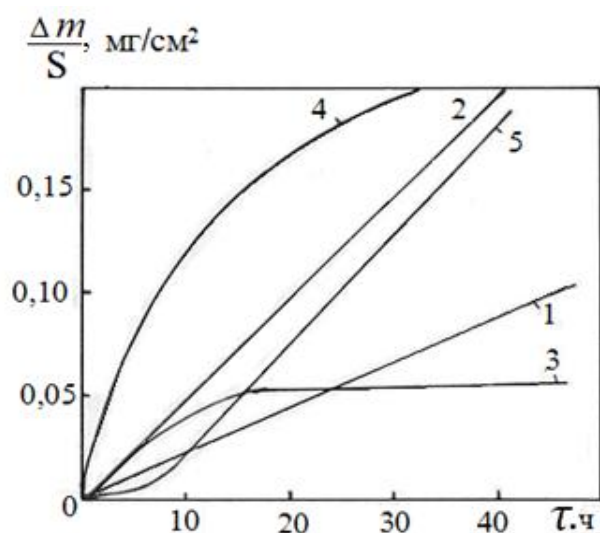
**Рисунок 1.4.** Кинетические кривые окисления германия при 500 (1); 600 (2); 700(3) и 800(4)<sup>0</sup>C [20].

Линейная скорость окисления не зависит от кристаллографической ориентации поверхности металла, хотя оказалось, что монокристаллы окисляются медленнее поликристаллического металла. Причиной разницы скорости окисления может быть более высокая чистота монокристаллов, так как чем чище германий, тем медленнее он окисляется.

**Окисление олова.** При температуре  $30^{\circ}\text{C}$  олово окисляется по логарифмическому закону, а в интервале температур  $180-450^{\circ}\text{C}$  — по параболическому закону [24], хотя результаты, полученные Люнером по окислению фольги в кислороде при низком давлении, лучше описывались логарифмическим уравнением (при температурах около  $200^{\circ}\text{C}$  и толщине оксидной пленки до  $700 \text{ \AA}$ ). При температурах выше  $475^{\circ}\text{C}$  процесс окисления со временем теряет регулярный характер и становится скорее линейным, чем параболическим. В это время в окалине начинают появляться трещины. Как оказалось, скорость окисления олова в атмосфере воздуха с влажностью 80% при  $200-220^{\circ}\text{C}$  была вдвое меньше, чем при окислении в сухом воздухе. Электрографические и рентгеновские [24] исследования окисления твердого и жидкого олова дали следующие результаты. При температурах ниже  $170^{\circ}\text{C}$  оксидные пленки на олове аморфны, а в диапазоне температур примерно  $200-270^{\circ}\text{C}$  преобладает тетрагональный оксид олова. Между  $280$  и  $390^{\circ}\text{C}$  наблюдались как оксид, так и диоксид олова. Поскольку оксид олова в компактной форме нестабилен при всех температурах, даже при  $300^{\circ}\text{C}$  его появление в оксидных пленках должно быть следствием заторможенной кинетики. При температурах выше  $390^{\circ}\text{C}$  [24], и нормальном давлении единственным экспериментально наблюдаемым соединением является диоксид олова.

**Окисление кальция.** Для кальция как наиболее активного металла характерна линейный закон окисления в интервале температур от  $300$  до  $500^{\circ}\text{C}$  в воздухе [24].

Кубиччиоттием определено что, до температуры 385°C в течение 1,5 часа окисления протекает по параболическому закону, а выше до 475°C – по линейному. На рисунке 1.5. приведены заимствованные из справочника [25] кинетические кривые окисления металлического кальция в твердом состоянии при различных температурах. Эти данные не совпадают с выше описанными.

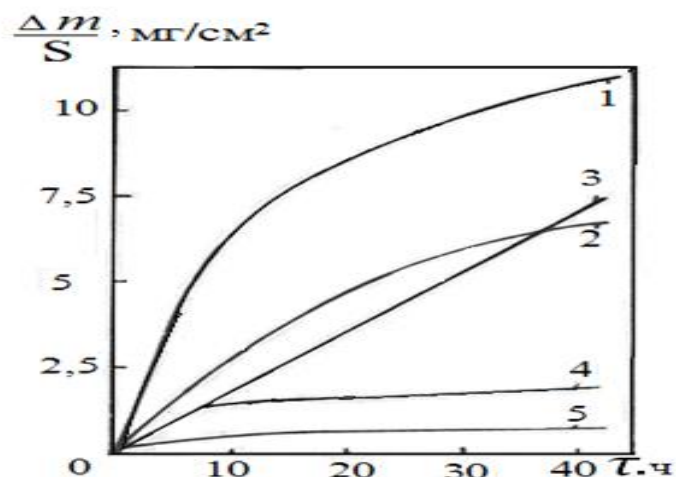


**Рисунок 1. 5.** Кинетические кривые окисление кальция при 20 (1), 50 (2), 100 (3) 200 (4) и 300 (5) °C [24].

Силициды кальция начинают заметно окисляться при гораздо более высокой температуре (около 700°C), причем образующиеся поверхностные слои состоят главным образом из кальция, ортосиликата и свободного кремния [25] .

**Окисление стронция.** Имеющиеся в литературе сведения об окисления стронция носит ограниченный характер. Приведенные на рисунке 1.6. кривые окисления стронция в твердом состоянии показывают о параболическом характере последних.





**Рисунок 1.6.** Кривые окисления стронция в зависимости от температуры: 20 (1), 50 (2), 100 (3), 150 (4), 200 (5) и 250 (6) °C [25].

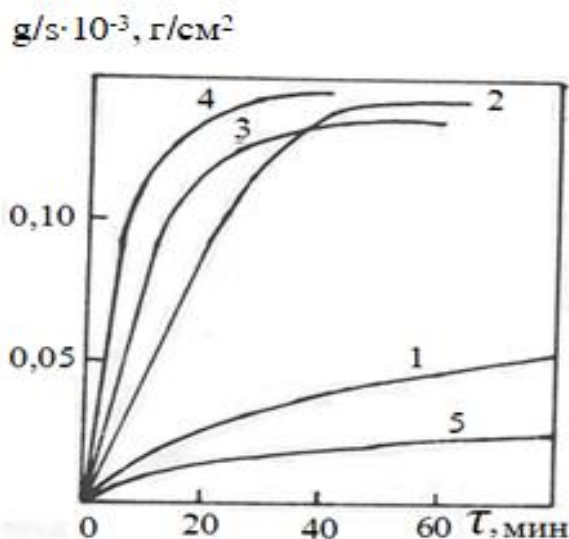
**Окисление бария.** Сообщается, что барий быстро окисляется просто на воздухе даже при комнатной температуре. Вес возрастает почти линейно.

### 1.3. Окисление сплавов систем алюминий - щелочноземельный металл

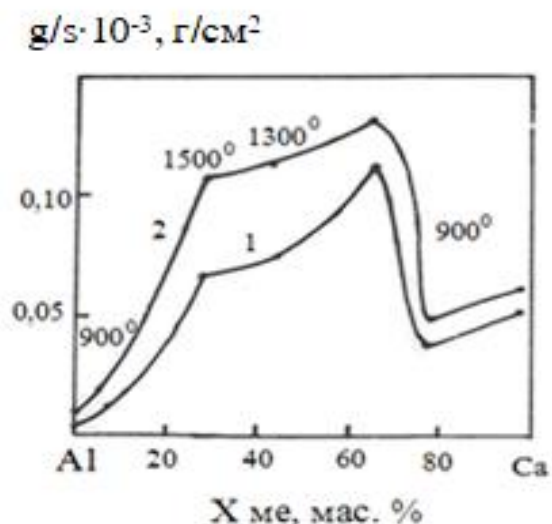
**Система алюминий-кальций.** Графический вид кривых окисления алюминиево-кальциевых сплавов показано на рисунке 1.7 [26]. Они характеризуются значительными скоростями в начальной стадии окисления, при высоких содержаниях кальция.

Изохронны окисления, соответствующие 10 мин (кривая 1) и 20 мин (кривая 2), приведены на рисунке 1.8. Энергии активации, вычисленные для начального периода окисления этих сплавов, составляют соответственно 8,3; 17,2 и 19,6 ккал/моль.

Влияние малых добавок кальция на кинетику окисления алюминия исследовано в работе [27]. Окисления сплавов растет пропорционально увеличению концентрации кальция. В связи с этим авторы работы [28] указывают на активности второго компонента, т.е. на кальция. Такие компоненты, как Mg, Sr, Ba, относятся к подобным металлам и по данным [28], даже при малых концентрациях в сплаве образуют пленки с гетерогенной структурой.

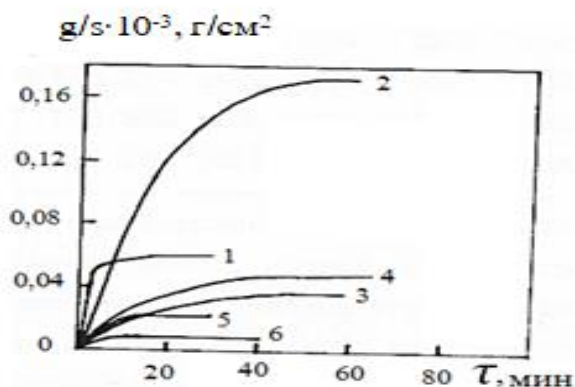


**Рисунок 1.7.** Кинетические кривые окисления расплавов системы Al–Ca: 1-5,3 мас.% Ca, 900°C; 2-27, 0 мас. % Ca, 1150°C; 3-42,0 мас.% Ca, 1300°C; 4-63,0 мас.% Ca, 900°C; 5-73 мас.% Ca, 900°C [26].



**Рисунок 1.8.** Изохроны окисления расплавов системы Al –Ca [26].

**Система алюминий-стронций.** На рисунке 1.9 приведены кривые окисления сплавов системы Al-Sr. Особенности окисления сплавов заключается в том, что процесс растягивается. Минимальная скорость окисления принадлежит сплавам с максимальным содержанием алюминия.

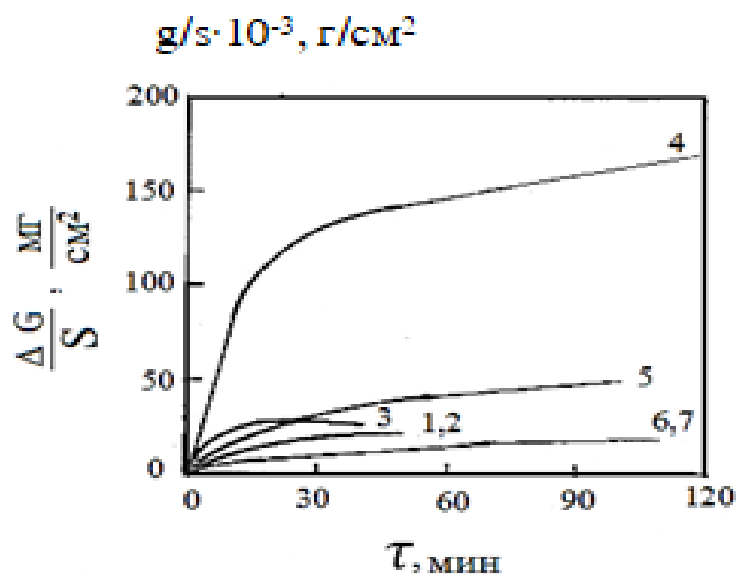


**Рисунок 1.9.** Кривые окисления сплавов системы Al–Sr, содержащих мас.% Al: 1-0,0, 900° C; 2-11,8, 800°C; 3-30,0, 1000°C; 4- 54,0 1160° C; 5-75,0, 1000° C; 6- 90,0, 900° C.

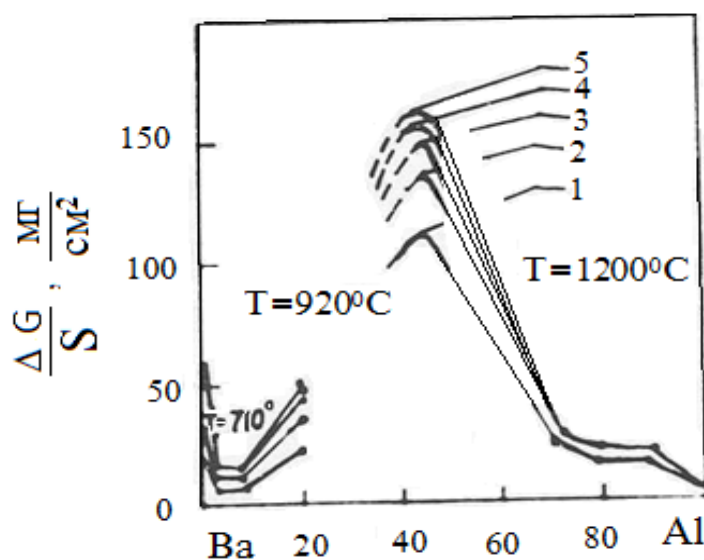
**Система алюминий-барий.** Исследование окисления сплавов системы Ba-Al в широком концентрационном интервале обобщены в работе [29]. Изучение для сплавов с 97-80 мас.% бария проведено при 700-900<sup>0</sup>С, а для остальных в интервале 1200 -1250<sup>0</sup>С. Приведенные на рисунке 1.10 кривые описываются уравнением  $Y = Kt^n$ , (n меняется от 2 до 4). У всех сплавов почти отсутствует начальная стадия образования оксидного слоя. Этого можно объяснить защитной способностью пленки в начальном этапе.

Изохроны окисления сплавов представлена на рисунке 1.11. В обоих концах системы, т.е в сплавах с высоким содержанием бария и алюминия процесс протекает с относительно низкими скоростями. Однако для сплава содержащего 56 мас.% Ba характерно максимальная скорость окисления, что и подтверждается значительным приращением удельного веса в начале процесса. Исследования структуры образующихся пленок методом ИКС подтверждают положение, что лимитирующим этапом во всем процессе окисления является диффузия кислорода и металлов через окисную пленку.

Так, в сплавах с высоким содержанием бария, на поверхности образуется слой из чистого BaO с минимальным количеством вакансий и, соответственно, с большими диффузионными затруднениями в доставке кислорода к поверхности реакции. В сплавах с большим содержанием алюминия окисная фаза состоит из упорядоченной шпинели BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, в которой концентрация вакансий также сведена к минимуму. И лишь в области химического соединения BaAl<sub>2</sub> продукты окисления содержат наряду со шпинелью большое количество аморфной фазы, обеспечивающей доступ кислорода к поверхности металла с минимальными энергетическими затратами.



**Рисунок 1.10.** Кинетические кривые окисления сплавов Ва- Al: 1-4-1200°C сплавы, содержащие 10, 20, 30 и 56 мас.% Ва, 5-80 мас.%Ва,20°C;6-92 мас.% Ва,710°C; 7-97мас.% Ва,770°C [29].



**Рисунок 1.11.** Изохронны окисления для сплавов системы Ва-Al при различных временах видержки: 1-20, 2-40, 3-60, 4-80, 5-100 мин.[29].

Некоторые физические свойства щелочноземельных элементов помещены в таблице 1.2.

Таблица 1.2

## Физические свойства щелочноземельных элементов

Элемент	ат. ра, Å	Me <sup>2+</sup> Å	Энергия ионизации, ккал/моль			T <sub>пл</sub> , °C	H <sub>исп</sub> , ккал/ моль	Тип решетки	H <sub>гбр</sub> MeO, ккал/ г-экв.	Электро- отрицательн ость
			E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>					
Be	1,11	0,32	214	420	3533	1263	54	гекс.	88,1	1,42
Mg	1,60	0,78	175	345	1833	650	32	гекс.	83,0	1,11
Ca	1,96	1,03	140	274	1173	850	42	ГЦК	78,2	0,99
Sr	2,15	1,25	132	258	986	770	39	ГЦК	72,0	0,96
Ba	2,17	1,44	120	230	811	710	42	ОЦК	62,5	0,89

Согласно их положению в периодической таблице ионный и атомный радиус растет, следовательно, теплота образования и испарения, а также потенциал ионизации снижаются. Из этого следует уменьшение скорости окисления от Mg к Ba. Однако, четкой последовательности между окисления и физико-химических свойств указанных сплавов не наблюдается. Этот факт можно объяснить тем, что на процесс окисления влияют много факторов. Но общей для окисления щелочноземельных металлов является рост скорости окисления от концентрации щелочноземельного металла.

Что касается окислению жидких сплавов системы Al-Si, то следует отметить их ограниченное количество. Так, в работе [20] сообщается о параболическом окислении сплавов данной системы при температурах 1350- 1550°C. Отмечается также повышение скорости окисления с ростом температурой.

#### 1.4. Окисление сплавов с участием щелочноземельных металлов

**Окисление борсодержащих сплавов с кальцием.** В данном разделе приводятся результаты изучения кинетики некоторых новых сплавов,

выпускаемых в промышленных масштабах и применяемых на металлургических заводах.

В промышленности борсодержащие лигатуры дополнительно легируются кальцием. Известны два сплава с кальцием: силикобор и СКБ, состав которых приведен в таблице 1.3.

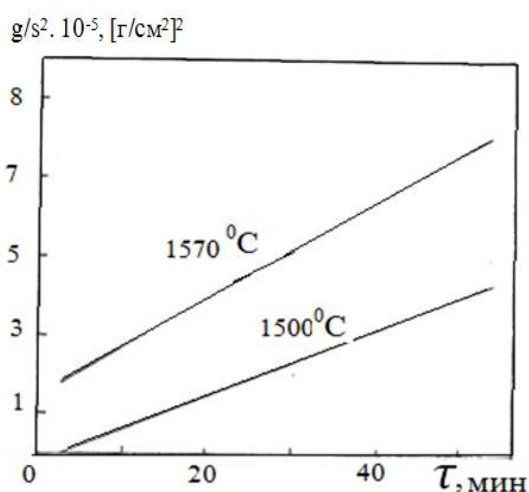
**Таблица 1.3**

Состав сплавов силикобор и СКБ

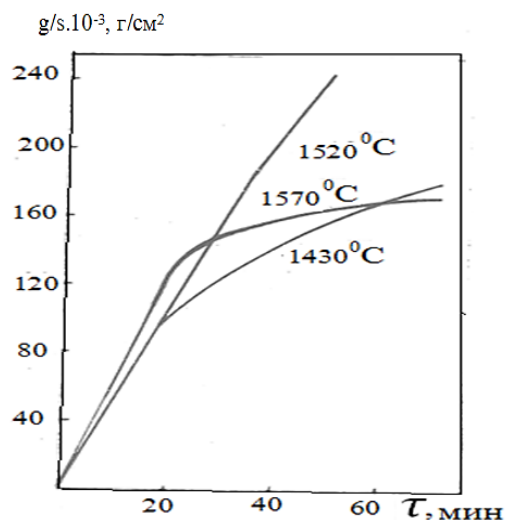
Сплав	Si	Al	B	Mg	Ca
Силикобор	37,49	1,96	2,02	0,4	0,19
СКБ	42,71	4,38	1,99	-	18,23

Исследовано окисление сплава СКБ в интервале температур 1430-1570°C (рис. 1.12). В начале процесса наблюдается линейная скорость окисления и только через 20-30 мин наблюдается отклонение в сторону уменьшения скорости окисления. Это происходит из-за заметного уменьшения содержания кальция в сплаве.

Характер окисления сплава силикобора, изученный в интервале 1410-1570°C, отличается от предыдущих. Здесь скорость окисления подчиняется параболической зависимости (рис. 1.13). Опытные точки уложились на прямые линии в координатах  $(g/s)^2$ - $t$ . С ростом температуры увеличивается скорость окисления, а процесс лимитируется диффузионными затруднениями в окисной пленке. Из анализа кинетических кривых следует, что сплавы, содержащие бор, имеют относительно высокие скорости окисления. Сравнительно малые энергии активации свидетельствуют о том, что окисные пленки, образующиеся на жидких сплавах, не обладают достаточно защитными свойствами. У сплава СКБ энергия активации значительно выше, а параболическая зависимость скорости окисления свидетельствует о том, что лимитирующим этапом является диффузия ионов в окисной пленке.



**Рисунок 1.12.** Кинетические кривые окисления силикобария



**Рисунок 1.13.** Кинетические кривые окисления силикобария

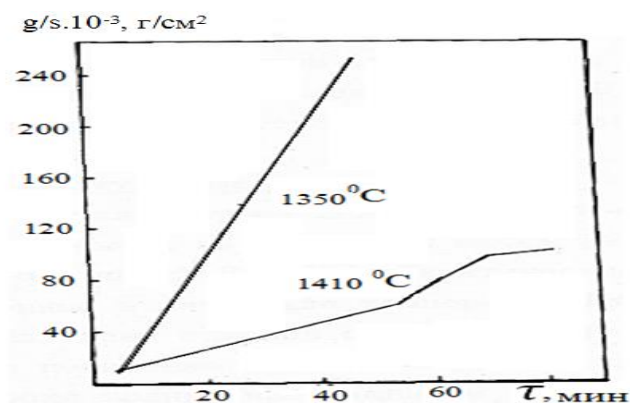
**Окисление комплексных лигатур серии ЖКМК, содержащих барий.** Сплавы ЖКМК-5 и ЖКМК-7 выплавляются в настоящее время в промышленных масштабах и применяются для раскисления и модифицирования чугуна и стали. Химический состав, константы скорости и энергии активации барий содержащих сплавов приведены в таблице 1.4. В них, кроме бария, кремния и железа, присутствуют 7-12 мас % Mg и 15-16 мас% Са. Кинетические кривые окисления сплава ЖКМК-5, полученные при 1410°C. свидетельствует о том, что скорость процесса подчиняется параболическому закону и имеет три стадии, наличие которых, по-видимому, определяется, степенью насыщения поверхностного слоя поверхностно-активными элементами.

**Таблица 1.4**

Химический состав и свойства сплавов ЖКМК

Сплав	Si	Al	Mg	Ca	Ba	Fe	T, °C	K, г <sup>2</sup> /см <sup>4</sup> .с	E, ккал/моль
ЖКМК-5	50,1	-	7,0	16,0	-	ост.	1410	$3,12 \cdot 10^{-6}$	36,0
ЖКМК-7	46,0	0,5	12,0	15,0	4,6	20,0	1410	$1,6 \cdot 10^{-5}$	
							1630	$9,7 \cdot 10^{-5}$	84,0

Кривые окисления сплава ЖКМК-7 (рис. 1.14) указывают на линейную зависимость скорости окисления, которая растет с повышением температуры. Скорость окисления сплава ЖКМК-7, содержащего барий, значительно меньше за счет присутствия последнего. Окислы бария вместе с окислами других элементов сплава образуют легкоплавкую эвтектику и защищают металл сплошной пленкой. На сплаве ЖКМК-5 пленка образуется из твердых окислов магния, кальция и кремния, которые не образуют плотного покрытия. Таким образом, добавки в сплав элементов, способствующих при окислении формированию защитных окисных пленок, в данном случае бария, могут в значительной мере снизить скорость окисления сплава. В этой связи целесообразно присаживать сильно окисляющиеся сплавы в предварительно раскисленные стали.



**Рисунок 1.14.** Кинетические кривые окисления сплава ЖКМК -7[30].

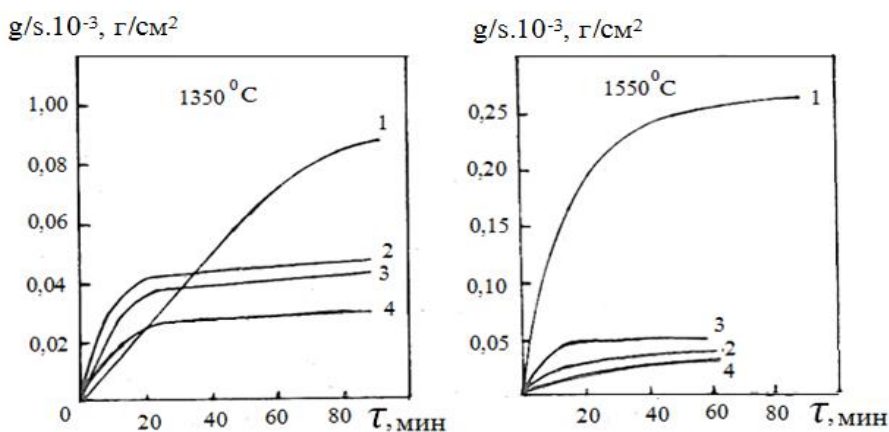
**Окисление лигатур железо-кремний-барий.** Трехкомпонентная система железо-кремний-барий изучалась на сплавах приготовленных на основе 45 мас% ферросилиция с добавками от 0,5 до 8,0 мас% Ва [30] . Кинетические кривые окисления сплавов, полученные в интервале температур 1350-1550°C, приведены на рисунке 1.15. Для всех сплавов они имеют одинаковый параболический вид. Резкое увеличение привеса чешуи в течение первых 3-5 мин сменяется практически полным прекращением процесса, по-видимому, из-за образования плотной защитной пленки. Исключение составляют лишь кривые окисления сплава, содержащего 8,0



мас.% Ва. В этом случае наблюдается сравнительно плавный рост скорости во времени.

Отмечается тенденция к повышению скорости окисления сплавов с увеличением в нем содержания бария. Как и следовало ожидать, в сплавах с высоким содержанием бария более отчетливо проявляется влияние времени выдержки на кинетику окисления. При более низких температурах влияние бария на скорость окисления проявляется значительно слабее, а максимум на кривых окисления, соответствующий составу 2,0 мас % Ва исчезает.

Как отмечалось ранее, энергия активации окисления ферросилиция ФС-45 составляет 50,1 ккал/моль. Последующее добавление бария до 8,0 мас% приводит к плавному снижению  $E_{ок}$  до 10 ккал/моль.



**Рисунок 1.15.** Изометры окисления сплавов Fe – Sr- Ва: 1-8,0; 2-4,0; 3-2,0; 4-0,5 мас% Ва [30].

Предварительными измерениями было показано, что ИК-спектры продуктов окисления сплавов одного состава, окисленных при различных температурах, сходны между собой. Это дает основание предполагать, что состав компонентов пленки определяется составом окисляемых сплавов. Образцы, содержащие до 4,0 мас% Ва, окисляются с образованием соединений  $BaO \cdot 2SiO_2$ , которому соответствуют полосы 980, 1003, 1075, 1140  $cm^{-1}$ [31], и  $BaO \cdot 2FeO \cdot 2SiO_2$  (465, 490, 655, 935 и 1005  $cm^{-1}$ ). Это соединение было предварительно синтезировано и при изучении установлено

наличие данных полос в его спектре. В продуктах окисления сплава с 8 мас% Ва обнаружено соединение  $2\text{BaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  с характеристическим полосам 480, 630, 780 и  $1000\text{ см}^{-1}$ . На основании этих данных прослеживается параллелизм между увеличением содержания бария в окисляемом сплаве и образующейся окисной пленке.

### 1.5. Структураобразование сплавов систем Al-Si (Ge,Sn)

Система алюминий- кремний относится к эвтектическому типу - в равновесии находятся твёрдый раствор кремния в алюминии и твёрдый раствор алюминия в кремнии (рис. 1.16а). Быстрое охлаждение увеличивает растворимость кремния до 16% и смещает эвтектику до 17% Si. Растворимость алюминия в кремний составляет от 0,01% при  $1327^\circ\text{C}$  до 1,2 при  $997^\circ\text{C}$ . Принятая температура эвтектики  $576,8^\circ\text{C}$ , однако, состав эвтектики колеблется от 11,7 до 14,5% Si [32,33].

Кремний, как фаза, может присутствовать в различных структурах. Эвтектика может быть: 1) нерегулярной, 2) немодифицированной, 3) немодифицированной, 4) модифицированной, 5) перемодифицированной. Форма первичных кристаллов кремния может быть различной: глобулярной или скелетообразной, перистой или звездообразной, сферической.

Давления порядка  $3\text{ ГН/м}^2$  смещает эвтектическую точку до концентрации выше 25% Si, повышает эвтектическую температуру до  $1027^\circ\text{C}$  и увеличивает предельную растворимость кремния до 7%. Структура сплавов вблизи эвтектического состава зависит в большой степени от скорости охлаждения, чем от содержания кремния: быстрое охлаждение способствует образованию первичного кремния, медленное увеличивает количество эвтектики [32].

**Система Al-Ge.** Алюминий с германием образуют простую эвтектическую систему с эвтектической точкой, отвечающей концентрации приблизительно 54% Ge при  $424^\circ\text{C}$  (рис. 1.16 б). растворимость германия в твёрдом алюминии составляет 7,2% при эвтектической температуре,

снижаясь примерно до 4% Ge при 377°C и до 0,5% при 177°C. Растворимость алюминия в германием примерно 0,5%, возможно, максимальная растворимость имеет место при температурах выше эвтектической [32, 33].

Охлаждение со сверхбольшими скоростями ( $10^9$ К/с или больше) повышает растворимость вплоть до 50% Ge и может привести к получению аморфного материала, при меньших скорости охлаждения ( $10^4$ - $10^7$  К/с) образуется несколько метастабильных соединений, относительно кристаллической структуры которых имеются большие разногласия [33]. Германий проводит к расширению решётки алюминия, увеличение линейное до  $a=4,052\text{\AA}$  при концентрации 5% Ge. Германий не оказывает влияния на поверхностное натяжение алюминия. Удельное электросопротивление увеличивается линейно до значения примерно  $3,9 \times 10^{-8}$  Ом.м при 5% Ge [32, 33].

Введение германия приводит к почти линейному повышению прочности и твёрдости и снижает пластичность: сплав с 2,5 Ge имеет  $\sigma_{0,2}=360$  МН/м<sup>2</sup>,  $\tau_{\text{в}}=120$  МН/м<sup>2</sup>,  $\delta_{0,2}=30$  МН/м<sup>2</sup>,  $\delta=40\%$  [33]. При увеличении концентрации германия усталостная прочность и сопротивление ползучести незначительно повышаются. Подвижности германия в жидком алюминии составляет  $5+10 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с а энергия активации равна примерно 0,5 эВ. Германий ускоряет процесс рекристаллизации и повышает рост зерна чистого алюминия [32,33].

**Система Al-Sn.** Диаграмма состояния системы Al-Sn представлена на рисунке 1.17. Эвтектическая точка богата оловом 99,6% с температурой плавления 228°C. В твердом алюминии олова в зависимости от температуры растворяется по-разному. При температуре 627°C растворимость составляет 0,10%, но при температуры эвтектики она снижается до 0,05-0,07% [33, 34]. В твердый раствор алюминия можно внедрит ~1% Sn с использованием закалки.

Период решётки растёт до 4,0498 Å при 0,098% Sn и до 4,050 Å для закаленного сплава с 1,1% Sn в твёрдом растворе. С добавками олово плотность растёт. При добавление ~20%Sn удельная теплоёмкость растёт до значение 37 кДж/моль, с дальнейшим уменьшением до значение теплоёмкости металлического олово [32, 33]. Температура имеет значительное влияние на механические показатели данных сплавов [32,33]. Упрочнение двойных сплавов при старении ограниченное, но последовательность распада аналогична обычной схеме распада в сплавах других систем.

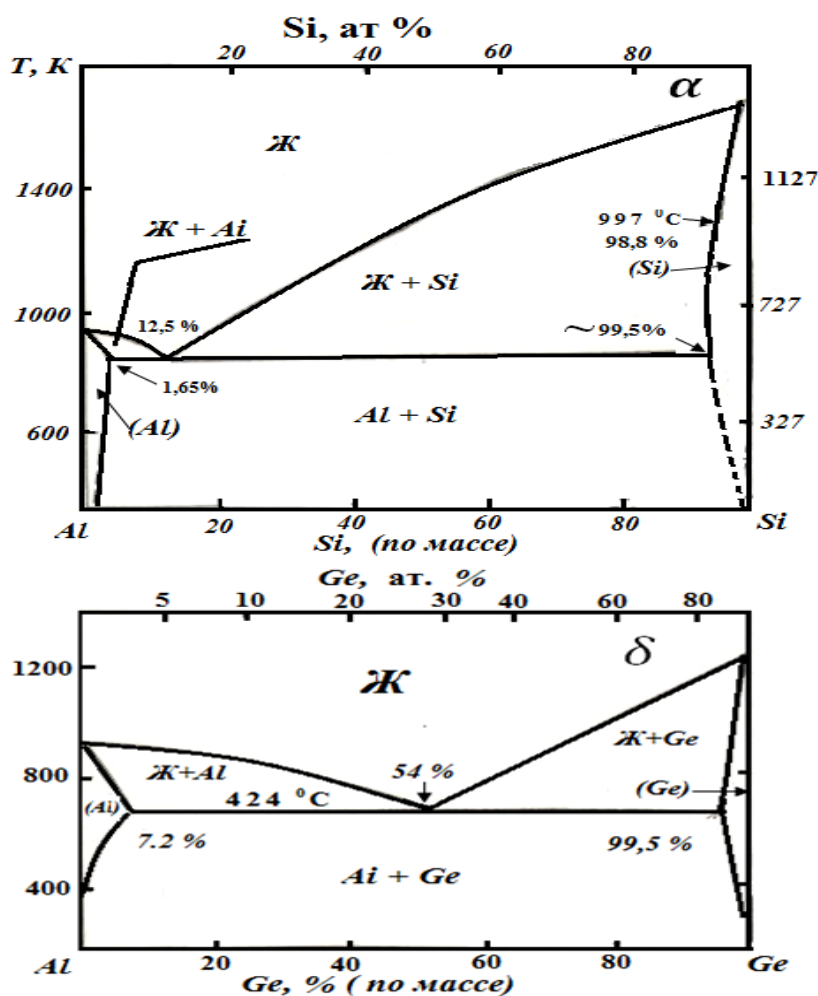


Рисунок 1.16. Диаграмма состояния Al-Si (а) и Al-Ge (б) [32,33].

Решётка промежуточной фазы тетрагональная с периодами  $a=5,92\text{\AA}$ ,  $c=3,23\text{\AA}$ , ориентационное соотношение между этой фазой и матрицей примерно следующее:  $(100)_{\text{Sr}} // (111)_{\text{Al}} : /010/_{\text{Sr}} // /112/_{\text{Al}}$  [32,33].

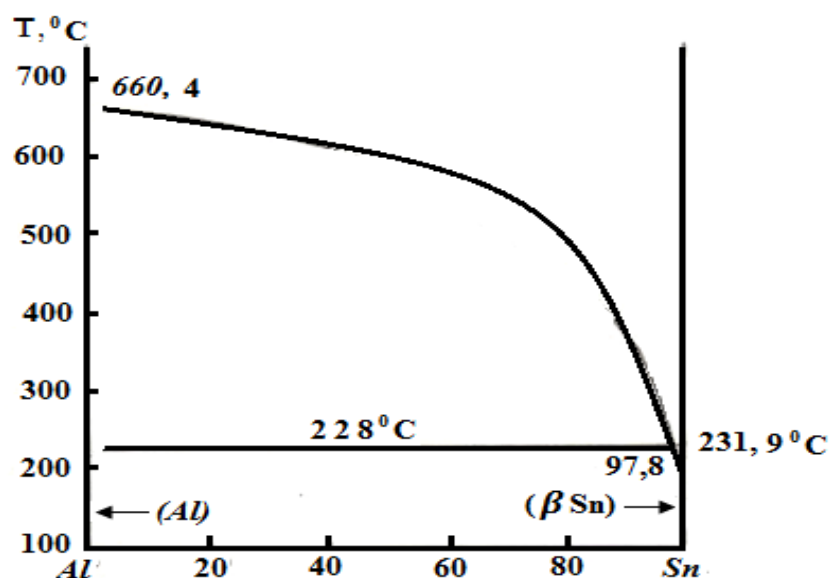


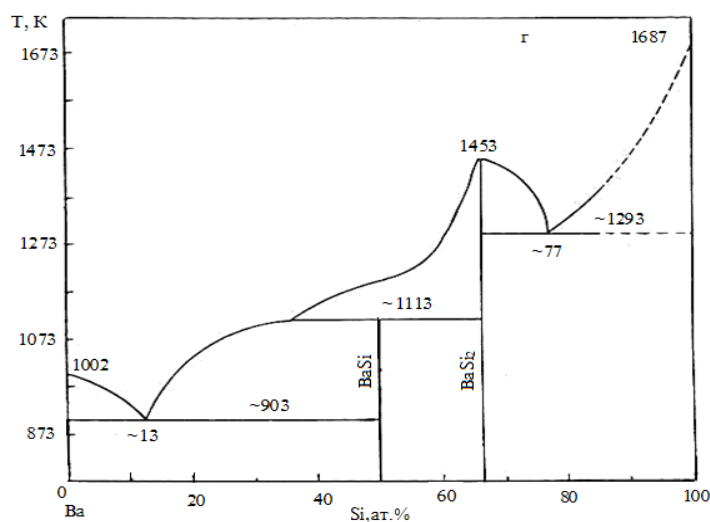
Рисунок 1.17. Диаграмма состояния системы Al-Sn [32,33].

### 1.6. Структура и свойства сплавов систем щелочноземельный металл-кремний (германий)

**Система Ba-Si.** Диаграмма состояния Ba-Si построена по данным термического, рентгеновского и микроструктурного анализов (рис.1.18). Дисицид бария  $BaSi_2$  плавится конгруэнтно при  $1180^\circ C$ . Моносицид  $BaSi$  образуется по перитектической реакции при  $840^\circ C$ . Эвтектика  $L \rightleftharpoons Ba + BaSi$  плавится при  $630^\circ C$  и содержит 87% ат. Ba, эвтектика  $L \rightleftharpoons BaSi_2 + Ba$ , соответственно,  $1020^\circ C$  и 23% ат. Ba. В ряде работ упоминается о существовании соединений  $BaSi_3$  и  $BaSi_4$ .

Дисицид  $BaSi_2$  имеет ромбическую решетку с периодами  $a = 8,92 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,80 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,58 \text{ \AA}$ . Растворимость Ba в Si при  $1020^\circ C$  составила 0,14% ат. Растворимость Si в Ba отсутствует [34].

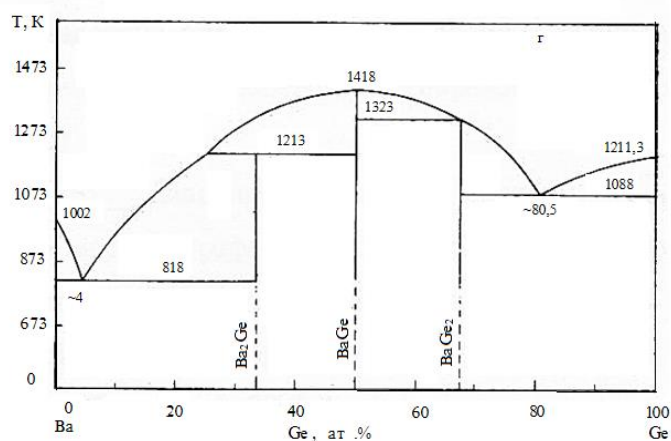
**Система Ba-Ge.** Диаграмма состояние Ba-Ge построена по данным металлографического, дифференциально-термического и рентгеновского анализов (рис.1.19). В системе обнаружены соединения  $BaGe$ ,  $Ba_2Ge$  и  $BaGe_2$ . Соединение  $BaGe$  плавится конгруэнтно при  $1145^\circ C$ ,  $Ba_2Ge$  и  $BaGe_2$  образуются по перитектической реакции при  $940^\circ C$  и  $1050^\circ C$ .



**Рисунок 1.18.** Диаграмма состояния Ba-Si [34]

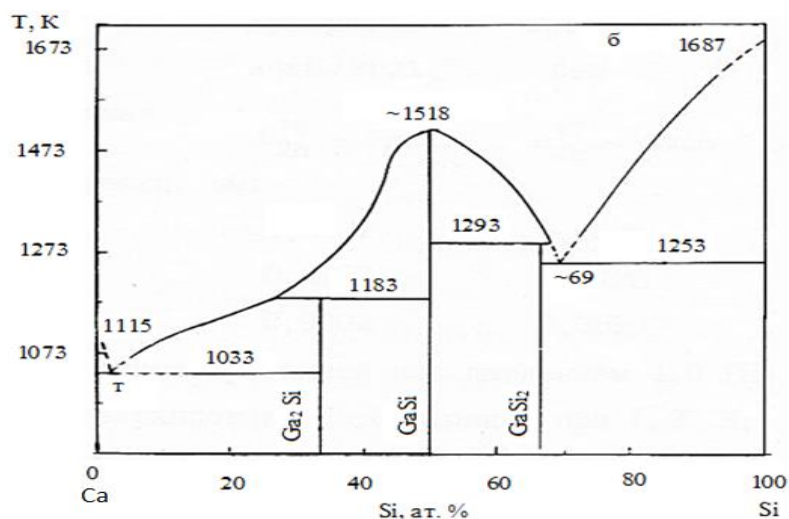
**Система Ba-Ge.** Диаграмма состояние Ba-Ge построена по данным металлографического, дифференциально-термического и рентгеновского анализов (рис.1.19 ). В системе обнаружены соединения BaGe, Ba<sub>2</sub>Ge и BaGe<sub>2</sub>. Соединение BaGe плавится конгруэнтно при 1145°C, Ba<sub>2</sub>Ge и BaGe<sub>2</sub> образуются по перитектической реакции при 940 °С и 1050 °С. Имеются сведения о соединении BaGe<sub>4</sub>, образующемся по претектической реакции при 815°C, но этот вопрос спорный и потому на рисунке 1.17 оно не приводится. Интерметаллид BaGe<sub>2</sub> имеет орторомбическую решетку типа A1Ba<sub>2</sub> с периодами  $a = 8,97 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,08 \text{ \AA}$  и  $c = 11,53 \text{ \AA}$ .

Эвтектика  $L \rightleftharpoons \text{Ba} + \text{Ba}_2\text{Ge}$  содержит 96% ат. Ba и плавится при 545°C, эвтектика  $L \rightleftharpoons \text{BaGe}_2 + \text{Ge}$ , соответственно, 19,5% ат. Ba и 815°C. Вследствие большой разницы атомных радиусов и неизоморфности кристаллических решеток растворимость в твердом состоянии отсутствует [35].



**Рисунок 1.19.** Диаграмма состояния Ba - Ge. [35].

**Система Ca-Si.** Сплавы кальция с кремнием получены различными способами, например, в индукционной печи в графитовом тигле с изолирующей обмазкой путем присадки кальция к расплавленному кремнию при непрерывном перемешивании. Диаграмма состояния системы Ca-Si построена по данным термического и микроструктурного анализов (рис.1.20).

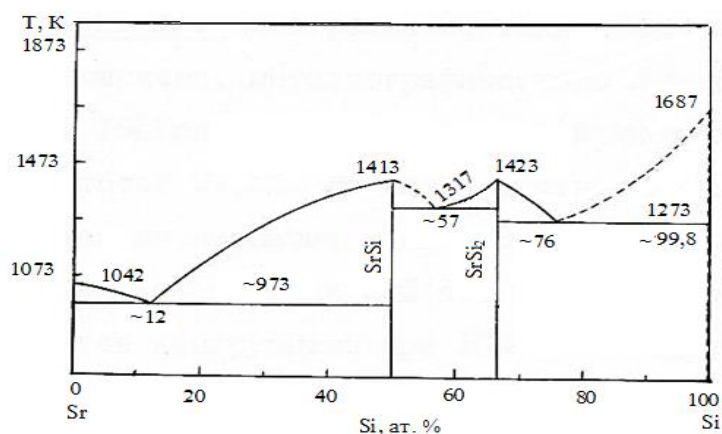


**Рисунок 1.20.** Диаграмма состояния Ca -Si. [36]

$\text{Ca}_2\text{Si}$  синтезирован в корундовых тиглях в среде аргона выдержкой в течение 4 час при 1220-1270 К;  $\text{CaSi}_2$  получен при действии  $\text{CaH}_2$  на кремний при 1070 К [36].  $\text{CaSi}_2$ , синтезированный под давлением 4,0 ГПа и 1270 К, переходит в сверхпроводящее состояние при 1,37 К;  $\text{Ca}_2\text{Si}$  является

полупроводником с шириной запрещенной зоны, равной 1,9 эВ. Модификация этого силицида, полученная в условиях высокого давления, становится сверхпроводящей при 1,58К

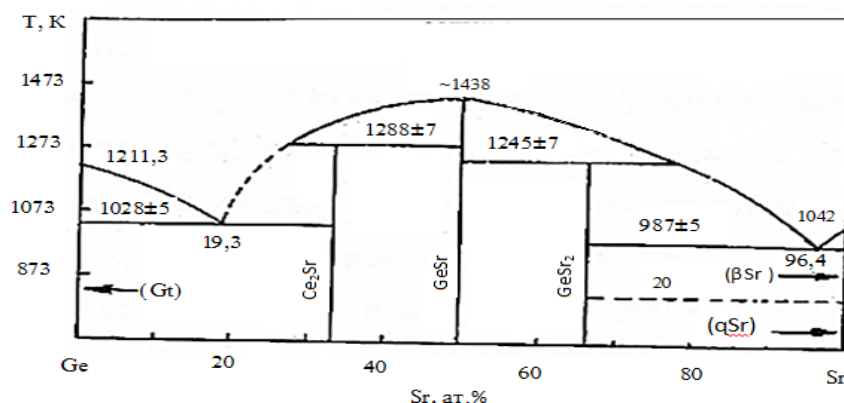
**Система Sr-Si.** Диаграмма состояния системы Sr-Si построена по данным металлографического и термического анализов и приведена на рисунке.1.21. Использовались стронций чистотой 99,9% и кремний чистотой 99,4%. содержащий Fe- 0,24%, Ca- 0,21%, Al- 0,18%, Mn - 0,02% и P - 0,005%. Растворимость Sr в Si при 1000 °С составляет ~ 0,02%. Эвтектика  $L \rightleftharpoons Sr + SrSi$  содержит 88% ат. Sr при 1044°С и эвтектика  $L \rightleftharpoons SrSi_2 + Si$  содержит ~ 24% ат. Sr. Соединения SrSi и SrSi<sub>2</sub> плавятся конгруэнтно при 1140°С. и 1150°С. Существование соединения Sr<sub>2</sub>Si оспаривается. В ранних работах сообщается о существовании соединения Sr<sub>2</sub>Si с температурой плавления 1010 °С. Весьма вероятно, что это соединение является метастабильной фазой [34,37].



**Рисунок 1.21.** Диаграмма состояния Sr -Si [34,37].

**Система Sr-Ge.** Диаграмма состояния Sr-Ge построено по данным термического, металлографического и рентгеновского анализов (рис.1.22). Использовались германий чистотой 99,999% и стронций чистотой 99,5%. Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии незначительная. Эвтектика  $L \rightleftharpoons Ge + SrGe_2$  содержит 13,3% ат. Sr или 25% ат. Sr при 755 °С. Соединение SrGe<sub>2</sub> плавится конгруэнтно при 1040°С. По другим сведениям, это соединение образуется по перитектической реакции при 1015±7°С.

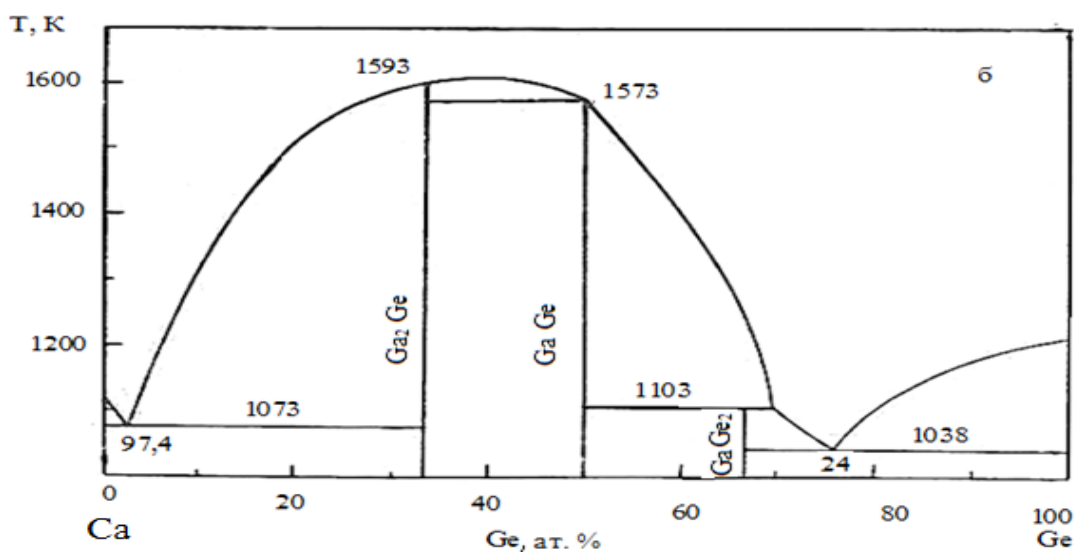




**Рисунок. 1.22.** Диаграмма состояния Sr- Ge [34,37].

Моногерманид SrGe плавиться конгруэнтно при 1165°C. Предполагается, что SrGe претерпевает превращение перитектического типа. Соединение Sr<sub>2</sub>Ge образуется по перитектической реакции при 972±7°C. Эвтектика  $L \rightleftharpoons \text{Sr}_2\text{Ge} + \text{Sr}$  содержит 96,4% ат. Sr и плавится при 714±6°C. Температуры полиморфных превращений  $\alpha\text{-Sr} \rightleftharpoons \beta\text{-Sr} \rightleftharpoons \gamma\text{-Sr}$  составляют 215°C и 605°C [38].

**Система Ca-Ge.** Сплавы кальция с германием синтезированы в танталовых тиглях в атмосфере аргона. Диаграмма состояния сплавов системы Ca-Ge построена методами химического и рентгеновского анализов (рис.1.21) [39]. Соединение Ca<sub>2</sub>Ge кристаллизуется в орторомбическую анти PbCl<sub>2</sub> структуру, пространственная группа  $D_{2h}^{16}$  - Pnma, a=0,7734, b= 0,4834, c=0,906 нм [40].



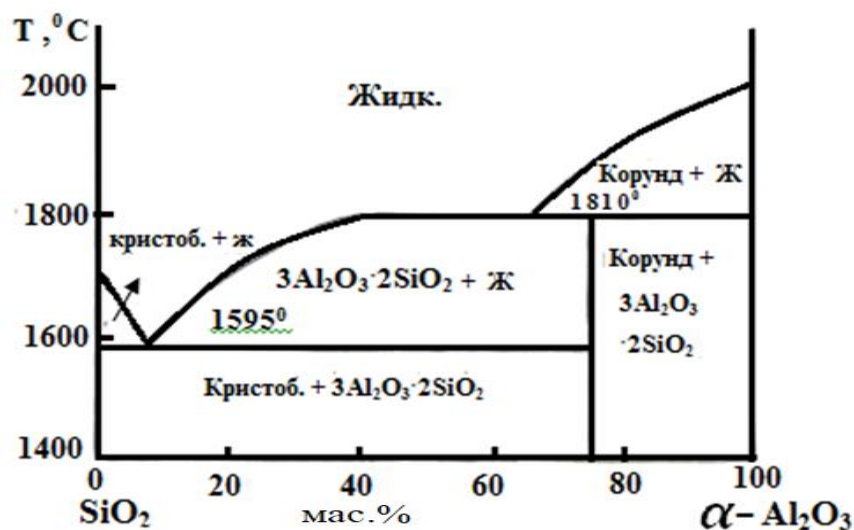
**Рисунок 1. 23.** Диаграмма состояния Ca -Ge [39].

По величине удельного электрического сопротивления при 293К, равного 10 мкОм·см,  $\text{CaGe}_2$  относится к металлам [40].

## 1.7. Оценка взаимодействия оксидов элементов подгруппы кремния с оксидами алюминия и щелочноземельных металлов

### 1.7.1. Особенности взаимодействия оксида алюминия с оксидами элементов подгруппы кремния

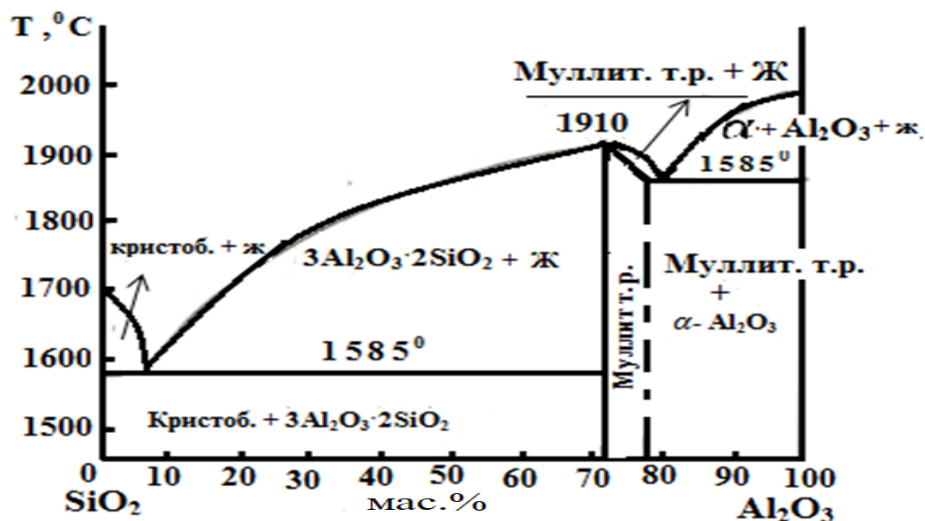
**Система  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .** Диаграмма данной системы по Шеперду и Райту характеризуется одним химическим соединением [32,33], которая плавится при 2133К и образует две эвтектики. Однако некоторая неоднородность в структуре синтетических кристаллов силлиманита, обычно содержащих включения изотропного стекла, а также различия в показателях преломления между синтетическим и природным силлиманитом, отмеченные Райтом еще в его первой работе, побудили Боуэна и Грейга провести новое исследование той же системы. В варианте Боуэна и Грейга диаграмма имела совершенно иной вид (рис. 1.24). Полученному химическому соединению была дана новая формула  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , или  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ , а плавление было описано как инконгруэнтное.



**Рисунок 1.24.** Диаграмма состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (по Боуэну и Грейгу) [32,33].

Дальнейшие исследования Будникова, Тресвятского и Кушаковского [41] подтвердили конгруэнтный характер плавления муллита, впервые

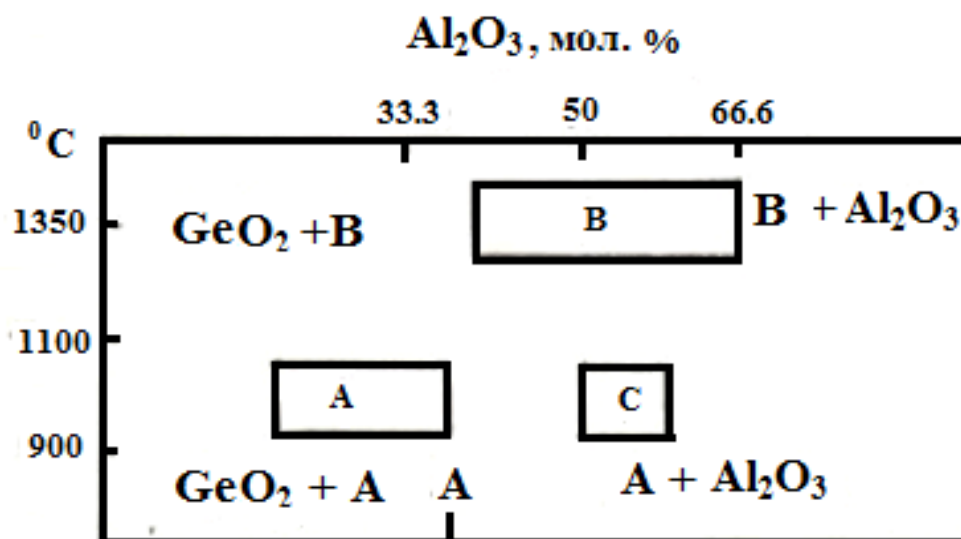
установленный Тороповым и Глаховым [42]. Дальнейший прогресс в развитии диаграммы состояния системы был, достигнут авторами [43] при определении положения на диаграмме состояния области твёрдых растворов, образуемых муллитом с глиноземом (рис. 1.25).



**Рисунок 1.25.** Диаграмма состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (по Торопову и Глахову, вариант 1956г.) [42].

Ко времени выхода в свет работы Торопова и Глахова [42] по системе муллита в печати появился ряд новых публикаций, в которых муллиту приписывалось однотопное и конгруэнтное плавление [25, 28]. В работе [25] провели весьма подробную работу по новому пересмотру фазовой диаграммы системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , в результате которой все основные положения работы Торопова и Глахова были полностью подтверждены.

Система  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ . При 9000С появляется соединение с формулой, близкой к  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$ , а твердые растворы не обнаружены (рис. 1.26). При 1100<sup>0</sup>С на основе этого соединения образуются твердые растворы (фаза А), причем область гомогенности простирается от 15 до 35 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При 1350<sup>0</sup>С эта фаза распадается, образуя смесь  $\text{GeO}_2$  и фазы В, которая также имеет широкую область гомогенности: от 40 до 65 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 1.26),.



**Рисунок 1.26.** Фазы, установленные в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  при исследовании реакций в твёрдом состоянии. А-фаза типа метакаолинита, В-фаза типа муллита, С-фаза типа кианита [25].

Фаза А структурно подобна метакаолину  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{GeO}_2$ . Для фазы А получены параметры решетки  $a = 5,06$ ,  $b = 9,18$  Å. Для метакаолина, согласно авторами [35];  $a = 5,14$ ,  $b = 8,93$ ,  $c = 7,37$  Å,  $a = 9108$ . Орторомбическая фаза по структуре близка к муллиту. Этот германиевый муллит имеет значительно более широкую область гомогенности, чем обычный муллит, и включает состав, соответствующий формуле  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{GeO}_2$ .

Параметры решетки германиевого муллита очевидны из следующих данных. Для твердого раствора, содержащего 50 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $a = 7,648$ ,  $b = 7,793$ ,  $c = 2,930$  Å, для состава 60 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $a = 7,664$ ,  $b = 7,780$ ,  $c = 2,926$  Å, для состава 66,6 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $a = 7,672$ ,  $b = 7,779$ ,  $c = 2,924$  Å. Муллит имеет параметры решетки:  $a = 7,583$ ,  $b = 7,681$ ,  $c = 2,885$  Å.

Обжигом смеси состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2$  при температуре  $1100^\circ\text{C}$  была получена третья фаза (С) (рис. 1.26), которую можно рассматривать как аналог хианита.

**Система  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ .** В работе [25] изучили систему и установили, что она простая эвтектическая (рис. 1.27).

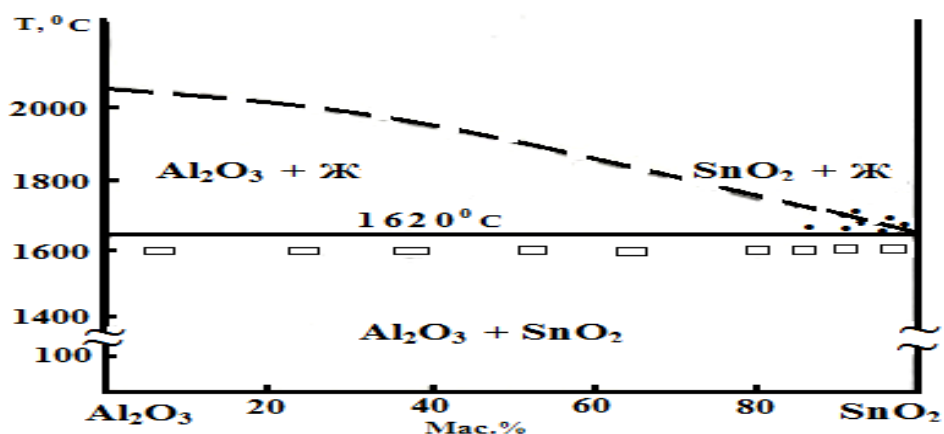


Рисунок 1.27. Диаграмма состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ [25].

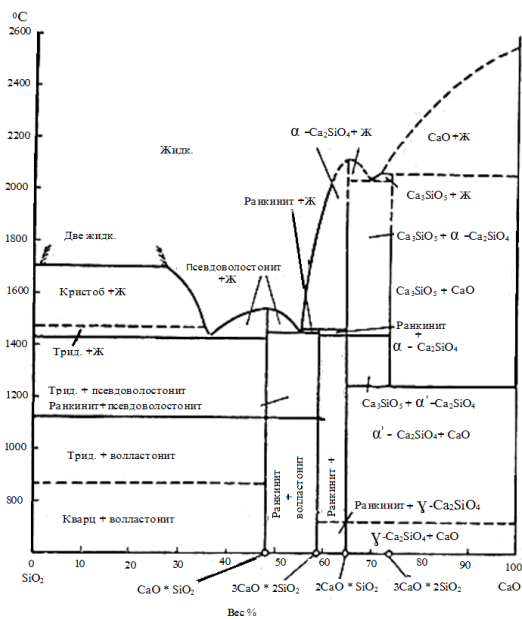
Эвтектика кристаллизуется при приблизительно 98 мас.%  $\text{SnO}_2$  и  $1620 \pm 50^\circ\text{C}$ . Вышеупомянутые аномалии обусловлены потерей  $\text{SnO}_2$  из-за улетучивания. Температура плавления  $\text{SnO}_2$  определена как  $1630 \pm 40$ , что близко к определению ( $1625^\circ\text{C}$ ). Образование небольших количеств  $\text{SnAl}_2\text{O}_4$  при закалке смесей от субсолиусных температур указывает на плавление некоторого количества  $\text{SnO}$  в этих условиях.

### 1.7.2. Физико-химическая оценка взаимодействия оксидов щелочноземельных металлов с оксидами кремния и германия.

Система  $\text{CaO-SiO}_2$  напоминает составы ряда природных минералов: ранкинита ( $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ), кильхоанита (низкотемпературной модификации ранкинита), бредигита ( $\alpha'\text{-Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_4$ ) и других.

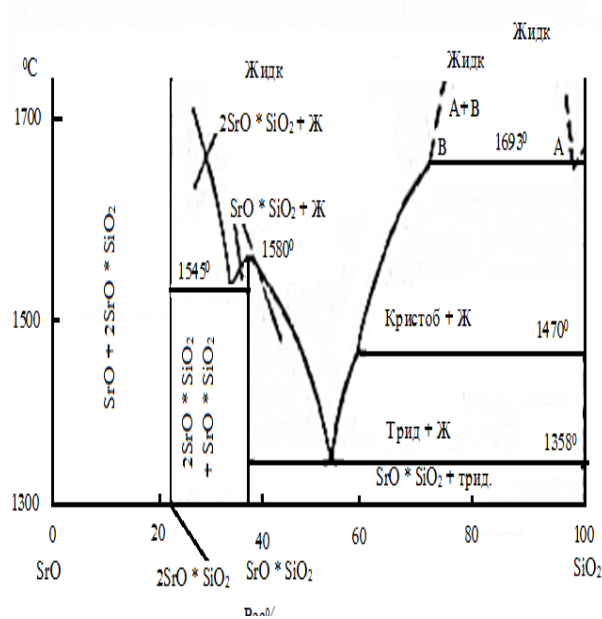
Диаграмма состояния системы  $\text{CaO-SiO}_2$  по относительно новым данным приведена на рисунке 1.28 и заимствована нами из справочника [25].

**Система  $\text{SrO-SiO}_2$ .** В этой системе получены два соединения: ортосиликата  $2\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$  и метасиликат  $\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$  (рис.1.29.). Приблизительная температура плавления  $2\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$  находится выше  $1700^\circ\text{C}$ . Третье соединение  $3\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$  было получено путем проведения реакций в твердом состоянии. Интересно, что  $2\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$  образует непрерывный ряд твердых растворов как с  $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$  так и с  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  [44].



**Рисунок 1. 28.** Диаграмма

состояния системы  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  [25].



**Рисунок 1. 29.** Диаграмма

состояния системы  $\text{SrO} - \text{SiO}_2$  [25].

Третье соединение  $3\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$  было получено путем проведения реакций в твердом состоянии. Интересно, что  $2\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$  образует непрерывный ряд твердых растворов как с  $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$  так и с  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}$  [44].

**Система  $\text{BaO} - \text{SiO}_2$ .** В системе установлены соединения  $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  и  $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ . Обнаружено непрерывный ряд твердых растворов на участке  $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ . В дальнейшем этот участок подвергался исследованию многими авторами. Томас при изучении системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  предложил иной вариант изображения рассматриваемого участка. Соединение  $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  не является индивидуальным химическим соединением, а представляет крайний член серии непрерывных твердых растворов с максимумом на кривой ликвидуса.

Имеет значение строения  $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ , не имеющего аналогов среди других групп силикатов щелочных и щелочноземельных элементов.

Была идея о наличии в трех бариевых силикатах:  $\text{Ba}_2\text{SiO}_3$  санборните  $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$  и  $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$  общих для всех этих соединений структурных элементов. Рентгеноструктурное исследование дибариевого трисиликата, полностью подтвердили предложенную структуру  $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ .

**Система CaO-GeO<sub>2</sub>.** Двухкальциевый германат синтезировался Рояком и Прохвятиловой [45]. Последние два автора синтезировали также трехкальциевый германат. Двухкальциевый германат синтезировался из карбоната кальция и GeO<sub>2</sub> при 1450°C. Оба полученные германата кальция при смешивании их порошков с водой схватывались и затвердевали, причем схватывание трехкальциевого германата наступило быстро. Оба минерала растворяются в 15%-ном растворе борной кислоты, как и их аналоги 2CaO·SiO<sub>2</sub> и 3CaO·SiO<sub>2</sub>. Диаграмму состояния системы построили авторы [46]. В соответствии с рисунком, 1.30 в системе установлено шесть соединений; Ca<sub>3</sub>GeO<sub>5</sub>, Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>, Ca<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CaGeO<sub>3</sub>, CaGe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и CaGe<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Соединение Ca<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (германиевый ранкинит) получено впервые. Кристаллооптические свойства 2CaO·GeO<sub>2</sub> и 3CaO·GeO<sub>2</sub> представлены в таблице 1.5.

**Таблица 1.5**

Кристаллооптические свойства 2CaO·GeO<sub>2</sub> и 3CaO·GeO<sub>2</sub>[45,46].

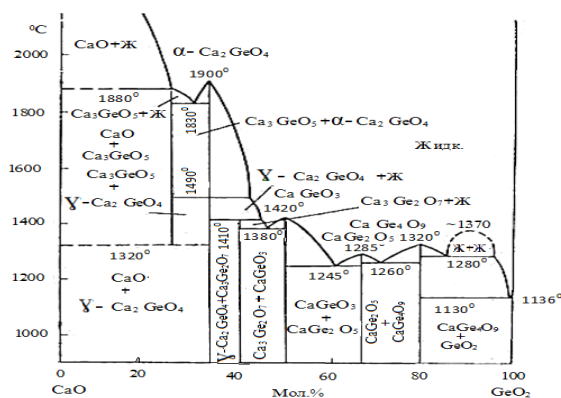
Соединение	Габитус	Ng	Np	Дву- пре- лом- ление	2V о	Примечание
2CaO·GeO <sub>2</sub>	Ромбические или округлые зерна	1,734	1,700	0,034	((+) 80	Белый или светлый со слабым зеленоватым или розоватым оттенком
3CaO·GeO <sub>2</sub>	-	1,759	1,754	0,005	--	Светлый с желтоватым оттенком

В системе обнаружено поле расслаивания двух жидкостей в области, простирающейся от 86 до 96 мол % GeO<sub>2</sub>. Купол расслаивания ограничен

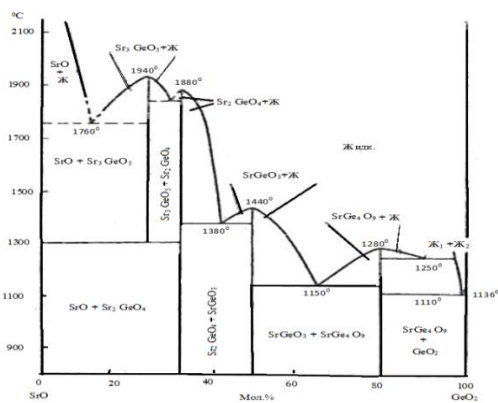
горизонтальной линией, лежащей при температуре 1280°C. Критическая точка находится при температуре 1370°C. Трех кальциевый германат  $\text{Ca}_3\text{GeO}_5$ , (германиевый алит) устойчив в интервале температур 1320-1880°C. При 1300°C  $\text{Ca}_3\text{GeO}_5$  разлагается в твердом состоянии на  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ , и  $\text{CaO}$ , которые и являются равновесными фазами в интервале концентрации от 0 до 33 мол %  $\text{GeO}_2$ . Кузнецов, с соавторами [47] изучали, взаимодействие двуокиси германия с  $\text{CaO}$  до температуры 1000°C. В продуктах реакции обнаружены соединения  $\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$ ,  $\text{CaO}\cdot 2\text{GeO}_2$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$ , а также новая фаза, возможно, представляющая третью модификацию ортогерманата  $2\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$ .

**Система  $\text{SrO-GeO}_2$ .** Кристаллические фазы системы интересны как структурные аналоги соответствующих силикатных фаз. Установлено существование трех соединений ортогерманата  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  с оливинной структурой, метагерманата  $\text{SrGeO}_3$  типа волластонита, имеющего, вероятно, две политипические модификации и тетрагерманата  $\text{SrGeO}_4$ .

Метагерманат стронция имеет гексагональную ячейку,  $a=7,265$ ,  $c = 10,53$  кХ. Полностью систему изучали Гребенчиков с другими [48]. Помимо ранее известных соединений впервые получен трехстронциевый германат  $\text{Sr}_3\text{GeO}_5$ , плавящийся конгруэнтно при 1940°C и разлагающийся в твердом состоянии ниже 1300°C на  $\text{Sr}_2\text{GeO}_4$  и  $\text{SrO}$  (рис.1.31).



**Рисунок 1.30.** Диаграмма состояния  $\text{CaO - GeO}_2$  [46].



**Рисунок 1.31.** Диаграмма системы состояния системы  $\text{SrO - GeO}_2$  [48].



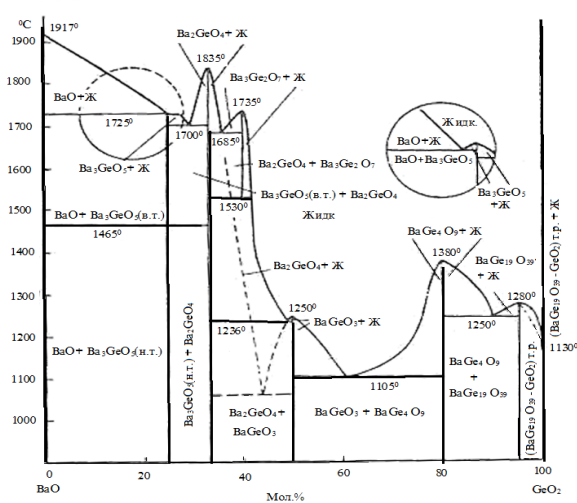
**Система BaO-GeO<sub>2</sub>** изучена авторами [49] в субсолидусной области. Установлено четыре соединения: 3BaO·GeO<sub>2</sub>, 2BaO·GeO<sub>2</sub>, BaO·GeO<sub>2</sub> и BaO·4GeO<sub>2</sub>. Впервые синтезированный этими авторами трехбариевый германат Ba<sub>3</sub>·GeO<sub>5</sub> устойчив в твердом состоянии в температурном интервале 20-1500°C. Это соединение имеет сложный, еще не изученный полиморфизм (табл.1.6).

**Таблица 1.6**

Кристаллические фазы системы BaO-GeO<sub>2</sub> [51]

Соединение	Показатель светопереломления			Плотность г/см <sup>3</sup>
	Ng	Np	Ng-Np	
3BaO·GeO <sub>2</sub>	1,91	1,90	0,01	5,79
2BaO·GeO <sub>2</sub>	1,87	1,83	0,04	5,71
BaO·GeO <sub>2</sub>	1,726	1,678	0,048	4,73
3BaO·4GeO <sub>2</sub>	1,805	1,780	0,025	5,09
GeO <sub>2</sub> (кварцевая форма)	1,724	1,705	0,019	4,28
GeO <sub>2</sub> (рутиловая форма)	1,985	1,945	0,04	6,28

В дальнейшем они получали еще два германата: Ba<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, и BaGe<sub>19</sub>O<sub>39</sub>- и представили диаграмму состояния системы (рис.1.32).



**Рисунок 1.32.** Диаграмма состояния системы BaO - GeO<sub>2</sub> [49].

## 1.8. Коррозионно – электрохимическое поведение силуминов

**Сплавы системы Al-Si.** Такие металлы как марганец, магний, бериллий и медь даже в небольших количествах значительно изменяют свойства алюминиево-кремниевых сплавов. Их структура становится сложным в зависимости от режима кристаллизации [50].

Коррозия силуминов исследовано авторами [50,51] с дальнейшим определением механических свойств. коррозию оценивали по изменению механических свойств. Наибольшей коррозионной стойкостью обладает сплав АЛ4. Алюминиево-кремниевые сплавы с добавками меди и магния в зависимости от поражения коррозией и снижение прочности располагаются следующим образом: 1) сплавы типа АЛ9, В124; 2) сплавы типа АЛ4М; 3) сплавы типа АЛ5. После отделения коррозионного слоя у сплавов АЛ9, В124 и АЛ4М наблюдается очаги коррозии. Для сплавов системы Al-Si-Cu-Mg максимальное снижение механических свойств приходится на сплава АЛ9 независимо от отделение литейной корки или с ней [50].

Коррозионные показатели силуминов в различных условиях при сравнении с таковыми для алюминиево-магниевых сплавов указали на возможности их применения в судостроения для создания важных деталей [52]. Необходимо отметить, что строения эвтектической фазы влияет на стойкость сплава против коррозии. У модифицированного сплава АЛ9 потери от коррозии значительно меньше немодифицированного. Это связано с грубой эвтектики последнего [52,53].

Среди силуминов сплав ВАЛ5 характеризуется наибольшей коррозионной стойкостью, чего можно объяснить влиянием бериллия как легирующего элемента.

Данные стендовых испытаний также подтвердили, что термическая обработка этой группы сплавов не оказывает заметного влияния на их коррозионную стойкость.

Сплавы системы Al-Si-Cu-Mg по уменьшению прочности в результате коррозии в раствор 3% NaCl+0,1%Н<sub>2</sub>O<sub>2</sub> можно расположить в следующем порядке: АЛ5, АЛ4М, В124 (В124 содержит 3% Cu; В124 содержит 4% Cu), АЛ9.

На поверхности образцов из сплавов АЛ5, В124, АЛ4М после снятия продуктов коррозии оставались лишь небольшие следы, на поверхности образцов из сплава АЛ5-глубокая язвенная коррозия. Разрушались все образцы по участкам коррозии. Потеря прочности после трехмесячных испытаний составила для сплава АЛ5 около 44%, для АЛ4М 9-15%, для В124 5-7% и для АЛ9 5-6% [54].

### **1.9. Теплоёмкость алюминия, кремния и щелочноземельных металлов**

**Алюминий.** При атмосферном давлении, равном  $T_{пл}=933,61$  К, у алюминия имеется г.ц.к. структура решетки, которая при температуре 298 К имеет период  $a$  - 0,40496 нм [55,56]. Сведения о теплоемкости алюминия [55,57] приведены в таблице 1.7. Пересекая в области  $\theta_D^0$  классическое значение  $3R$ , теплоемкость при приближении температуры к точке плавления увеличивается, затем следует небольшой скачок и  $C_p^{жс}/3R$  - 1,23. Для алюминия коэффициент электронной теплоемкости равен:  $\gamma_e=1,35$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>) . Представленные в таблице 1.7 результаты характеризуют алюминий чистотой 99,999%, при температуре ниже 400 К имеют погрешность в 1%, в интервале температур от 400 К до температуры плавления - 2% и в жидком состоянии металла погрешность составляет 3%.

Теплопроводность алюминия обеспечивается его электронной составляющей как в жидком, так и в твердом состояниях. Показано, что при 800 К решеточный вклад составляет не более 2%, что несколько меньше приведенной погрешности, которая составила около 5 % [57].

Таблица 1.7

Теплофизические свойства алюминия [55-60]

T, К	d, г/см <sup>3</sup>	C <sub>p</sub> , Дж/(кг·К)	α·10 <sup>6</sup> , м <sup>2</sup> /с	λ, Вт(м·К)	ρ·10 <sup>8</sup> , Ом·м	L/L <sub>0</sub>
50	-	483,6	358	1350	0,0478/0,047	-
100	2.725	800.2	228	300.4/302	0.442/0.440	-
200	2.715	903.7	109	236.8/237	1.587/1.584	0.77
300	2.697	951.3	93.8	235.9/237	2.733/2.733	0.88
400	2.6	991.8	93.6	238.2/240	3.866/3.875	0.94
500	2.665	1036.7	88.8	234.7/236	4.995/5.020	0.96
600	2.652	1090.2	83.7	230.1/230	6.130/6.122	0.95
700	2.626	1153.8	78.4	224.4/225	7.350/7.322	0.96
800	2.560	1228.2	73.6	220.4/218	8.700/8.614	0.97
900	2.550	1153.8	69.2	217.6/210	10.18/10.005	0.99
933,61 <sub>s</sub>	2.368	1228.2	68.0	217.7/208	10.74/10.565	1.06
933,61	2.350	1255.8	35.2	98.1-	-24.77-25.88	1.06
1000	2.290	1176.7	36.4	100.6-	-28.95	1.04
1100	-	1176.7	39.5	106.4-	-31.77	-
1200	-	1176.7	42.4	-	-34.40	-
1400	-	1176.7	44.8	-	-36.93	-

1. Числитель – данные, полученные из произведения  $\lambda = \alpha d c_p$ , знаменатель – данные, рекомендованные [59].

2. Числитель – данные, рекомендованные в работе [61], нескорректированные на тепловое расширение, знаменатель – то же, скорректированные.

**Кальций.** Сведения о теплоемкости кальция приведены в таблице 1.12. В  $\beta$  – области отмечается аномальный рост теплоемкости при приближении к точке плавления, сопровождающийся большим скачком вниз при переходе в жидкое состояние, так что  $\frac{C_p^{\text{ж}}}{3R} = 1,28$ . Как следует из

таблице 1.8. прецизионные исследования указывают на некоторое уменьшение теплоёмкости кальция в жидком состоянии с повышением температуры.

**Таблица 1.8**

Теплофизические свойства кальция [55-64]

Т, К	d, г/см <sup>3</sup>	ср, Дж/(кг.К)		$\alpha \cdot 10^8 \cdot \text{м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{мК})$	$\rho \cdot 10^5 \text{Ом} \cdot \text{м}$
		[57]	[64]			
50	—	—	—	—	—	0,232
100	—	500,0	—	—	—	0,868
200	1,552	612,8	—	230	—	2,14
300	1,540	647,4	647,4	199	198	3,45
400	1,528	670,4	670,4	178	182	4,73
500	1,517	710,8	710,8	166	176	6,02
600	1,505	758,0	758,0	152	173	7,35
700	1,549	808,5	808,5	140	173	8,70
716 <sub>α</sub>	1,547	816,8	816,8	142	179	8,92
716 <sub>β</sub>	1,52	786,0	786,0	138	165	—
800	-	843,8	859,5	125	160	10,0
900	-	915,9	928,1	94,2	131	11,4
1000	—	990,7	983,5	81,0	121	12,8
1100	-	1066,9	1072,8	—	—	14,3
1115s	-	1078,4	1137,7	—	—	14,5
1115ℓ	-	773,5	814,9	—	—	33,0
1200	-	773,5	808,4	—	—	33,0
1400	-	773,5	793,2	—	—	—
1600	—	773,5	778,7	—	—	—

Обобщенные в работе [63] данные характеризуются погрешностью в ~ 5 % до 300 К и ~ 20 % при более высоких температурах и относятся к

металлу с  $r = 70$  чистотой 99,96 %.

**Стронций.** При нормальном давлении ниже 488 К стронций имеет г. ц. к. структуру решетки с периодом  $a = 0,60849$  нм при 298 К [62]. В ряде справочников [59, 64,65] указывается, что между 488 и 815-820 К он переходит в г. п. у. модификацию, но в работе [62] указывается, что г. ц. к. структура стабильна до 830 К, где она переходит в о. ц. к. с периодом  $a = 0,485$  нм при 887 К.

**Таблица 1.9**

Теплофизические свойства стронция [55, 56, 61,62, 64-66]

Т, К	d, г/см <sup>3</sup>	C <sub>p</sub> , Дж/(кг.К)		$\alpha \cdot 10^8 \cdot \text{м}^2/\text{с}$	$\lambda$ , Вт/(мК)		$\rho \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{м}$
		[57]	[64]		[57]	[61]	
50	—	—	—	—	—	—	2,18
100	—	268,0	—	—	—	—	4,58
200	—	293,5	—	—	—	—	9,04
300	2,63	305,7	305,8	45,2	36,3	48,6	13,5
400	2,61	313,6	313,4	39,0	31,9	—	17,8
500	2,59	327,1	327,0	32,6	27,6	—	22,2
600	2,58	342,9	342,9	31,0	27,4	—	26,7
700	2,57	359,8	359,6	30,0	27,7	—	31,2
800	2,55	377,2	377,1	29,6	28,5	—	36,6
828 <sub>α</sub>	2,54	382,2	382,2	29,4	28,6	—	36,1
828 <sub>β</sub>	—	413,0	436,3	—	—	—	48,8
900	—	424,9	467,5	23,7	—	—	—
1000	—	441,3	510,8	23,3	—	—	62,2
1041s	—	448,1	528,6	—	—	—	64,8
1041ℓ	—	410,9	470,1	—	—	—	84,8
1200	—	410,9	453,1	—	—	—	—
1400	—	410,9	435,3	—	—	—	—
1600	—	410,9	421,4	—	—	—	—

Приведенные в таблице 1.9 по-видимому, носят лишь предварительный характер.

**Барий.** Имеет о. ц. к. структуру решетки: периодом  $a = 0,5013$  нм при 298 К [62]. Температура плавления бария в работе [67] принято значение  $T_{пл} = 1002$  К.

**Таблица 1.10**

Теплофизические свойства бария [55,56, 60,63, 64, 67]

Т, К	$d = \Gamma / \text{см}^3$	$C_p, \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$		$\alpha \cdot 10^6, \text{м}^2 / \text{ч}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$		$\rho \cdot 10^8 \text{Ом} \cdot \text{м}$
		[57]	[64]		[57]	Оценки	
50	—	—	—	—	—	—	3,88
100	—	176,9	—	—	29,0	27,6	8,85
200	3,61	206,1	205,3	27,4	20,2	21,3	34,3
300	2,63	305,7	305,8	45,2	36,3	48,6	13,5
400	3,57	258,7	238,3	—	—	19,0	51,4
500	3,55 *	284,5	261,5	—	—	16,9	72,4
600	3,53 *	299,7	280,5	—	—	14,9	98,2
700	3,50 *	310,0	298,4	—	—	13,2	130 *
800	3,49 *	317,6	314,9	—	—	11,6	168 * <sup>1</sup>
900	3,47 *	323,6	330,9	—	—	10,1	216 *
1002 <sub>S</sub>	3,44 *	328,7	346,3	—	—	8,8	276 *
1002 <sub>L</sub>	—	297,0	301,9	—	—	7,9	306 *
1200	—	290,7	293,4	—	—	—	—
1400	—	284,4	285,6	—	—	—	—
1600	—	278,2	278,4	—	—	—	—

Теплофизические параметры бария представлены в таблице 1.10. Обнаруженные противоречия при средних температурах обусловлено действием примесей. Авторы [67] считают, что при средних температурах

для более чистых образцов таких аномалий не наблюдается, поэтому мы в нашем исследовании использовали значения, имеющиеся в данной работе, так как и их погрешность оценивается в 3-4 %.

### **Заключение по литературному обзору и постановка задачи исследования**

Обзор научной литературы показывает, что механизм и кинетика окисления сплавов алюминия с ЩЗМ и элементов подгруппы кремния с недостаточно исследованы. Это несмотря на то, что сплавы с участием ЩЗМ находят применение в сталелитейном и чугунолитейном производстве в качестве модификатора структуры. Однако из-за отсутствия систематических исследований физико-химических свойств жидких и твердых сплавов с участием ЩЗМ и кремния многие лигатуры и сплавы с их участием выбраны произвольно, без учета кинетических и энергетических констант, характеризующих устойчивость сплавов в атмосфере плавильных агрегатов металлургического производства. Эти недостатки сдерживают широкое развитие производства лигатур и их применение в черной и цветной металлургии. Вместе с тем дальнейшее увеличение выпуска высококачественных сталей и чугуна требует расширения производства лигатур на более высокой уровне технологии. Оптимизация состава промежуточных сплавов требует проведения широких исследований в области высокотемпературной физической химии. Это прежде всего исследование кинетики окислений жидких и твердых сплавов с участием высокоактивных элементов- ЩЗМ, кремния, германия, алюминия, являющихся основами многих лигатур и модификаторов. В дополнение к кинетическим исследованиям следует проводить изучение продуктов реакций окисления, т.к. аномальный характер окисления многих сплавов объясняется структурой оксидных слоев. Образование неровного фронта



диффузионной зоны, клиновидное вращение окалины при высокой температуре во многих случаях определяют характер окисления металлов.

Повышение свойства литейных алюминиевых сплавов и деталей из них требует усовершенствования стандартных сплавов и применения оптимальной технологии производства сплавов и отливок. Свойства стандартных литейных алюминиевых сплавов могут быть значительно повышены за счёт изменения химического состава в пределах ГОСТ, а также за счёт правильной организации всего металлургического цикла, начиная с хранения шихтовых материалов и кончая выбором режима термической обработки литых деталей. Регулируя содержание основных и пластичность сплавов, а также улучшить их технологические свойства.

Большое значение имеет повышение чистоты материала по металлическим и неметаллическим включениям. Уменьшению их содержания способствует созданию качественных сплавов и литых деталей из них.

Особого внимания заслуживают вопросы технологии плавки и обработки сплавов, подготовки шихтовых материалов, защиты сплавов при плавке, очистки расплавов от газообразных и твёрдых неметаллических включений путём использования различных методов рафинирования. Оптимальные результаты получают при комплексном рафинировании, вакуумировании, и обработке флюсами, фильтрации и т.д.

Проведённый обзор литературы свидетельствует, что указанные вопросы для алюминиевых сплавов, особенно силуминов решены не полностью и в связи с этим требуется постановка новых исследований, связанных с изучением свойств расплавов при температурах металлургического производства. Важнейшим свойством алюминиевых сплавов в жидком состоянии является их окисление, т.к. с ним связано образование целого класса веществ, так называемых неметаллических включений, определяющих свойств, материала в твёрдом состоянии, Знания физико-химических

закономерностей процесса окисления жидких алюминиевых сплавов позволяет научнообоснованно выбрать режимы плавки и литья сплавов и тем самым свести до минимума производственный брак.

Постановка настоящих исследований по изучению особенности окисления расплавов элементов подгруппы кремния с алюминием и щелочноземельными металлами их свойства и их сплавов а также промышленных сплавов с кремнием марок АЛ-2, АЛ-4, АЛ-9, модифицированных стронцием связано с выработкой оптимального режима плавки сплавов и мер по защите их от окисления кислородом газовой фазы

Вопросы модифицирования стронцием литейных силуминов, их механические, технологические и эксплуатационные характеристики изучены хорошо. Однако при выполнении обзора нами не обнаружены данные о тепловых, теплофизических функциях Al-Si-сплавов со стронцием.

Имеются отрывочные сведения об окислении расплава алюминия с элементами первой группы и щелочноземельных металлов. Нет информации об окислении силуминов, содержащих щелочноземельные металлы.

Указанное относится также к изучению влияния ЩЗМ на коррозионно-электрохимические характеристики Al-Si-сплавов. Имеющие сведения в основном относятся к определению общей коррозионной стойкости отдельных марок промышленных силуминов в тропической камере с распылением раствора 3% NaCl+0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. теплофизических свойств и термодинамических функций алюминиевого сплава АК9, модифицированного ЩЗМ, в зависимости от температуры и содержания добавок. Необходимо также исследовать влияние добавок ЩЗМ на кинетику окисления сплава АК9 в твердом состоянии.

Только на основе комплексного исследования влияния ЩЗМ на свойства силумина марки АК9 можно заключить о возможности их использования в качестве модификатора сплава АК9. Приведённый обзор литературы свидетельствует, что указанные вопросы для алюминиевых

сплавов, особенно силуминов решены не полностью и в связи с этим требуется постановка новых исследований, связанных с изучением свойств расплавов при температурах металлургического производства. Важнейшим свойством алюминиевых сплавов в жидком состоянии является их окисление, т.к. с ним связано образование целого класса веществ, так называемых неметаллических включений, определяющих свойства материала в твёрдом состоянии. Знания физико-химических закономерностей процесса окисления жидких алюминиевых сплавов позволяет научнообоснованно выбрать режимы плавки и литья сплавов и тем самым свести до минимума производственный брак.

Наша задача в рамках данного исследования заключается в определении особенностей окисления расплавов элементов подгруппы кремния с алюминием и щелочноземельными металлами и свойства их сплавов каторий является актуальной как с теоретической, так и с практической точек зрения.

## ГЛАВА 2. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМ АЛЮМИНИЙ-КРЕМНИЙ, АЛЮМИНИЙ-ГЕРМАНИЙ И АЛЮМИНИЙ-ОЛОВО

### 2.1. Методы получения и исследования сплавов

#### 2.1.1. Получения сплавов

Получение алюминиевых сплавов, содержащих редкоземельных и щёлочноземельные металлы связано с трудностями синтеза из-за высокой химической активности вводимых в алюминий компонентов, а температуры плавления многих двойных и тройных сплавов значительно превышают температуры плавления чистых компонентов. Кроме того, щёлочноземельные металлы имеют высокое давление насыщенного пара и высокую реакционную способность по отношению к газам и материалам контейнера. Эти обстоятельства вызывают необходимость применения вакуумных печей, использование инертной атмосферы (гелий или аргон), приготовление обогащённой алюминием лигатуры.

Применение лигатуры даёт возможность уменьшить угар дефицитных легирующих металлов, а также получение сплавов исследуемых систем при более низких температурах в случае применения тугоплавких компонентов. Лигатура должна обладать минимальной температурой плавления, содержать максимальное количество легирующей добавки, иметь однородный химический состав и обладать достаточной хрупкостью для удобства препарирования. Лучше всего удовлетворяют этим условиям составы близкие или доэвтектическим.

Сплавы весом 20 г готовились в вакуумной печи сопротивления СНВЛ-1.31/16-М-2 в корундовых тиглях под атмосферой гелия. Взвешивание производилось на аналитических весах АРВ-200 с точностью  $0,1 \cdot 10^{-6}$  кг. Шихтовка сплавов проводилась с учётом угара металлов. Дальнейшим исследованиям подвергались сплавы, вес которых отличался от веса шихты не более чем на 1-2%.

Исходными материалами для получения сплавов и изучения их физико-химических свойств служили реактивы следующей квалификации:

Al- А995 (ГОСТ 11069-74),

Sr- СтМІ (ТУ 48-4-173-72),

Ba -БМІ (ТУ, 48-4-465-85),

Ca - КМІ,

Si- зонноочищенный марки Кр 000,

Ge- зонноочищенный марки Ге 000,

Ti - губчатой вакуумной дистилляции,

Be-БеМ1,

Sn-ОлМ1

Двойные сплавы приготавливались в вакуумной печи СНВ-0,5 в атмосфере инертного газа. Непосредственно перед экспериментом кальций, стронций, барий хранили под слоем масла ввиду высокой химической активности при комнатной температуре. Перед исследованием навески очищались от масла в бензине, затем в спирте. Взвешивание производилось на аналитических весах АРВ-200 с точностью  $0,1 \cdot 10^{-4}$  кг.

### **2.1.2. Химический анализ сплавов**

Определение содержания германия проводилось путём потенциометрического титрования с пирокатехином. Метод основан на образовании пирокатехин-германиевой кислоты и титрованием её раствором едкого натра с индикацией эквивалентной точки с помощью рН-метра 340 при рН=5,5. Титрование германия проводилось в присутствии стронция и алюминия 0,1 раствора натрия. Работа проводилась на стандартных растворах германия, алюминия и стронция.

Для приготовления стандартного раствора германия 2 мг/мл брали 200 мг германия монокристаллического зонноочищенного, растворяли в 5 мл фтористоводородной кислоты с 5мл серной кислоты удельной масса 1,84 в платиновой чашке и дважды доводили до слабых паров  $SO_3$ .

Серноокислый раствор переводили в стаканы по 250 мл, доводили до рН 5,2-5,4 на рН-метре 340, затем переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили до метки водой.

Для приготовления стандартного раствора стронция 2 кг/мл чистый стронций (99,9% Sr по массе) в количестве 200 мг растворяли в 5мл азотной кислоты, разбавленной 1:1.

Азотноокислый раствор стронция переносили в мерную колбу на 100мл и доводили дистиллированной водой до метки. Для приготовления стандартного раствора алюминия 2мг/мл чистый алюминий А999 в количестве 200 мг растворяли в 5мл 5% HCl, раствор переносили в мерную колбу и доводили дистиллированной водой до метки.

Для определения содержания германия в сплаве, навеску сплава в количестве 50мг, растворяли в 5мл азотной кислоты, разбавленной 1:1. Охлаждённый раствор переносили в мерную колбу на 100 мл, отбирали адекватную часть 50мл, доводили до рН 5,5 на рН метре -340, затем давали 0,3г. пирокатехина и титровали 0,1 раствором щёлочи ( NaOH) до рН 5,5.

Содержание германия находили по формуле:

$$Ge \% \text{ по массе } \frac{Tv \cdot 100}{h};$$

где Tv -титр раствора 0,1 щёлочи по германию в мг/мл.

v - количество 0,1 щёлочи, пошедшее на титрование германия в пробе в мг,

h - навеска в мг.

Для определения содержания стронция (5% по массе и более применяли метод комплексон метрического титрования, основанный на образовании комплексного соединения с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б), которую прибавляли с избытком. Избыток раствора триллиона Б оттитровали раствором хлорида магния при рН 11-12, применял в качестве индикатора хром тёмно-синий.

Алюминий предварительно отделялся бензойнокислым аммонием, и германий-четырёххлористым углеродом.

В адекватную часть 50 мл добавляли 5 мл 25% раствора аммиака 10 мл буферной смеси (54 г хлорида алюминия, 350 мл 25% раствора аммиака, 600 мл воды), 20-30 мл трилона Б (молярная концентрация эквивалента 0,05 моль/л до перехода синей окраски в красную).

Массовую долю стронция находили по градуированному графику. Для построения градуировочного графика готовили серию стандартных растворов, соответствующих содержанию стронция (5,10,20,30 и 40%), проводили весь ход анализа и определяли количество трилона Б. На оси абсцисс откладывали массовую долю стронция, на оси ординат количество трилона Б (мл). Ошибка определений составила 0,5% (по массе).

При определении содержания стронция в промышленных литейных алюминиевых сплавах применялся спектрохимический метод, основанный на испарении окисной пробы из канала угольного электрода в дуге постоянного тока с регистрацией спектра на пробе СТЭ-1, а также метод атомной абсорбции, состоявший в измерении поглощения света атомами стронция на приборе «PerkinElmer».

## **2.2. Методика исследования кинетики окисления расплавов**

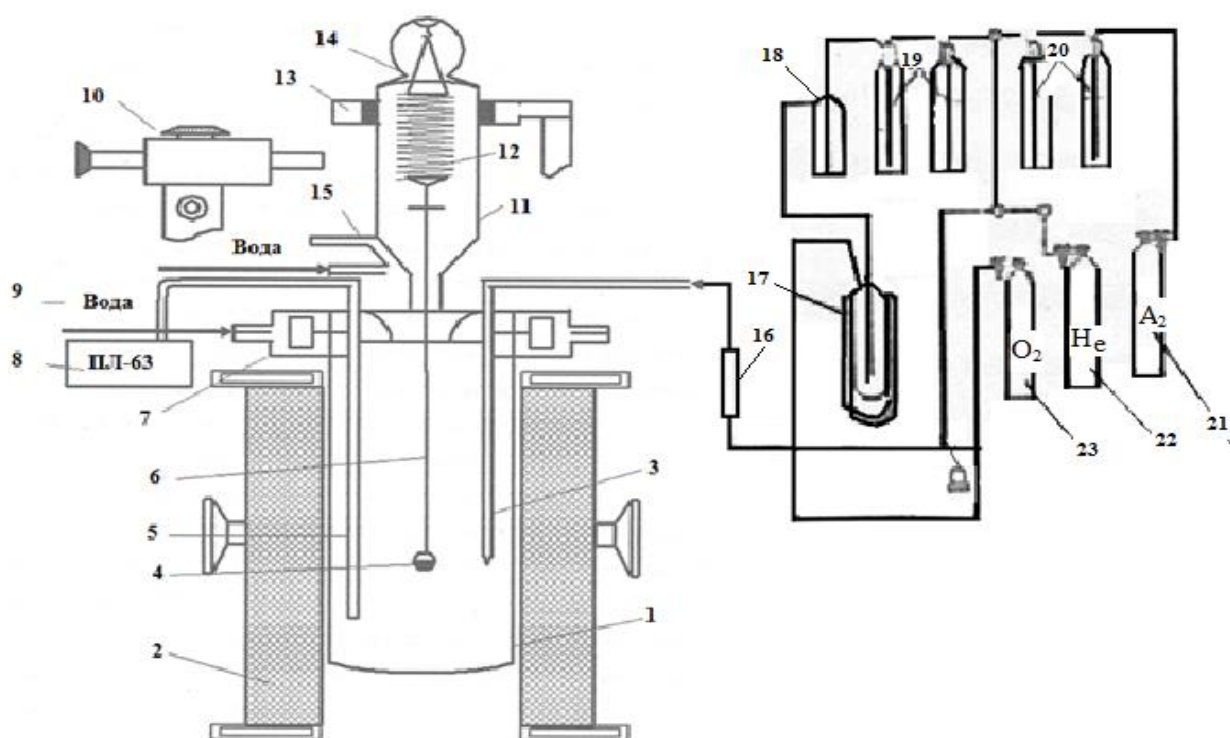
**Окисление расплавов.** Для изучения кинетики окисления расплавов металлов нами была собрана установка, принцип работы которой описан в работе [68], (рис. 2.1).

Установка состоит из печи Таммана (1) с чехлом из оксида алюминия (2) для создания контролируемой атмосферы. Верхний конец чехла закрывается водоохлаждающими крышками (7), имеющими отверстие для газпроводящей трубки (3), термопары (5) тигля (4) и расплавом для исследования, подвешиваемого на платиновой нити (6) к пружине из молибденовой проволоки (12).

Предварительно откалиброванную пружину помещали в баллон из молибденового стекла (11) с притёртой крышкой (14). Для избежания вибрации и сотрясения чехол с пружиной укрепляется на независимости от

печи подставке (13). Для защиты весов от теплового излучения печи использовали трон и холодильник (15) который помещался на нижнем конце стеклянного баллона (рис. 2.1.).

Изменение масса фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра М-8. В опытах использовались тигли из окиси алюминия диаметром 18-20мм высотой 25-26мм. Тигли перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1273-1473 К в окислительной среде в течение 1,5 часа до постоянного масса.



**Рисунок 2.1.** Схема установки для изучения окисления металлов: 1- Печь Таммона, 2-чехол из окиси алюминия, 3-газопроводящая трубка, 4- тигель, 5-термопара, 6-платиновая нить, 7-водоохлаждаемые крышки, 8- потенциометр, 9-вода, 10-катетометр, 11-чехол из молибденового стекла, 12- пружина из молибденовой проволоки, 13-подставка, 14- крышка, 15- холодильник, 16-реометр, 17-низкотемпературная ловушка, 18- склянки Тищенко, 19, 20-сосуды, Дрекслея, 21-23-газовые баллоны.



Тигель (4) с исследуемым металлом помещался в изотермической зоне печи. Разогрев и расплавление металла выполняли в атмосфере чистого аргона. Подъём температуры производили со скоростью 2-3<sup>0</sup>С в минуту. Перед разогревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точку отсчета и в течение нагрева контролировали изменение масса. При достижении заданного режима записывали новую точку отсчета. Исследование проводили в атмосфере воздуха.

Для очистки инертных газов от паров воды применялась установка, состоящая из сосуда Дрекселя с концентрированной серной кислотой (19) и склянки Тищенко с гранулированным КОН (18). Кроме того, на выходе ставили низкотемпературную ловушку (17). Расход газа регулировали по показаниями реометра (16). Температуру измеряли платино–платино-родиевой термопарой (5), горячий спай, который находился на уровне поверхности расплава. Термопару помещали в чехол из окиси алюминия. Для стабильности показаний температуры холодный спай термостатировали при 0<sup>0</sup>С с помощью нуль-термостата марки «Нуль-В». Для очистки аргона от кислорода использовали раствор серноокислого вещества с цинковой амальгамой (20). Нагрузку печи регулировали тиристорами, что позволило поддерживать заданную температуру с точностью ±2<sup>0</sup>С. В качестве регистрирующего прибора температуры использовали потенциометр ПП-63.

После окончания опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Затем образовавшуюся оксидную плёнку снимали с поверхности образца и изучали её структуру методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Погрешность эксперимента может быть рассчитана из исходной формулы константы скорости окисления (К):

$$K = \frac{\left(\frac{g}{S}\right)^2}{t} \quad (2.1)$$

в которой: g- масс металла, S -поверхность, t-время.

Относительная ошибка в оценке будет складываться из суммы относительных ошибок:

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta g}{g} = \left( \frac{\Delta S}{S} \right) + \frac{\Delta t}{t} \quad (2.2)$$

Рассмотрим каждое слагаемое в отдельности. Точность взвешивания определяем по формуле:

$$\frac{\Delta g}{g} = \frac{\Delta G}{9,0} \cdot 100 + \frac{0,0001 T_{\text{в}}}{9,0} \cdot 100 + \frac{0,0001}{10_0} + \Delta J \quad (2.3)$$

Величина 0,0001гв-числитель второго и третьего слагаемого, представляет ошибку при взвешивании образца до взвешивания образца до – и после опыта на аналитических весах.  $\Delta g$ - точность взвешивания пружинных весов в процессе эксперимента или их чувствительность, определяемая путём калибровки весов вместе с подвеской, платиновой нитью и тиглем с навеской. Одновременно весы проверяли на постоянство модуля упругости пружин. Используемые в работе весы имели следующие параметры:

$$D=3,8 \cdot 10^{-2} \text{ м}, \quad W=20 \text{ витков}, \quad \omega=0,05 \cdot 10^{-2} \text{ м}.$$

Схема калибровки : m+a

$$m+a+k \quad (2.4)$$

$$m+3a$$

$$m+3a+k \quad (2.5)$$

$$m+na$$

$$m+na-k \quad (2.6)$$

где: m-вес всей системы, k-постоянная добавка ( $0,020 \cdot 10^{-3}$  кг),  $\Delta h$ -увеличение длины пружины, которая фиксируется с помощью катетометра КМ-8 с ценой деления  $0,010 \cdot 10^{-3}$  м. Отсчет производили по перемещению указателя, укрепленного на нижнем конце пружины. Чувствительность ( $\Delta G$ ) отградуированных весов по приведению схемы для нагрузок до  $15 \cdot 10^{-3}$  кг составила  $0,0001 \cdot 10^{-3}$  кг.  $\Delta J$  – ошибка, учитывающая испарение металла в

процессе эксперимента, для каждого металла она имеет свою величину и оценивалась следующим образом: металл нагревался до нужной температуры и выдерживался в атмосфере очищенного от кислорода и влаги инертного газа, а затем по разности веса металла до и после нагрева определяли потерю веса (массы) металла. Величина  $\Delta J$  для Sr – 2,6%. Таким образом: величина погрешности  $\Delta g/g$ , рассчитанная по уравнению (2.3), составила 2,7%.

Вычисление поверхности реагирования производилось с помощью катетометра КМ-8, имеющего пределы измерения 0,0-0,5 м. При точности измерений  $\pm 0,000030$  м и с учётом шероховатости погрешность составляет 1,9%. Следующий член  $\Delta t/t$  мал по величине:

$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{1}{360^{\circ}} \cdot 100 = 0,27\%$$

может при расчётах не учитываться.

Температуру измеряли платина-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находится на уровне поверхности расплава. Точность измерения температуры принимали равной  $\pm 2^{\circ}$ . Ошибка в измерениях составила при этом :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{2 \cdot 10^0}{90^0} = 0,22$$

Вычисленная относительная ошибка эксперимента по уравнению (2.2) составляет:

$$\frac{\Delta g}{g} = (2,71) + (1,5) + 0,027 = 9,62$$

### 2.3. Физико-химические методы исследования оксидных пленок

При исследовании образующихся пленок нами использовался метод инфракрасных спектров и рентгенофазовый анализ.

**ИК-спектроскопический метод** основан на способности поглощения энергии лучей инфракрасной области спектра, характерной для каждого вещества. ИК-спектры снимались на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре UR-20 в области  $400-4000 \text{ см}^{-1}$ .

Окисную пленку тщательно растирали в вибраторе. Навеску  $0,002 \cdot 10^{-3}$  кг перемешивали с бромистым калием марки «ОСЧ», таблетку диаметром  $2 \cdot 10^{-2}$  м прессовали на специальной вакуумной прессформе при непрерывном откачивании под давлением  $1500 \cdot 10^4$  кг/м<sup>2</sup>. Готовую таблетку вместе с обечайкой поместили в спектрофотометр. Полученные спектры сопоставляли со спектрами стандартных образцов и таким образом определяли фазовый состав оксидной пленки.

### **2.3.1. Рентгенофазовый анализ сплавов и продуктов их окисления**

Для получения информации о составе фаз в сплаве использовался метод рентгеновского исследования порошка. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 аналитического центра Национальной академии наук Таджикистана. Дифрактограммы снимали с использованием медного K $\alpha$ -излучения.

Каждая фаза имеет свою специфическую кристаллическую решётку с определёнными параметрами и ей соответствует на дифрактограмме своя система пиков, поэтому при исследовании вещества, представляющего собой смесь нескольких фаз, получается дифрактограмма, на которой присутствуют пики всех фаз, входящих в состав образца.

Определение линий дифрактограммы и расчёт позволяет получить точные данные о качественном фазовом составе исследуемого сплава. На дифрактограмме интенсивность линий различных фаз зависит от многих факторов, в том числе и от количества той или иной фазы. С увеличением содержания фазы в смеси интенсивность принадлежавших ей линий возрастает.

Фазовый состав продуктов окисления сплавов в зависимости от информации, полученной на дифрактограммах осуществляли следующим образом: расчётом теоретических дифрактограмм определяли

межплоскостное расстояние ( $d$ ) и интенсивность  $J$  для фаз, о которых имеются только данные о типе и размерах ячейки, полученные при расчёте экспериментальной дифрактограммы. Если при сравнении экспериментально полученных  $d$  и  $J$  с теоретическими будет наблюдаться совпадение в пределах ошибки опыта, то это указывает на присутствие в смеси этой фазы, в противном случае - фаза отсутствует. Теоретические дифрактограммы не рассчитывали для фаз, о которых имеются не только данные о типе размере ячейки, но даже  $d$  и  $J$ . В этом случае  $d$  и  $J$ , полученные при расчёте экспериментальной дифрактограммы, сравнивали со справочными материалами. Заключение о присутствии искомой фазы получали на основании результатов сравнения. Анализируя полученные данные, учитывали относительную интенсивность линий. От отношения количества фаз в образце зависит интенсивность линий фазы на дифрактограмме. В связи с этим возможно ослабление или даже полное исчезновение слабых линий фазы, если её количество в смеси мало. Заключение о присутствии в исследуемой смеси искомой фазы может быть, в этом случае, лишь при условии обязательного присутствия на дифрактограмме нескольких (не менее трёх) наиболее интенсивных линий.

Расчёт рентгенограмм проводился по известной методике с использованием формулы Вульфа-Брэгга. Пример- расчёт параметров кристаллической решётки промежуточной фазы T соединения  $\text{SnAl}_4$  в образцах приведён в таблице 2.1. Точность определений составила  $\pm 0,005 \text{ \AA}$ .

Таблица 2.1

Расчёт параметров кристаллической решётки соединения SrAl<sub>4</sub>.

№	$J$	$2\theta$	$\theta$	$\sin \theta$	$\sin \theta$	$\sin^2\theta$	$d_{\text{HKL}}$	Hkl	a, Å
1	Ср	41 <sup>0</sup> 54	21 <sup>0</sup> 27	0,366	0,329	0,134	3,131	110	a=4,42(6)
2	О.с.	47 <sup>0</sup> 21	23 <sup>0</sup> 40	0,401	0,362	0,161	2,852	103	c=11,18(3)
3	Ср.сл	48 <sup>0</sup> 21	24 <sup>0</sup> 10	0,409	0,369	0,168	2,796	004	a=4,46(8)
4	Ср	49 <sup>0</sup> 42	24 <sup>0</sup> 51	0,420	0,379	0,177	2,724	112	c=11,18(2)
5	Ср.сл	62 <sup>0</sup> 33	31 <sup>0</sup> 16	0,519	0,468	0,269	2,206	200	a=4,41(0)
6	Ср.сл	69 <sup>0</sup> 48	34 <sup>0</sup> 54	0,572	0,515	0,327	2,001	105,2	c=11,55(6)
7	Ср.сл	82 <sup>0</sup>	41 <sup>0</sup>	0,556	0,591	0,430	1,745	213,2	a=4,41(4)
8	Сл	91 <sup>0</sup> 21	45 <sup>0</sup> 40	0,715	0,644	0,512	1,600	166	c=11,17(8)
9	Ср.сл	94 <sup>0</sup> 21	47 <sup>0</sup> 10	0,773	0,661	0,538	1,561	220	a=4,41(4)
10	Сл	101 <sup>0</sup>	50 <sup>0</sup> 30	0,772	0,695	0,595	1,484	107,2	c=11,26(8)

 $a_{\text{ср}}=4,4264 \text{ \AA}; \quad c_{\text{ср}}=11,2734 \text{ \AA}.$ 

### Приготовление образцов к рентгенофазовому анализу.

Изготовление порошка сплавов для рентгенофазового анализа проводили либо с помощью напильника, либо измельчением в агатовой ступке. Перед подготовкой каждого образца напильник очищали металлической щёткой, после чего очищали ацетоном и спиртом по два раза. Во избежание попадания микрочастиц материала напильника порошок очищали магнитом. Порошок насыпали на поверхность каретки аппарата так, чтобы он тонким равномерным слоем покрыл среднюю рабочую часть каретки.

Для устойчивого прилипания порошка на поверхность каретки пипеткой наносили 3-4 капли спирта. Затем после испарения спирта каретку с образцом вставляли в аппарата и снимали дифрактограмму от 12 до 80

градусов по показанию счётчика аппарата.

При подготовке порошка в агатовой ступке промывали ступку после каждого образца для удаления загрязнения промывали ступку ацетоном и спиртом по два раза.

### **2.3.2. Дифференциально-термический анализ сплавов**

Дифференциально-термический анализ сплавов проводили на установке ВДТА- 8М, конструкции Института металлофизики АН УССР в атмосфере очищенного гелия. Режим линейного нагрева и охлаждения, регистрация термических эффектов на данной установке осуществляется автоматически. Измерение температуры платино-платинородиевой термопарой, отградуированной по точкам плавления и фазовым переходам железа и меди чистотой 99,99%, проводилось с точностью  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  при скорости нагрева и охлаждения 10 град/мин.

Было решено проводить термический анализ сплавов системы Al-Si содержащие 50, 80, 90 мас.% Si, системы Al-Ge содержащие 20,50,90 мас.% Ge, системы Al-Sn содержащие 35, 50, 80 мас.% Sn, а также силуминов АЛ2, АЛ4, АЛ9, содержащие 0,005, 0,05, 0,1 мас.% Sr.

Для анализа отпрессованные образцы массой 0,2-0,5г помещались в корундовые тигли в вакуумированную водоохлаждаемую камеру. Регистрацию термических эффектов на кривых нагрева и охлаждения производили двухкоординатным потенциометром ПДС-021.

### **2.4. Окисление сплавов системы алюминий-кремний**

Алюминиево-кремниевые сплавы (силумины) благодаря своим уникальным свойствам широко применяются в промышленности для литья отливок ответственного назначения. Эти сплавы отличаются высокой жидко текучестью форма заполняемостью, коррозионной стойкостью. Для управления процессами плавки и литья этих сплавов необходимы знания о кинетических особенностях процесса взаимодействия жидких сплавов с кислородом воздуха. Подобные сведения в литературе имеются только для

трех сплавов системы алюминий-кремний, что является недостаточным для получения полной картины процесса взаимодействия жидких силуминов с кислородом газовой фазы [1, 16].

Для восполнения указанного пробела нами исследовались расплавы системы алюминий-кремний в полном концентрационном интервале на 13 сплавах. Составы исследованных сплавов приведены в таблице. 2.2. При синтезе сплавов руководствовались диаграммой состояния системы алюминий-кремний, которая относится к эвтектическим.

Сообщается об образовании кластеров в жидком состоянии сплавами системы алюминий-кремний [32,69]. Исходя из характера равновесия фаз в системе алюминий - кремний сплавы для исследования были получены в доэвтектической, эвтектической и заэвтектической областях, чтобы установить энергии активации процесса окисления (таблица 2.2). Особенности окисления жидкого алюминия и кремния подробно описаны в [10]. Показано, что окисление этих элементов подчиняется параболическим законам.

Результаты исследования кинетики окисления сплавов системы Al-Si проведенные нами [70-73] приведены на рисунках. 2.2 -2.8 и в таблицах 2.2-2.4. Окисление чистого алюминия проводилось при температурах 973К, 1023К и 1073К. С повышением температуры наблюдается рост удельной массы образца (g/s) во времени. Окисление расплавленного алюминия интенсивно протекает в первые 20 минут. Образующийся защитный оксидный слой ( в основном  $Al_2O_3$ ) тормозит процесс окисления(характер кривых изменяются, приобретает параболический вид (рис.2.2а). Дальнейшее окисление (до 60 мин) не приводит к заметному увеличению удельной массы образца. [70].

Скорость окисления жидкого алюминия при температурах 973-1073 К составляет от  $2,78 \cdot 10^{-4}$  до  $6,6 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , что соответствует литературным



данным [20]. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 74,48 кДж/моль [70].

Легирование алюминия 2 мас.% Si приводит к росту скорости окисления до  $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  при 1073К и соответственному уменьшению энергии активации до 65,32 кДж/моль. Окисление данного расплава протекает по параболическому закону (рис.2.2б). С повышением температуры от 973К до 1023К и 1073К скорость окисления увеличивается. Если при 973К процесс формирования защитного слоя над расплавам завершается за 30 мин, то при 1073 К этот процесс значительно ускоряется и протекает в течение 15-20 минут (рис.2.2б) [70-73].

Окисление расплавов, содержащих 4 мас.%, (рис. 2.3.а) и 8 мас.% кремния, рисунке 2.5а исследовали при температурах 973, 1023 и 1073К. Характер кинетических кривых свидетельствует о параболическом законе взаимодействия расплава с газовой фазой, лимитирующегося диффузионными процессами. Скорость окисления данных сплавов в зависимости от температуры изменяется от  $3,56 \cdot 10^{-4}$  до  $9,16 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  для сплавов с 4 ат.% Si и от  $3,7 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  до  $14,1 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  для сплавов с 8 мас.% Si. Кажущаяся энергия активации окисления для исследованных сплавов составляет 64,90 и 61,13 кДж/моль соответственно [70-73]. .

Окисление образцов расплавов околоравновесного (10% Si) и эвтектического (12,6% Si) составов протекает более интенсивно. Для этих расплавов характерна достаточно высокая первоначальная скорость окисления, соответствующая привесу образца 40-105 мг/см<sup>2</sup> (рис. 2.3 б и 2.2 в). Образование защитной пленки заканчивается через 15-20 минутам. Интенсивная скорость окисления для расплава эвтектического состава при 873,923 и 973 К составляет соответственно  $8,3 \cdot 10^{-4}$ ,  $12,22 \cdot 10^{-4}$  и  $14,166 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Кажущаяся энергия активации процесса окисления равно 51,08 кДж/моль (табл.2.2) [70-73]. .

Таблица 2.2

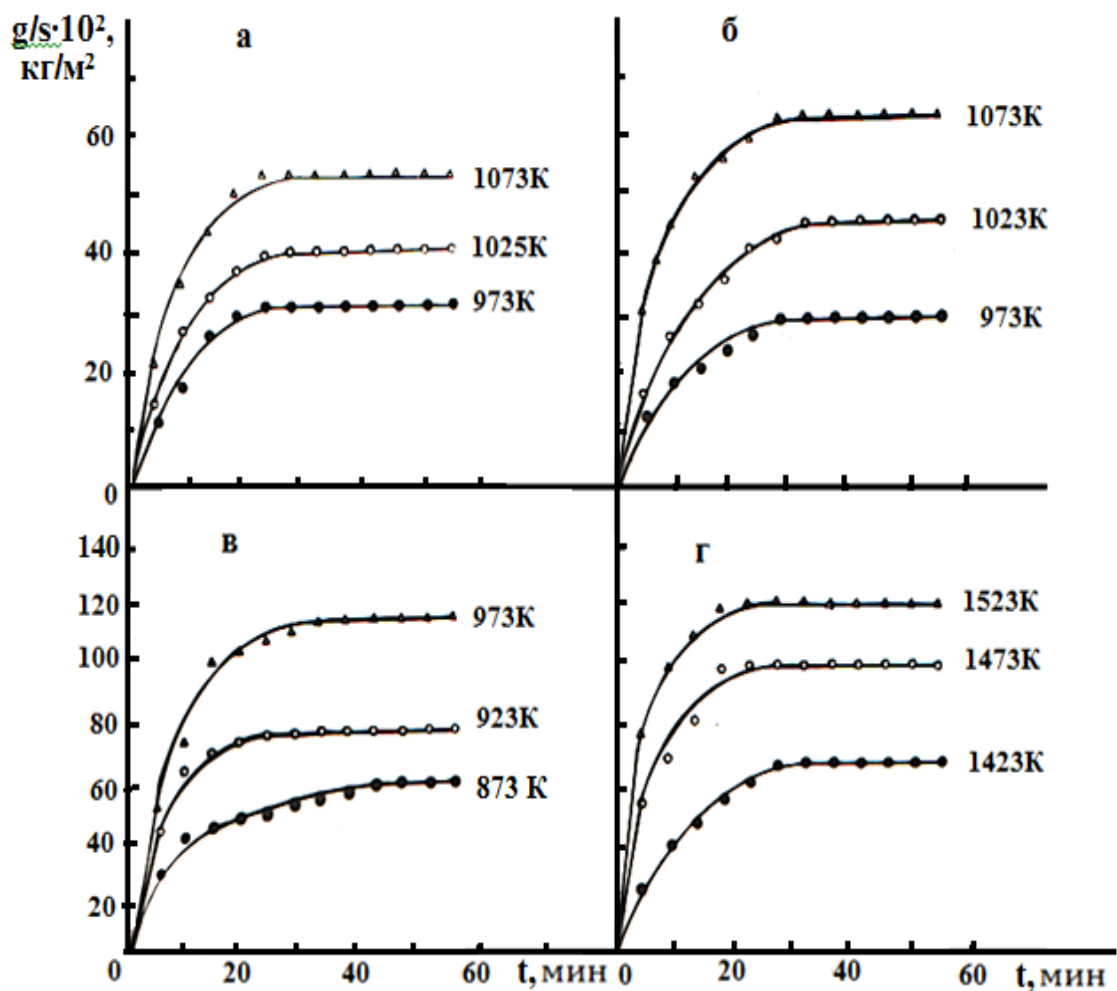
Составы исследованных расплавов Al - Si и результаты изучения процесс их окисления кислородом воздуха [70-73]

Al	Si	Температура окисления К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
мас. %				
100	0	973	2,78	74,48
		1023	4,66	
		1073	6,6	
98	2	973	3,36	65,32
		1023	5,0	
		1073	7,5	
96	4	973	3,56	64,90
		1073	5,83	
		1023	9,16	
92	8	923	3,70	61,13
		973	6,6	
		1023	14,1	
90	10	923	5,00	56,94
		973	7,22	
		1023	14,16	
87,4	12,6	873	8,3	51,08
		923	12,22	
		973	14,166	
84	16	923	6,0	68,67
		973	10,55	
		1023	12,55	
		1073	16,6	

<i>Продолжение таблицы 2.2</i>				
75	25	1073	2,08	87,30
		1123	8,3	
		1173	12,17	
60	40	1223	8,30	103,00
		1273	11,66	
		1323	16,66	
50	50	1373	8,33	136,91
		1423	12,5	
		1473	22,22	
40	60	1423	9,43	139,01
		1473	13,33	
		1523	20,00	
20	80	1573	12,5	159,11
		1623	16,66	
		1673	25,00	
0	100	1703	6,6	175,9
		1853	18,8	

Таким образом, если проанализировать особенности окисления силуминов доэвтектических и эвтектических состава при одинаковой (973К) ,температуре, то можно отметить, что с увеличением содержания кремния в алюминии вплоть до эвтектического состава наблюдается рост истинной скорости окисления от  $2,78 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> для чистого алюминия до  $14,166 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> для сплава эвтектического состава [70-74]. .

Увеличение скорости окисления сопровождается уменьшением кажущейся энергии окисления от 74,48 кДж/моль для нелегированного металла до 51,08 кДж/моль для силумина эвтектического состава. Всё это свидетельствует о значительном ухудшении структуры защитной оксидной

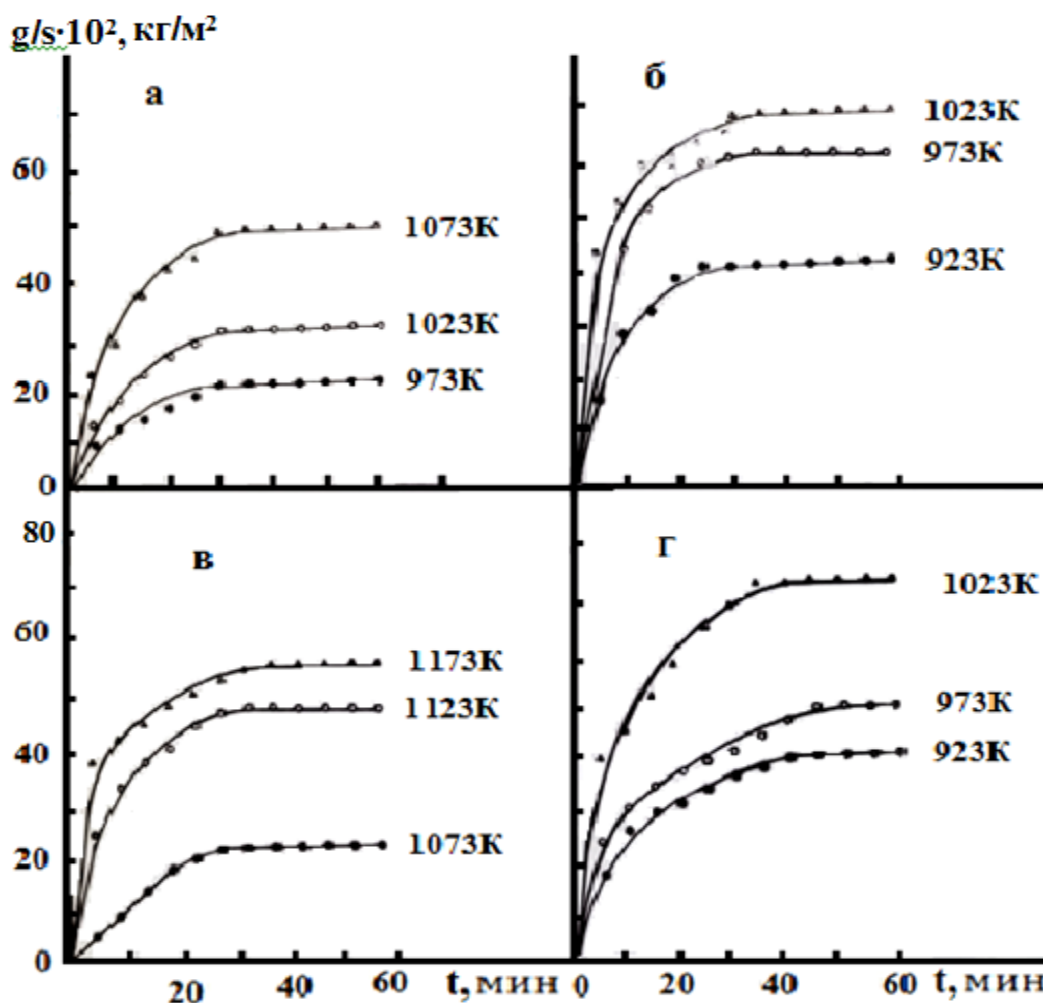


**Рисунок 2.2.** Кинетические кривые окисления сплавов системы Al-Si, содержащие кремния, мас. %: 00,0 (а); 2,0 (б); 12,6(в); 60,0 (г) [70-74].

плёнки при легировании алюминия кремнием. [70-74]. Кроме того, при окислении немаловажную роль играет строение самой эвтектики, образующей в жидком состоянии кластеры, природа которых в доэвтектических расплавах несколько отличается от заэвтектических.

Сопоставляя результаты термодинамических исследований и данные физико-химического анализа жидких сплавов Al-Si, можно сделать вывод о сложном строении расплавов силуминов, зависящем от температуры и состава расплава. В работе [3] показано, что при небольших перегревах физико-химические свойства жидких расплавов Al-Si, близки к свойствам растворов с положительными отклонениями от идеальности, в то время как при высоких температурах образуются промежуточные метастабильные

фазы. Согласно термодинамическим данным, для расплавленных силуминов характерны отрицательные отклонения от идеальности, что вызвано не тепловым, а энтропийным членом гиббсовской свободной энергии. Используя указанные предположения, а также имеющиеся в литературе данные, попытаемся рассмотреть модель строения расплавов Al-Si которая не противоречила бы наблюдаемым экспериментальным данным.



**Рисунок 2.3.** Кинетические кривые окисления сплавов системы алюминий-кремний, содержащие кремния, мас. % . 4,0 (а); 10,0 (б); 25,0 (в); 16,0 (г). [70-74].

Филипповым Е.С. и Крестовниковым А.Н. [75-78] определено, что ближний порядок в жидких металлических сплавах изменяется с повышением температуры немонотонно, как это предполагалось ранее, а дискретно в области 30-80°С выше линии ликвидуса и его можно

рассматривать как превращение II-го рода. При этом последние структурные превращения перед кипением, сопровождающиеся резким изменением физических свойств, было названо переходом к статической упаковке атомов, для которой время оседлой жизни атомов равно времени перемещения атомов.

Анализ структурной диаграммы жидкой фазы системы Al-Si, свидетельствует, что при плавлении элементов с рыхлой структурой в твёрдом состоянии образуются микрообласти с упаковкой двух типов: упаковкой, характерной для кристаллов, и с плотной упаковкой, характерной для металлической межатомной связи [79]. Подобная картина должна быть и в жидких сплавах металл-элемент с рыхлой упаковкой в твердой фазе (Si, Ge и др.). Поэтому, а также с учётом рассмотренных выше данных физико-химического анализа жидких силуминов, центральной области (при низких температурах) структурной диаграммы жидких сплавов Al-Si, соответствует, видимо, состояние  $J_{(Al)}+(Si_m)+(Si_k)$  где  $(Si_m)$  – кремний, находящийся в металлическом состоянии  $(Si_k)$ - кремний, в ковалентном состоянии.

Можно полагать, что структура расплава в области  $J_{(Al)}+(Si_m)+(Si_k)$  переставляет собой раствор кремний в алюминии со статическим распределением атомов, в котором имеются группировки (кластеры) атомов  $(Si_m)$  и  $(Si_k)$ . При повышении температуры и переходе через области порядок  $\rightleftharpoons$  беспорядок кремний полностью переходит в металлическое состояние:  $(Si_m) \rightarrow (Si_k)$ , чему соответствует область  $J_{(Al)}+(Si_m)$  (аналогичная область имеется на структурной диаграмме Al-Ge). Учитывая, что непосредственно после плавления и при некотором перегреве в жидком кремнии сохраняются до некоторой степени голлополярные связи [80], точка, соответствующая чистому кремнию, при  $T_{пл}$  должна попадать в область структурного перехода порядок  $\rightleftharpoons$  беспорядок. Обозначение область  $J_{(Al)}+(Si_m)$  и других, расположенных при более высоких

температурах, совпадает с принятыми Е.С. Филипповым для структурной диаграммы жидких сплавов Al-Ge) [77].

С атомистических позиций образование кластеров кремния в расплавах Al-Si можно объяснить тем, что при добавлении кремния к алюминию между их атомами возникают специфические силы донорно-акцепторного взаимодействия [81]. Независимо от роли поргнёров, участвующих в этом взаимодействии, электронное облако, возникающее вблизи некоторого атома кремния и повышенная электронная плотность в данной области препятствует размещению “по соседству” других атомов кремния, вследствие чего при определённой концентрации атомы кремния выталкиваются из раствора образуют кластеры. Если принять, что в доэвтектических сплавах Al-Si происходит делокализация валентных электронов кремния, а в заэвтектических сплавах делокализация уменьшается и возрастает статический вес атомов кремния, обладающих устойчивой  $SP^3$  –конфигурацией валентных электронов, то становится понятным появление в заэвтектических расплавах Al-Si кластеров кремния со структурой, близкой к структуре кристалла, в то время как в доэвтектических расплавах структур кластеров близка к структуре жидкого кремния.

Такое строение расплавов определенным образом влияет на процесс их высокотемпературного окисления кислородом газовой фазы. Так если в доэвтектических расплавах с увеличением содержания кремния соответствующего росту доли эвтектической составляющей, растёт скорость окисления сплавов то в заэвтектических расплавах с увеличением концентрации кремния скорость окисления снижается (см.табл 2.2) [70-74].

Начальный этап окисления заэвтектических силуминов, содержащих 16 и 25 мас.% Si , значительно растянут, особенно при более низких температурах. Процесс формирования оксидных плёнок начинается через 20-25 мин, заканчивается через 40-50 мин. и сопровождается сложными

процессами, протекающими на поверхности расплава при образовании оксидных пленок. При более высоких температурах оксидные пленки формируются быстрее и с минимальным количеством кислородных вакансий. О параболическом законе окисления указанных расплавов свидетельствует также прямолинейная зависимость  $(g/S)^2$ - $\tau$ , (рис. 2.6). Кажущаяся энергия активации окисления в течение первых 15-20 мин. взаимодействия с кислородом газовой фазы составляет 68,67 для сплава с 16 мас.% Si и 87,30 кДж/моль для сплава с 25 мас.% Si [70-74].

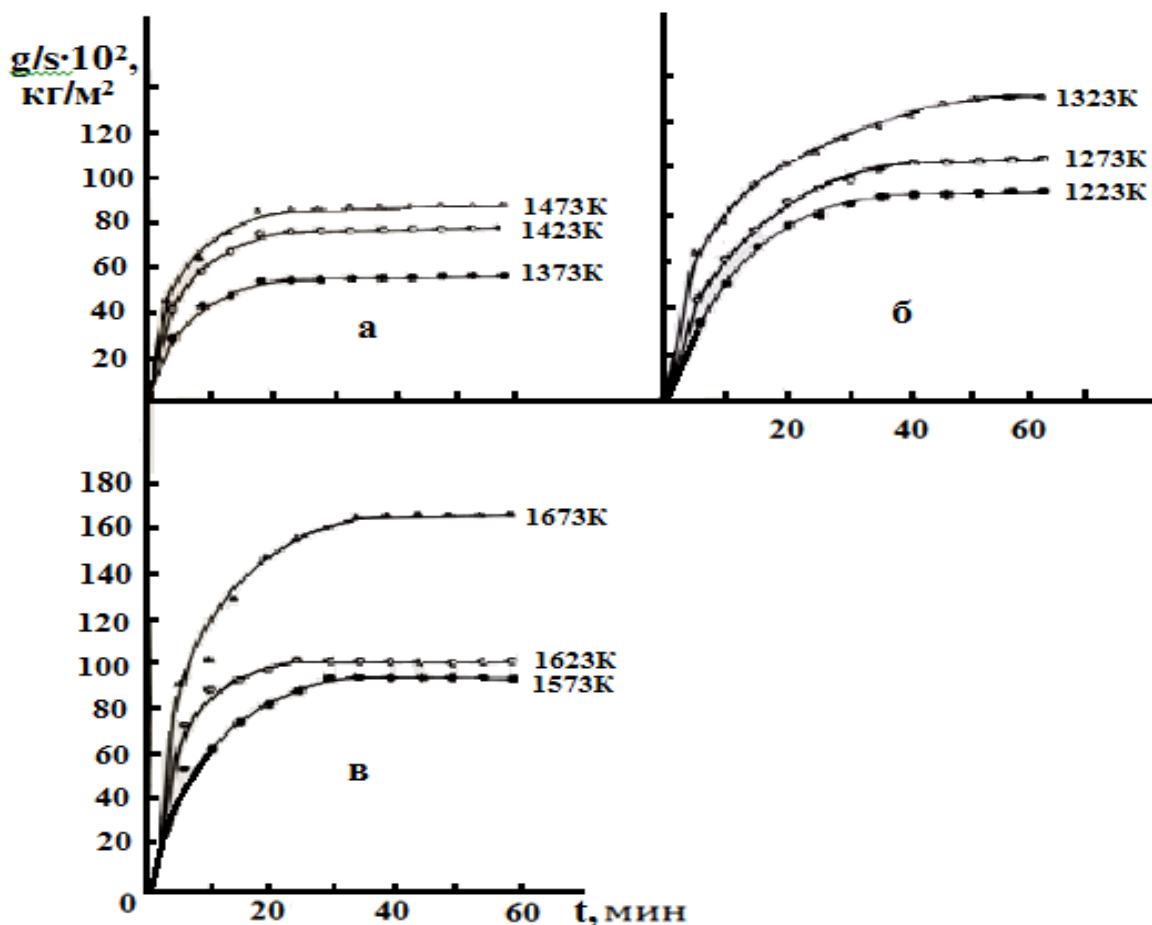
Исследованию подвергались также расплавы, содержащие 60, 50, 40, и 80 мас.% Si, а также чистый кремний. Окисление данных сплавов вели в интервале температур 1223-1673 К, т.е. превышающих линию ликвидуса на 50, 100, 150<sup>0</sup>С для каждого конкретного сплава (рис. 2.4). Характерной особенностью окисления данных групп сплавов является относительно высокий уровень окисления в первоначальный период. Увеличение массы достигает 160 мг/см<sup>2</sup> при 1673 К для сплава с 80 мас. % Si. Истинная скорость окисления при этом составляет  $25,0 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Окисления данных групп сплавов подчиняется параболическому закону. Кажущаяся энергия активации окисления изменяется от 103 кДж/моль для сплава с 40 мас.% кремния до 159,11 кДж/моль для сплава с 80 мас.% кремния [70-74].

Чистый кремний окисляли при 1703 К и 1853 К. Кинетические кривые окисления жидкого кремния характеризуются относительно высокими скоростями окисления в течение первых 2-5 минут. Окисление заканчивается к 20 минутам (рис. 2.5б). Истинная скорость окисления при 1703К равняется  $6,6 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , а при 1853К  $18,8 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Кажущаяся энергия активации окисления чистого кремния составила 175,90 кДж/моль, что согласуется с литературными данными [20].

В обобщенном виде изохроны окисления в течение 10 и 30 мин сплавов системы Al-Si приведены на (рис. 2.7). Добавки кремния до 12,6 мас. % увеличивают скорость окисления, и при этом уменьшается величина



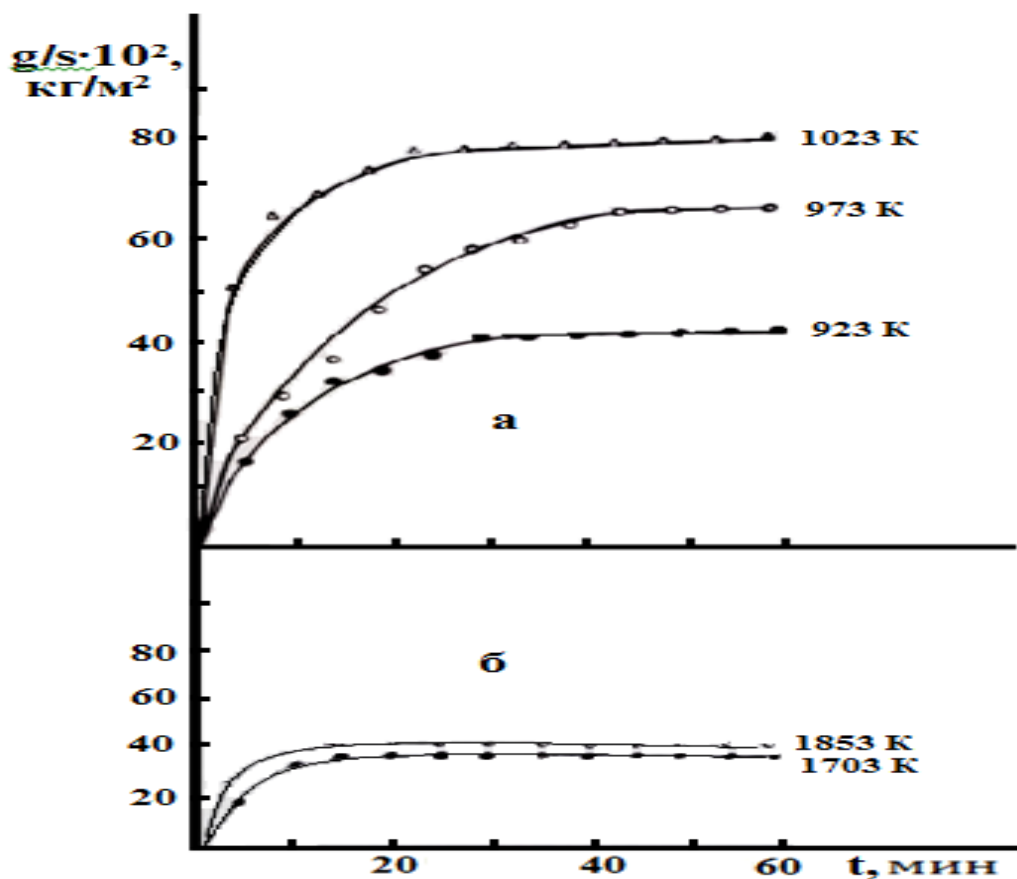
кажущейся энергии активации окисления расплавов доэвтектического состава [70-74]. Как отмечалось выше, в заэвтектических расплавах благодаря появлению кластеров кремния, обладающих структурой, близкой к структуре кристаллического кремния с устойчивой  $SP^3$ -конфигурацией электронов, с увеличением концентрации кремния увеличивается кажущаяся энергия активации окисления, что свидетельствует о значительном затруднении диффузионных процессов в оксидной плёнке жидкого металла.



**Рисунок 2.4.** Кинетические кривые окисления сплавов системы алюминий – кремний, содержащих кремний, мас. % 50,0 (а); 40,0 (б); 80,0 (г) [97,98].

Равновесная диаграмма состояния  $Al_2O_3-SiO_2$  (рис. 1.25) показывает что при взаимодействии  $Al_2O_3$  с  $SiO_2$  образуется лишь одно соединение –  $Al_6SiO_{13}$  ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), так называемый муллит [82]. Последний плавится с открытым максимумом при  $1910^{\circ}C$  и находится в эвтектическом равновесии

с  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Эвтектическое превращение муллита с  $\text{SiO}_2$  протекает при  $1585^\circ\text{C}$ , а с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - при  $1850^\circ\text{C}$ , т.е. в интервале температур, при которых исследуемые сплавы подвергались окислению, оксидная пленка на их поверхности находится еще в твёрдом состоянии.



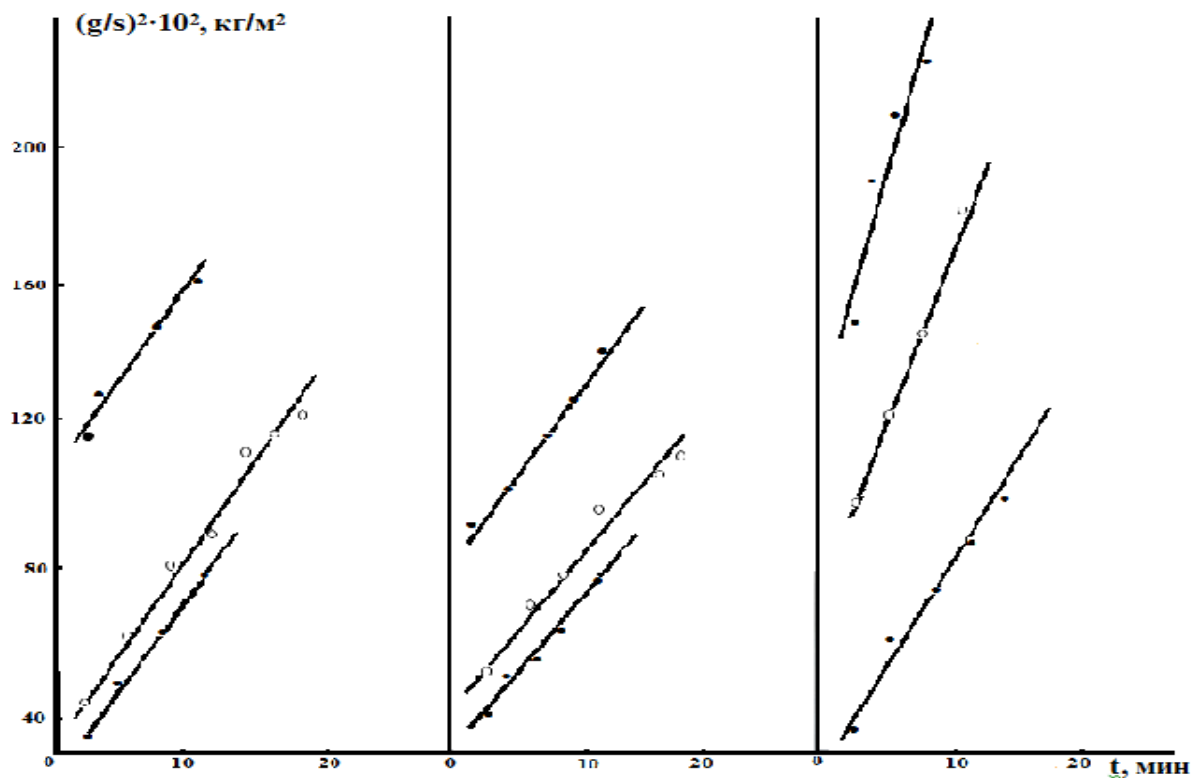
**Рисунок 2.5.** Кинетические кривые окисления сплавов системы алюминий – кремний, содержащих кремний, мас. %: 8,0 (а); 100,0 (б). [70,71].

Однако, в ранее проведённых исследованиях [82] сообщается об образовании синтетического аналога природного минерала силлиманита состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  плавящегося конгруэнтно при  $1860^\circ\text{C}$ . Проведенные автором исследования продуктов окислений сплавов системы Al-Si методом РФА свидетельствует, что при температурах окисления 923-1853 К в основном образуются  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и силлиманит состава  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (табл.2.4). Отличие от равновесной диаграммы состояния можно объяснить тем, что при высоких скоростях охлаждения по-видимому, образуется  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , а не  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ .

Для образования последней фазы при взаимодействии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с  $\text{SiO}_2$  вероятно, требуется, дополнительного длительного отжига. В неравновесных условиях в основном имеет место формирование фазы  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ .

Количественное соотношение формирующихся при окислении сплавов фаз - ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) зависит от исходного состава расплава подверженного окислению. Как следует из (табл. 2.4) по мере увеличения доли кремния в составе сплавов возрастает количество фазы  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  в составе продуктов окисления.

Исследование продуктов окисления расплавов Al-Si.



**Рисунок 2.6.** Зависимость привеса от времени для сплавов системы алюминий – кремний [70-74].

Таблица 2.3

Чистоты в ИК спектрах продуктов окисления алюминиевых сплавов с кремнием [70-74].

Со став сплава до окисления, мас. %		Частоты	
Al	Si	См <sup>-1</sup>	Относённые к
100,0	0,0	455, 491, 598, 630, 1090	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
60	40	460, 610, 650, 1100, 700, 800	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		1025, 1160	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>
50	50	460, 610, 650, 1100	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		700, 700, 1160	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>
40	60	460, 610, 1100	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		700, 800, 1160	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>
20	80	460, 600, 1100	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		435, 470, 700, 800, 1160	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>
		465, 1030	SiO <sub>2</sub>
0,0	100	470, 590, 730, 960, 1035, 1060	SiO <sub>2</sub>

Таблица 2.4

Фазовый состав продуктов окисления сплавов системы Al-Si [70-74].

Химический состав сплавов до окисления, мас. %		Фазовый состав продуктов окисления по данным РФА
Al	Si	
60	40	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>
50	50	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>
40	60	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>

20	80	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (основная фазы)
----	----	--

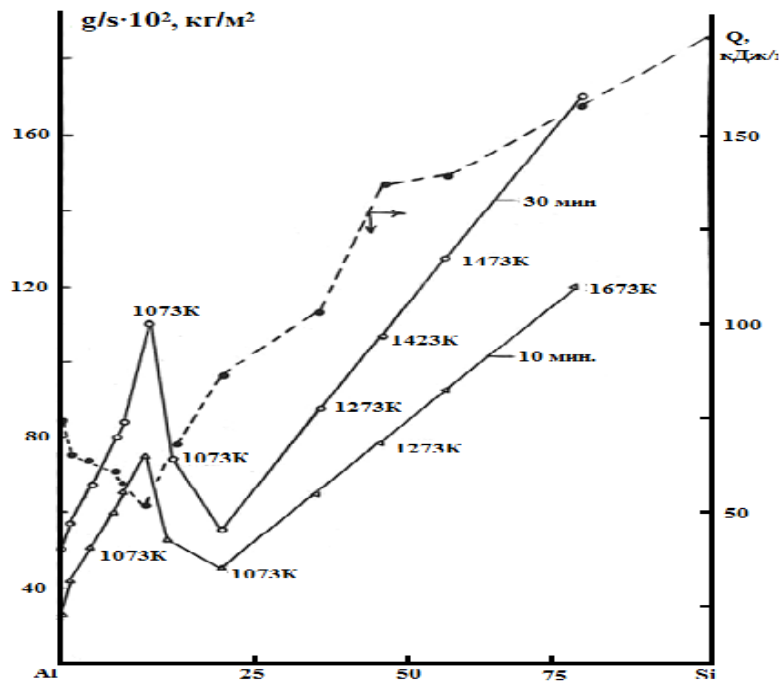
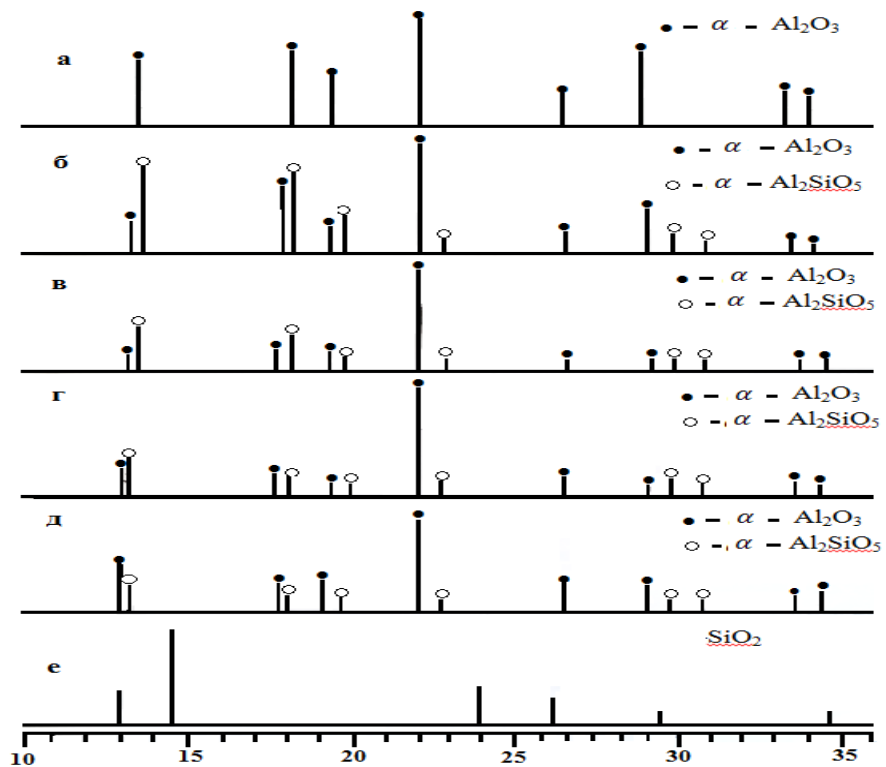


Рисунок 2.7. Изохронны окисления сплавов системы алюминий – кремний [70-74].



**Рисунок 2.8.** Штрих дифрактограммы продуктов окисления сплавов системы алюминий – кремний, содержащих кремний, мас. % 0,0 (а); 40,0 (б); 50,0 (в); 60,0 (г); 80,0 (д); 100,0 (е) [70-74].

Результаты полученные методом ИКС (таб. 2.3) подтверждают данные РФА (рис 2.8) и свидетельствуют, что оксидная плёнка на сплавах в основном состоит из  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и силлиманита. Только в продуктах окисления сплава содержащегося 80 мас.% Si, наряду с  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  обнаружены полосы поглощения, относящиеся к  $\text{SiO}_2$  ( $465, 1030\text{см}^{-1}$ ). Характеристические линии на ИК -спектрах, относящиеся к продуктам окисления расплавов алюминия с кремнием, приведены в таблице 2.4. [70-74].

### **2.5. Окисление сплавов системы алюминий-германий**

Алюминиево–германиевые расплавы составляют основу многих твердых припоев со средней температурой плавления, а также некоторых алюминиевых сплавов. Несмотря на эту, в литературе не встречаются данные, относящиеся к процессам высокотемпературного окисления таких сплавов, что в определенной степени затрудняют научно обосновывать выбора состава сплавов системы алюминий-германий в жидком состоянии в полном концентрационном интервале составов методами термогравметрии. В литературе мало описаны взаимодействия Al-Ge и некоторых их сплавов в жидком состоянии.

Химический состав исследованных расплавов приведен в таблица 2.5. Окисление расплавов системы алюминий-германий в полном концентрационном интервале составов исследовалось методом термогравиметрии.

На рисунках 2.9-2.12 приведены кинетические кривые прибыли массы образцов расплавов ( $\Delta g/S$ ) и зависимости от температуры и времени взаимодействия ( $\tau$ ) с кислородом газовой фазы.

Взаимодействие жидкого германия с газовой фазой при температурах 1223 и 1273 К (рис. 2.9 б) (табл.2.5). значительно отличается от окисления кремния длительностью первоначального этапа линейной зависимости величины  $\Delta g/s$  от времени ( $\tau$ ).

**Таблица 2.5**

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления жидких сплавов системы алюминий –германий[83,84].

№	Химический состав сплавов, мас.%		Температура плавления сплавов, К	Температура окисления сплавов, К	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^4$ , $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль.
	Al	Ge				
1	100,0	0,0	927	973	2,78	74,48
				1023	4,66	
				1073	6,60	
2	98	2	910	973	3,20	64,9
				1023	5,5	
				1073	7,20	
3	96	4	900	973	3,30	62,59
				1023	6,0	
				1073	8,10	
4	90	10	870	973	4,10	57,9
				1023	6,60	
				1073	8,30	
5	85	15	770	873	4,50	51,9
				923	7,10	
				973	11,0	
6	80	20	720	873	4,72	44,80
				923	8,30	

				973	14,0	
7	71,6	28,4	650	723	5,50	39,35
				773	8,50	
				823	14,80	
<i>Продолжение таблицы 2.5</i>						
8	65	35	670	723	7,70	34,54
				873	10,0	
				923	15,0	
9	50	50	820	973	2,20	157,85
				1023	5,0	
				1073	7,0	
10	40	60	830	1073	8,0	200,13
				1123	20,0	
				1173	25,0	
11	25	75	850	1123	5,0	109,28
				1173	8,30	
				1223	11,60	
12	20	80	860	1173	5,0	102,16
				1223	17,0	
				1273	23,0	
13	10	90	890	1223	7,0	76,62
				1253	9,0	
				1273	12,0	
14	0	100,0	931	1223	7,0	43,2
				1273	10,0	

Линейная зависимость сохраняется в течение 45-50 минут, далее по мере образования оксидной пленки характер окислительного процесса переходит в параболический и формирование защитой оксидной



поверхности заканчивается к 80 минутам, максимальная величина  $\Delta g/s$  при окислении германия равняется  $18 \text{ кг/м}^2$ , минимальная- $16 \text{ кг/м}^2$ . Кажущаяся энергия активации окисления составляет величину  $43,2 \text{ кДж/моль}$ . Методами ИКС и рентгенофазовым анализом нами установлено, что оксидная плёнка над германием состоит лишь из  $\text{GeO}_2$  (табл. 2.5. и 2.6) [83,84].

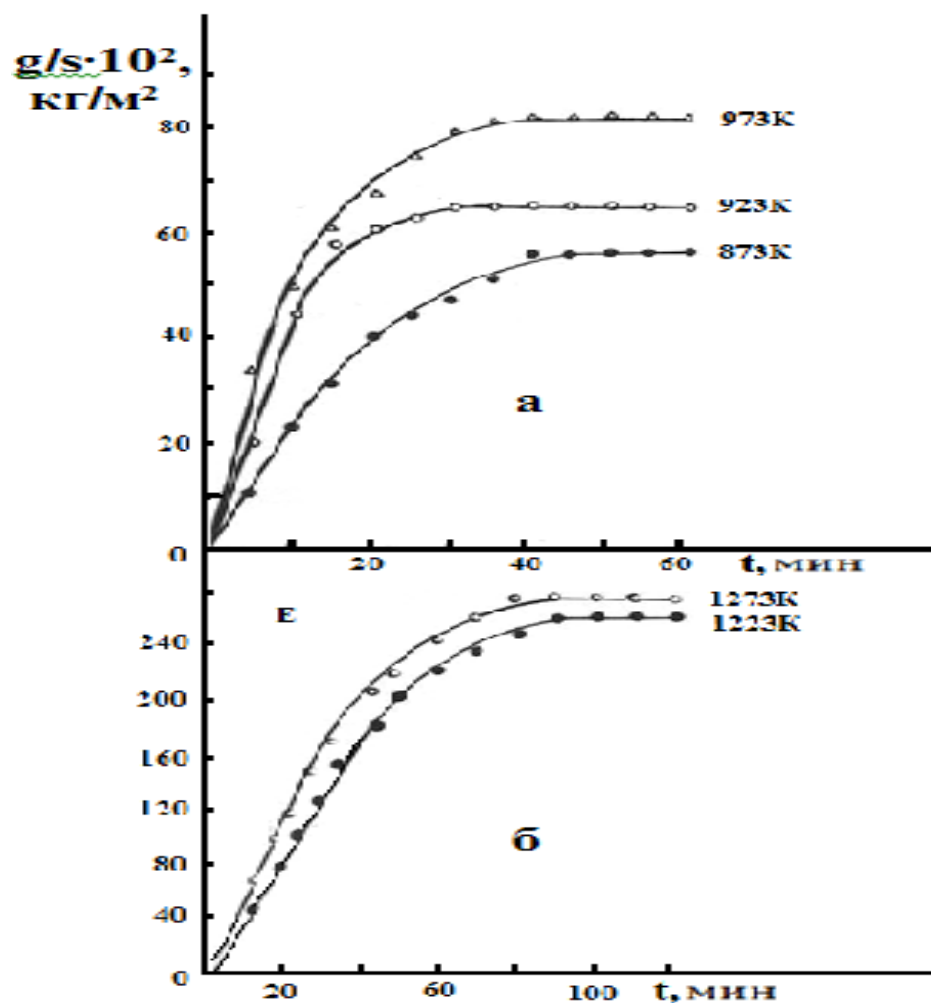
Окисление сплава содержащего 2 мас.% Ge исследовалось при температурах 973, 1023 и 1073 К (рис. 2.10 б). В течение первых 10-15 мин процесс окисления протекает по линейному закону, затем приобретает параболический вид. Максимальное значение величины равняется  $6-5 \text{ кг/м}^2$ . Кажущаяся энергия активации окисления достигает  $64,9 \text{ кДж/моль}$ . Значения истинной скорости окисления изменяются от  $3,2 \cdot 10^{-4}$  до  $7,2 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  [83,84].

На (рис. 2.11 а) приведены кинетические кривые окисления жидкого сплав системы алюминий-германий содержащего 4 мас. % германия. При температурах 973, 1023 и 1073К процесс окисления протекает по параболическому закону в течение 10-15 мин. с начала окисления наблюдается образование защитной плёнки над жидким сплавом, которое защищает сплав от дальнейшего окисления. Таким образом, процесс протекает с диффузионными затруднениями. Кажущаяся энергия активации окисления достигает  $62,59 \text{ кДж/моль}$ . Значения истинной скорости окисления изменяются от  $3,3 \cdot 10^{-4}$  до  $8,10 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  [83,84].

Окисления сплава содержащего 10,0 мас.% Ge, исследовали при температурах 973, 1023 и 1073К (рис. 2.11 б). Характер кривых показывает, что окисления расплава протекает по параболическому закону, с диффузионными затруднениями, о чём свидетельствует прямолинейный характер зависимости  $(g/s)^2 \tau$  (рис. 2.13). При 1073 К прибыл ( $\Delta g/s$ ) окисления равняется  $5 \text{ кг/м}^2$ , а минимальный привес  $2,8 \text{ кг/м}^2$  соответствует температуре 973К. Истинная скорость окисления изменяются от  $4,10 \cdot 10^{-4}$  до

$8,30 \cdot 10^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Кажущаяся энергия активации равняется 57,9 кДж/моль [83,84].

Характер кривых окисления расплава содержащего 15,0 мас. % Ge показывает, что процесс окисления при 873, 923 и 973 К протекает по параболическому закону (рис.2.9а). Формирование оксидной плёнки заканчивается к 30-35 минутам взаимодействия с кислородом воздуха. Истинная скорость окисления изменяются от  $4,50 \cdot 10^{-4}$  до  $11,0 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Кажущаяся энергия активация процесса окисления составляет 51,9 кДж/моль [83,84].



**Рисунок 2.9.** Кинетические кривые окисления сплавов системы алюминий-германий, содержащий германий, мас.%.15,0 (а); 100,0 (б) [83,84].

Кинетика окисления расплава содержащего 20 мас.% германия исследована при температурах 873, 923 и 973К (рис.2.11в). Кинетические

кривые подчиняются параболическому закону с диффузионными затруднениями, процесс заканчивается на 25-30-й минуте. При температуре 973 К привес составляет  $60 \text{ мг/см}^2$ , его минимальное значение  $30 \text{ мг/см}^2$  соответствует температуре 873 К. Кажущаяся энергия активации равняется  $44,80 \text{ кДж/моль}$ . [83,84,90,91]

Жидкий сплав доэвтектического состава, содержащего 28,4 мас.% Ge исследовали при температурах 723, 773 и 823 К (рис.2.10в). В течение первых 15 минут, прибил массы образца достигло  $4,5 \text{ кг/м}^2$ , затем процесс окисления затормаживается и приобретает параболический вид. Максимальное значения величины  $\Delta g/s$  равняется  $7,5 \text{ кг/м}^2$ . Кажущаяся энергия активации окисления достигает значение  $39,3 \text{ кДж/моль}$ . Истинной скоростью окисления изменяются от  $5,8 \cdot 10^{-4}$  до  $14,0 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$  [83,84,90,91].

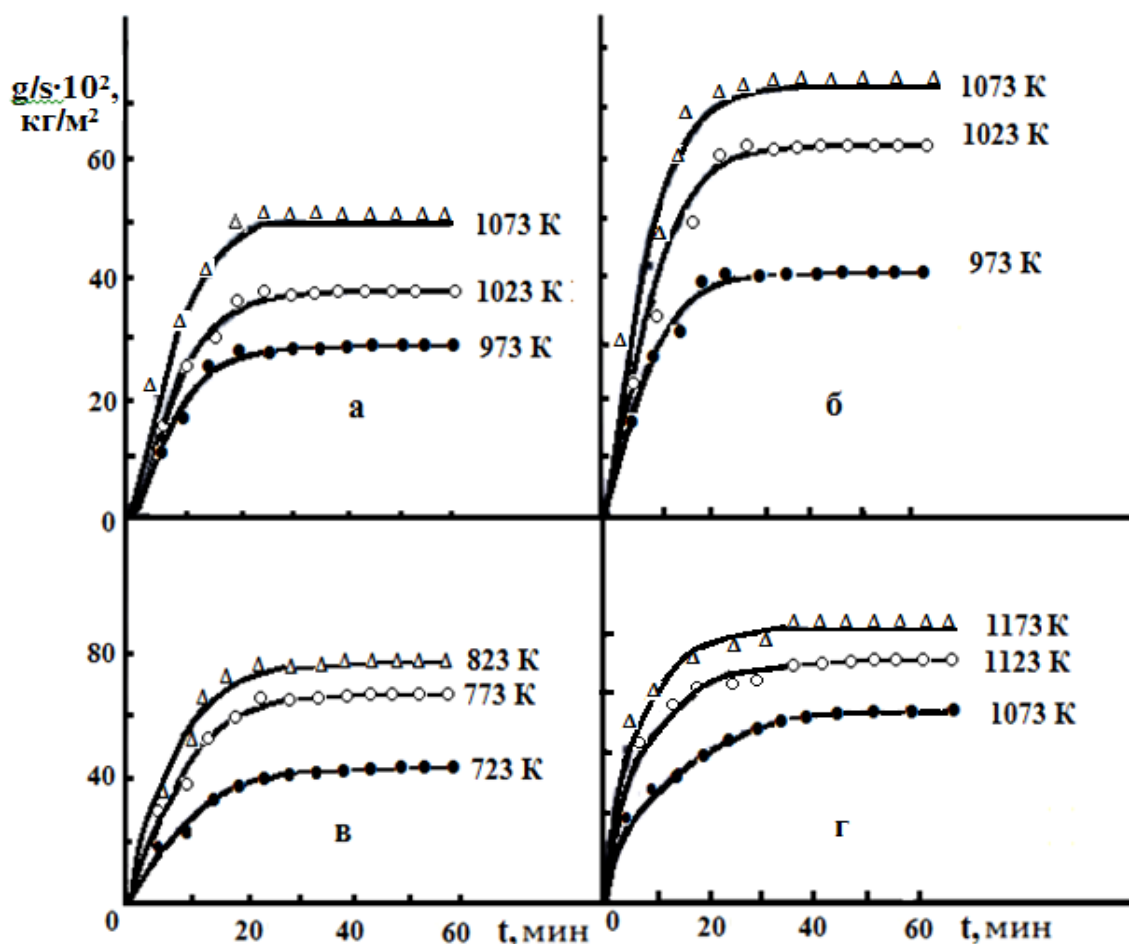
Процесс окисления сплава содержащего 35 мас.% Ge подчиняется параболическому закону и характеризуется высокими скоростями по сравнению с предыдущими составом. О параболическом характере окисления расплава данного состава свидетельствует прямолинейность зависимости  $(g/s)^2 - \tau$  (рис.2.13) энергия активации процесса окисления достигает  $34,5 \text{ кДж/моль}$ . Значения истинной скорости окисления изменяется от  $7,70 \cdot 10^{-4}$  до  $15,0 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$  [83,84,90,91].

Кинетические кривые окисления жидкого расплава системы Al-Ge, содержащего 50 мас.% Ge и являющейся практически эвтектическим составом изучены нами при температурах 973, 1023 и 1073 К. (рис. 12а). Характер кривых показывает, что окисление расплава протекает по параболическому закону с диффузионными затруднениями, процесс заканчивается на 35-й минуте. При температуре 1023 К максимальной скорости окисления соответствует значение величины  $\Delta g/s$ , равное  $4,8 \text{ кг/м}^2$ , а максимальная скорость  $3,2 \text{ кг/м}^2$  соответствует температуре 973 К. Кажущейся энергии активации определенная по тангенсу угла наклона

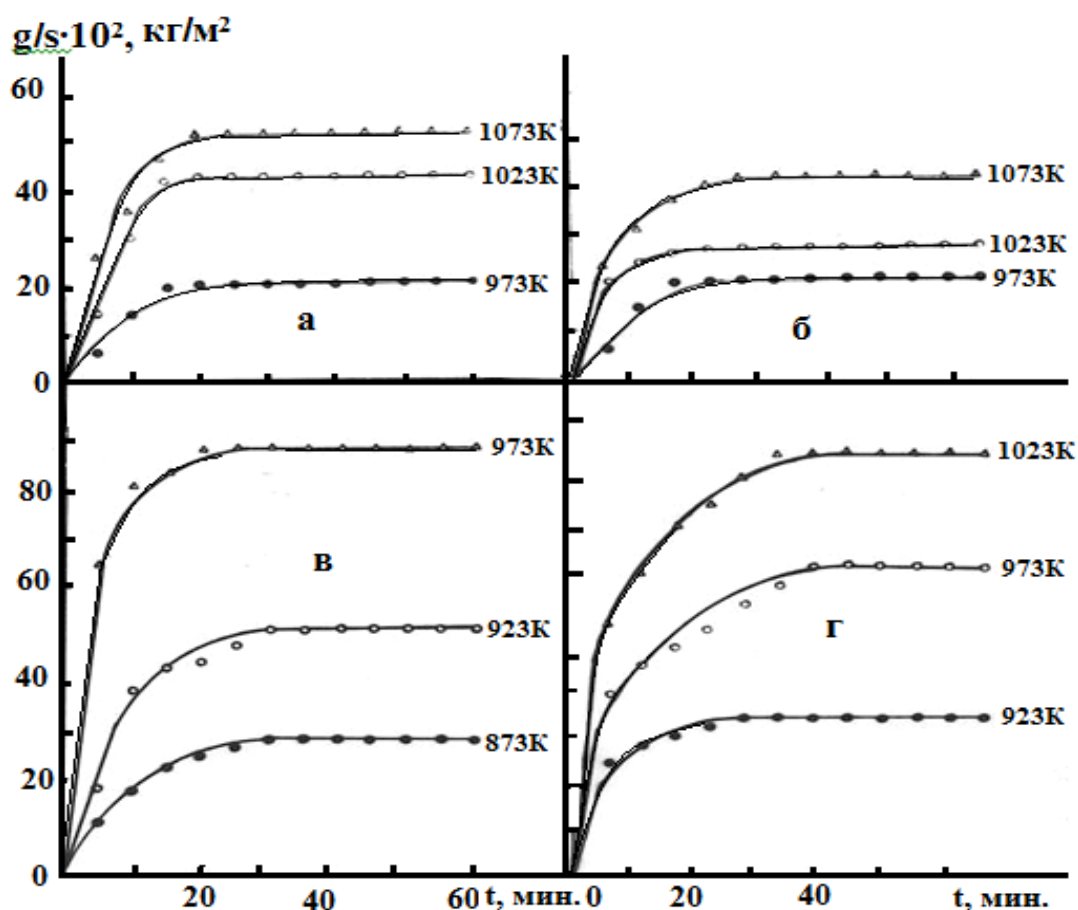
зависимости  $LgK-1/T$  (рис.2.14) равняется 157,85 кДж/моль (табл 2.5.) [83,84,90,91].

Окислений сплавов содержащегося 60 мас.% германием исследованы при температурах 1073, 1123 и 1173 К. Окислений расплава подчиняется параболической законам (рис.2.10г) формирование оксидной плёнки заканчивается к 30 минутам взаимодействия с кислородом газовой фазы.

Истинную скорости изменяется от  $8 \cdot 10^{-4}$  до  $2,5 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>2</sup>·сек<sup>-1</sup>. Кажущаяся энергия активация составляет 200,11 кДж/моль. Методами ИКС (табл.2.6) и РФА (табл.2.7 и рис. 2.15) нами показано, что при окислении данного сплава образуются смеси оксидов состоящих из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{GeO}_5$  [73,74,90,91].

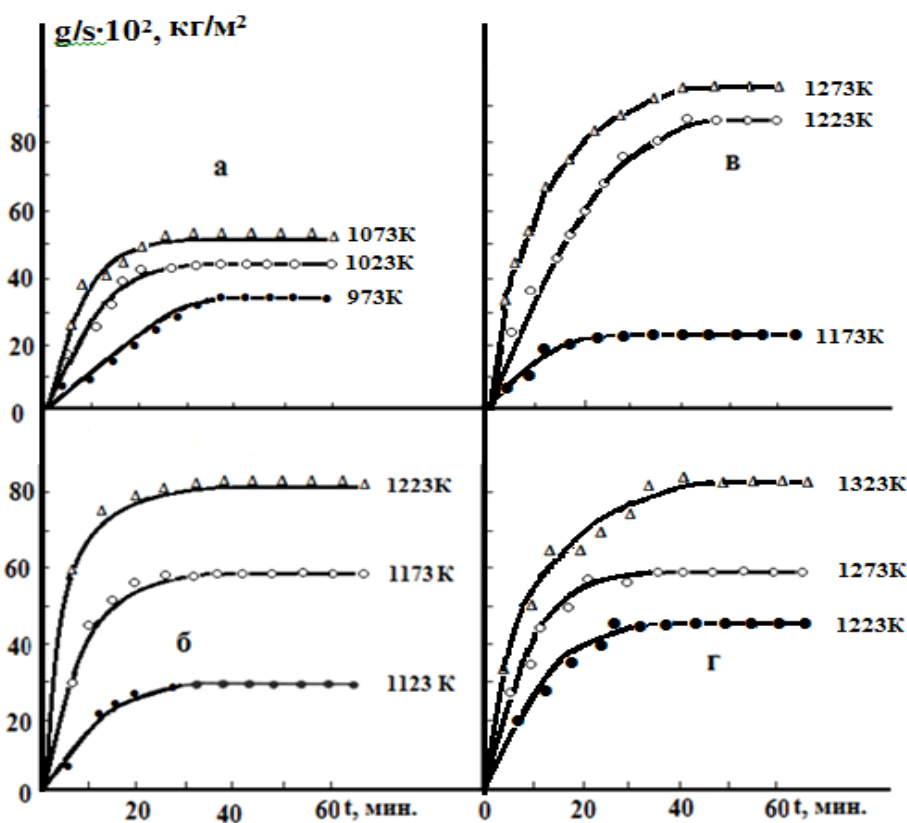


**Рисунок 2.10.** Кинетические кривые окисление сплавов системы Al-Ge, содержащих германий, мас. %: 00,0 (а); 2,0 (б); 28,4 (в); 60 (г) [83,84].



**Рисунок 2.11.** Кинетические кривые окисления сплавов системы алюминий–германий, содержащих германий, мас. %: 4,0(а); 10,0 (б); 20,0 (в); 35,0 (г) [83,84,116,117].

Окисления расплава, содержащего 75,0 мас % Ge, исследовали при температурах 1123,1173 и 1223 К. Процесс окисления подчиняется параболическому закону (рис.1.126). Формирование оксидной пленок заканчивается к 30- минутам взаимодействия с кислородом газовой фазы. Истинная скорость окисления изменяется от  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $11,6 \cdot 10^{-4}$  кг.м.с<sup>-2</sup> (таб.2.8). Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 109,3 кДж/моль. Методам ИКС (таб.2.6) и РФА (рис2.15) установлено, что при окисления данного расплава образуются смесь оксидов, состоящих из  $\alpha$ - $Al_2O_3 + Al_2GeO_5$  [83,84,90,91].



**Рисунок 2.12.** Кинетические кривые окисления сплавов системы Al-Ge, содержащих германий, мас. %: 50,0 (а); 75,0 (б); 80,0 (в); 90,0 (г) [83,84].

Жидкий расплав, содержащий 80 мас.% Ge подвергалось окислению при температурах 1173, 1223 и 1273К (рис.2.12в). Окисление расплава впервые 10 минутах протекает по линейному закону, далее по мере образования оксидной плёнки характер окислительного процесса переходит в параболический и формирование защитной оксидной поверхности заканчивается к 50-60 минутам. Максимальная величина ( $\Delta g/s$ ) при температуре 1273К равняется  $80 \text{ кг/м}^2$ . Энергия активации окисления составляет величину  $102,2 \text{ кДж/моль}$ . Рассчитанные значения истинной скорости окисления изменяются от  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $23 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-2}$ .

Методами ИКС и РФА (табл. 2.6, 2.7 и рис. 2.15) показано, что образующаяся при окислении оксидная плёнка на сплавах состоит из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{GeO}_5$  [83,84,90-91].

Окисления расплава системы Al-Ge, содержащего 90 мас.% Ge,

приведенное при температурах 1223, 1253 и 1273 К. рисунке 2.12г показывает, что впервые 10 мин протекает по линейному закону, по мере образования защитной оксидной плёнки, характер процесса окисления переходит в параболический и формирование защитной оксидной поверхности заканчивается к 60 минутам. Максимальная величина (g/S) при температуре 1323К равняется 9 кг/м<sup>2</sup>. Значения истинной скорости окисления увеличивается от  $7,0 \cdot 10^{-4}$  до  $12 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>. Энергия активации составляет величину 76,62 кДж/моль[83,84].

Методами РФА и ИКС (табл. 2.6, 2.7 и рис. 2.15) показано, что оксидная плёнка образующаяся над расплавом содежащего 90 мас.% Ge состоит из  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub>[83,84,90,91]. По принятой в работе [77] классификации структурные превращения в расплавов подразделяются в общем случае на простые и сложные. К сложным относятся сочетания превращений структурно - эвтектического и перитектического типов, к простым- только структурно- эвтектические или перитектические.

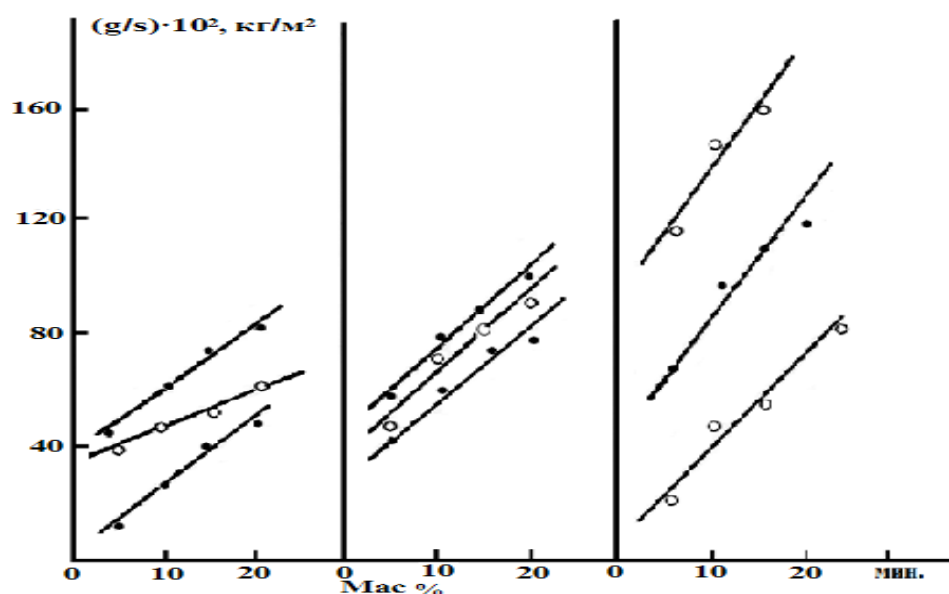
В системе Al-Ge, в отличие от системы Al-Sn, образованной двумя металлами, область развитых (крупных) эвтектических группировок значительно больше ( температура перегрева выше) и поделена на две части: на область эвтектических группировок, образованных германием и преимущественно ковалентными связями Ge<sub>к</sub> ( до температуры плавления Ge), и на область с эвтектическими, группировками, образованными металлическими германием Ge<sub>м</sub>. Для последней области эвтектическая концентрация (максимум купола ) сдвинута в сторону германия на 10-20%. Если полагать, что Al и Ge<sub>к</sub> образуют группировки по типу соединения (Al<sub>2</sub>Ge), то легко объяснить смещение эвтектической концентрации с 30-40% до 50 % и высокая температура распада эвтектических группировок с Ge<sub>м</sub>. ( $\Delta t_{эвт}=1000$  °C), образованных, возможно, уже не по типу соединения (Al<sub>2</sub>Ge), а по типу расслоения.

Протяженность области развитых эвтектических группировок тем

больше, чем сильнее взаимодействие между компонентами, образующими эвтектическую смесь. Смещение эвтектической концентрации, и концентрации, отвечающей стехиометрическому соотношению  $Al_2Ge$ , связано с изменяемыми взаимодействиями между алюминием и германием при разрушении ковалентных связей последнего в точке плавления. Максимальная температура области эвтектических группировок образованных германием с ковалентными связями, равна его температуре плавления [77,85].

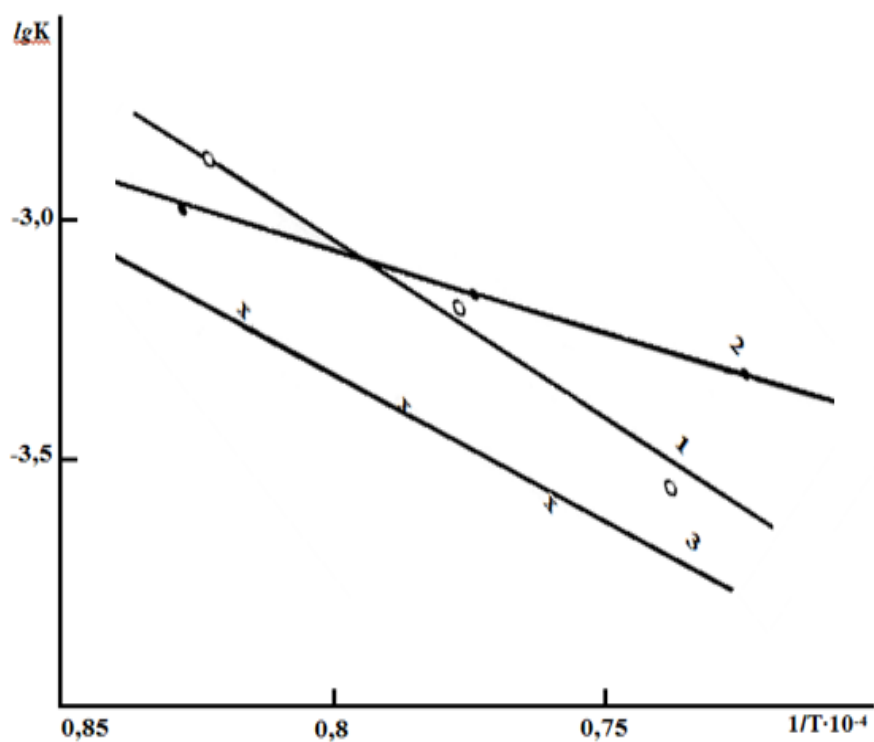
Разделение области развитых эвтектических группировок на две и смещение по концентрации максимума температуры превращения жидкой фазы по типу порядок – беспорядок обусловлены изменением характера связей при плавлении германия. Малая растворимость в твердой фазе системы Al-Ge не позволяет сделать определенных выводов о влиянии предела растворимости на ближний порядок.

Общим моментом для эвтектических систем, в том числе и для Al-Ge, является куполообразное построение структурных областей и их постоянное количество. Выполняется правило «соответствия числа структурных составляющих и суммы компонентов твердой фазы» [77,85].



**Рисунок 2.13.** Зависимость привеса от времени для сплавов системы алюминий – германий [83,84,90,91].





**Рисунок 2.14.** Зависимость  $lgK$  от  $1/T$  для сплавов системы алюминий – германий, содержащих германий, мас. %: 2 (1); 50 (2); 90 (3) [83,84].

**Таблица 2.6**

Фазовый состав продуктов окисления сплавов системы Al-Ge [83,84]

Химический состав сплавов до окисления, мас. %		Фазовый состав продуктов окислений по данным РФА
Al	Ge	
100	0,0	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
40	60	$\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> GeO <sub>5</sub>
25	75	$\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> GeO <sub>5</sub>
20	80	$\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> GeO <sub>5</sub>
10	90	$\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> GeO <sub>5</sub>
0,0	100	GeO <sub>2</sub>

Таблица 2.7

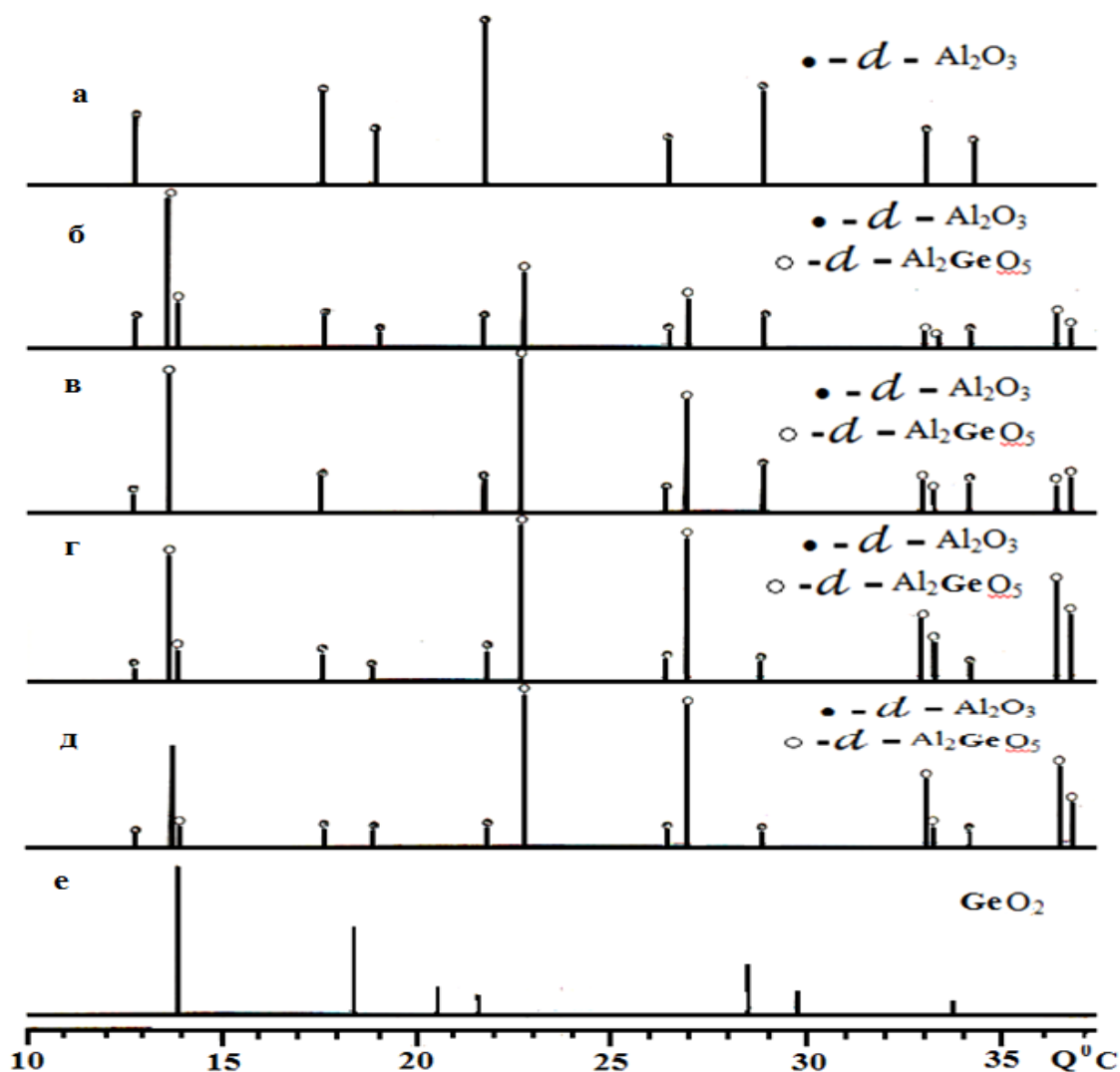
Частоты в ИК спектрах продуктов окисления алюминиевых расплавов с германием [83,84,90,91]

Химический состав сплавов до окисления, мас.%			
Al	Ge	Частоты, см <sup>-1</sup>	Отнесённые к
100	0,0	455, 491, 598, 630, 1090	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
40	60	455,598, 1090 700, 800, 865, 1050, 1100, 1170	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> GeO <sub>5</sub>
25	75	460, 630, 1090. 700, 800, 1050, 1100, 1170	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> GeO <sub>5</sub>
20	80	455,460, 491,630. 700, 800, 1050, 1100, 1170	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> GeO <sub>5</sub>
10	90	460, 1090 525, 800, 1050, 1100,1070.	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> GeO <sub>5</sub>
0,0	100	525,555,580,965, 1050, 1100. 1170,1325,1425,1460	GeO <sub>2</sub>

Анализ особенностей окисления алюминиево – германиевых сплавов и приведенные литературные по структуре жидких сплавов свидетельствуют о том , что в отличие от алюминиево – кремниевых сплавов, сплавы Al с германием характеризуются несколько иным особенностям. Это в первую очередь относится к высокой устойчивости к окислению эвтектических и околоэвтектических сплавов алюминия с германием, тогда как эвтектические сплавы алюминия с кремнием отличались наименьшей окисляемостью.

Высокую устойчивость алюминиево – германиевых расплавов содержащих 45-75 мас.% германия (рис.2.16) можно объяснить образованием устойчивых группировок атомов состава Al<sub>2</sub>Ge,

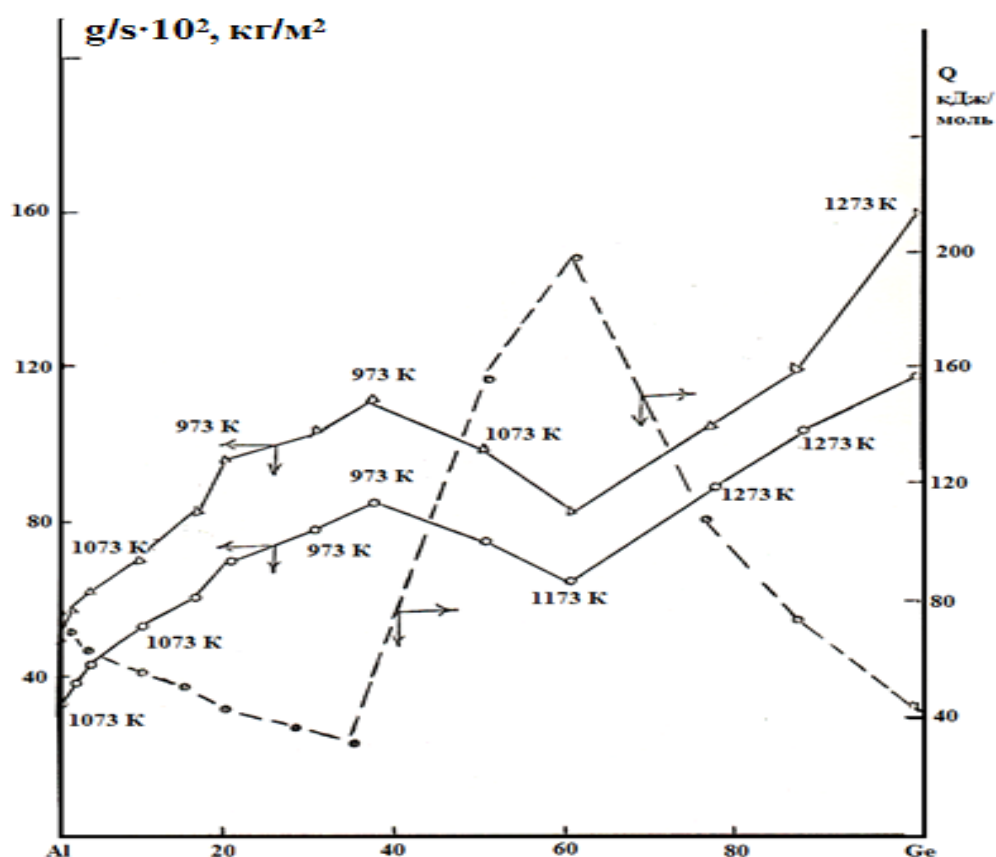
существование которых достаточно точно установлено разными независимыми методами авторами [103,110,111].



**Рисунок 2.15.** Штрих – дифрактограммы продуктов окисления сплавов системы алюминий – германий, содержащих германий, мас. %: 0,0 (а); 60,0 (б); 75,0 (в); 80,0 (г); 90,0 (д); 100,0 (е) [83,84,90-91].

Образование подобных группировок разноимённых атомов в сочетании с формирующимися при окислении сплавов оксидов более сложного состава типа  $Al_2Ge_5$  в структуре продуктов окисления в значительной степени являются причиной высокой устойчивости данных сплавов к высокотемпературному окислению кислородом газовой фазы. Из изохронны окисления расплавов системы алюминий – германий следует, что добавки

алюминия к германию снижают его скорость окисления и наоборот (рис.2.16).



**Рисунок 2.16.** Изохронны окисления расплавов системы алюминий – германий [83,84,90,91].

## 2.6. Окисление сплавов системы алюминий-олово

Олово относится к второстепенным легирующим добавкам алюминиевых расплавов. Вначале его вводили для повышения жидкотекучести литейных расплавов; в настоящее время добавляют в расплавы для изготовления подшипников. Для управления процессами плавки и литья этих расплавов необходимы знания о кинетических особенностях процесса взаимодействия расплавов с кислородом воздуха. В литературе имеются сведения об окислении расплава олова, содержащего 0,01% алюминия при  $425^{\circ}C$  [24,86]. Более подробно исследованы

особенности окисления металлического олова и алюминия. Эти сведения обобщены в монографии [40].

Для исследования кинетика высокотемпературного окисления алюминиевых сплавов с оловом авторы получили сплавы в полном концентрационном интервале системы Al –Sn. Составы исследованных расплавов приведены в (табл. 2.8) [87-89].

Исходя из характера равновесия фаз в системе алюминий – олово, расплавы для исследования были получены в доэвтектической и эвтектической областях, чтобы установить кинетические характеристики процесса окисления (табл. 2.8).

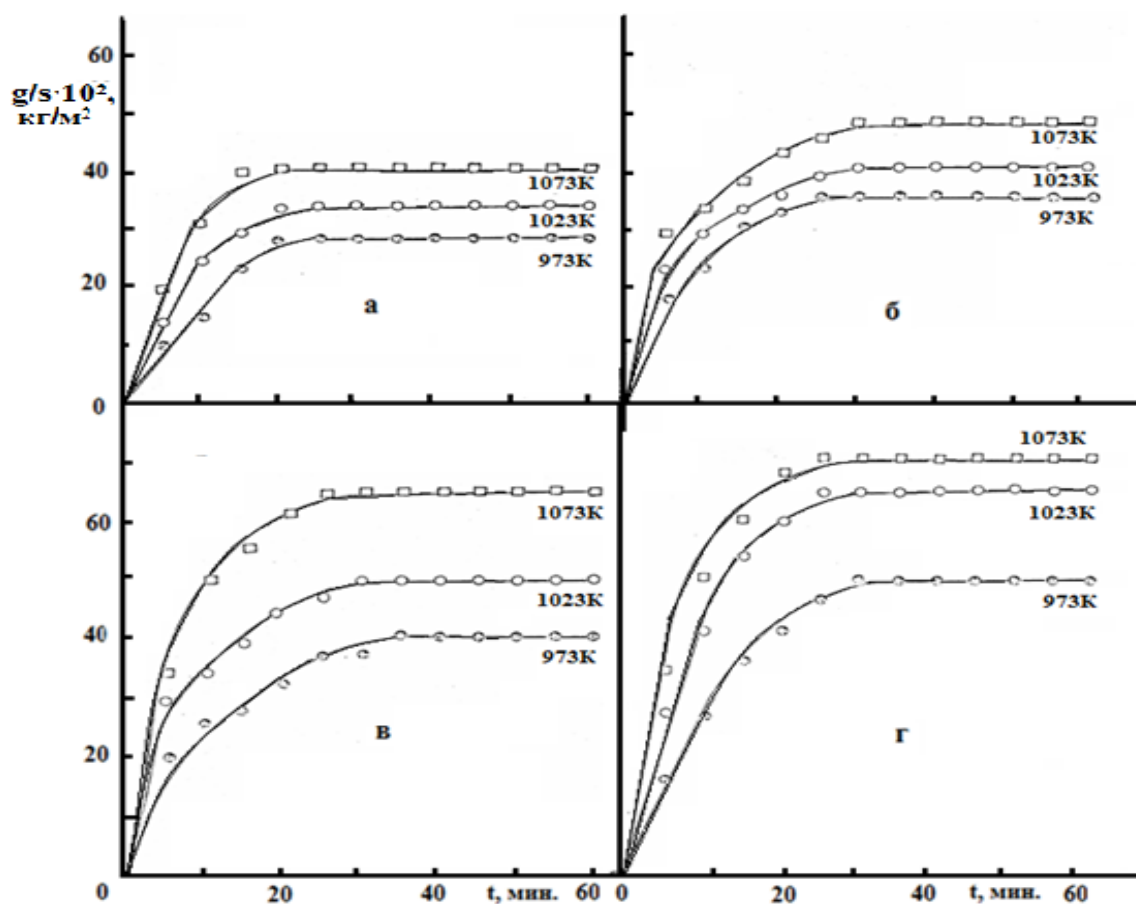
Ниже приводятся результатов исследования кинетика высокотемпературного окисления жидких алюминиевых сплавов с оловом кислородом воздуха при температурах, превышающих линии ликвидуса на 50-150<sup>0</sup>С.

Окисления жидкого алюминия проводили при температурах 973,1023 и 1073 К. Окисления расплава интенсивно протекает в первые 20 мин. и носит прямолинейных характер. В дальнейшем в связи с формированием защитного оксидного слоя, состоящего в основном из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, процесс окисления затормаживается и кривые окисления подчиняются уравнению параболы (рис.2.17 а). Последующее окисления до 60 мин не приводит к заметному росту удельной массы образца. Величина скорости окисления жидкого алюминия при указанных температурах составляют от 2,78.10<sup>-4</sup>, 4,66. 10<sup>-4</sup> и 6.64.10<sup>-4</sup>кг/м<sup>2</sup>·с соответственно, что согласуется с литературными данными [20]. Кажущейся энергия активации процесса окисления составляют 74,40 кДж/моль (табл.2.8).

Окисление сплава алюминия, содержащего 2 мас.% Sn, проводилось при температурах 973, 1023 и 1073К. С повышением температуры увеличение массы образца растет в зависимости от времени (рис.2.17б). Значение истинной скорости окисления расплава изменяется от 4,28 до 10

кг/(м<sup>2</sup>·с). Величина кажущейся энергии активации окисления для данного расплава 60,46 кДж/моль (табл.2.8). Окисление сплава подчиняется параболическому закону. С повышением температуры процесс формирования защитного оксидного слоя значительно ускоряется. При температуре 1073 К максимальное увеличение массы  $\Delta g/s$  составляет ~50, минимальный увеличение массы привес 37 мг/см<sup>2</sup> соответствует температуре 973К (рис 2.17 б). [87-90].

Результаты окисления при разных температурах жидкого сплава, содержащего 10 мас.% олова приведены на (рис.2.17в). Характер кинетических кривых свидетельствует о параболическом законе взаимодействия расплава с газовой фазой, лимитирующего диффузионными процессами.



**Рисунок 2.17.** Кинетические кривые окисление сплавов системы алюминий– олово, содержащих олово, мас.‰: 0,00 (а); 2,00 (б); 10,0 (в); 15,0 (г). [87-89].

Скорость окисления в зависимости от температуры (таб.2.8) изменяется в пределах от  $(6,10-10,66) \cdot 10^{-4}$  кг/(м<sup>2</sup>·с). Формирование оксидной пленки заканчивается через 30 мин взаимодействия образца с кислородом воздуха. Максимальное увеличение массы данного расплава составляет 70 мг/см<sup>2</sup>. Энергия активации окисления исследуемого расплава составляет 55,28 кДж/моль [87-89].

На (рис. 2.17г) приведены кинетические кривые окисления сплава, содержащего 15 мас.% Sn, при температурах 973,1023 и 1073 К. Формирование защитной оксидной пленки начинается через 15-20 минут от начала окисления и заканчивается через 25-30 минутам Увеличения массы данного сплава составляет 70 мг/см<sup>2</sup>.

Истинная скорость окисления изменяется в пределах от (6,25- до 10,83)·10<sup>-4</sup> кг/(м<sup>2</sup>·с). Кажущаяся энергия активации окисления сплава составляет 48,27 кДж/ моль табл.2.8 [87-89].

Исследование подвергается также расплав, содержащий 35 мас.% олова. Окисление проводилось при температурах 923, 973 и 1023 К. Кинетические кривые подчиняются параболическому закону, о чем свидетельствует прямолинейный характер зависимости  $(\Delta g/s)^2$ -τ (рис. 2.23). Скорость окисления данного сплава в зависимости от температуры изменяется от  $7,30 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup> при температуре 923К до  $11,66 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup> при температуре 1023К. Энергия активации окисления исследуемого расплава составляет 45,17 кДж/моль [87-89].

Окисление сплава, содержащего 50 мас.% олово исследовалось при температурах 923, 973 и 1023К (рис.2.18а). Характер кривых показывает, что окисление протекает по параболическому закону. Формирование оксидной плёнки заканчивается через 30 мин взаимодействия с кислородом воздуха. Рассчитанные значения истинной скорости окисления изменяются от  $7,50 \cdot 10^{-4}$  до  $12,10 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>2</sup>·сек<sup>-1</sup> в зависимость от температуры. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 43,30 кДж/моль (табл.2.8)

Методами ИКС и РФА установлено, что продукты окисления расплава, содержащего 50 мас.% олова состоят из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnAl}_2\text{O}_4$  (табл.2.9,2.10, рис.2.21) [87-89].

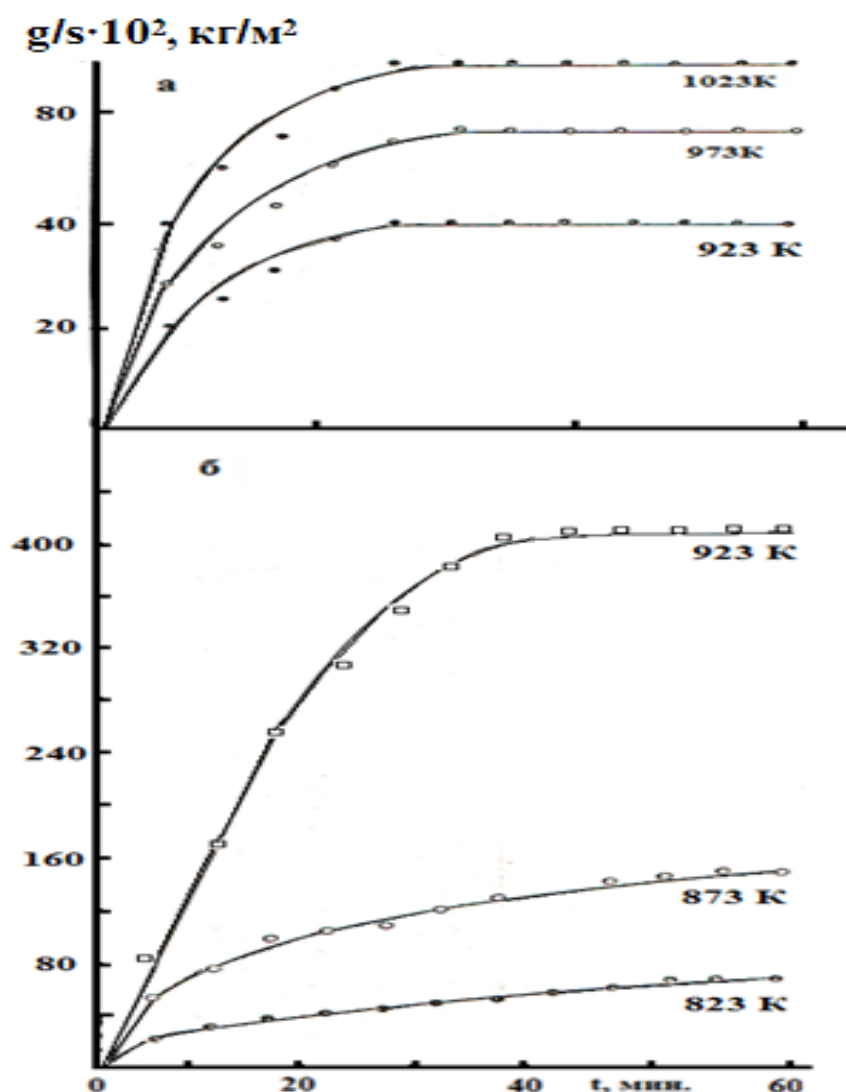
**Таблица 2.8**

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления жидких сплавов системы алюминий-олово[87-89].

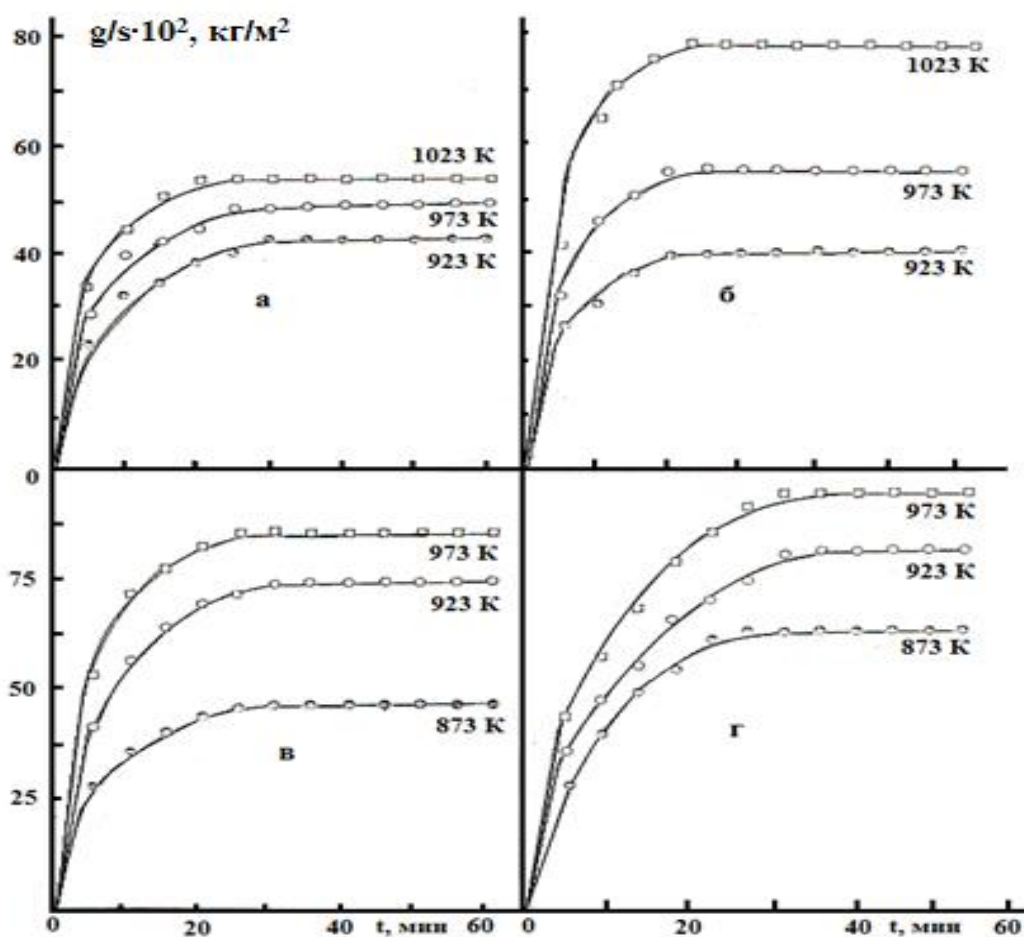
Химический состав сплавов, мас.%		Температура плавления сплавов, К	Температура окисления расплавов, К	Истинная скорость окисления. $\text{К} \cdot 10^4 \cdot \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
Al	Sn				
100	0.0	933	973	2,78	74,48
			1023	4,66	
			1073	6,60	
98	2	923	973	4,28	60,46
			1023	7,20	
			1073	10,00	
90	10	913	973	6,10	55,28
			1023	8,38	
			1073	10,66	
85	15	898	973	6,25	48,27
			1023	10,00	
			1073	10,83	
65	35	853	923	7,30	45,17
			973	10,18	
			1023	11,66	
50	50	833	923	7,50	43,30
			973	10,30	
			1023	12,10	
40	60	788	923	8,00	40,57
			973	10,56	
			1023	13,33	
20	80	823	873	8,30	37,59
			923	11,11	
			973	15,00	



На рисунке.2.19 приведены обработанные кривые окисления расплава, содержащего 60 мас.% олово. Исследование проводились при температурах 923,973 и 1023 К. Процесс характеризуется высокими скоростями окисления. В начале окисления (10-15 минут) процесс протекает по линейному закону и далее переходит на параболический, о чем свидетельствует прямолинейная зависимость  $(\Delta g/S)^2$ - $\tau$ . Значений истинной скорости окисления изменяются от  $8,00 \cdot 10^{-4}$  до  $13,33 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 40,57 кДж/моль [87-89].



**Рисунок 2.18.** Кинетические кривые окисление сплавов системы алюминий – олово, содержащих олово, мас. %: 50,0 (а); 100,0 (б). [87-89].

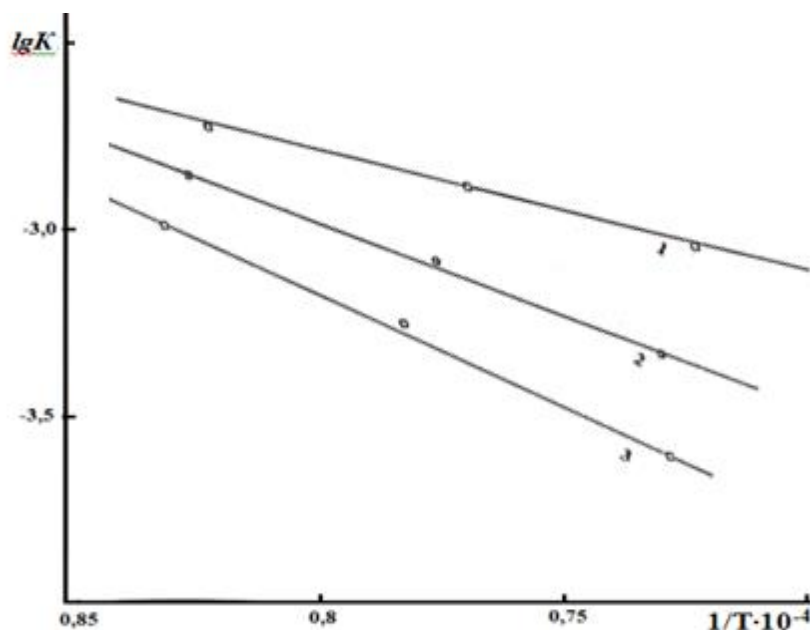


**Рисунок 2.19.** Кинетические кривые окисления сплавов системы Al-Sn, содержащих олово, мас. %: 35,00 (а); 60,0 (б); 80,0 (в); 99,4 (г) [87-89].

Основными методами физико-химического анализа показано, что продукты окисления данного расплава состоят из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnAl}_2\text{O}_4$  (табл.2.9, 2.10 и рис.2.21) [87-89].

Исследования окисления жидкого сплава содержащего 80 мас.% олово проводили при температурах 873,923,и 973К на рисунке 2.19в. Первых 10-15 минут процесс окисления протекает по линейному закону. Зависимость величины  $\Delta g/S$  от  $t$  носит линейный характер. Далее по мере образования оксидной пленки характер процесса окисления переходит в параболический и формирования защитной оксидной пленки завершается через 35 минут. Максимальная величина  $\Delta g/S$  при окисления равная  $87 \text{ мг/см}^2$ , соответствует температуре 973К, минимальная ( $44 \text{ мг/см}^2$ ) - 873К. Рассчитанные значения

истинной скорости окисления изменяются от  $8,30 \cdot 10^{-4}$  до  $15,00 \cdot 10^{-4}$  кг/(м<sup>2</sup>·с). Кажущаяся энергия активации окисления для данного расплава составляет 37,59 кДж/моль.



**Рисунок 2.20.** Зависимость  $lgK$  от  $1/T$  для расплавов системы алюминий – олово, содержащих олово, мас. %: (1) 10, (2) 35, (3) 99,4 [87-89].

Идентификация продуктов окисления сплава методами РФА и ИКС свидетельствует, что пленка состоит из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnAl}_2\text{O}_4$  (табл.2.9-2.10 и рис.2.21). [87-91].

Эвтектического расплава, содержащего 99,4 мас.% олова окисляется более интенсивно. (рис.2.19г). Характерной особенностью этого процесса являются достаточно высокая первоначальная скорость окисления. Образование защитной оксидной пленки заканчивается через 40 – 45 мин от начала окисления. Истинная скорость окисления при температурах 873,923 и 973 К составляет соответственно  $8,92 \cdot 10^{-4}$ ;  $11,60 \cdot 10^{-4}$  и  $15,5 \cdot 10^{-4}$  кг/(м<sup>2</sup>·с). Кажущаяся энергия активации составляет 35,50 кДж/моль.(таб.2.8.). Исследование продуктов окисления расплава методом ИКС и РФА показало присутствие двух фаз в составе пленки:  $\text{SnO}_2$  и  $\text{SnAl}_2\text{O}_4$  (Таб.2.9-2.10.рис.2.21) [87-89].

Таблица 2.9

Частоты ИК спектров продуктов окисления алюминиевых сплавов с оловом[87-91].

Химический состав сплавов до окисления, мас. %		Частоты					
Al	Sn	см <sup>-1</sup>		отнесённые к			
100	0	455	491	598	630	1090	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
65	35	465	600	610	650	1100	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		785	1050	1175			SnM <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
40	60	470	625	1100			M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		800	930	1020	1180	1056	SnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
90	80	470	600	625			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		800	1050	1110			SnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
0,6	99,4	440	525	545			Sn O <sub>2</sub>
		930					SnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

Таблица 2.10

Фазовый состав продуктов окисления сплавов системы[87-89].

Химический состав сплавов до окисления, мас. %		Фазовый состав продуктов окисления по данным РФА
Al	Sn	
100	0,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
50	50	$\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
40	60	$\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
20	80	$\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (основная фаза) + SnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
0,6	99,4	Sn O <sub>2</sub> + SnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
00	100	Sn O <sub>2</sub>

Окисление чистого олова проводилось при температурах 873, 923 и 973 К. Кинетические кривые окисления жидкого олова характеризуется относительно высокими скоростями окисления. Начальный этап взаимодействия при температурах 823, 873 К растянут и подчиняется параболическому закону, а при температуре 923 К процесс ближе к линейному закону развитие процесса ближе к линейному закону (рис.2.18б). Процесс формирования защитного оксидного слоя завершается через 50-55 минут. Максимальная величина  $\Delta g/S$  при окислении расплавленного олова равняется  $420 \text{ мг/см}^2$  при температуре 973К. Истинная скорость окисления равняется от  $9,00 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  при 873К до  $26,0 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  при 973К. Кажущаяся энергия активации окисления расплавленного олова составляет 34,79 кДж/моль. Продуктами окисления чистого олова является двуокиси олова (табл.2.9-2.10 и рис.2.21) [87-89].

Таким образом, анализ особенностей окисления жидких сплавов Al-Sn при постоянной температуре 973 К показал, что с увеличением содержания олова в алюминии наблюдается рост истинной скорости окисления от  $4,28 \cdot 10^{-4}$  для сплава, содержащего 2 мас.% Sn, до  $26,00 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  для чистого олова. Увеличение скорости окисления сопровождается уменьшением кажущейся энергии активации от 74,40 для нелегированного алюминия до 35,50 кДж/моль для эвтектического сплава с 0,6 мас % Al.

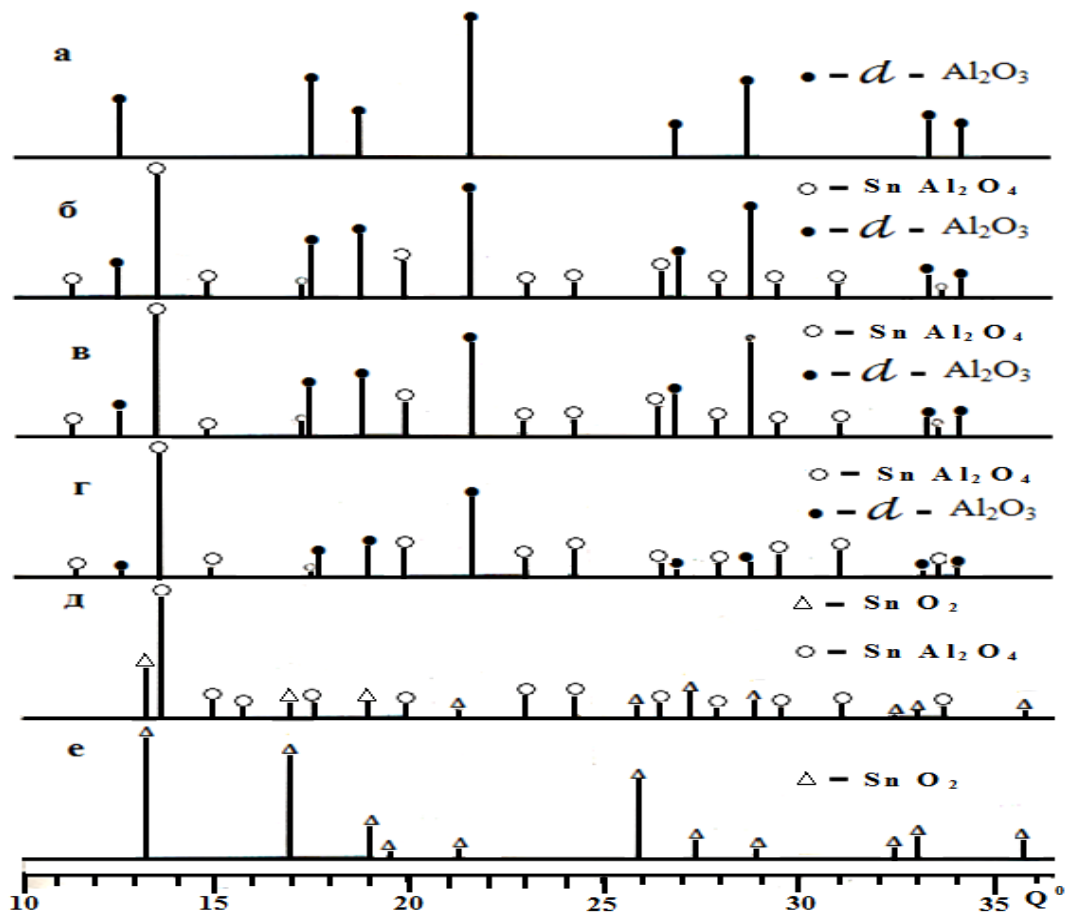


Рисунок 2.21. Штрих-дифрактограммы продуктов окисления расплавов системы алюминий –олово, содержащих олово, мас. %: 0,0 (а); 50,0 (б); 75,0 (в); 80,0 (г); 99,4 (д); 100,0 (е) [87-89].

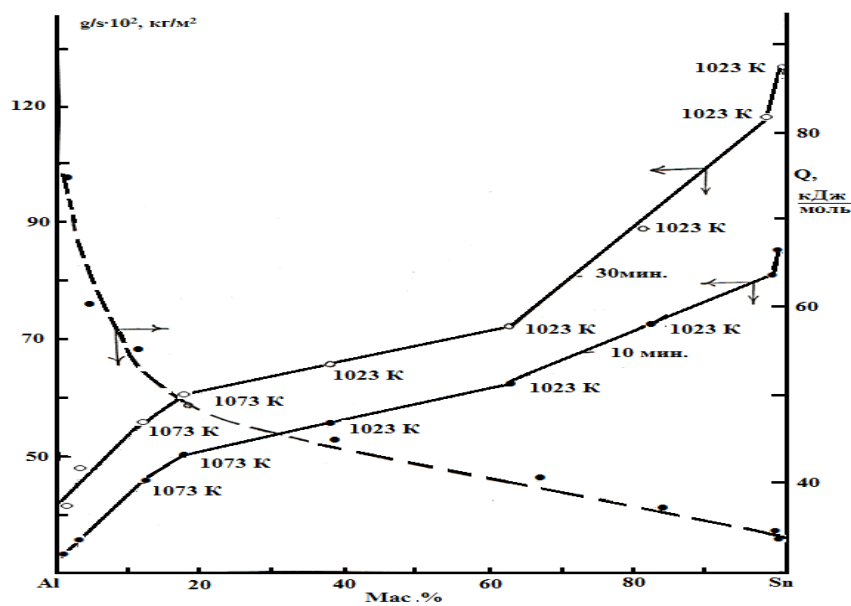


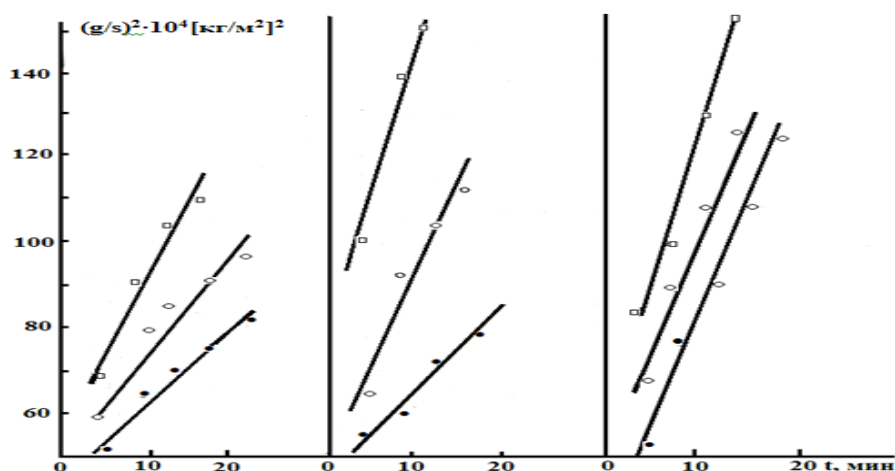
Рисунок 2.22. Изохронны окисления расплавов системы алюминий – олово [87-89].

Все это свидетельствует о значительном ухудшении защитного оксидного слоя алюминия при легировании его оловом, что в большой мере можно объяснить образованием наряду с  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  оксидов  $\text{SnAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{SnO}_2$ , отличающихся плохими защитными свойствами и дефектностью структуры.

Выполненная идентификация продуктов окисления расплавов Al-Sn методами ИКС и РФА свидетельствует, что в интервале температур 923 – 1023К, т.е. ниже солидуса в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{SnO}_2$  формируются многофазный продукт состоящий из  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnAl}_2\text{O}_4$  (табл.2.9-2.10). Следует отметить что на дифрактограммах продуктов окисления расплавов линии относящиеся к, значительно преобладает, по сравнению с линии  $\text{SnAl}_2\text{O}_4$ . И это имеет место в расплавах, в которых содержание олова значительно превышает содержанию алюминия, Иначе говоря, процессах окислении расплавов и формировании защитной оксидной пленки участие, атомы алюминия более активное, чем атомов олова. Часть оксида алюминия реагируя с образующимся при окислении оксидом олова и в результате появляется оксид более сложного состава -  $\text{SnAl}_2\text{O}_4$ . Двуокись олова -  $\text{SnO}_2$  обнаружен нами только в составе продуктов окислении расплава, содержащего 99,4 мас.% олова, и чистого олова (табл.2.10).

В изменении свойств атомов и соединений в ряду Si-Ge-Sn-Pb проявляется вторичная периодичность. Как и в других подгруппах р-элементов, в подгруппе германия с увеличением порядкового номера элемента в образовании химических связей все большую роль начинают играть *d*- и *f*-орбитали. Поэтому в ряду Si-Ge-Sn-Pb устойчивое координационное число повышается. В этом ряду уменьшается роль внешней электронной пары в образовании химических связей и со стороны атома участвуют уже не четыре, а только два электрона. Так, если для германия (подобно кремнию) наиболее характерна степень окисления +4, то для свинца - +2; в соединениях олова различие в степенях окисления проявляется менее резко, хотя производные олова (IV) более устойчивы.

Уменьшение характерных степеней окисления в ряду Si-Ge-Sn-Pb можно объяснить периодическим возрастанием внутренней энергии, необходимой для перевода атомов из  $s^2p^6$ - в валентное  $sp^3$ -состояние.



**Рисунок 2.23.** Зависимость привеса массы от времени для образцов из расплавов системы алюминий – олово [87].

Увеличение металлических признаков у простых веществ в ряду Ge-Sn-Pb отчетливо наблюдается и в характере изменения их химических свойств.

Указанное подтверждается также и проведенным нами исследованием окисляемости жидких кремния, германия и олова кислородом воздуха. Как видно из таблицы 2.11, наблюдается определенная зависимость кажущейся энергии активации в ряду Si-Ge-Sn, т.е. при переходе от кремния к олову закономерно уменьшается величина кажущейся энергии активации окисления, что свидетельствует об увеличении металлических свойств данных элементов по мере роста заряда ядра.

Однако отсутствует прямая связь между кинетическими параметрами окисления в рассматриваемых системах алюминия с элементами подгруппы кремния, диаграммами состояния этих систем и последовательностью изменения физико-химических свойств элементов IV группы.

Этого следовало ожидать, так как суммарная скорость окисления является результирующей ряда этапов, различающихся по своей природе. Тем не менее можно проследить некоторые характерные закономерности в



окислении расплавов данных систем. Так, у расплавов систем Al-Si [70], Al-Ge и Al-Sn имеет место общая тенденция к увеличению скорости окисления с повышением температуры и концентрации второго компонента в доэвтектической области системы. В заэвтектической области у расплавов Al-Ge в связи с формированием кластеров, близких к стехиометрическому составу  $Al_2Ge$ , отмечается некоторое отклонение характера окисления от расплавов систем Al-Si и Al-Sn. Все исследованные расплавы при окислении образуют приблизительно одинаковые по стехиометрии оксидные пленки:  $Al_2SiO_5$ ,  $Al_2GeO_5$  и  $Al_2SnO_4$ .

## 2.7. Обсуждение результатов

Методами массогравиметрии, ИСК и РФА исследована кинетика окисления расплавов систем Al - Si, Al-Ge и Al - Sn кислородом газовой фазы. Показано, что окисление протекает по параболическому закону. Истинная скорость окисления имеет порядок  $10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>. Кажущаяся энергия окисления в зависимости от состава составляет для сплавов систем: Al-Si 51,08-175,90 кДж/моль; Al -Ge 34,54-200,13 кДж/моль, Al-Sn 34,70-74,48 кДж/моль. Установлено, что при переходе от кремния к германию и олова кажущаяся энергия активации окисления сплавов уменьшается, а средняя скорость окисления увеличивается. Такая корреляция согласуется с периодичностью изменения свойств элементов в пределах группы.

Методами ИКС и РФА идентифицированы продукты окисления расплавов систем Al-Si, Al-Ge и Al-Sn. Показано, что при окислении расплавов формирующийся защитный слой состоит из оксидов, как простого, так и сложного составов  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $AlSiO_5$ ,  $Al_2GeO_5$  и  $Al_2SnO_4$ . Показано существование определенной зависимости между фазовым составом сплавов в твердом состоянии, продуктами окислений и кинетическими параметрами окисления в жидком состоянии. В исследованных системах наибольшей окисляемостью отличаются эвтектические и около эвтектические составы.

Разработаны технические условия и технологическая инструкция на приготовление модифицированных стронцием литейных алюминиевых сплавов и внедрении их на Таджикском алюминиевом заводе (ныне «ТАЛКО»)

В изменении свойств атомов и соединений в ряду Si –Ge –Sn-Pb проявляется вторичная периодичность. Как и в других подгруппах р-элементов, в подгруппе германия с ростом порядкового номера элемента d и f – орбитали. Поэтому в ряду Si –Ge –Sn-Pb устойчивое координационное число повышается. В этом же ряду уменьшается роль внешней электронной пары в образовании химических связей и со стороны атома участвуют уже не четыре, а только два электрона. Так, если для германия (подобно кремнию) наиболее характерна степень окисления +4, то для свинца +2, в соединениях олова различие в степенях окисления проявляется менее резко, хотя производные олова (IV) более устойчивы.

Уменьшение характерных степеней окисления в ряду Si –Ge –Sn-Pb можно объяснить внутренне периодическим возрастанием энергии, необходимой для перевода атомов из  $5^2p^2$ -в валентное  $SP^3$  – состояние:

	Si	Ge	Sn	Pb
Энергия перехода $S^2P^2 - SP^3$ кДж/моль/г.ат.	391	497	472	589

В то же время в соответствии с увеличением размеров валентных орбиталей в том же ряду энергия однотипных связей Э-Х уменьшается. В ряду Ge –Sn-Pb отчетливо усиливаются металлические свойства простых веществ. Измененные структуры простых веществ в ряду Ge –Sn-Pb соответствует изменение их физических свойств.

Так, германий ( $\Delta E=0,78$  эв) и  $\alpha$  – олово ( $\Delta E=0,08$  эв) - полупроводники, а  $\beta$  – олово и свинец – металлы. Изменение типа химической связи от преимущественно ковалентной, к металлической сопровождается понижением твердости простых веществ. Так, германий довольно тверд и хрупок, свинец же легче прокатывается в тонкие листы.

Усиление металлических признаков у простых веществ в ряду Ge-Sn-Pb отчетливо наблюдается и в характере изменения их по химическим свойствам. В обычных условиях Ge и Sn устойчивы по отношению к воздуху и воде. Свинец на воздухе окисляется- покрывается синевато – серой окисной пленкой.

Анализ характера окисления элементов IVA подгруппы Периодической системы Д. И. Менделеева показывает, что наблюдается стройная зависимость кажущейся энергии активации от заряда ядра элемента, т.е. при переходе от кремния к олову закономерно уменьшается величина кажущейся энергии активации .

Однако отсутствует прямая связь между кинетическими кривыми окисления в рассматриваемых системах алюминия с элементами подгруппы кремния, диаграммы состояний этих систем в последовательностью изменения физико – химических свойств элементов IV группы. Этого следовало и ожидать, так как суммарная скорость окисления складывается из целого ряда этапов, различных по своей природе. Тем не менее можно проследить некоторые закономерности, характерные для окисления данных

**Таблица 2.11.**

Кинетические и энергетические характеристики процесса окисления жидких кремния, германия и олова[90]

Элемент	T <sub>ок</sub> , К	K·10 <sup>4</sup> , кг/(м <sup>2</sup> ·с)	Q <sub>каж</sub> , кДж/моль
Si	1703	6,6	175,90
	1858	18,8	
Ge	1223	7,0	43,16
	1273	10,0	
Sn	873	9,0	34,79
	923	20,0	
	973	26,0	

систем. Так, для сплавов всех исследованных систем имеет место общая тенденции к увеличению скорости окисления с повышением концентрации второго компонента в доэвтектической области. В заэвтектической области, у сплавов системы алюминий – германий, в связи с формированием кластеров близких к стехиометрическому составу  $Al_2Ge$ , отмечается некоторое отклонение характера окисления, от сплавов систем алюминий – кремний и алюминий - олово. Величина истинной скорости окисления для сплавов исследованных систем имеет порядок  $10^{-4}$ . Все исследованные сплавы при окислении образуют приблизительно одинаковый по стехиометрии оксидные пленки:  $Al_2SiO_5$ ,  $Al_2GeO_5$  и  $Al_2SnO_4$

В системе Al-Ge, в отличие от системы Al-Sn, образованной двумя металлами, область развитых (крупных) эвтектических группировок значительно больше (температура перегрева выше) и поделена на две части: на область эвтектических группировок, образованных германием с преимущественно ковалентными связями  $Ge_k$  (до температуры плавления Ge), и на область с эвтектическими группировками, образованными металлическим германием  $Ge_m$ . Для последней области эвтектическая концентрация (максимум купола) сдвинута в сторону германия на 10-20%. Если полагать, что Al и  $Ge_k$  образуют группировки по типу соединения ( $Al_2Ge$ ), то легко объяснить смещение эвтектической концентрации с 30-40% до 50% и высокую температуру распада эвтектических группировок с  $Ge_m$  ( $\Delta t_{эвт}=1000^{\circ}C$ ), образованных, возможно, уже не по типу соединения ( $Al_2Ge$ ), а по типу расслоения.

Протяженность области развитых эвтектических группировок тем больше, чем сильнее взаимодействие между компонентами, образующими эвтектическую смесь. Смещение эвтектической концентрации и концентрации, отвечающей стехиометрическому соотношению  $Al_2Ge$ , связано с изменяемыми взаимодействиями между алюминием и германием при разрушении ковалентных связей последнего в точке плавления.

Максимальная температура области эвтектических группировок, образованных германием с ковалентными связями, равна его температуре плавления.

Разделение области развитых эвтектических группировок на две и смещение по концентрации максимума температуры превращения жидкой фазы по типу порядок  $\leftrightarrow$  беспорядок обусловлены изменением характера связей при плавлении германия. Малая растворимость в твердой фазе системы Al-Ge не позволяет сделать определенных выводов о влиянии передела растворимости на ближний порядок.

Анализ особенностей окисления алюминиево-германиевых сплавов и приведенные выше литературные данные по структуре расплавов свидетельствуют о том, что, в отличие от алюминиево-кремниевых сплавов, сплавы Al с германием характеризуются несколько иными особенностями. Это в первую очередь относится к высокой устойчивости к окислению эвтектических и около эвтектических сплавов алюминия с германием, тогда как эвтектические расплавы Al с кремнием отличаются наименьшей окисляемостью.

Высокую устойчивость расплавов алюминиево-германиевых, содержащих 45-75 мас. % Ge, можно объяснить образованием устойчивых группировок атомов состава  $Al_2Ge$ , существование которых достаточно точно установлено разными независимыми методами авторами. Образование подобных группировок разноименных атомов, в сочетании с формирующимися при окислении расплавов оксидов более сложного состава типа  $Al_2GeO_5$ , в структуре продуктов окисления в значительной степени является причиной высокой устойчивости данных расплавов к высокотемпературному окислению кислородом газовой фазы. Из изохроны окисления расплавов системы Al-Ge следует, что добавки алюминия к германию снижают его скорость окисления и наоборот.

### ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ РАСПЛАВОВ СИСТЕМ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛ- КРЕМНИЙ (ГЕРМАНИЙ)

#### 3.1. Аналитический контроль содержания щелочноземельных металлов в сплавах

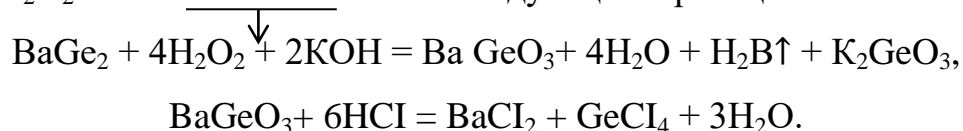
Количественное определение стронция проводят путем осаждения его в виде оксалата, карбоната или сульфата и определяют весовым способом, причем оксалат и карбонат превращают в SrO при прокаливании.

При анализе на барий применяют весовой метод, осажая барий в виде BaSO<sub>4</sub> серной или сульфаминовой кислотой. Комплексометрически барий определяют титрованием комплексом Б, используя в качестве индикатора эриохром черный Т.

Химические свойства германия такого, что при любом способе анализа на щелочноземельные металлы германий необходимо предварительно отделять, так как он образует соединения со всеми перечисленными реактивами и мешает их определению. При анализе сплавов щелочноземельных металлов с германием наиболее удобен весовой метод.

Сплав, полученный, например, методом добавок, растворяется в соляной кислоте (1:1). Скорость растворения сплава тем больше, чем выше содержание щелочноземельного металла. Однако полного растворения не происходит без предварительной обработки сплава перекисью водорода с добавлением КОН до pH = 7-8.

Известно, что германаты щелочноземельных металлов мало растворимы в воде. В соответствии с этим последовательное растворение сплава H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и HCl можно описать следующими реакциями:



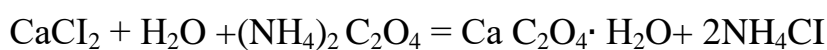
При действии перекиси водорода и щелочи происходит выделение пузырьков

пузырьков водорода и выпадает белый осадок, который затем растворяется в HCl.

Сплавы, содержащие более 33 мас. % щелочноземельного металла, предварительной обработки перекисью водорода не требуют и растворяются в HCl полностью. Как показал масс-спектральный анализ, выделяющийся при этом газ, представляет собой смесь германита. После полного растворения навески pH солянокислого раствора доводится до 1 (по лакмусу). Это операция вызвана тем, что лишь при  $pH \leq 1$  германий присутствует в виде  $GeCl_4$ . При более высоком значении pH происходит гидролиз этого соединения.

$GeCl_4$  отгоняется из раствора при температуре 83-100<sup>0</sup>C. Полнота удаления проверяется с помощью 5%-ного раствора фенолфталеина в спирте. Испаряющийся  $GeCl_4$  собирается в конденсаторе. Оставшийся после удаления  $GeCl_4$  раствор упаривается досуха, осадок представляющий собой хлорид щелочноземельного металла растворяется в воде.

Дальнейший ход анализа специфичен для каждого металла. Формой осаждения кальция является оксалат. К раствору  $CaCl_2$ , полученному после отгонки  $GeCl_2$ , добавлялся оксалат аммония

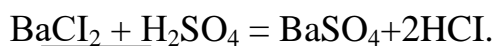


Весовая форма при анализе на кальций  $\downarrow$  - CaO.

При прокаливании осадка  $Ca C_2O_4 \cdot H_2O$



Барий определялся в виде  $BaSO_4$ , осаждение проводится  $H_2SO_4$  (1:1):



подобно кальцию, стронций  $\downarrow$  осаждался в виде  $SrC_2O_4 \cdot H_2O$  и после прокаливании осадка взвешивался в виде SrO.

При химическом анализе расплавов, использованных в процессе окисления, выяснилось, что отклонение содержания щелочноземельного металла от заданного невелико, следовательно, окисление и испарение из

расплава при работе по описанной методике не играют существенной роли. Результаты анализа некоторых расплавов приведены в таблице 3.1. Приведенные результаты были получены при растворении всего расплава целиком, однако анализ отдельно верхней и нижней частей расплавов доказал, что щелочноземельный металл может распределяться по высоте слитка неравномерно - верхняя часть обогащена металлом, нижняя часть обеднена им. Особенно заметно это явление в системах барий-германий и стронций-германий (табл.3.2).

Кроме контроля состава расплавов, получаемых методом добавок, химический анализ позволил определить содержание щелочноземельных металлов в соединениях с германием. Анализировались поликристаллы соединений, выращенные из расплава по методу Чохральского. Результаты анализа приведены в таблице 3.3.

**Таблица 3.1**

Результаты химического анализа сплавов щелочноземельных металлов

Определяемый металл	Исходное содержание, мас.%	Содержание после синтеза сплавов, мас.%
Кальций	21,6	21,9
Кальций	36,3	36,3
Барий	10,0	10,4
Барий	23,0	24,2
Барий	32,0	29,0
Барий	43,8	43,9
Барий	50,0	49,3
Барий	55,0	54,9
Стронций	10,0	9,92
Стронций	52,0	49,7
Стронций	60,0	60,2



**Таблица 3.2**

Распределение стронция и бария по высоте некоторых слитков

Определяемый металл	Содержание металла, ат. %		Заданное содержание металла, мас. %
	Верхняя часть слитка	Нижняя часть слитка	
Барий	68,5	54,4	65,5
Барий	50,5	44,6	48,6
Стронций	54,8	37,7	45,0
Стронций	70,3	62,2	68,0

**Таблица 3.3.**

Результаты анализа соединений щелочноземельных металлов с германием

Соединение	Стехиометрический состав, ЩЗМ		Результаты химического анализа	
	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %
CaGe <sub>2</sub>	33,3	21,6	34,2	21,9
CaGe	50,0	35,6	51,2	36,4
SrGe <sub>2</sub>	33,3	37,6	32,7	37,0
SrGe	50,0	55,0	49,8	54,8
BaGe <sub>4</sub>	20,0	32,1	20,7	32,5
BaGe <sub>2</sub>	33,3	48,6	33,6	49,1

### 3.2. Окисление расплавов системы кальций-кремний

В данном разделе работы приводятся результаты окисления расплавов Ca-Si в широком диапазоне составов, включая чистые элементы, в температурном интервале 1073-1688 К. Исследуемые расплавы (31,0; 33,3; 50,0; 66,7; 97,5; 100,0 мас.% кальция) были получены в вакуумной печи сопротивления типа СНЭВ- 1,31-ВИЗ в атмосфере очищенного аргона из кальция металлического марки КаМ1 и кремния зонноочищенного марки Кр 000.

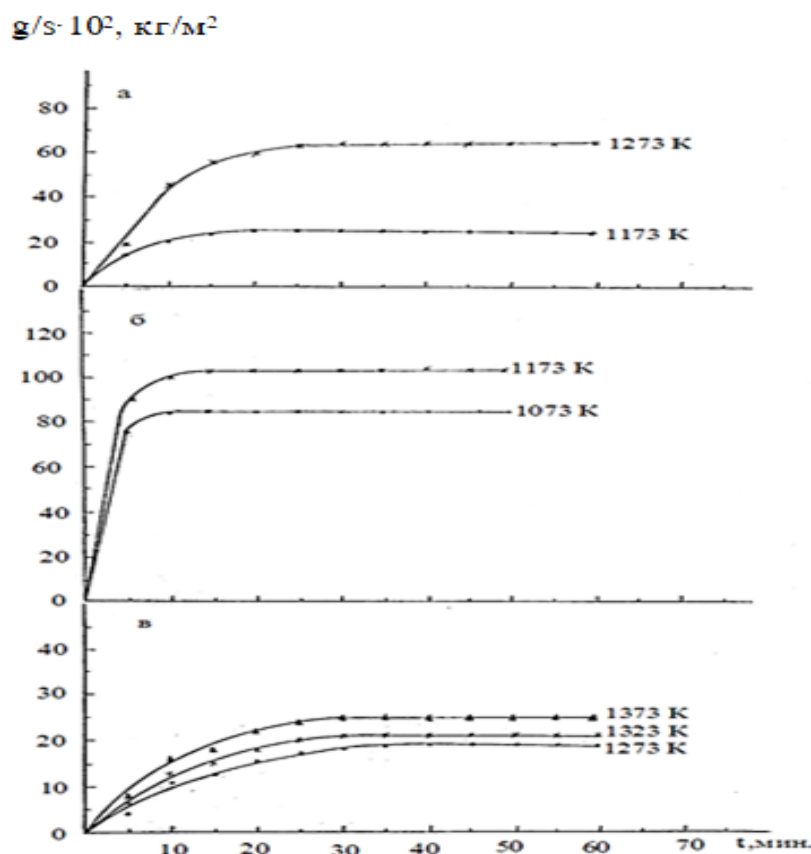
На рисунке 3.1 приведены кинетические кривые изменения удельной массы образца ( $\Delta g/s$ ) в зависимости от времени, температуры и химического состава при взаимодействии с газовой фазой ( $P_{O_2}=0,21$  атм).

Окисление чистого кальция проводили в интервале температур 1173-1273 К. В течение 5-10 минут окисление проходит по линейному закону, затем по мере формирования оксидной пленки характер кривых приближается к параболическому закону и к 30-40 минутам процесс взаимодействия расплава с газовой фазой заканчивается. Истинная скорость окисления изменяется от  $5,2 \cdot 10^{-4}$  до  $7,5 \cdot 10^{-4}$   $кг \cdot м^{-2} \cdot сек^{-1}$ . Энергия активности окисления кальция составляет 44,8 кДж/моль [92,93].

Большой интерес представляет изучение процесса окисления кремния, который широко используется в производстве черных и цветных металлов, электронике, радиотехнике и т.д. Кремний имеющий высокую температуру плавления 1687К, подвергается окислению кислородом воздуха ( $P_{O_2}=0,21$ атм.) при температурах 1703 и 1853 К, т.е. вблизи температуры плавления и с перегревом 433К над точкой плавления. Кинетические кривые окисления кремния приведены на рисунке 3.1. Обе кривые характеризуются относительно высокими скоростями в течение 2-5 минут. Прибыль веса растет не значительно, кривые приобретают параболический вид, и окисление кремния практически заканчивается к 20 минуте. Процесс окисления характеризуется образованием плотной оксидной пленки с минимальным количеством кислородных вакансий. Истинная скорость окисления составляет: при 1703 К  $6,6 \cdot 10^{-4}$ ; при 1853 К  $18,8 \cdot 10^{-4}$   $кг \cdot м^{-2} \cdot сек^{-1}$ . Энергия активации окисления достаточно высокая и составляет 175,9 кДж/моль [92,93]. Окисление расплава, содержащего 2,5 мас.% кремния (рис.3.1б), соответствующего эвтектическому составу с температурой плавления 1033 К, изучали при температурах 1073 и 1173 К. В течение 10 минут окисление протекает по линейному закону, затем по параболическому. Наибольший привес данного расплава при 1173 К составил  $105$   $мг/см^2$ , наименьший

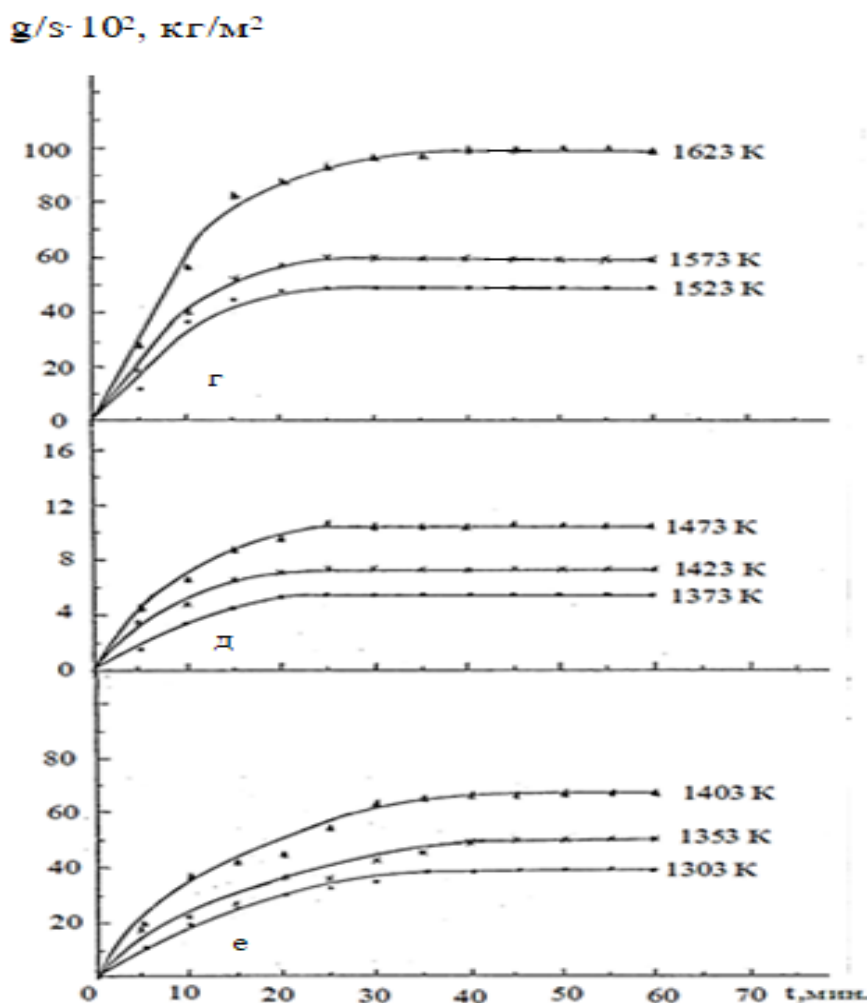
привес при 1073 К равняется 85 мг/см<sup>2</sup>. Истинная скорость окисления изменяется от  $5,2 \cdot 10^{-4}$  до  $7,5 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>. Кажущаяся энергия активации равняется 71,2 кДж/моль [92,93].

Окисление расплава, содержащего 33,3 мас.% кремния, соответствующего химическому соединению Ca<sub>2</sub>Si с температурой плавления 1238 К, изучали при температурах 1273, 1323 и 1373 К (рис.3.1в). Процесс окисления данного расплава протекает с большим диффузионными затруднениями. Привес расплава нарастает медленно, наибольшее его значение, равное 25 мг/см<sup>2</sup>, достигает при температуре 1373 К, а наименьшее – 18 мг/см<sup>2</sup> при 1273К. Окисление данного расплава подчиняется параболическому закону, а кажущаяся энергия активации равняется 75,8 кДж/моль [92,93].



**Рисунок 3.1.** Кинетические кривые окисления расплавов системы Ca-Si, содержащих кремний, мас %: 0.0% Ca(а), 2,5 Si% (б), 33,3 Si%(в) [92,93].

На рисунке 3.2а приведены кинетические кривые окисления расплава, содержащего 50 мас.% Si и относящегося к химическому соединению CaSi. Расплав окисляли при температурах 1523, 1573 и 1623 К. Характер кривых показывает, что окисление протекает по параболическому закону. Привес расплава при температуре 1623 К почти в два раза больше, чем при температуре 1523 К. Истинная скорость окисления изменяется от  $6,0 \cdot 10^{-4}$  до  $10,0 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Кажущаяся энергия активации равняется 93,8 кДж/моль.



**Рисунок 3.2.** Кинетические кривые окисления расплавов системы Ca-Si, содержащих, кремний, мас. %: 50 Si (г), 66,7 Si (д), 69 Si (е) [92,93].

Окисление расплава, содержащего 66,7 мас.% кремния, соответствующего химическому соединению  $\text{CaSi}_2$  с температурой плавления 1323 К. провели при температурах 1373, 1423 и 1473 К. Кинетические кривые,

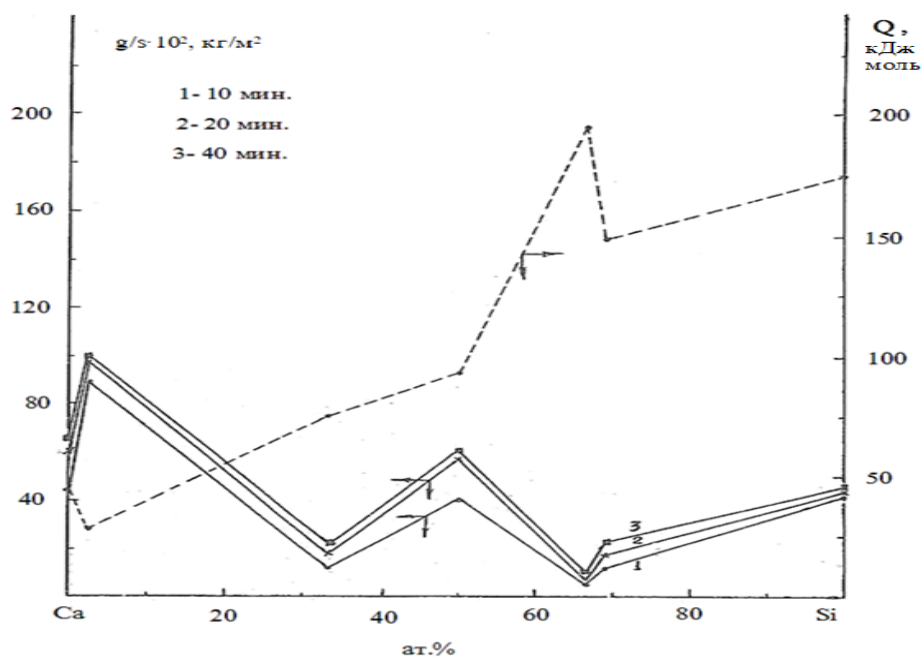
приведены на рисунке 3.2б. Процесс окисления протекает с большими диффузионными затруднениями. Привес расплава относительно невысока, т.к. окисление протекает медленно и начальная его стадия растянута. Наибольший привес расплава при температуре 1473 К составляет  $10 \text{ мг/см}^2$ , наименьший -  $4,5 \text{ мг/см}^2$  при температуре 1373 К. Истинная скорость окисления изменяется от  $0,5 \cdot 10^{-4}$  до  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Окисление данного расплава подчиняется параболическому закону и характеризуется высокой энергией активации -  $195,0 \text{ кДж/моль}$  [92,93].

На рисунке 3.2в приведены кинетические кривые окисления расплава эвтектического состава с содержанием 69 мас. % кремния. Исследования провели при температурах 1303, 1353 и 1403 К. Характер кинетических кривых подчеркивает параболический закон взаимодействия расплава с газовой фазой, лимитирующего диффузионными процессами. Истинная скорость окисления изменяется от  $3,0 \cdot 10^{-4}$  до  $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Кажущаяся энергия активации достигает величины  $148,2 \text{ кДж/моль}$  [92,93].

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплавов системы кальций-кремний обобщены в таблице 3.4. По полученным результатам построены изохронны окисления в полном интервале концентраций, соответствующие 10, 20 и 40 минутам окисления расплавов системы Ca и Si приведены на рисунке 3.3. [92,93].

Условно график можно разделить на три части: первая-область с наибольшей скоростью окисления (2-30 мас.%Si). вторая - область с наименьшей скоростью окисления (35-70 мас.%Si) и третья - область с умеренными скоростями окисления (70-100 мас.%Si).

Для расшифровки продуктов окисления применялись методы ИКС и рентгенофазовый анализ. Штрих-дифрактограммы продуктов окисления расплавов с различным содержанием кальция приведены на рисунке 3.4.



**Рисунок 3.3.** Изохроны окисления расплавов системы Ca-Si [92,93].

Фазовый состав оксидных фаз, образующихся при окислении жидких расплавов, приведен в таблице 3.6. Частоты в ИК-спектрах продуктов окисления, формирующихся на поверхности жидких расплавов, приведены в таблице 3.5. Рентгенофазовый анализ показывает, что на расплавах, богатых кальцием (~ до 10 мас.%Si.), оксидная пленка состоит в основном из CaO. В дальнейшем с увеличением содержания кремния в расплавах оксид кремния также играет существенную роль в формировании защитной пленки. Однако в продуктах окисления расплавов его в чистом виде нами не обнаружено. Образовавшийся при окислении SiO<sub>2</sub> моментально вступает в химическое взаимодействие с CaO и при этом в зависимости от соотношения компонентов в расплаве образуются Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, CaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> или же CaSi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Последний обнаружен нами только в составе продуктов окисления расплава, содержащего 69 мас.% Si (табл.3.6), что подтверждается ИКС исследованиями (табл.3.5). Доля кремния в продуктах окисления расплавов в какой-то степени коррелируется с его содержанием в расплавах [92,93].

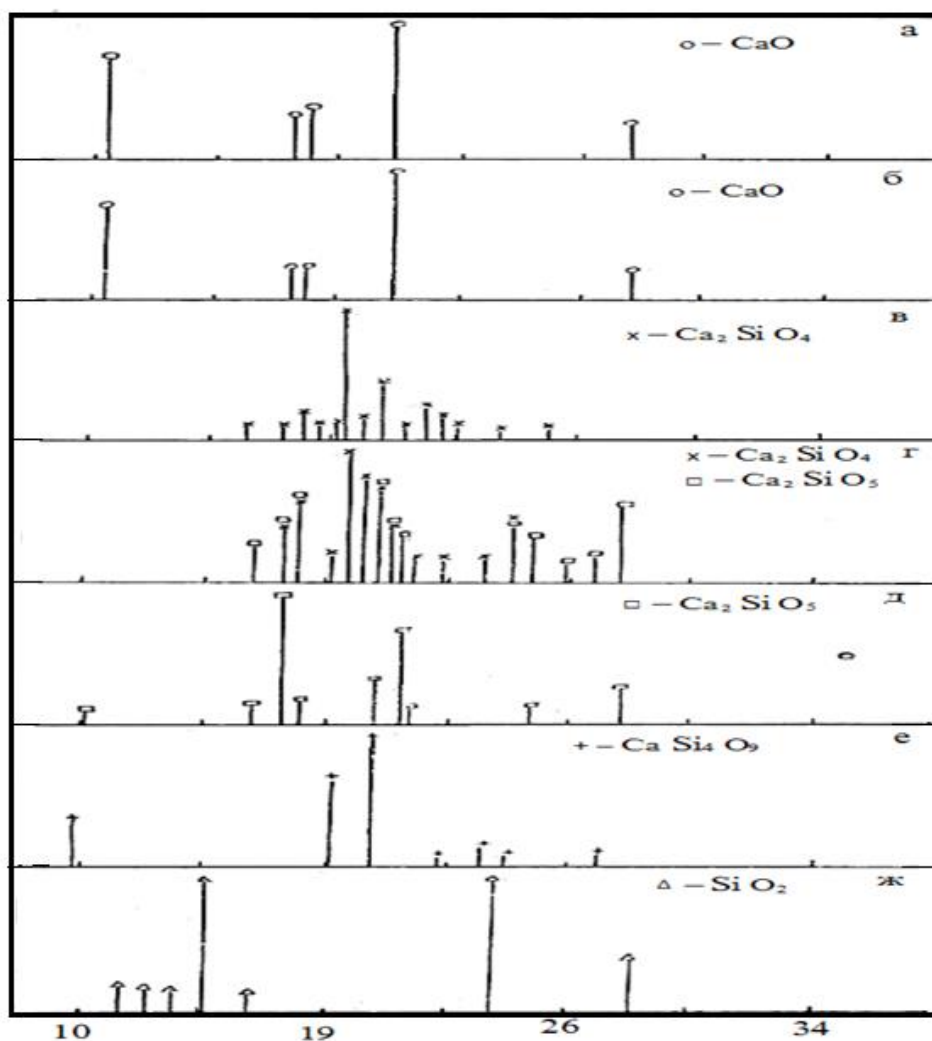
Продуктов окисления расплавов с различным содержанием кальция приведены на рисунке 3.4. Фазовый состав оксидных фаз, образующихся

при окислении жидких расплавов, приведен в таблице 3.6. Частоты в ИК-спектрах продуктов окисления, формирующихся на поверхности жидких расплавов, приведены в таблице 3.5.

**Таблица 3.4**

Параметры процесса окисления расплавов системы кальций-кремний[92],

Ca	Si	Температура плавления сплавов, К	Температура окисления расплавов, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4, \text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации кДж/моль
мас.%					
100,0	0,0	1115	1117	5,2	44,8
			1273	7,5	
97,5	2,5	1033	1073	25,0	71,2
			1123	27,0	
			1173	50,0	
66,7	33,3	1238	1273	1,6	75,8
			1323	2,0	
			1373	2,7	
50,0	50,0	1245	1523	6,0	93,8
			1573	7,5	
			1623	10,0	
33,3	66,7	1323	1373	0,5	195,0
			1423	1,0	
			1473	1,6	
31,0	69,0	1253	1303	3,0	148,2
			1353	5,0	
			1403	8,0	
0,0	100,0	1687	1703	6,6	175,0
			1853	18,8	



**Рисунок 3.4.** Штрих- дифрактограммы продуктов окисления расплавов системы кальций-кремний, содержащие кремний, мас. %: 0,0(а); 2,5 (б); 33,3 (в); 50,0 (г);66,7(д); 69 (е); 100 (ж); [92].

**Таблица 3.5**

Частоты ИК-спектров продуктов окисления расплавов системы Ca-Si [92].

Содержание Si в сплаве,мас.%	Частота, см <sup>-1</sup>						
	0,0	815	860	880	1150	1425	1460
2,5	815	860	880	1150	1480		
50,0	515	870	1000				
69,0	470	850	900	915	1000		
100,0	470	590	730	960	1035	1060	



Таблица 3.6

Фазовый состав продуктов окисления расплавов системы Ca-Si[92.93],

Химический состав сплавов до окисления, мас. %		Фазовый состав продуктов окисления
Ca	Si	
100,0	0,0	CaO
97,5	2,5	CaO
66,7	33,3	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
50,0	50,0	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> + CaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
33,3	66,7	CaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
31,0	69,0	CaSi <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
0,0	100,0	SiO <sub>2</sub>

Рентгенофазовый анализ показывает, что на расплавах, богатых кальцием (~ до 10 мас.%Si.), оксидная пленка состоит в основном из CaO. В дальнейшем с увеличением содержания кремния в расплавах оксид кремния также играет существенную роль в формировании защитной пленки. Однако в продуктах окисления расплавов его в чистом виде нами не обнаружено. Образовавшийся при окислении SiO<sub>2</sub> моментально вступает в химическое взаимодействие с CaO и при этом в зависимости от соотношения компонентов в расплаве образуются Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, CaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> или же CaSi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Последний обнаружен нами только в составе продуктов окисления расплава, содержащего 69 мас.% Si (табл.3.6), что подтверждается ИКС исследованиями (табл.3.5) [92]. Доля кремния в продуктах окисления расплавов в какой-то степени коррелируется с его содержанием в расплавах.

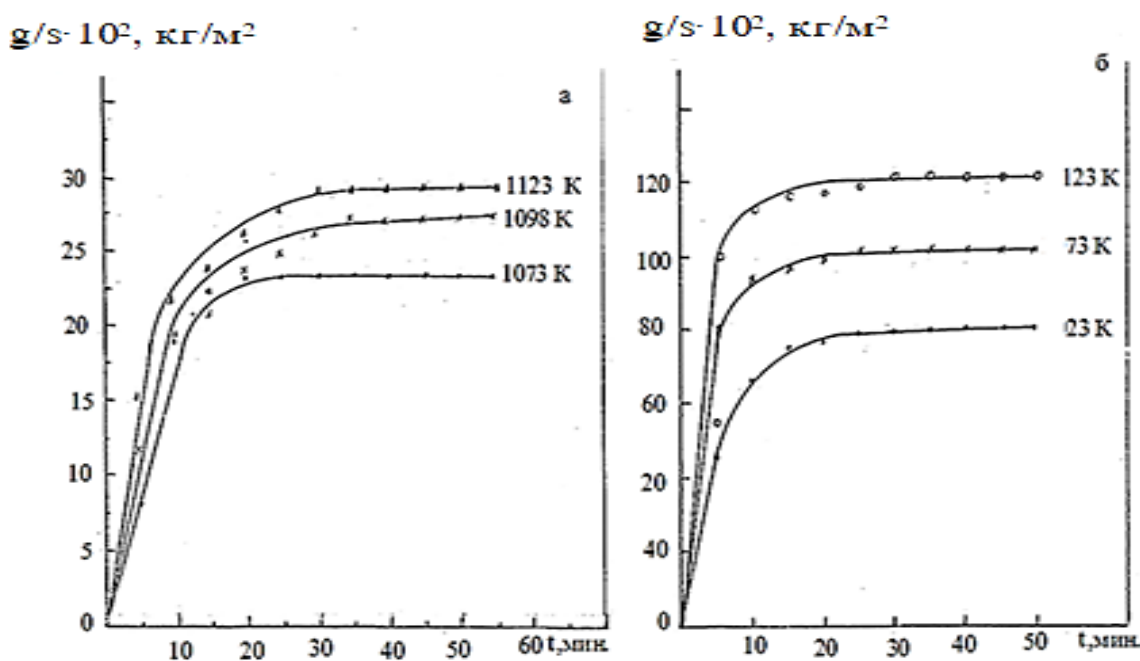
### 3.3. Окисление расплавов системы стронций-кремний

Диаграмма состояния системы Sr-Si характеризуется образованием трех эвтектик с содержанием - 24, 43 и 88 мас.% Sr и соответственно

температурами плавления 1273, 1317 и 973 К. Соединения SrSi<sub>2</sub> и SrSi плавятся конгруэнтно при 1423 и 1413 К [94].

Для исследования были получены расплавы, содержащие 12,0; 33,3; 50,0; 56,0; 76,0; 100 мас.%Sr. На рисунке 3.5 приведены кинетические кривые изменения удельной массы образца ( $\Delta g/s$ ) в зависимости от времени, температуры и химического состава при взаимодействии с газовой фазой ( $P_{O_2}=0,21\text{атм}$ ).

Окисление чистого стронция проводили в интервале температур 1073-1123 К (800-850°C) (рис 3.5а). В течение 10 минут окисление проходит по линейному закону, затем по мере формирования оксидной пленки характер кривых приближается к параболическому закону и к 40-50 минутам процесс взаимодействия расплава с газовой фазой заканчивается. Истинная скорость окисления изменяется от  $2,7 \cdot 10^{-4}$  до  $4,5 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup> Энергия активации окисления стронция составляет 100,9 кДж/мол [95].



**Рисунок 3.5.** Кинетические кривые окисления расплавов системы стронций-кремний, мас %: 100% Sr (а); 12% Si (б) [95].

Характерной особенностью кривых окисления расплава эвтектического состава, содержащего 12 мас. % Si (рис 3.5б) является достаточно высокая

первоначальная скорость окисления, соответствующая привесу образца 40-50 мг/см<sup>2</sup>. Образование защитной пленки заканчивается к 30 минутам. Истинная скорость окисления при 1023, 1073 и 1123 К равна соответственно:  $17,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $25,5 \cdot 10^{-4}$  и  $33,3 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup> ·сек<sup>-1</sup>. Энергия активации составляет 61,1 кДж/моль [95].

Окисление расплава, содержащего 33,3 мас. % Si, соответствующего химическому соединению Sr<sub>2</sub>Si с температурой плавления 1300К, исследовали при температурах 1323, 1348 и 1373 К. В течение 5-10 минут кинетические кривые характеризуются значительными скоростями окисления и линейной зависимостью от времени, далее они плавно переходят в параболу. Сформировавшаяся оксидная пленка, по-видимому, не обладает достаточно защитными свойствами и большое количество кислородных вакансии создает слабые диффузионные затруднения. Наибольшая скорость окисления составила 145 мг/см<sup>2</sup> при 1348 К, наименьшая – 125 мг/см<sup>2</sup> при 1323К. Истинная скорость окисления данного расплава достигает значения  $30 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>. Энергия активации процесса окисления составила 237,0 кДж/моль (табл. 3.7) [95].

На рисунке 3.6а приведены кинетические кривые окисления эвтектического расплава Sr-Si с содержанием 76 мас.% кремния, полученные при температурах 1323, 1348 и 1373 К. Формирование оксидных пленок начинается с 20-25 минут, заканчивается к 40-45 минутам от начала окисления. При этом отмечаются процессы, протекающие при образовании оксидных пленок на поверхности расплава. При более высокой температуре 1373К оксидная пленка образуется быстрее и с минимальным количеством кислородных вакансий. Энергия активации окисления составляет 355 кДж/моль [95].

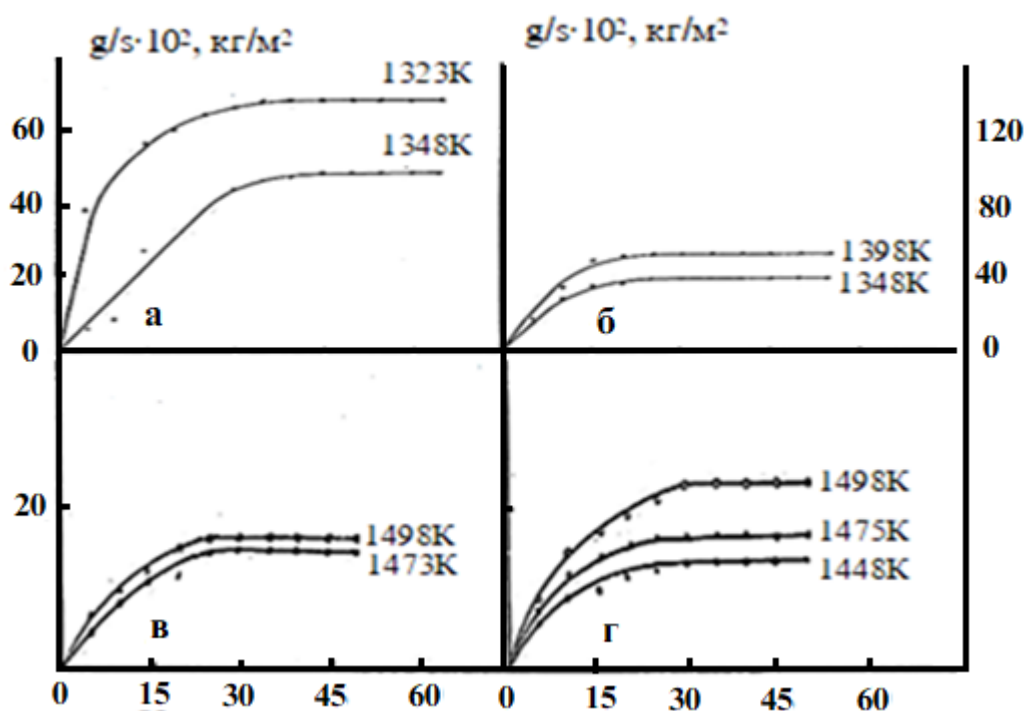
Окисление расплава, содержащего 66,7 мас.% кремния, соответствующего химическому соединению SrSi<sub>2</sub> с температурой плавления 1423К исследовано при температурах 1473 и 1498 К (рис 3.6 б). Как и

следовало ожидать, процесс окисления протекает с большими диффузионными затруднениями. Скорость окисления нарастает медленно. Наибольшее значение прироста массы расплава составляет  $18 \text{ мг/см}^2$  при температуре  $1498 \text{ К}$ , наименьшее -  $15 \text{ мг/см}^2$  при температуре  $1473 \text{ К}$ . Истинная скорость окисления изменяется в пределах от  $2,0 \cdot 10^{-4}$  до  $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Окисление данного расплава подчиняется параболическому закону и характеризуется высокой энергией активации  $374,7 \text{ кДж/моль}$  [95].

Окисление расплава, содержащего  $56 \text{ мас.}\%$  кремния (рис.3.6в) соответствующего эвтектическому составу с температурой плавления  $1317\text{К}$ , исследовали при температурах  $1348$ ,и  $1398\text{К}$ . Направление кинетических кривых подчеркивает параболический закон взаимодействия расплава с газовой фазой, лимитирующего диффузионными процессами. Истинная скорость окисления изменяется от  $5,0 \cdot 10^{-4}$  до  $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  Энергия активации достигает величины  $168,3 \text{ кДж/моль}$  [95].

На рисунке 3.6е приведены кинетические кривые окисления сплава, содержащего  $50 \text{ мас.}\%$  Si, полученные при  $1448$ ,  $1473$  и  $1498 \text{ К}$ . Характер кривых показывает, что окисление протекает по параболическому закону. Константы скорости окисления при данных температурах равняются  $1,9 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,6 \cdot 10^{-4}$  и  $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Энергия активации достигает величины  $273,4 \text{ кДж/моль}$  [95].

Сравнительная картина взаимодействия расплава Sr-Si с кислородом газовой фазы, представлена изохроннами окисления ( $10,20$  и  $40$  минут) на рисунке 3.7. Имеется определенная корреляция между диаграммой состояния и диаграммой окисляемости, т.е. максимуму на диаграмме состояния соответствует минимум на диаграмме окисляемости.



**Рисунок 3.6.** Кинетические кривые окисления расплавов системы Sr-Si, содержащих кремний, мас %: 76(а); 66,7 (б); 56(в); 50(г) [95]

Интерметаллические соединения  $SrSi$  и  $SrSi_2$  обладают минимальной скоростью окисления. На наш взгляд это объясняется сохранением ближнего порядка для указанных интерметаллидов при температурах 50-100<sup>0</sup>С выше линии ликвидуса. Добавление кремния в жидком стронции увеличивает скорость его окисления.

Исследование продуктов окисления расплавов системы Sr-Si методами ИКС и рентгенофазовым анализом свидетельствуют, что оксидный слой в зависимости от содержания компонентов расплава может состоять из  $SrO$ ,  $Sr_2SiO_4$ ,  $SrSiO_3$  и  $SrSi_2O_5$  (табл. 3.8, рис. 3.8) [95]. При этом решающая роль в соотношении атомов кремния и стронция в сложных оксидах отводится химическому составу расплавов. С увеличением доли атомов кремния в расплаве увеличивается доля его атомов в составе сложного оксидного слоя, формирующегося при окислении жидкого расплава.

Таблица 3.7

Кинетические и энергетические параметры окисления расплавов  
системы Sr-Si [95]

Химический состав Расплавов, мас. %		Температура плавления сплавов, К	Температура окисления расплавов, К	Истинная скорость окисления К·10 <sup>-4</sup> ; кг·м <sup>-2</sup> ·сек <sup>-1</sup>	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
Sr	Si				
100,0	0,0	1033	1048	2,7	100,9
			1073	3,4	
			1098	4,5	
88,0	12,0	973	1023	17,5	61,6
			1073	25,5	
			1123	33,3	
66,7	33,3	1300	1323	18,0	237,0
			1348	30,0	
50,0	50,0	1413	1448	1,9	273,4
			1473	2,6	
			1498	4,0	
44,0	56,0	1317	1348	5,0	168,3
			1398	8,0	
33,3	66,7	1423	1448	2,0	374,7
			1498	2,3	
24,0	76,0	1273	1323	3,3	355,0
			1348	12,5	
			1373	16,6	
0,0	100,0	1688	1703	6,6	175,9
			1753	18,8	

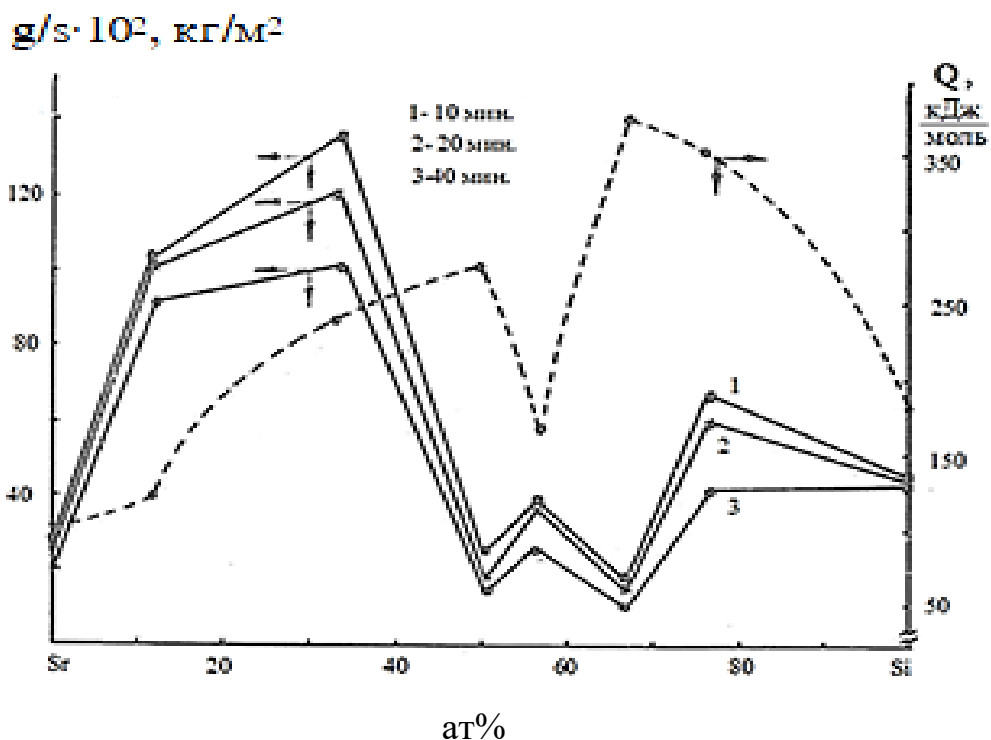
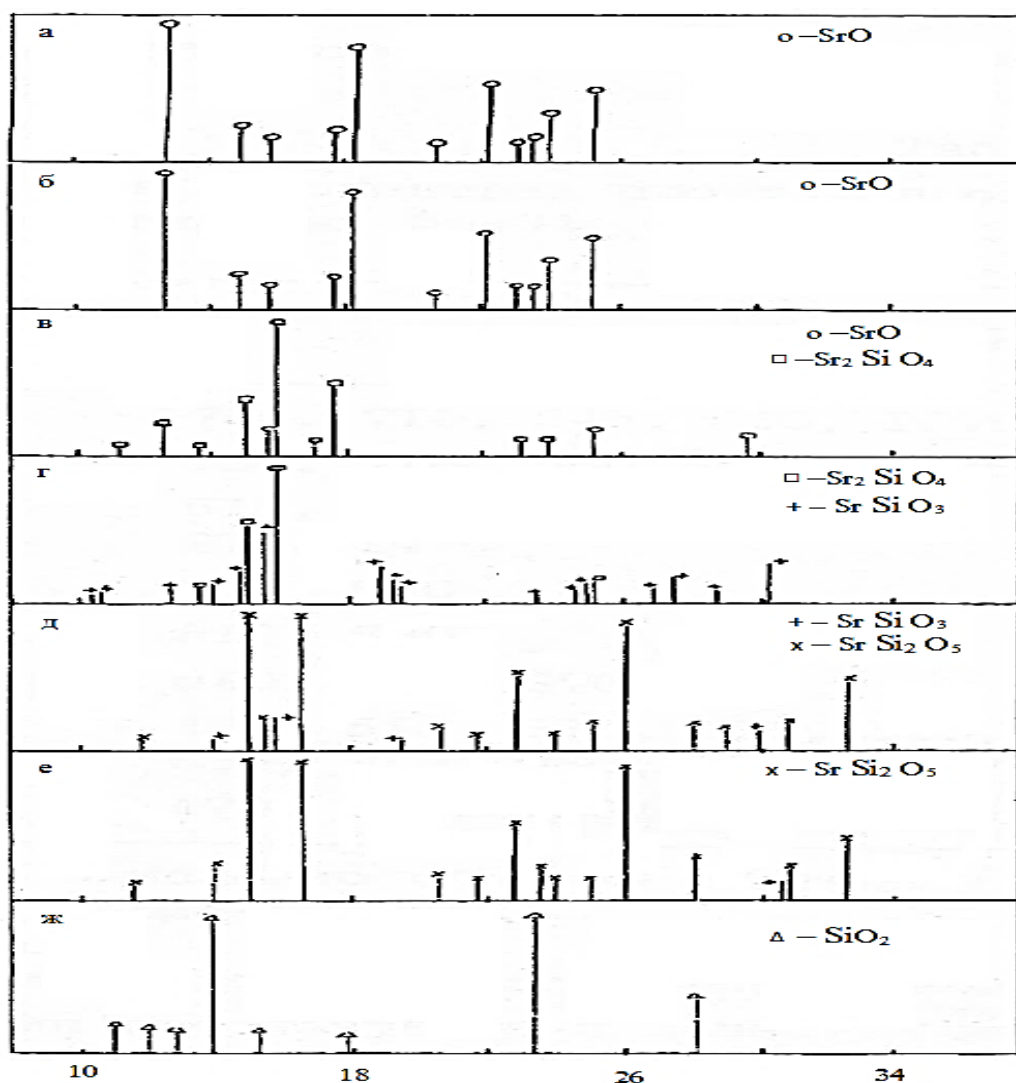


Рисунок 3.7.Изохронны окисления расплавов системы Sr-Si [95].

Таблица 3.8

Фазовый состав продуктов окисления расплавов системы Sr-Si [95]

Химический состав расплавов до окисления, мас. %		Фазовый состав продуктов окисления
Sr	Si	
100,0	0,0	SrO
88,0	12,0	SrO
66,7	33,3	Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
50,0	50,0	SrSiO <sub>3</sub> + Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
44,0	56,0	SrSiO <sub>3</sub> + SrSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
33,3	66,7	SrSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
0,0	100,0	SiO <sub>2</sub>



**Рисунок 3.8.** Штрих-дифрактограммы продуктов окисления расплавов системы Sr-Si. [95].

Так, если оксидный слой расплава, содержащего до 12 мас.% кремния, состоит лишь из SrO (табл.3.8) то продукт окисления расплава, содержащего 50 мас.% Si включает  $\text{SrSiO}_3$  и  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ . При окислении расплава с 66,7 мас.% кремния оксидный слой полностью состоит из  $\text{SrSi}_2\text{O}_5$ . т.е доля атомов кремния в формирующемся оксиде в 2 раза превышает долю атомов стронция. Результаты рентгенофазового анализа (рис. 3.8) подтверждаются ИКС-методом (табл.3.9) [95].



Таблица 3.9

Частоты в ИК-спектрах продуктов окисления расплавов системы Sr-Si [95].

Содержание кремния в расплаве, мас.%	Частота, см <sup>-1</sup>							
0,0	700	710	845	860	1070	1440-1520		
12,0	700	710	860	1070	1450			
33,3	510 970	530 1470	580-620	705	840	860	920	
50,0	510	530						
56,0	510	530						
66,7	510	920	970					
76,0	450 860	510 910	530 960	585 1020	610 1070	700 1440-1510	710	845
100,0	470	590	730	960	1035	1060		

### 3.4. Окисление расплавов системы барий-кремний

Расплавы бария с кремнием, алюминием, железом и другими элементами в металлургии используются в качестве лигатур, модификаторов и раскислителей. При этом, благодаря барию, в сталях наблюдается значительное изменение формы и количества неметаллических включений, а в чугунах при кристаллизации уменьшается отбеливаемость, являющаяся одним из нежелательных явлений. Известные в настоящее время лигатуры содержат различные количества активного элемента бария, доля которого в составе расплавов в значительной мере выбрана произвольно. Это в известной степени объясняется отсутствием в научной литературе данных,

относящихся к физико-химическим особенностям окисления бариевых расплавов в зависимости от их химического состава [96]

Система барий-кремний характеризуется наличием двух интерметаллических соединений  $BaSi$  и  $BaSi_2$ , последнее из которых плавится конгруэнтно. Эвтектика со стороны бария кристаллизуется при 87 мас. % бария и 900 К, а со стороны кремния при 22,7 мас. % Ba и 1293 К [40].

Окисление расплавов системы барий- кремний проведено авторами [97] на 4-5 сплавах и не дает представления о концентрационной зависимости константы скорости окисления. В связи с этим нами исследована кинетика окисления расплавов системы барий-кремний во всем диапазоне концентрации компонентов, с целью выбора состава лигатур, отличающихся наименьшей окисляемостью, при возможно высоком содержании бария в расплаве. Для этой цели были получены ряд расплавов, химический состав которых приведен в таблице 3.10. На рисунке 3.9 а приведены кинетические кривые изменения удельной массы образца в зависимости от времени для расплавов системы  $Ba \cdot Si$  [98]. Окисление чистого бария проводили в интервале температур 1023-1273 К. Характер кривых показывает, что окисление проходит по закону, приближающемуся к параболическому. Формирование оксидной пленки заканчивается к 30 минутам взаимодействия с кислородом воздуха. Рассчитанные значения скорости окисления изменяются от  $4,8 \cdot 10^{-4}$   $кг \cdot м^{-2} \cdot сек^{-1}$  при 1023 К до  $16,6 \cdot 10^{-4}$   $кг \cdot м^{-2} \cdot сек^{-1}$  при 1273. Энергия активации процесса окисления бария составляет 50,2 кДж/моль.[98]. Характерной особенностью кинетических кривых окисления эвтектического расплава, содержащего 13 мас.% кремния (рис.3.9а), является достаточно высокая первоначальная скорость окисления. Через 15-20 мин началось образование защитной пленки и закончилось к 45 минутам. Скорость окисления данного расплава при 1073, 1123 и 1273 К равна соответственно  $10,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $11,60 \cdot 10^{-4}$  и  $12,5 \cdot 10^{-4}$   $кг/м^{-2} \cdot сек^{-1}$ . Энергия активации составляет 19,2 кДж/моль [98].

Окисление расплава, содержащего 50 мас. % кремния (рис.3.9б), при температурах 1273, 1323 и 1373 К в течение 40-50 минут развивалось практически по линейному закону, затем в течение 10-15 минут по параболический. Таким образом, первоначально окисление происходило с образованием рыхлой пленки, далее образование оксида протекало с диффузионными затруднениями. Наибольший прирост массы данного расплава при 1373 К составила  $15,5 \text{ кг/м}^2$ , наименьший привес при 1273 К равняется  $80 \text{ мг/см}^2$ : Истинная скорость окисления изменяется от  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-4} \cdot \text{сек}^{-1}$  при 1273 К до  $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  при 1373 К. Энергия активации окисления исследуемого расплава составляет  $87,0 \text{ кДж/моль}$  [98].

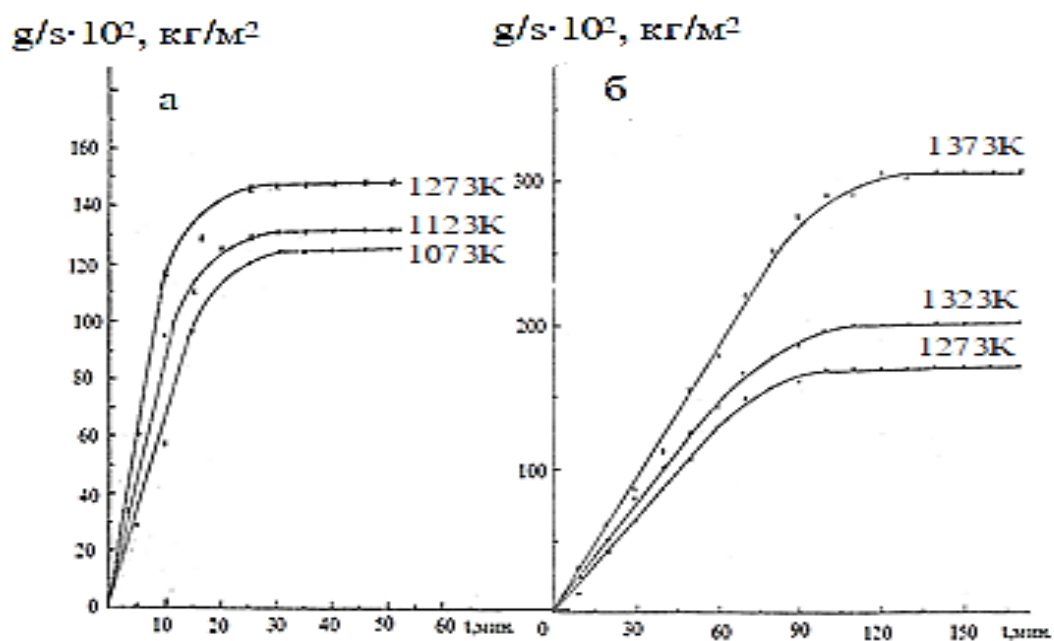
Окисление расплава, содержащего 66,7 мас.% кремния, соответствующего химическому соединению  $\text{BaSi}_2$  с температурой плавления 1453 К изучали при температурах 1523, 1573, 1623 К. Как и следовало ожидать, процесс окисления протекает с большими диффузионными затруднениями. Прирост массы нарастает медленно, наибольшее его значение, равное  $4,7 \text{ кг/м}^2$ , достигается при температуре 1623 К, а наименьшее  $-3,8 \text{ кг/м}^2$  при 1523 К. Окисление данного расплава подчиняется параболическому закону с энергией активации  $159,2 \text{ кДж/моль}$  [98].

Окисления сплава, содержащего 77,3 мас.% кремния, соответствующего эвтектическому составу с температурой плавления 1293К проводили при температурах 1373, 1423 и 1523К. Характер кинетических кривых подчеркивает параболический закон взаимодействия расплава с газовой фазой лимитирующийся диффузионными. Истинная скорость окисления изменяется от  $6,3 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  до  $10,0 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ , энергия активации достигает величины  $124,0 \text{ кДж/ моль}$  [98].

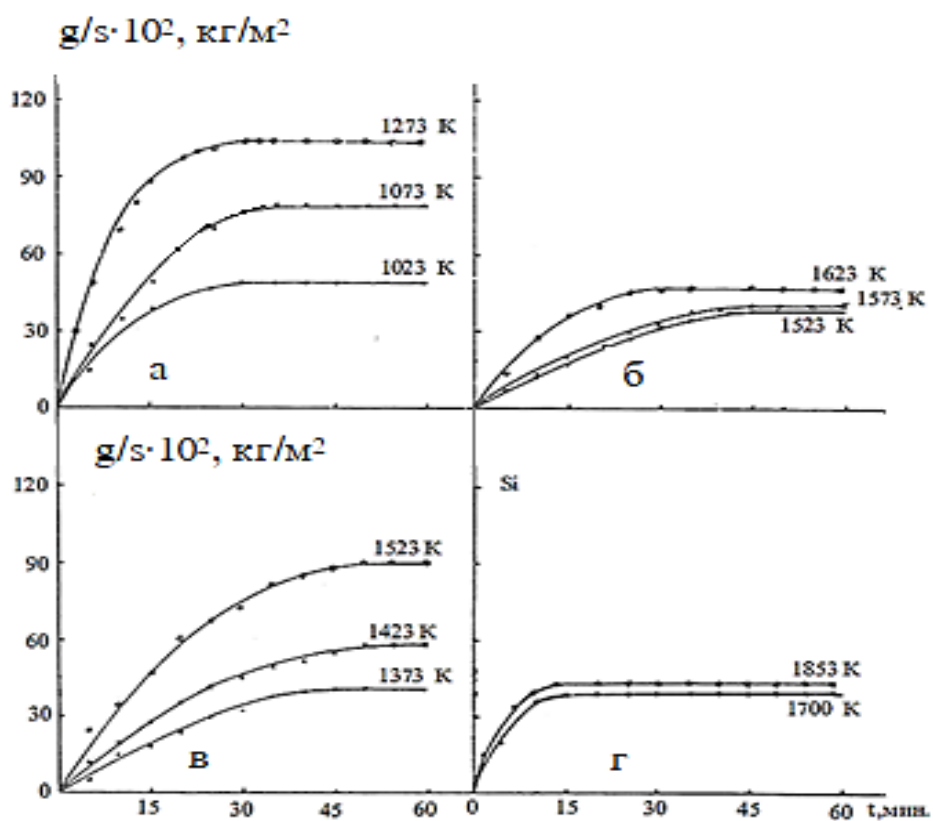
Таблица 3.10

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплавов системы барий-кремний [98]

Ba	Si	Температура плавления сплавов, К	Температура окисления расплавов, К	Истинная скорость окисления, $\text{К} \cdot 10^4, \text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
мас. %					
100,0	0,0	1000	1023	4,8	50,2
			1073	5,8	
			1273	16,6	
87,0	13,0	900	1073	12,5	19,2
			1123	11,0	
			1273	16,6	
50,0	50,0	1193	1273	2,1	87,0
			13,23	2,5	
			13,73	4,5	
33,3	66,7	1453	1523	2,5	159,2
			1573	3,5	
			1623	6,0	
22,7	77,3	1293	1373	6,3	124,0
			1423	8,6	
			1523	10,0	
12,0	88,0	1393	1523	2,6	-
5,0	95,0	1473	1623	22,0	-
0,0	100,0	1687	1703	6,6	175,0
			1853	18,8	



**Рисунок 3.9.** Кинетические кривые окисления расплавов системы Ba-Si, содержащих кремний, мас: % 13(а), 50(б) [98].



**Рисунок 3.10.** Кинетические кривые окисления расплавов системы Ba-Si, содержащих кремний, мас: % 0,00 (а), 66,7 (б), 77,26% (в), 100 (г) [98].

Кинетическая кривая окисления расплава, содержащего 88 мас. % кремния, характеризуется значительным прибылом массы в начальный момент времени (15-20 мин) и достигает максимальной величины  $22,5 \text{ кг/м}^2$  к 50 минутам. Наблюдалась значительная толщина оксидной пленки, образовавшейся на поверхности расплава. Истинная скорость окисления составляет  $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ . По полученным результатам построены изохронны окисления (рис.3.11), соответствующие 10, 20 и 40 минутам окисления расплавов Ba-Si в полном интервале концентраций. Анализ изохрон окисления показал, что наименьшими скоростями окисления обладают сплавы с содержанием кремния от 50 до 77,3 мас. %. Наибольшие скорости окисления наблюдаются у расплавов, содержащих 13 и 95 мас.% кремния.

Идентификация продуктов окисления расплавов системы Ba-Si методами ИКС (табл.3.12) и рентгенофазовым анализом (табл.3.11 и рис.3.12) показывают, что оксидный слой на расплавах, богатых барием (до 13 мас.% Si), в основном состоит из BaO, а также небольших включений оксида сложного состава –BaSiO<sub>3</sub>. Продукты окисления расплава, содержащего 50 мас.% Si, также состоят из BaO+ BaSiO<sub>3</sub>. В оксидных пленках расплавов с содержанием бария более 50 мас. % на дифрактограммах линий, относящихся к BaO, а также поглощения, относящиеся к связям Ba=O, не обнаруживается (табл. 3.12). Продукты окисления преимущественно состоят из BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. [98].

Как в системах с участием кальция и стронция, в сплавах системы Ba-Si также по мере увеличения содержания бария в сплавах наблюдается удвоение доли атомов кремния в составе сложных оксидов, формирующихся при окислении расплавов. На наш взгляд, при окислении вначале образуются простые оксиды BaO и SiO<sub>2</sub>, а затем по мере их взаимодействия формируются оксиды более сложных составов, т.е. BaSiO<sub>3</sub> и BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Первый оксид в составе которого соотношение атомов бария и кремния

равняется единице, преимущественно образуется при окислении сплавов, содержащих до 50 мас. % кремния, а второй оксид, в котором соотношение Si:Ba=2:1, образуется преимущественно при окислении сплавов, содержащих более 50 мас. % кремния.

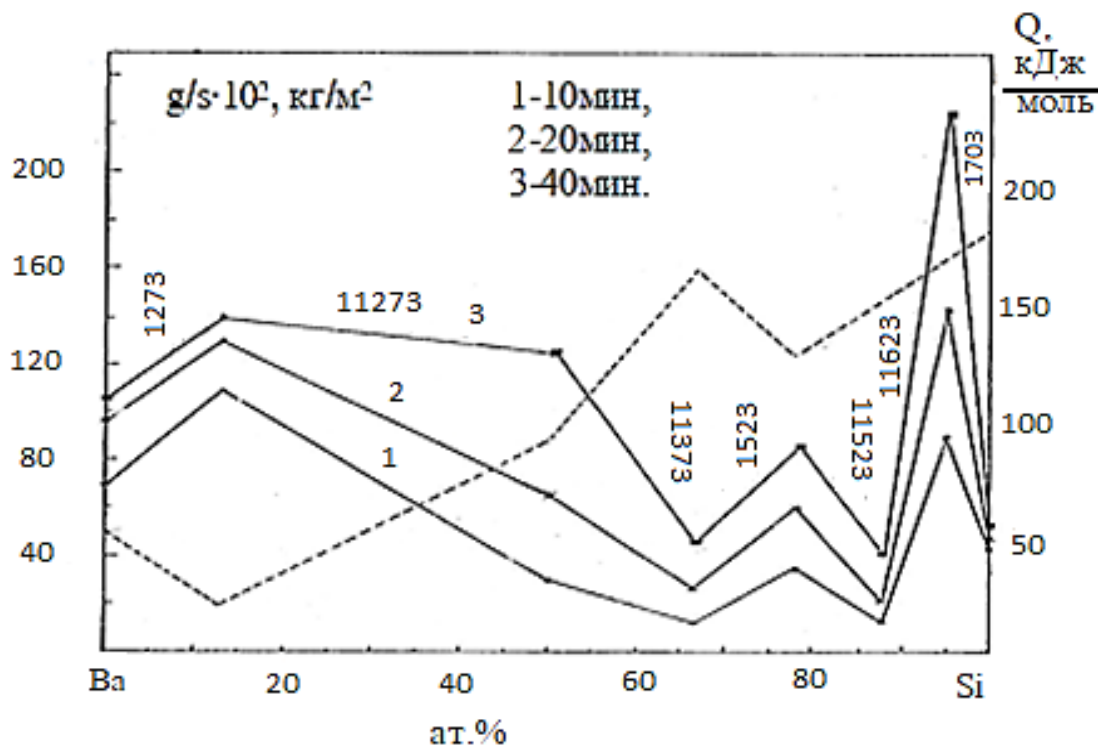


Рисунок 3.11. Изохронны окисления расплаво в системы барий- кремний[98]

Таблица 3.11

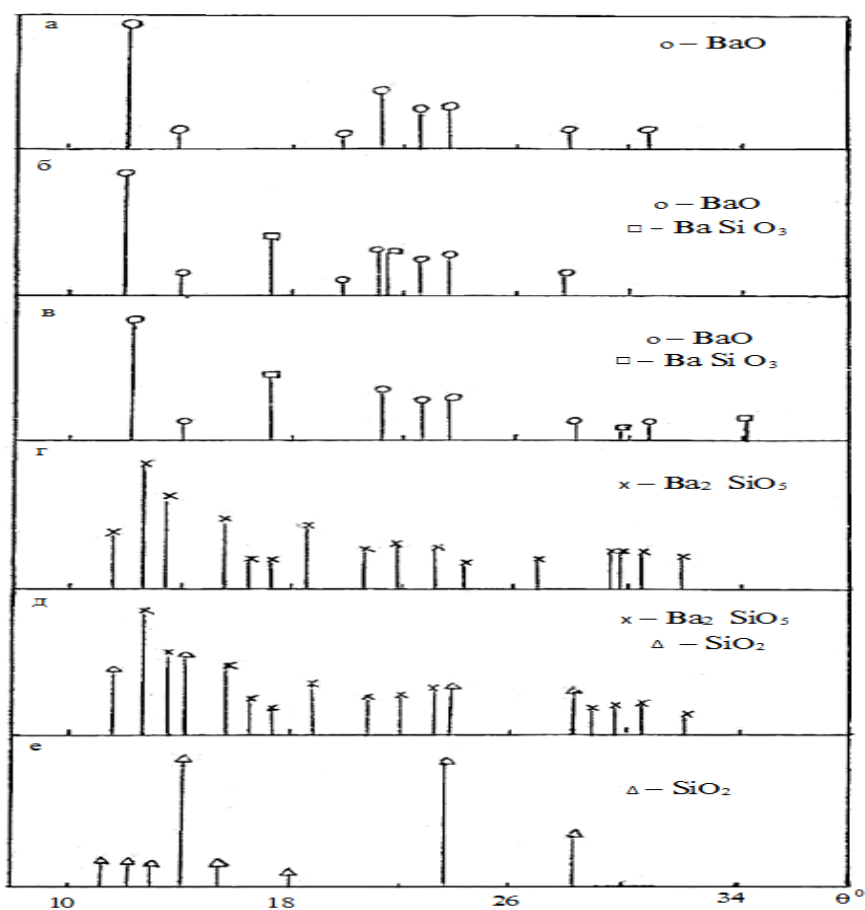
Фазовый состав продуктов окисления сплавов системы Ba-Si [99]

Химический состав сплавов до окисления, мас. %		Фазовый состав продуктов окисления
Ba	Si	
100,0	0,0	BaO
87,0	13,0	BaO + BaSiO <sub>3</sub>
50,0	50,0	BaO + BaSiO <sub>3</sub>
33,3	66,7	BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
22,7	77,3	BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +SiO <sub>2</sub>
0,0	100,0	SiO <sub>2</sub>

**Таблица 3.12**

Частоты в ИК- спектрах продуктов окисления расплавов системы Ba-Si [98]

Содержание кремния в расплаве, мас .%	Частота, см <sup>-1</sup>
0,0	695, 860, 1060, 1145, 1750
13,0	695, 860, 1040, 1060, 1445, 1750
50,0	465, 695, 800, 860, 965, 1085, 1020, 1450, 1750
66,7	950, 1450
77,3	495, 515, 695, 825, 910, 1450
100,0	470, 590, 730, 960, 1035, 1060



**Рисунок 3.12.** Штрих-дифрактограммы продуктов окисления расплавов системы Ba- Si, содержащие кремний, мас %: 0,0 (а); 13,0 (б); 50,0 (в); 66,7 (г); 77,3 (д); 100,0 (е) [99]



В оксидном слое, формировавшемся при окислении расплавов, содержащих более 77 мас. % кремния, кроме фазы  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$  обнаруживается также  $\text{SiO}_2$  (табл.3.11 и 3.12) [98].

Таким образом, формировавшиеся сложные оксиды на поверхности расплавов, относящихся к составам интерметаллических соединений, хорошо защищают их от дальнейшего окисления и значительно затормаживают процесс.

Об этом свидетельствуют глубокие минимумы на изохронных окислений расплавов систем ЦЗМ-Si. Видимо, пленки из сложных оксидов отличаются сплошностью и совершенством т.е. отсутствием дефектов, характерных для пористых пленок [98].

### **3.5. Окисление расплавов системы кальций –германий**

Кинетика окисления сплавов системы кальций-германий, нами исследована во всем диапазоне концентрации компонентов с целью выбора состава лигатур со стабильным составом, отличающихся наименьшей окисляемостью при высоком содержания кальция в сплаве.

Диаграмма состояния системы Ca-Ge характеризуется одним устойчивым химическим соединением  $\text{CaGe}$ , двумя неустойчивыми  $\text{Ca}_2\text{Ge}$ ,  $\text{CaGe}_2$  и двумя эвтектиками с содержанием 97,4 и 24,0 мас.% Ca и соответственно температурой плавления 1073 и 1038 К [40,98,101].

Кинетика окисления сплавов системы кальций- германий, содержащих 2.6; 33.3; 50.0; 66.7 мас % Ge исследовалось в атмосфере воздуха. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления данных сплавов приведены на рисунке 3.13 и в таблице 3.13 [99].

Жидкий сплав эвтектического состава с 2,6 мас .% Ge исследовали при температурах 1123 и 1148К (рис.3.13а). В течение первых 10 минут окисление протекает по линейному закону, затем приобретает

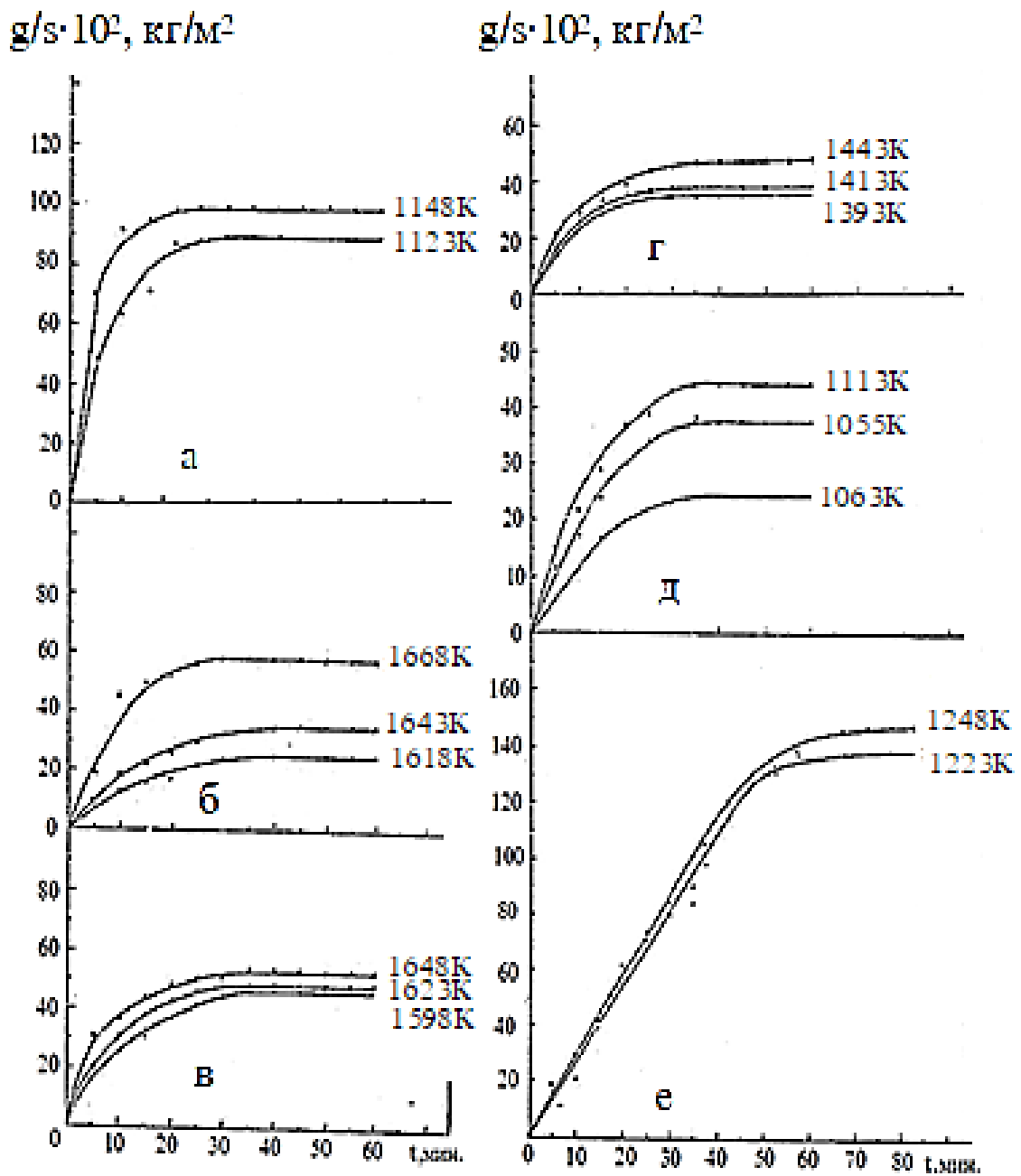
параболический вид. Максимальное значение величины  $\Delta g/s$  равняется  $100 \text{ мг/см}^2$ . Кажущаяся энергия активации достигает  $119 \text{ кДж/моль}$  [99].

Методами ИКС и рентгенофазовым анализом нами установлено, что продукты окисления данного сплава состоят из двух фаз  $\text{CaO}$  и  $\text{CaGeO}_3$  (табл.3.14 и 3.15).

Взаимодействие жидкого германия с газовой фазой при температурах  $1223$  и  $1248 \text{ К}$  (рис.3.13е) значительно отличается от окисления кальция длительностью первоначального этапа линейной зависимости величины  $\Delta g/s$  от  $t$ . Линейная зависимость сохраняется в течение  $45-50$  минут, далее по мере образования оксидной пленки характер окислительного процесса переходит в параболический и формирование защитной поверхности заканчивается к  $80$  минутам. Максимальная величина  $\Delta g/s$  при окислении германия равняется  $150 \text{ мг/см}^2$ , минимальная –  $140 \text{ мг/см}^2$ . Энергия активации составляет величину  $39,7 \text{ кДж/моль}$ . Методами ИКС и рентгенофазовым анализом нами установлено, что оксидная пленка над германием состоит лишь из  $\text{GeO}_2$  (табл. 3.13 и 3.14).

На рисунке 3.13 б приведены кинетические кривые окисления жидкого сплава системы  $\text{Ca-Ge}$ , содержащего  $33 \text{ мас \% Ge}$  ( $\text{Ca}_2\text{Ge}$ ) при температурах  $1618, 1646$  и  $1668 \text{ К}$ . Процесс характеризуется низкими скоростями окисления, кинетические кривые подчиняются параболическому закону. Рассчитанные значения истинной скорости окисления изменяются от  $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  до  $7,3 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ , соответственно при температурах  $1618 \text{ К}$  и  $1668 \text{ К}$ . Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет  $526,7 \text{ кДж/моль}$  [99]. Продукты окисления данного сплава, как и у предыдущего сплава, состоят из двух фаз:  $\text{CaO}$  и  $\text{CaGeO}_3$ . Это подтверждается двумя независимыми методами - ИКС и РФА (табл.3.14, 3.15). Сплавы, при окислении которых на поверхности формируется оксид сложного состава  $\text{CaGeO}_3$ , имеют высокие значения кажущейся энергии активации, что свидетельствует об их высоких защитных свойствах. Пленка

из данного оксида характеризуется минимальным количеством дефектов [99].



**Рисунок 3.13.** Кинетические кривые расплавов системы Ca – Ge, содержащих германий мас. %: 2,6(а);33,3 (б); 50 (в); 66,7(г); 76(д); 100 (е) [99,100].

Таблица 3.13

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплавов системы кальций-германий [99,100]

Ca	Ge	Температура плавления сплавов, К	Температура окисления расплавов, К	Истинная скорость окисления $\text{К} \cdot 10^{-4}, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
мас. %					
100,0	0,0	1115	1173 1273	5,2 7,5	44,8
97,4	2,6	1073	1123 1148	16,0 21,0	119,3
66,7	33,3	1593	1618 1643 1668	2,0 6,1 7,3	526,7
50,0	50,0	1573	1598 1623 1648	5,0 8,0 12,0	391,0
33,3	66,7	1103	1125 1145 1170	4,0 4,7 7,0	185,0
24,0	76,0	1038	1063 1088 1113	1,9 3,0 4,0	136,5
0,0	100,0	1211	1223 1248	4,4 4,7	39,8

**Таблица 3.14**

Частоты в ИК-спектрах продуктов окисления расплавов системы Ca-Ge [99,100].

Содержание германия в сплаве, мас. %	Частота, см <sup>-1</sup>							
	0,0	815	860	880	1150	1425	1460	1625
2,6	720	780	860	880	1085	1120	1425	1460
33,3	780	810	840	1425	1480			
50,0	500	580	780	840				
66,7	500	780	840					
100,0	525 1425	555 1460	585	880	965	1045	1100	1325

Окисление расплава, соответствующего химическому соединению CaGe (50 мас.% Ge) исследовали при температурах 1598, 1623 и 1648 К (рис.3.13в). Характер кривых показывает, что окисление расплава протекает по параболическому закону с диффузионными затруднениями. При температуре 1648 К привес ( $\Delta g/s$ ) массы соответствует величине, равной 54 мг/см<sup>2</sup>, а минимальный привес 48 мг/см<sup>2</sup> соответствует температуре 1618 К. Кажущаяся энергия активации равняется 391 кДж/моль [99].

Изохронны окисления сплавов системы Ca-Ge приведены на рисунке 3.13. Сплавы, содержащие 10-70 мас. % Ge отличаются высоким значением кажущейся энергии активации [99].

Оксидная пленка над данным расплавом состоит лишь из CaGeO<sub>3</sub>, за исключением небольших примесей из CaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (рис.3.15). Данный расплав также характеризуется высокими значениями кажущейся энергии активации.

Соотношение компонентов в расплаве определяет их соотношение в оксиде, формирующемся при окислении[99].

**Таблица 3.15**

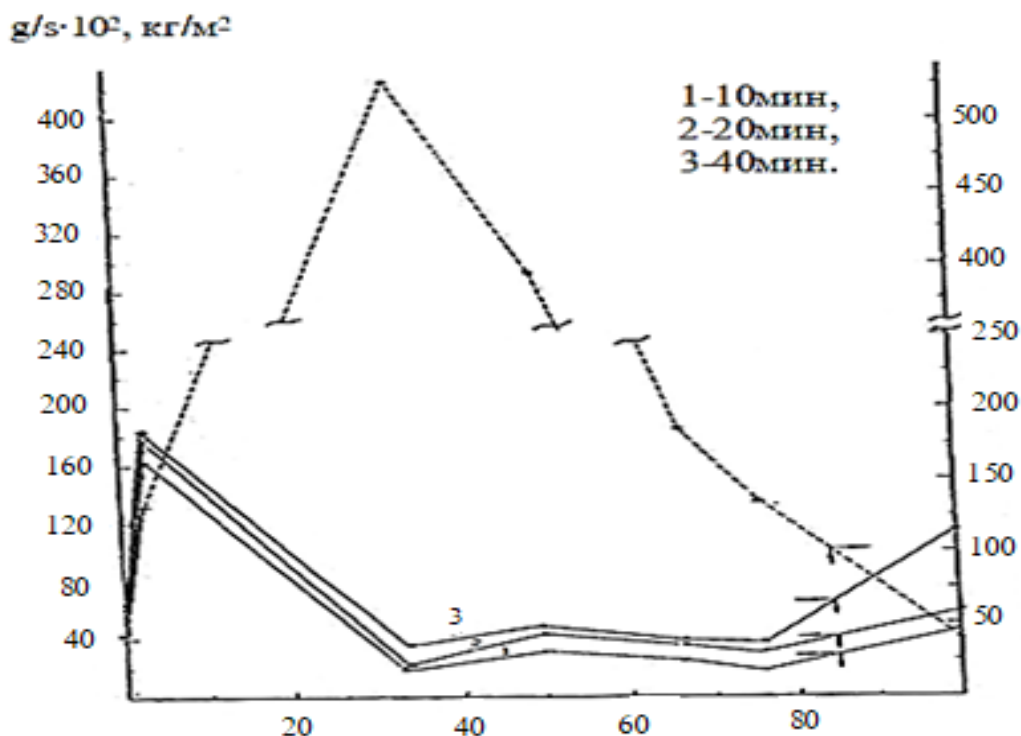
Фазовый состав продуктов окисления расплавов системы Ca-Ge [99,100]

Химический состав сплавов до окисления, мас. %		Фазовый состав продуктов окисления
Ca	Ge	
100,0	0,0	CaO
97,4	2,6	CaO+CaGeO <sub>3</sub>
66,7	33,0	CaO+CaGeO <sub>3</sub>
50,0	50,0	CaGeO <sub>3</sub>
33,3	66,7	CaGe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
24,0	76,0	CaGe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> + GeO <sub>2</sub>
0,0	100,0	GeO <sub>2</sub>

Окисление расплава, содержащего 66,7 мас. % Ge, соответствующего химическому соединению CaGe<sub>2</sub> с температурой плавления 1103 К, изучали при температурах 1120, 1145 и 1170 К (рис.3.13г). Вид кривых показывает, что окисление протекает по параболическому закону. Формирование оксидной пленки заканчивается к 40 минутам взаимодействия с кислородом воздуха. Истинная скорость окисления изменяется от  $4,0 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup> до  $7,0 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 186,5 кДж/моль. Методами ИКС (табл.3.14) и РФА (табл.3.15 и рис.3.15) нами показано, что при окислении данного расплава образуется сложный оксид состава CaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> [99].

Кинетика окисления расплава эвтектического состава, содержащего 76,0 мас.% Ge, исследована при температурах 1063, 1088 и 1113 К (рис.3.13д). Процесс характеризуется низкими скоростями окисления и протекает по механизму тонких пленок. Кинетические кривые подчиняются

параболическому закону с диффузионными затруднениями, процесс заканчивается на 50-й минуте. При температуре 1113 К привес составляет 44 мг/см<sup>2</sup>, а его минимальное значение 28 мг/см<sup>2</sup> соответствует температуре 1063 К. Кажущаяся энергия активации равняется 136,5 кДж/моль [99].



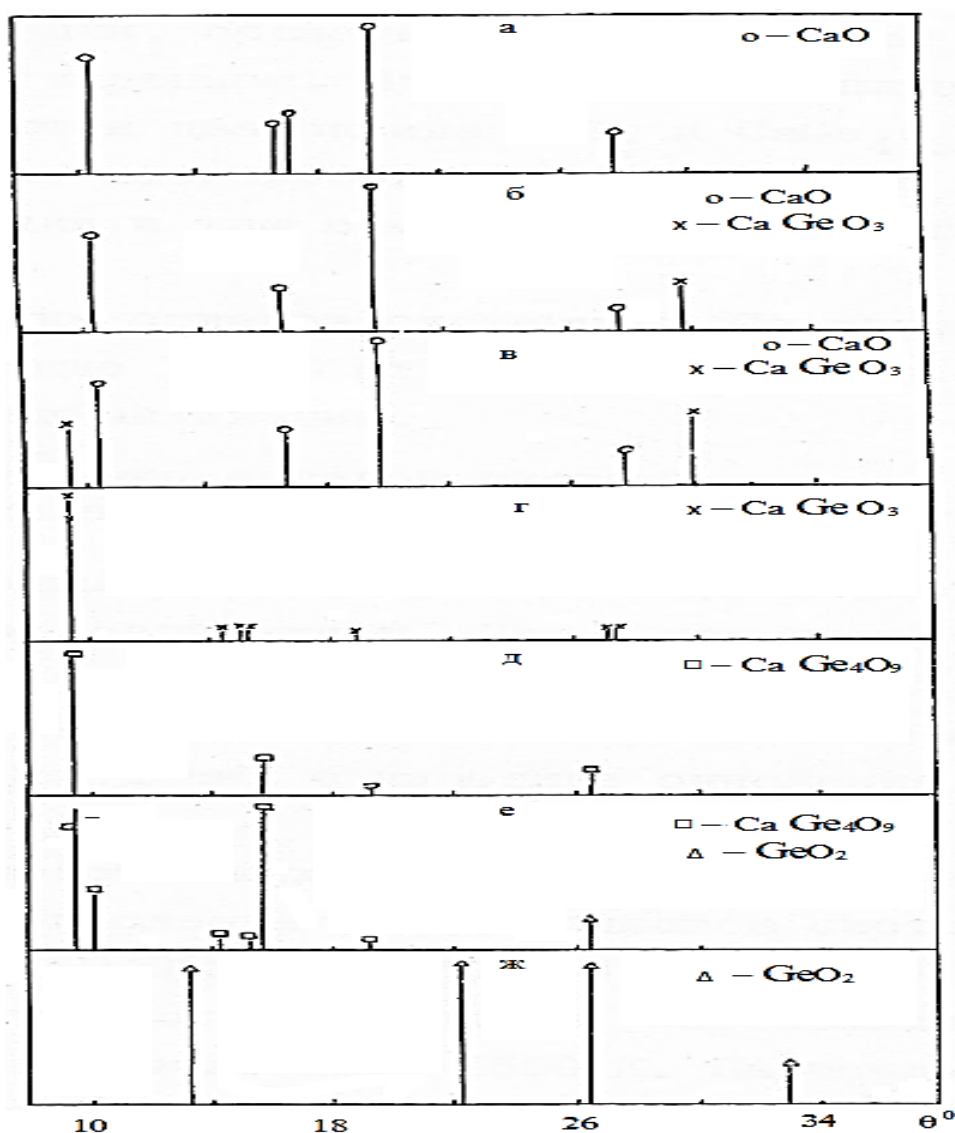
**Рисунок 3.14.** Изохоронны окисления расплавов системы Ca-Ge [99].

Данный сплав характеризуется более высоким значением энергии активации, чем чистый германий. Это во многом определяется составом оксидной пленки, образующейся над чистым жидким германием и его сплавом с кальцием. При окислении расплава эвтектического состава формируются два оксида GeO<sub>2</sub> и CaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (табл.3.15 и рис. 3.15). Образование второго оксида значительно уменьшает физические дефекты пленки и тем самым увеличивает его защитные свойства [99].

Взаимодействие жидкого германия с газовой фазой при температурах 1223 и 1248 К (рис.3.13е) значительно отличается от окисления кальция длительностью первоначального этапа линейной зависимости величины Δg/s от t. Линейная зависимость сохраняется в течение 45-50 минут, далее по мере

образования оксидной пленки характер окислительного процесса переходит в параболический и формирование защитной поверхности заканчивается к 80 минутам.

Максимальная величина  $\Delta g/s$  при окислении германия равняется  $150 \text{ мг/см}^2$ , минимальная –  $140 \text{ мг/см}^2$ . Энергия активации составляет величину  $39,7 \text{ кДж/моль}$ . Методами ИКС и рентгенофазовым анализом нами установлено, что оксидная пленка над германием состоит лишь из  $\text{GeO}_2$  (табл. 3.14 и 3.15) [99].



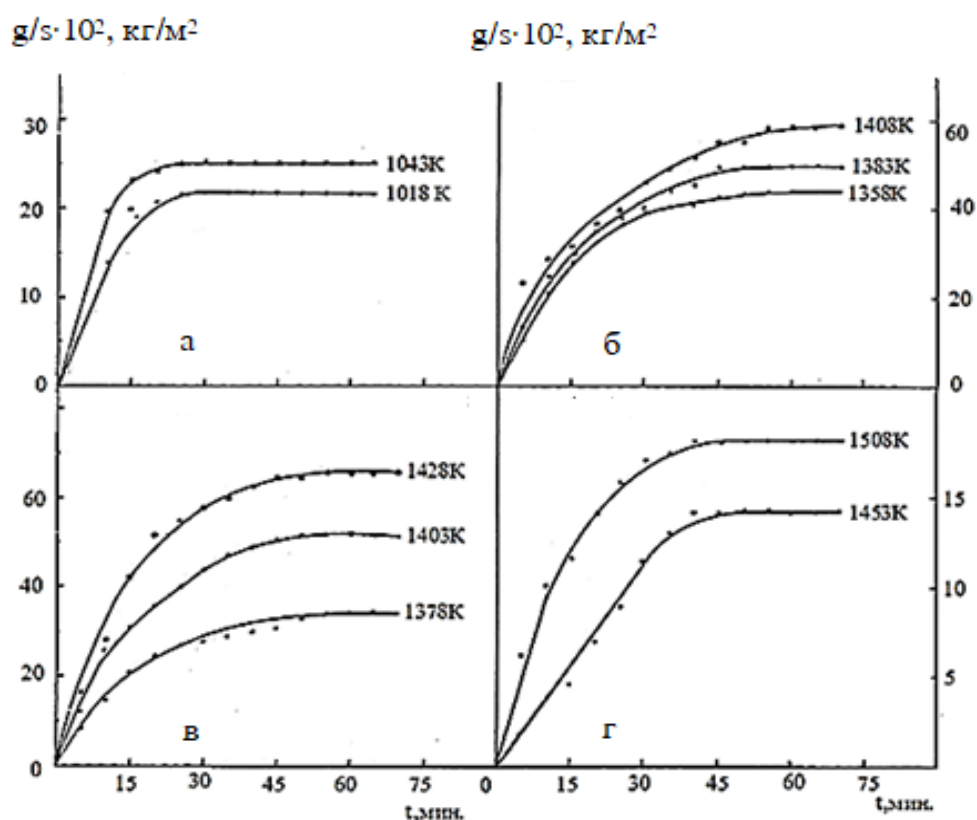
**Рисунок 3.15.** Штрих-рентгенограммы продуктов окисления расплавов системы Ca-Ge, содержащих германий, мас. %: 0,0 (а); 2,6 (б); 33,3 (в); 50,0 (г); 66,7 (д); 76,0 (е); 100,0 (ж) [99.100].



### 3.6. Окисление расплавов системы стронций-германий

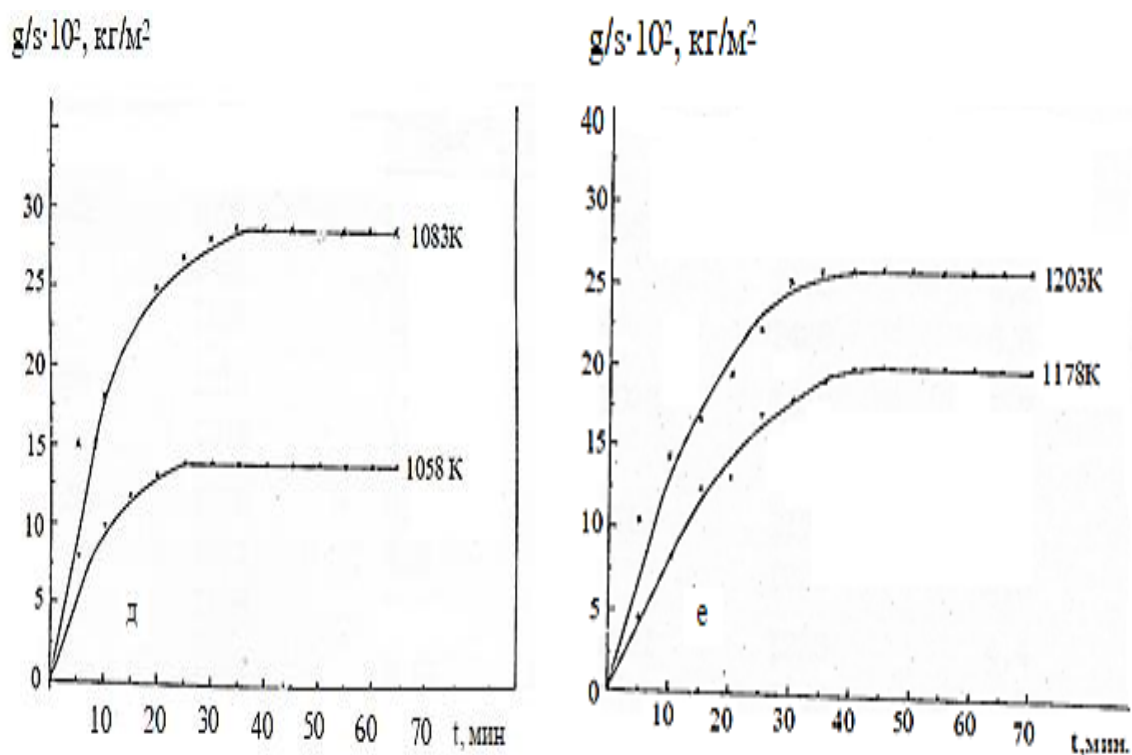
Диаграмма состояния системы Sr-Ge характеризуется одним устойчивым химическим соединением SrGe, двумя неустойчивыми Sr<sub>2</sub>Ge, SrGe<sub>2</sub> и двумя эвтектиками с содержанием 19,3 и 96,4мас.% Sr и соответственно температурами плавления 1028 и 987К. В литературе отсутствуют сведения о кинетике окисления расплавов системы Sr-Ge [40,35]

Нами методом высокотемпературной термогравиметрии изучена кинетические особенности окисления расплавов системы Sr –Ge, содержащих 3,6; 33,3; 50,0; 66,7; 80,7 и 91,6 мас .% Ge, а также расплавы из чистых компонентов, составляющих систему в высокотемпературном интервале 1018-1508К. Парциальное давление кислорода в газовой фазе равнялось 0,21атм [102].



**Рисунок 3.16.** Кинетические кривые окисления расплавов системы Sr-Ge, содержащих германий, мас.%.3,6 (а); 33,3 (б); 50 (в); 66,7 (г).

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления данных расплавов приведены на рисунке 3.16 и в таблице 3.16. Жидкий сплав эвтектического состава 3,6 мас. % Ge исследовали при температурах 1018 и 1043 К (рис. 3.16а). В течение первых 13 минут увеличение массы образца достигло  $22,5 \text{ мг/см}^2$ , затем процесс окисления протекает по параболическому закону и характеризуется быстрым образованием защитной оксидной пленки. Максимальное значение величины  $\Delta g/s$  равняется  $25 \text{ мг/см}^2$ . Энергия активации достигает значения  $151,5 \text{ кДж/моль}$ .



**Рисунок 3.17.** Кинетические кривые окисления сплавов системы Sr - Ge содержащих германий мас. %: 80,7 (д); 91,6 (е).

На рисунке 3.16б приведены кинетические кривые окисления расплава системы Ge-Sr, содержащего 33,3 мас.% Ge ( $\text{GeSr}_2$ ), полученные при температурах 1358, 1383 и 1408К. Характер кривых показывает, что окисление расплава протекает по параболическому закону с диффузионными затруднениями, процесс заканчивается на 70-й минуте. При температуре

1408 К максимальная скорость окисления соответствует значению величины  $\Delta g/s$ , равное  $60 \text{ мг/см}^2$ , а минимальная скорость  $45 \text{ мг/см}^2$ , соответствует температуре 1358К. Вычисленная энергия активации равняется  $218,5 \text{ кДж/моль}$ .

Окисление расплава, соответствующего химическому соединению GeSr (50 мас.%, Ge) исследовали при температуре 1453 и 1508 К. Процесс характеризуется низкими скоростями окисления, кинетические кривые (рис.3.16г) подчиняются параболическому закону, лимитирующим этапом которого являются диффузионные процессы в оксидной пленке. Энергия активации изучаемой реакции окисления достигает значительной величины  $452,1 \text{ кДж/моль}$ . Кинетические кривые окисления расплава состава  $\text{Ge}_2\text{Sr}$  (66,7 мас.% Ge), приведенные на рисунке 3.16 г, полученные при температурах 1378, 1403 и 1428К, отчетливо показывают параболический механизм взаимодействия с газом. В продолжение во времени, первоначальный этап образования оксидной пленки с защитными свойствами. Энергия активации этого процесса относительно высока и составляет  $280,0 \text{ кДж/моль}$ .

Кинетика окисления расплава эвтектического состава, содержащего 80,7 мас.% Ge (рис.3.17а), исследована при температурах 1058 и 1083 К. Отличительной особенностью зависимости  $\Delta g/s$  от времени является сравнительно небольшой начальный период формирования оксидной пленки, после образования которой значение величины удельного привеса при температуре 1083 К в два раза больше, чем при 1058 К. Энергия активации процесса окисления достигает  $208,5 \text{ кДж/моль}$ .

Расплав, содержащий 91,6 мас.% Ge, окисляли при температурах 1178 и 1203 К (рис,3.17б). Кинетические кривые, приближающиеся к параболической зависимости, характеризуют процесс как взаимодействие металлического расплава с кислородом газовой фазы, которое лимитируется диффузионными явлениями, т.е. переноса элементом через оксидную пленку.

Таблица 3.16

Кинетические параметры процесса окисления расплавов системы стронций-германий

Sr	Ge	Температура плавления сплавов, К	Температура окисления расплавов, К	Истинная скорость окисления кг·м <sup>-2</sup> , сек <sup>-1</sup>	Кажущаяся энергия активации Q, кДж/моль
мас. %					
100,0	0,0	1042	1073	2,7	100,9
			1098	3,4	
			1123	4,5	
96,4	3,6	987	1018	2,1	151,5
			1043	3,3	
66,7	33,3	1333	1358	3,5	218,5
			1383	4,1	
			1408	7,2	
50,0	50,0	1438	1453	0,53	452,1
			1508	2,1	
33,3	66,7	1353	1378	2,8	280,0
			1403	4,2	
			1428	6,6	
19,3	80,7	1028	1058	1,7	208,5
			1083	3,0	
8,4	91,6	1153	1178	1,3	210,6
			1203	2,0	
0,0	100,0	1211	1223	4,4	39,77
			1248	4,7	

В обобщенном виде изохронны окисления расплавов системы Sr -Ge при 10, 20 и 40 мин. приведены на рисунке 3.18. Добавки германия не-

сколько уменьшают скорость окисления жидкого стронция, о чем свидетельствует рост энергии активации окисления расплава с 3,6 мас.% Ge. Добавки стронция также уменьшают скорость окисления жидкого германия (табл.3.16). Из всех исследованных расплавов системы Ge-Sr наиболее устойчивым к окислению в жидком состоянии оказался сплав, соответствующий составу интерметаллида эквиатомного состава GeSr, плавящийся с открытым максимумом. Наряду с природой формирующихся оксидных пленок при окислении интерметаллида GeSr большое значение, видимо, имеет фактор ближнего порядка, т.е. при температурах, превышающих точку плавления на 25-75 К, имеют место группировки атомов, в которых сохраняются сильные межатомные взаимодействия. Это в свою очередь способствует высокой устойчивости расплава к кислороду газовой фазы.

Таким образом, исследования данной системы Ge-Sr в жидком состоянии с кислородом газовой фазы показали, что процессы протекают в основном по параболическому закону с диффузионными затруднениями. Окисление чистого германия развивается по линейному закону. Наибольшую энергию активации процесса окисления имеет сплав, соответствующий химическому соединению GeSr, а наименьшей- обладают чистые металлы и эвтектические сплавы.

Исследование продуктов окисления расплавов системы Sr-Ge методом ИКС и рентгенофазового анализа свидетельствуют, что оксидная пленка на расплавах, содержащих до 5 мас.% Ge, состоит лишь из SrO (табл.3.17 и 3.18). При окислении расплавов с более высоким содержанием германия (до 50 мас.%) наряду со SrO образуются так же сложные оксиды состава  $Sr_3GeO_5$  (рис.3.19). При содержании германия в сплавах более 50 мас.% в процессе окисления формируются оксиды следующих составов:  $SrGeO_3$ ,  $SrGe_4O_9$  и  $GeO_2$ . При этом оксид  $SrGeO_3$ , образуется лишь при окислении интерметаллида GeSr.

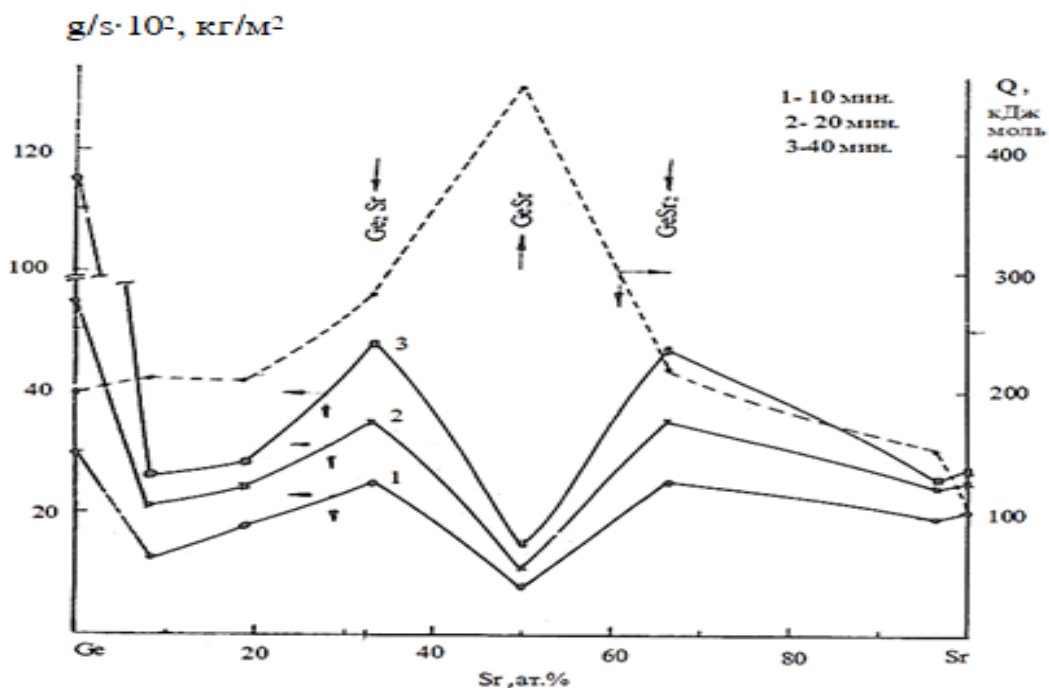


Рисунок 3.18. Изохронны окисления расплавов системы Sr- Ge.

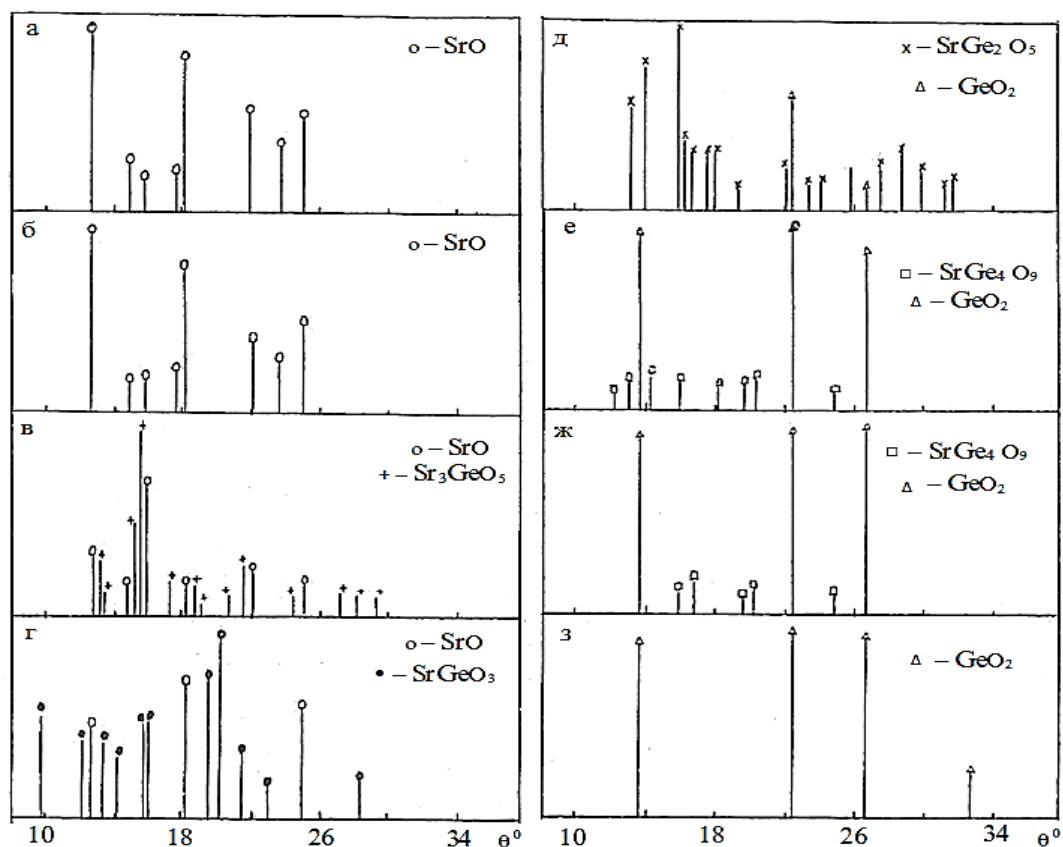


Рисунок 3.19. Штрих - дифрактограммы продуктов окисления расплавов системы. Sr-Ge, содержащие германий, мас. %: 0,0 (а); 3,6 (б); 33,3 (в); 50,0 (г); 66,7 (д); 80,7 (е); 91,6 (ж); 100,0 (з).

Таблица 3.17

Частоты в ИК-спектрах продуктов окисления расплавов системы Sr-Ge

Содержание германия в сплаве, мас. %	Частота, см <sup>-1</sup>
0,0	700, 710, 845, 860, 1070, 1440-1520
3,6	535, 590, 610, 700, 710, 860, 1035, 1450-1510
33,3	500, 680, 710, 730, 755, 795, 860, 1470,
50,0	580, 700, 760, 830, 860, 1030, 1115, 1470
66,7	505, 710, 755, 840, 860
80,7	585, 765, 800, 830, 860, 1460
91,6	525, 560, 585, 860, 880, 1035, 1460
100,0	525, 555, 585, 880, 965, 1945, 1100, 1325, 1425, 1460

Таблица 3.18

Фазовый состав продуктов окисления сплавов системы Sr-Ge

Химический состав сплавов до окисления, мас %		Фазовый состав продуктов окисления расплавов
Sr	Ge	
100,0	0,0	SrO
96,4	3,6	SrO
66,7	33,3	Sr <sub>3</sub> GeO <sub>5</sub> + SrO
50,0	50,0	SrO + SrGeO <sub>3</sub>
33,3	66,7	Sr Ge <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
19,3	80,7	GeO <sub>2</sub> + Sr Ge <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
8,4	91,6	GeO <sub>2</sub> + SrGe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
0,0	100,0	GeO <sub>2</sub>

Примечательно, что соотношение германия к стронцию в продуктах окисления данного сплава соответствует их соотношению в расплаве, т.е.  $\text{Ge}:\text{Sr} = 1:1$ . В дальнейшем с увеличением доли германия в сплавах в какой-то степени сохраняется соотношение компонентов в продуктах окисления. Например, продукты окисления расплава, в котором соотношение  $\text{Sr}:\text{Ge} = 1:4$  состоит из  $\text{SrGe}_4\text{O}_9$  и  $\text{GeO}_2$ . Среди описанных сложных оксидов, формирующихся при окислении расплавов системы  $\text{Sr}-\text{Ge}$ , высокими защитными свойствами отличается оксид состава  $\text{SrGeO}_3$ , формирующийся при окислении интерметаллида эквиатомного состава  $\text{SrGe}$ , кажущаяся энергия активации которого наиболее высокая среди исследованных сплавов и составляет 452 кДж/моль. Оксидная пленка над чистом германии состоит из  $\text{GeO}_2$  и характеризуется невысокими защитными свойствами.

### 3.7. Окисление расплавов системы барий-германий

Кинетика окисления расплавов системы барий-германий нами исследована во всем диапазоне концентрации компонентов с целью выбора состава лигатур стабильных сплавов, отличающихся наименьшей окисляемостью при высоком содержании бария в сплаве [40,103].

Система барий-германий характеризуется наличием следующих интерметаллических соединений  $\text{Ba}_2\text{Ge}$ ,  $\text{Ba}_5\text{Ge}_3$ ,  $\text{BaGe}-\text{Ba}_3\text{Ge}_4$ ,  $\text{BaGe}_2$ ,  $\text{Ba}_3\text{Ge}_4$  [8] и  $\text{BaGe}_4$ , [104]. Соединение  $\text{BaGe}$ , плавится конгруэнтно. Эвтектика со стороны бария кристаллизуется при 96 мас. % бария и 818 К, а со стороны германия - при 80,5 мас. % германия и 1088 К [207]. Химический состав исследованных сплавов приведен в таблице 3.19. [105] Кинетику окисления жидкого сплава эвтектического состава, содержащего 4 мас. %  $\text{Ge}$ , исследовали при температурах 873 и 923К. В течение 10 минут увеличение массы образца достигло 40 мг/см<sup>2</sup>, затем процесс окисления протекает по параболическому закону и характеризуется быстрым образованием защитной оксидной пленки. Максимальное значения увеличении  $\Delta g/s$



Таблица 3.19

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплавов системы барий-германий [134]

Ва	Ge	Температура плавления сплава, К	Температура окисления расплава, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активаци, кДж/моль
мас. %					
100,0	0,0	1002	1023 1073 1273	4,8 5,8 16,6	50,2
96,0	4,0	818	873 923	4,0 7,0	79,9
75,0	25,0	1173	1223 1273 1323	10,0 17,0 13,0	120,6
66,7	33,3:	1273	1373 1423	22,0 25,0	127,7
50,0	50,0	1418	1473 1523 1573	3,3 5,4 8,8	262,0
19,5	80,5	1088	1133 1183 1233	8,0 12,0 19,0	104,3
8,5	91,5	1173	1273 1323	10,0 16,0	72,0
0,0	100,0	1211	1223 1248	4,4 4,7	39,8

равняется  $68 \text{ мг/см}^2$  (рис. 3.20а), кажущаяся энергия активации достигает значения  $79,97 \text{ кДж/моль}$ . Оксидная пленка сплава в основном состоит из ВаО (табл.3.20 и 3.21).

Сплав, содержащий 25 мас.% Ge окисляли при температурах 1223, 1273 и 1323 К. Характер кривых показывает, что окисление расплава протекает по параболическому закону с диффузионными затруднениями и процесс заканчивается на 60-й минуте. Максимальное значение величины  $\Delta g/s$  равняется  $220 \text{ мг/см}^2$  (рис. 3.20б). Кажущаяся энергия активации достигает значения  $120,6 \text{ кДж/моль}$ . Продукты окисления данного расплава состоят из двух фаз: ВаО и ВаGeO<sub>4</sub> (рис.3.20) [105].

На рисунке 3.20в приведены кинетические кривые окисления жидкого расплава системы Ва-Ge, содержащего 33,3 мас.% Ge (Ва<sub>2</sub>Ge), при температурах 1323, 1373 и 1423 К. В течение первых 10 минут окисление протекает по линейному закону, затем приобретает параболический характер.

В штрих-дифрактограммах продуктов окисления рассматриваемого сплава преобладают интенсивности, относящиеся к оксиду германия GeO<sub>2</sub> (рис.3.20). Это подтверждается также ИКС-исследования (табл.3.20). Это свидетельствует, что первоначально окисление проходило с образованием рыхлой пленки, далее процесс протекал с диффузионными затруднениями. Максимальный привес данного расплава при 1423 К составил  $265 \text{ мг/см}^2$ . Истинная скорость окисления изменяется от  $16 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  при 1323 К до  $25 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  при 1423 К. Энергия активации окисления исследуемого расплава составляет  $70,4 \text{ кДж/моль}$  [105].

Методами ИК-спектроскопия и РФА установлено, что оксидная пленка сплава, содержащего 33,3 мас.% Ge, состоит лишь из Ва<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> (табл.3.20 и 3.21) [105].

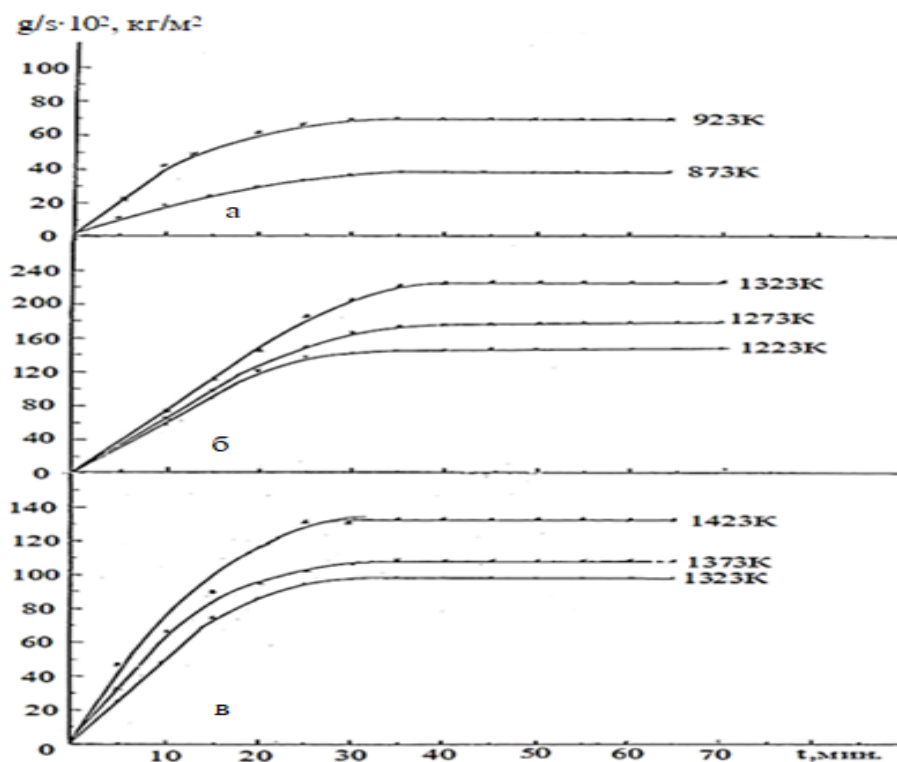


Рисунок 3.20. Кинетические кривые окисления расплавов системы Ва-Ge, содержащих германий, мас. %: 4,0(а);25(б);33,3(в) [105].

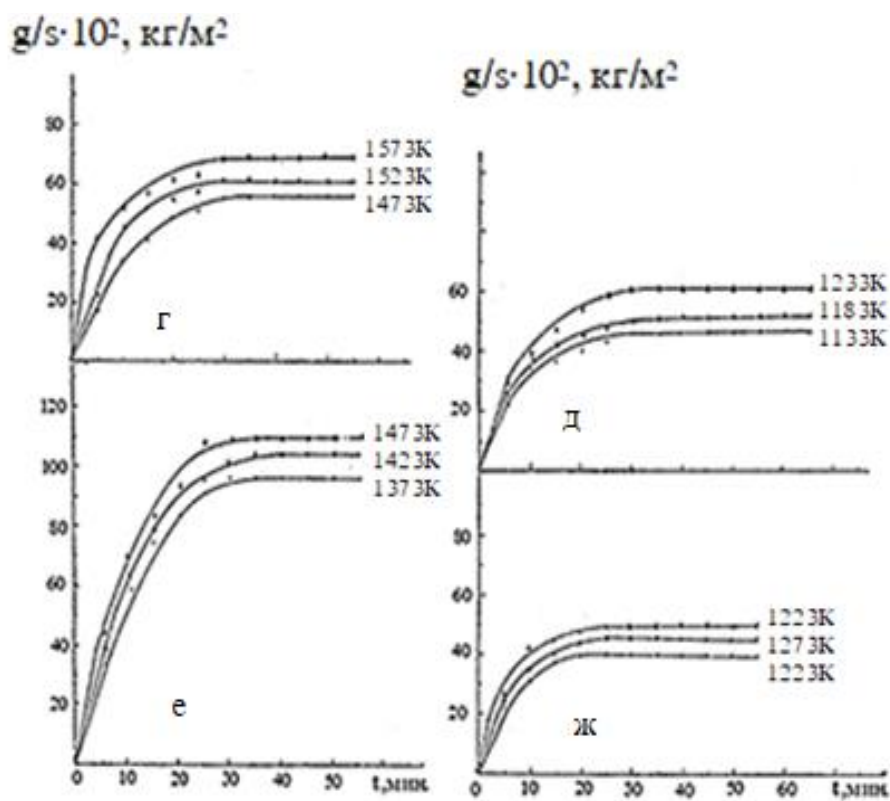


Рисунок 3.21 (б) Кинетические кривые окисления расплавов системы Ва-Ge, содержащих германий, мас. % 50(г); 66,7(д); 80,5 (е); 91,5 (ж) [105].

На рисунке 3.21г приведены кинетические кривые окисления расплава, соответствующего химическому соединению  $\text{BaGe}$  (50 мас.% Ge). Исследования проведены при температурах 1473, 1523 и 1573К. Процесс характеризуется низкими скоростями окисления, кинетические кривые подчиняются параболическому закону, лимитирующим этапом которого являются диффузионные процессы в оксидной пленке. Для сплава данного состава при температуре 1573К максимальная величина привеса  $\Delta g/s$  равна  $34 \text{ мг/см}^{-2}$ , минимальный привес  $27 \text{ мг/см}^{-2}$ , соответствует температуре 1473К. Вычисленная энергия активации равняется 262 кДж/моль. Сложный оксид состава  $\text{BaGeO}_3$  образуется лишь при окислении расплава, в котором соотношение Ba: Ge =1:1. Это соотношение сохраняется также, между компонентами в продуктах окисления (табл.3.20 и 3.21). Данный оксид отличается высокими защитными свойствами, о чем свидетельствует высокое значение кажущейся энергии активации, равное 262 кДж/моль [105].

Окисление расплава, содержащего 66,7 мас.% Ge, соответствующего химической соединению  $\text{BaGe}_2$  с температурой плавления 1323 изучали при температурах 1373, 1423 и 1473 К (рис. 3.21д). Характер кривых показывает, что окисление протекает по параболическому закону. Формирование оксидной пленки заканчивается к 30 минутам взаимодействия с кислородом воздуха. Рассчитанные значения истинной скорости окисления изменяются от  $11 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  до  $13,33 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  [105].

Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 115 кДж/моль. Продукты окисления данного расплава состоят из  $\text{BaGe}_4\text{O}_9$  и  $\text{GeO}_2$  (рис.3.23).

Появление  $\text{GeO}_2$  в составе оксидной пленки несколько ухудшает его защитные свойства, о чем свидетельствует резкое падение величины кажущейся энергии активации от 262 кДж/моль для сплава с 50 мас.% Ge до 115,2 кДж/моль для данного сплава, содержащего 66,7 мас.% Ge.

Таблица 3.20

Частоты в ИК-спектрах продуктов окисления расплавов системы Ва-Ge [105]

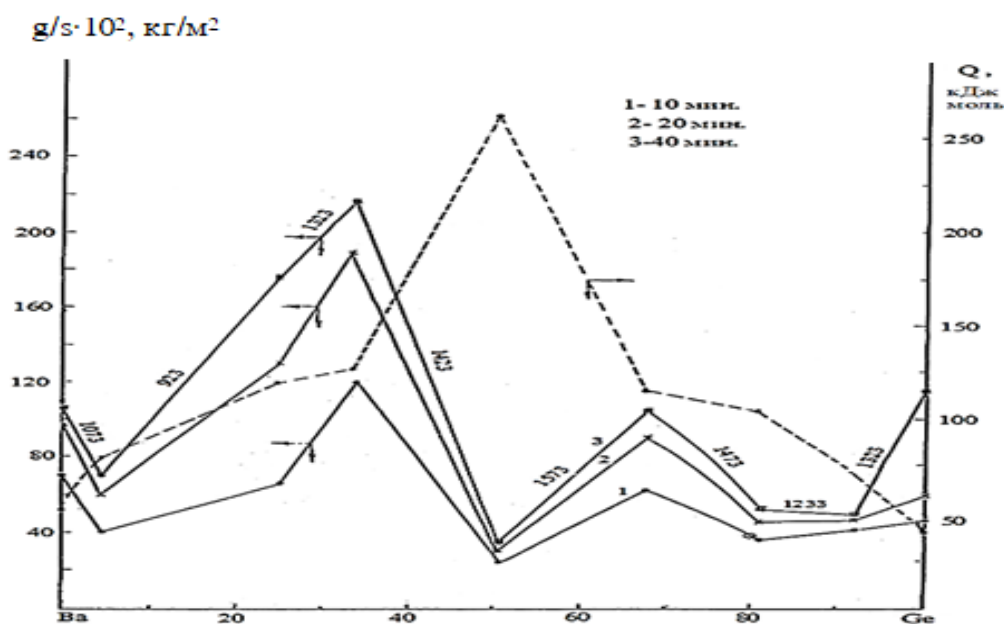
Содержание германия в расплаве, мас. %	Частота, см <sup>-1</sup>
0,0	695, 860, 1060, 1145, 1750
4,0	695, 860, 1060, 1420-1490
25,0	535, 695, 725, 750, 860, 1060, 1435
33,3	695, 725, 750, 860, 1060, 1435
50,0	530, 585, 630, 695, 720, 750, 860, 1120, 1445
66,7	530, 625, 695, 730, 750, 880, 1120
91,5	695, 730, 750, 880, 965, 1425
100,0	525, 550, 585, 880, 965, 1045, 1100, 1325, 1425, 1460

Таблица 3.21

Фазовый состав продуктов окисления расплавов системы Ва-Ge [105]

Химический состав расплавов до окисления, мас. %		Фазовый состав продуктов окисления расплавов
Ва	Ge	
100,0	0,0	BaO
96,0	4,0	BaO
75,0	25,0	BaO+Ba <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub>
66,7	33,3	Ba <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub>
50,0	50,0	BaGeO <sub>3</sub>
33,3	66,7	BaGe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> + GeO <sub>2</sub>
19,5	80,5	BaGe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> + GeO <sub>2</sub>
8,5	91,5	BaGe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> + GeO <sub>2</sub>
0,0	100,0	GeO <sub>2</sub>

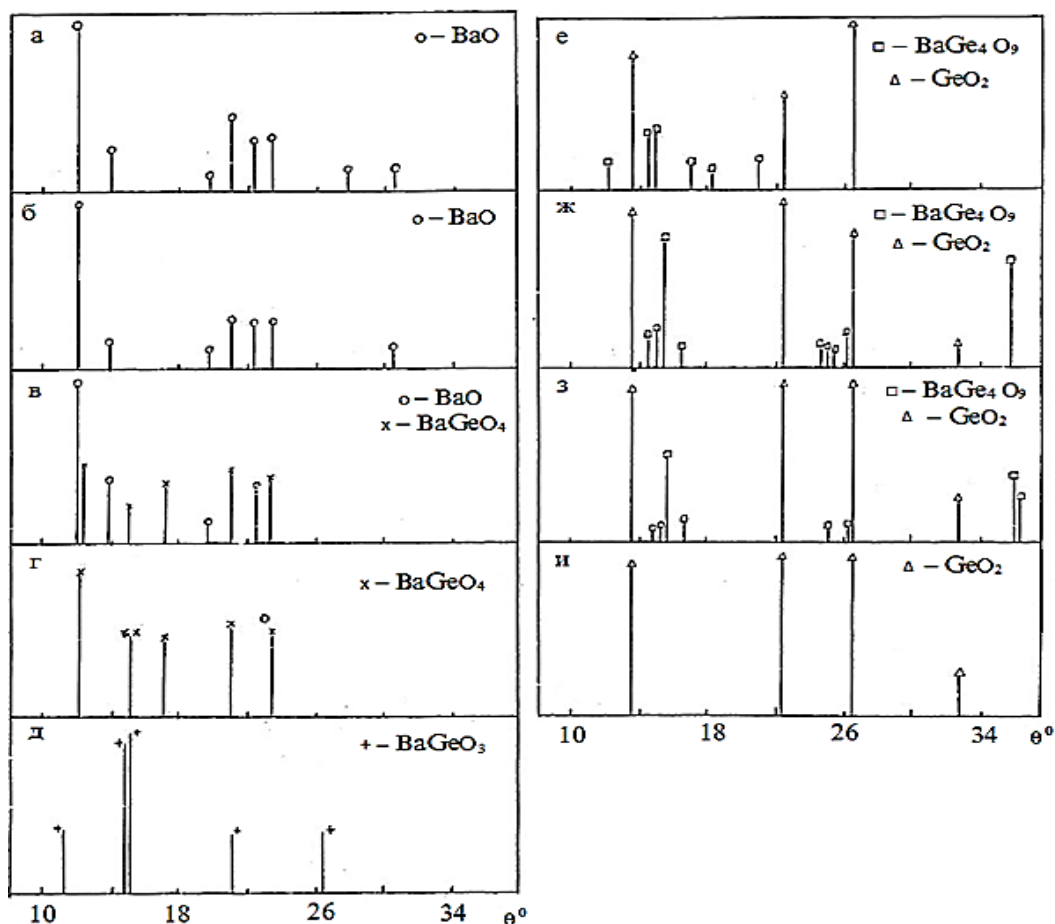
Кинетика окисления расплава эвтектического состава, содержащего 80,5 ма. % Ge, исследована при температурах 1133, 1183 и 1233 К. Процесс характеризуется низкими скоростями окисления. Кинетические кривые окисления (рис.3.21е) подчиняются параболическому закону. Истинная скорость окисления изменяется от  $8,0 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup> до  $19,0 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>. Кажущаяся энергия активации равна 104,2 кДж/моль. При окислении данного сплава также образуется смесь оксидов, ВаGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> и GeO<sub>2</sub>, которые обладают невысокими защитными свойствами (рис.3.23) [105].



**Рисунок 3.22.** Изохронны окисления расплавов системы Ва-Ge [134]

Сплав, содержащий 91,5 мас.% Ge, окисляли при температурах 1223, 1273 и 1323 К. Кинетические кривые (рис.3.21ж), приближающиеся к параболической зависимости, характеризуют процесс, как взаимодействие металлического расплава с кислородом газовой фазы, который лимитируется диффузионными явлениями, т.е. массопереносом через оксидную пленку, а энергия активации равняется 127,7 кДж/моль.

В штрих-дифрактограммах продуктов окисления рассматриваемого расплава преобладают интенсивности, относящиеся к оксиду германия SeO<sub>2</sub> (рис.3.23). Это подтверждается также ИКС исследованиями (табл.3.20) [105].



**Рисунок 3.23.** Штрих-дифрактограммы продуктов окисления расплавов системы Ba-Ge, содержащие германий, мас. %: 0,0 (а); 4,0 (б); 25,0 (в); 33,3 (г); 50,0 (д); 66,7 (е); 80,5 (ж); 91,5 (з); 100,0 (и) [105].

В обобщенном виде изохронны окисления расплавов системы Ba-Ge при 10, 20 и 40 мин. приведены на рисунке 3.19. Добавка германия несколько уменьшают скорость окисления жидкого бария, о чем свидетельствует рост энергии активации окисления сплава с 4 мас. % Ge. Добавки бария также уменьшают скорость окисления жидкого германия за счет образования более сложных оксидов состава  $BaGe_4O_9$  и  $BaGeO_3$ , отличающихся высокими защитными свойствами.

### 3.8. Обсуждение результатов

Исследование кинетики окисления расплавов систем ЦЗМ- Si, ЦЗМ-Ge в широком диапазоне составов и при температурах, превышающих линии

ликвидуса на 50, 100 и 150°C, давало нам возможность сделать некоторые обобщения и выводы. Известно, что имеется определенная связь между температурой плавления (разложения) соединения, теплотой образования и его термической устойчивостью.

Химическая устойчивость соединения в атмосфере газовой фазы при высоких температурах характеризуется энергией активации процесса его окисления. В системах ЦЗМ-Si и ЦЗМ-Ge имеет место кристаллизация ряда интерметаллидов, состав и температура плавления (разложения). Общим для этих групп сплавов является наличие интерметаллидов составов ЦЗMSi, ЦЗMGe и ЦЗMSi<sub>2</sub>, ЦЗMGe<sub>2</sub>. Что касается соединений состава ЦЗМ<sub>2</sub> Ge то они кристаллизуются только в системах с участием германия. Другой отличительной чертой является то, что интерметаллические соединения ЦЗМ с германием в основном плавятся с разложением (за исключением соединений эквиатомного состава ЦЗMGe). Определенные различия имеются также внутри подгруппы ЦЗМ. Так, по многим свойствам интерметаллиды с участием стронция и бария отличаются от таковых с участием кальция, что объясняется, на наш взгляд, близостью физико-химических характеристик стронция и бария, чем стронция и кальция. Эти отличия и общности в характере взаимодействия компонентов в системах ЦЗМ-Si и ЦЗМ-Ge в определенной степени проявились также при экспериментальном определении кажущейся энергии активации процесса окисления жидких двойных сплавов, в широком интервале концентрации компонентов.

Так, для интерметаллидов состава ЦЗMSi и ЦЗMGe наиболее высокие значения кажущейся энергии активации процесса окисления характерны для соединений с участием стронция - SrSi (SrGe), как наиболее химически устойчивого (табл.3.22). Установленная особенность сохраняется также и для групп ЦЗMSi<sub>2</sub> и ЦЗMGe<sub>2</sub>. Внутри этих групп высокие значения кажущейся энергии активации присущи также интерметаллидам кремния и германия со



стронцием. Если для интерметаллидов зквиатомного состава  $\text{ШЗМSi}$  и  $\text{ШЗМGe}$  замена кремния на германий в молекуле интерметаллида способствует увеличению значения кажущей энергии активации окисления, то аналогичная замена для интерметаллидов составов  $\text{ЩЗМSi}_2$  и  $\text{ЩЗМGe}_2$  приводит к уменьшению величины кажущейся энергии активации.

Для интерметаллидов состава  $\text{ЩЗМ}_2\text{Ge}$  при переходе от кальция к стронцию наблюдается закономерное уменьшение величины кажущейся энергии активации. При этом имеется определенная корреляция между температурой плавления соединений и энергией активации окисления.

Высокие значения кажущейся энергию активации окисления, характерные для соединений стронция, объясняются, на наш взгляд, сохранением ближнего порядка при температурах 50-150°C выше линии ликвидуса для группировок атомов определенного стехиометрического состава в системах стронция с кремнием и германием.

Наряду с этим, немаловажная роль при определении механизма окисления отводится оксидным пленкам, формирующимся в процессе окисления на поверхности расплавов. Так, анализ продуктов окисления расплавов систем  $\text{ЩЗМ}$ -кремний и  $\text{ЩЗМ}$ -германий свидетельствует о существенной роли фазового состава оксидных пленок на кинетику процесса.

Изученна фазовый состав продуктов окисления некоторых интерметаллидов систем  $\text{ЩЗМ-Si}$  и  $\text{ЩЗМ-Ge}$ . Наблюдается определенная связь между соотношением компонентов в сплаве и в оксидных пленках. При формировании сложных оксидов на поверхности интерметаллидов с увеличением доли кремния (германия) в составе интерметаллического соединения растет его содержание в составе оксида. Оксиды сложных составов обладают более высоким защитными свойствами, чем простые оксиды, о чем свидетельствуют значения кажущейся энергии активации окисления интерметаллидов.

Таблица 3.22

Характеристики интерметаллических соединений систем  
ЩЗМ-Si, ЩЗМ-Ge и продуктов их окисления

Интерметаллид	Характер плавления, К-конгруентно, И-инконгруентно	Температура плавления или разложения, К	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль	Фазовый состав продуктов окисления
CaSi	К	1245	93,8	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> CaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
SrSi	К	1413	273,4	SrSiO <sub>3</sub> Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
BaSi	И	1193	87,0	BaSiO <sub>3</sub> +BaO
CaGe	И	1573	391,0	CaGeO <sub>3</sub>
SrGe	К	1438	452,0	SrGeO <sub>3</sub> +SrO
Ba Ge	К	1418	262,0	Ba GeO <sub>3</sub>
CaSi <sub>2</sub>	И	1323	195,0	CaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
SrSi <sub>2</sub>	К	1473	374,7	SrSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
BaSi <sub>2</sub>	К	1453	159,2	BaSi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CaGe <sub>2</sub>	И	1103	185,0	CaGeO <sub>4</sub> + GeO <sub>2</sub>
SrGe <sub>2</sub>	И	1353	280,0	SrGe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
BaGe <sub>2</sub>	И	1323	115,2	BaGe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> + GeO <sub>2</sub>
	К	1323	128,5	-
Ca <sub>2</sub> Ge	К	1593	526,7	CaGeO <sub>3</sub> +CaO
Sr <sub>2</sub> Ge	И	1245	218,5	Sr <sub>3</sub> GeO <sub>5</sub> + SrO
Ba <sub>2</sub> Ge	И	1213	127,7	Ba <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub>

## **ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВО-КРЕМНИЕВЫХ И АЛЮМИНИЕВО –ГЕРМАНИЕВЫХ СПЛАВОВ.**

### **4.1. Стронций – эффективный модификатор алюминиево-кремниевых сплавов**

Для улучшения структуры, а следовательно, повышения показателей прочности и пластичности литейных алюминиевых сплавов применяют известные методы модифицирования фтористыми и хлористыми слоями щелочных металлов. Наиболее признанным модификатором в настоящее время считают натрий металлический и его соединения, дающие стабильный эффект измельчения эвтектического кремния и силуминах. В литейных цехах широко используют так называемые универсальные флюсы, которые обеспечивают одновременно и рафинирование (очистку от газов и примесей), и само модифицированные структуры. На машиностроительных предприятиях расплав силумина АЛ4 обрабатывают жидким флюсом состава 40% KCl, 35% NaCl, 15% Na<sub>3</sub>AlF<sub>4</sub> и 10% NaF в количестве 1,0-1,5% от масса плавки.

Однако, модифицированию натрием и его солями присущи известные недостатки: а) опасность получения не полностью модифицированной или пере модифицированной структуры; б) снижение жидкотекучести расплава; в) повышения склонности к газопоглощению; г) ограниченное время выдержки расплава после ввода модификатора, что связано с большим испарением и окислением натрия [106,107]. Обычно уже через 30-40 минут выдержки модифицирующий эффект исчезает. Последнее обстоятельство особенно неблагоприятно для серийного и массового производства литья из раздаточных печей, в которых обработанный натрий-содержащими флюсам расплавов обеспечивает полностью модифицированную структуру лишь в начальный период разливки. По мере расходования металла положительное

действие натрия постепенно ослабевает и для последних порций расплава теряется вовсе [8].

В связи с этим выполнено ряд работ по вынесению возможности замены натрия и его солей другими модификаторами. На многих изученных элементах, добавленных в расплав силуминов, наиболее обнадеживающим оказался стронций [109]. Он подобно натрию обеспечивает хорошее измельчение алюминиево – кремниевой эвтектики но главное эффект модифицирования сохраняется при длительном выстраивании расплава (до 6ч) и многократном (3-4 раза) переплаве модифицированного сплава [109-116]. Тем не менее широкое применение стронция или модификатора алюминиево – кремниевых сплавов задерживаться по ряду причин. Введение стронция в металлическом виде затруднено из-за его самовозгорания, токсичности паров, необходимости повышения температуры расплава, что увеличивает его небольшая добыча из природных ресурсов также ограничивают применение этого металла [117-122].

В настоящее время разработаны ряд методов получения стронций – содержащих составов в виде лигатур, солей, оксидов и т.д.

В Институте химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана так же разработаны методы получения стронций содержащих лигатур, а на На предприятия «Тамохуш» город Исфара Республики Таджикистан освоен выпуск алюминиево – стронциевой лигатуры марок АСт 10, АСт 35, АСт45К15 в промышленном масштабе. Лигатуры рекомендуются для предприятий автотракторной, машина – станко приборостроительной и других отраслей промышленности, производящих серийное и массовое литье из алюминиевых сплавов.

Промышленное опробование технологического процесса литья алюминиевых сплавов АЛ4 и АК5М7, модифицированных стронцием, проведено на Минском моторном заводе и Осиповическом заводе и автоагрегатов. В цехе алюминиевого литья ММЗ отработку технологии

осуществляли в индукционных плавильных агрегатах МАТ-6, а также в раздаточных печах по разным вариантам и режимом ввода стронция. Расплав обрабатывали металлическим стронцием из расчета 0,04% от веса плавки, завёрнутым в металлическую фольгу, 10 и 30% - ними алюминиево – стронциевыми лигатурами, которые вводили колокольчиком при температуре плавки 720 – 730<sup>0</sup>С, время выдержки от 15 до 60 минут. Следует отметить, что промышленная 30%-ная лигатура, являясь сравнительно тугоплавкой (температура плавления около 950<sup>0</sup>С) плохо растворяется в расплаве, всплывает на поверхность зеркала и попадает в шлак. Эффект модифицирования получается нестабильным. Как показали опыты, наиболее легко осуществима обработка расплава 10% - ной алюминиево – стронциевой лигатурой, которая полностью усваивается металлом и обеспечивает устойчивый эффект модифицирования [117-122]. Результаты испытания модифицированных стронцием сплавов на стандартных, отлитых в кокиль образцах приведены в таблице 4.1 (ГОСТ 1497 – 61).

**Таблица 4.1**

Средние значения свойства образцов модифицированного сплава АЛ4 (режим Т0, Т6) [143]

Свойства	Немодифициро - вание образцы	Модифицирование		
		Универсальным флюсом	Металлическим стронцием	10% - ой Al-Sr лигатурой
$\sigma_B$ , кгс/м <sup>2</sup>	28,5	28,2	31,0	27,5
НВ, кгс/м <sup>2</sup>	98,0	98,0	100,0	96,0
$\delta$ ,%	2,1	2,8	3,4	4,8

Согласно ГОСТ–2685 – 75 минимальные значения механических свойств для сплава АЛ4 должны быть:  $\sigma_b \geq 23 \text{ кгс/мм}^2$ ;  $\sigma \geq 3\%$ ;  $НВ \geq 70 \text{ Гс/мм}^2$ .

Как видно на приведенных в таблице 4.1 данных, показатели прочности и твёрдости сплава во всех случаях превосходят значения, требуемые ГОСТом. Однако, пластичность (среднее относительное удлинение) сплава, модифицированного и рафинированного по заводской технологии, не всегда достигает минимального уровня – 3%. В результате модифицирования стронцием относительное удлинение повышается, его значения во всех случаях выше 3%. Использование технологии модифицирования алюминиевого литья 10% - ой алюминиево – стронциевой лигатурой целесообразно и экономически оправдано.

#### **4.2. Исследование влияния добавок стронция на кинетику окисления промышленных литейных алюминиевых сплавов АЛ2, АЛ4 и АЛ9**

Кремний в сплавах АЛ2, АЛ4, АЛ9 и др. образует эвтектику, содержащую 11,7% Si. Сплавы системы Al–Si близки к эвтектическим потому характеризуются высокими литейными свойствами. Однако, двойные сплавы алюминия с кремнием не обеспечивают с достаточно высокой прочностью изделий, так как кремний не образует с алюминием упрочняющих соединений. Поэтому в сплавы на основе системы Al–Si вводят растворимые элементы, например магний, который образует с кремнием соединение  $Mg_2Si$ . В процессе термической обработки магний и кремний входят в твердый раствор и свойства таких сплавов могут быть значительно повышены. Сплавы на основе алюминий – кремний позволяют получить отливки работающие под давлением. В зависимости от прочности и чистоты сплава, условий кристаллизации, толщины стенок и других параметров отливки могут выдерживать гидростатическое давление до 30-45 МПа и больше [106].

**Сплав АЛ2** имеет отличные литейные свойства. Как и все сплавы системы, сплав АЛ2 склонен к газовой пористости. Механические свойства средние. Коррозионная стойкость во влажной атмосфере удовлетворительная. Сплав плохо поддается анодированию, поэтому его следует защищать грунтом АЛГ1 с последующей горячей сушкой. Хорошо сваривается газовой сваркой. Обрабатываемость резанием плохая. Применяется для литья деталей сложной конфигурации, несущих невысокие нагрузки [123].

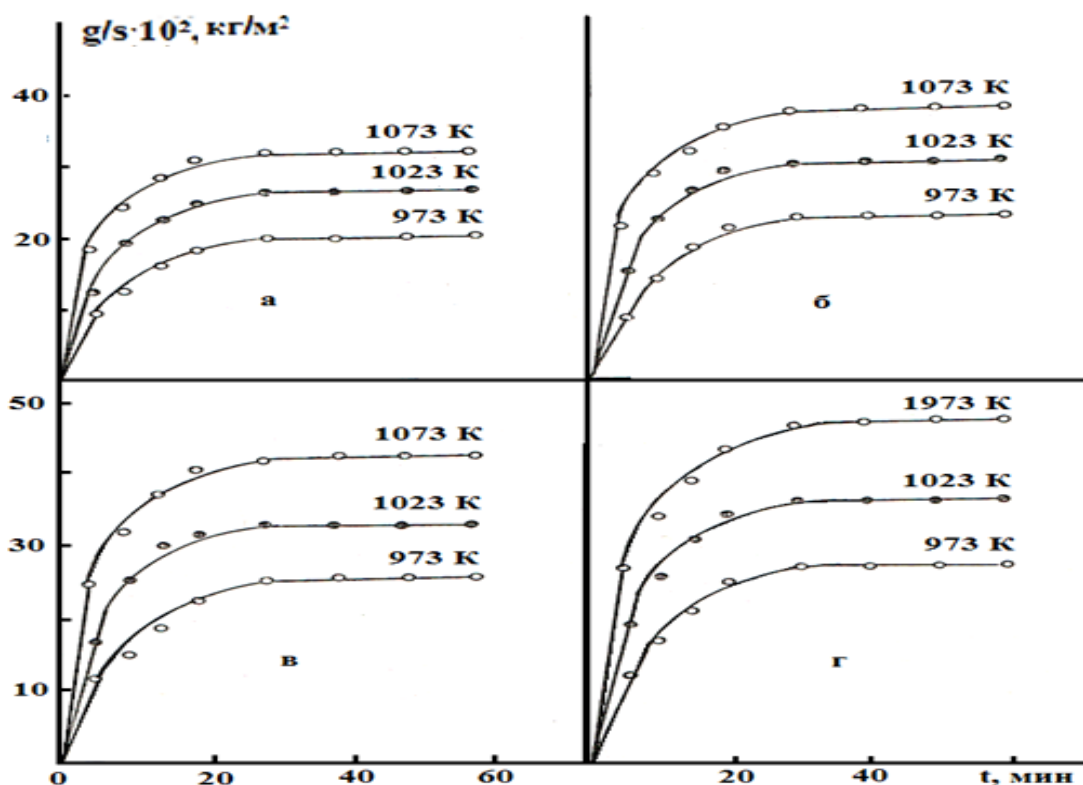
Кинетику окисления сплава АЛ2 исследовали при температурах 973К, 1023К и 1073К. характер кинетических кривых (рис.4.1 а) свидетельствует о параболическом законе взаимодействия расплава с газовой фазой, лимитирующего диффузионными процессами. Скорость окисления в зависимости от температуры изменяются от  $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  при температуре 973К до  $5,20 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  при температуре 1023К. Максимальная величина  $\Delta g/s$  при окислении равняется  $32 \text{ мг/см}^2$ , минимальная –  $20 \text{ мг/см}^2$ . Кажущаяся энергия активации окисления составляет  $56,52 \text{ кДж/моль}$  (табл.4.2) [124].

Модифицированного сплава АЛ2 0,01мас.% стронцием способствует некоторому увеличению истинной скорости окисления от  $3,00 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  до  $5,50 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  и соответственно, уменьшению энергии активации окисления до  $53,04 \text{ кДж/ моль}$ . Окисление данного сплава подчиняется параболическому закону (рис.4.1б). С увеличением температуры скорость окисления увеличивается. Формирование защитной оксидной пленки завершается к 25-й минуте. Максимальная величина  $\Delta g/s$  при окислении равняется  $37 \text{ мг/см}^2$  [124].

На рисунке 4.1 в приведены кинетические кривые окисления сплава АЛ2 модифицированного 0,03 мас.% стронцием при температурах 973К, 1023К и 1073К. Окисление данного сплава отличается от предыдущего более высокими скоростями окисления в течение первых 10 – ти минут, и по

мере образования защитной пленки над жидким сплавом процесс окисления прекращается. Таким образом, процесс протекает с диффузионными затруднениями. Значения истинной скорости окисления изменяется от  $3,70 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  до  $7,50 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . энергия активации окисления достигает 50,57 кДж/моль[124].

Кинетика окисления сплава АЛ2, модифицированного 0,05 мас.% стронцием исследовалась при температурах 973, 1023, 1073К (рис.4.1г). Кинетические кривые подчиняются параболическому закону с диффузионными затруднениями, процесс заканчивается на 25–й минуте. При температуре 1073К максимальный привес составляет  $48 \text{ мг/см}^2$ , а его минимальное значение  $-28 \text{ мг/см}^2$ , соответствует температуре 973К. Значение истинной скорости окисления изменяется от  $3,80 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  до  $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Кажущаяся энергия активации равняется 49,40 кДж/моль[124].



**Рисунок 4.1.** Кинетические кривые окисления алюминиего сплава АЛ2, модифицированного стронцием, мас. %: 0,0 (а); 0,01 (б); 0,03 (в); 0,05 (г), в жидком состоянии[124].



**Таблица 4.2**

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АЛ2, модифицированного стронцием, в жидком состоянии [124]

Содержание стронция в сплаве мас. %	Температура окисления сплавов, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/ моль
0,0	973	3,00	56,52
	1023	3,80	
	1073	5,20	
0,01	973	3,00	53,04
	1023	4,10	
	1073	5,50	
0,03	973	3,70	50,57
	1023	5,00	
	1073	7,50	
0,05	973	3,80	49,40
	1023	5,20	
	1073	8,00	
0,1	973	5,40	43,75
	1023	8,30	
	1073	8,80	

Окисление сплава АЛ2 модифицированного 0,1 мас.% стронцием при температурах 973, 1023 и 1073К отличается от предыдущего сплава более интенсивной первоначальной скоростью окисления в течение 10-15 минут. По мере образования защитной оксидной пленки характер окислительного процесса переходит в параболический и формирование защитной оксидной поверхности заканчивается к 30-й минуте. Максимальная величина  $\Delta g/s$  при

окислении сплава равняется  $52 \text{ мг/см}^2$ , при температуре  $1073\text{К}$ . Кажущаяся энергия активации окисления составляет величину  $43,75 \text{ кДж/моль}$  (табл.4.2) [124].

**Сплав АЛ4** характеризуется хорошими литейными, а также сравнительно высокими механическими свойствами. Коррозионная стойкость во влажной атмосфере удовлетворительна. Детали из сплава АЛ4 следует защищать грунтом АЛГ1 с последующим горячей сушкой. Этот сплав плохо поддается анодирование. Недостатком сплава АЛ4 является повышенная склонность к газовой пористости [123].

Окисление сплава АЛ4 исследовали при температурах  $973\text{К}$ ,  $1023\text{К}$  и  $1073\text{К}$ . Характер кинетических кривых (рис.4.2а) свидетельствует о параболическом законе взаимодействия расплава с газовой фазой, лимитирующего диффузионными процессами. Отличительный характер процесса окисления сплава АЛ4 от АЛ2 в том, что сплав АЛ4 более активно окисляется по сравнению со сплавами АЛ2. Скорость окисления в зависимости от температуры изменяется от  $3,80 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  при температуре  $973\text{К}$  до  $7,20 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  при температуре  $1073 \text{ К}$ . Максимальная величина  $\Delta g/s$  при окисления составляет  $59,74 \text{ кДж/моль}$  [124].

Кинетические кривые окисления сплава АЛ4 модифицированного  $0,01 \text{ мас.}\%$  стронцием исследовались при температурах  $973\text{К}$ ,  $1023\text{К}$  и  $1073\text{К}$  (рис.4.2б). Характер кинетических кривых свидетельствует о параболическом законе взаимодействия расплава с газовой фазой, лимитирующего диффузионными процессами. Скорость окисления изменяется от  $4,70 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  до  $8,30 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  (табл 4.3). Формирование оксидной пленки заканчивается к 30 –им минутам взаимодействия с кислородом воздуха. При увеличении продолжительности окисления до 60 минут увеличение привеса  $\Delta g/s$  не наблюдается. Максимальный привес данного сплава составляет  $40 \text{ мг/см}^2$ . Энергии активации окисления исследуемого сплава равняется  $57,06 \text{ кДж/моль}$  (табл.4.3) [124].

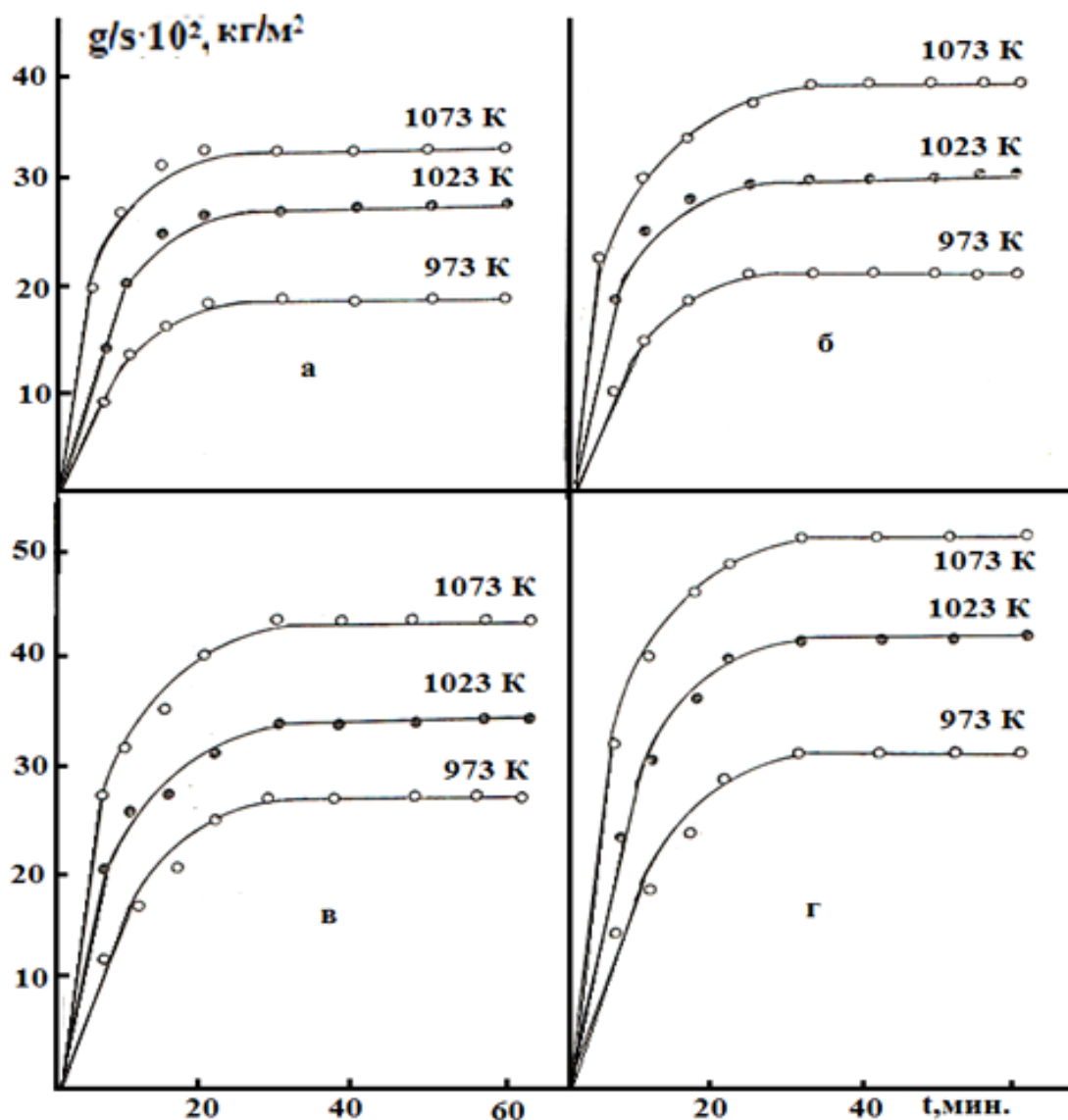
Характер кривых окисления показывает (рис.4.2в), что процесс окисления сплава с 0,03 мас.% стронцием протекает по параболическому закону. Рассчитанные значения истинной скорости окисления изменяется от  $5,00 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  до  $8,60 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 42,91 кДж/моль (табл.4.3) [124].

На рисунке 4.2г приведены кинетические кривые окисления сплава АЛ4, модифицированного 0,05 мас.% стронцием. Исследование проводили при температурах 973, 1023 и 1073К. Окисление данного расплава подчиняется параболическому закону. С повышением температуры наблюдается рост удельной массы образца  $\Delta g/s$  в зависимости от времени. При температуре 1073К максимальная величина привеса  $\Delta g/s$  равна 52 мг/см<sup>2</sup>, минимальный привес 32 мг/см<sup>2</sup>, соответствует температуре 973К. Кажущаяся энергия активации окисления составляет 38,89 кДж/моль (табл.4.3) [124].

Исследованию подвергался также и расплав АЛ4, модифицированного 0,1 мас.% стронцием. Окисление проводилось при температурах 973, 1023 и 1073К. Процесс характеризуется высокими скоростями окисления. В начале окисления (10 – 15 минут) процесс протекает по линейному закону. Далее по мере образования оксидной пленки характер окислительного процесса переходит в параболический и формирование защитной поверхности заканчивается к 35 минутам. Рассчитанные значения истинной скорости окисления изменяются от  $6,60 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  до  $11,60 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Кажущаяся энергия активации окисления составляет 37,09 кДж/моль (табл.4.3) [124].

**Сплав АЛ9** имеет хорошие литейные свойства. Механические свойства средние. Сплав склонен к естественному старению, поэтому через один – два месяца механические свойства закаленного сплава приближаются к свойствам закаленного и искусственно состаренного сплава. Коррозионная стойкость удовлетворительная. Для защиты применяется грунт АЛГ1 с

последующей горячей сушкой. Обрабатываемость резанием удовлетворительная, хорошо сваривается газовой сваркой. Используется для литья деталей средней загруженности, но сложной формы [123].



**Рисунок 4.2.** Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЛ4, модифицированного стронцием, мас. %: 0,0 (а); 0,01 (б); 0,03 (в); 0,05(г), в жидком состоянии[124].

Таблица 4.3

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления  
алюминиевого сплава АЛ4, модифицированного стронцием, в жидком  
состоянии [124]

Содержание стронция в сплаве, мас. %	Температура, окисления сплавов, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,0	973	3,80	59,74
	1023	4,40	
	1073	7,20	
0,01	973	4,70	57,06
	1023	5,10	
	1073	8,30	
0,03	973	5,00	42,91
	1023	5,50	
	1073	8,60	
0,05	973	5,80	38,89
	1023	6,50	
	1073	11,00	
0,1	973	6,60	37,09
	1023	7,21	
	1073	11,60	

Окисление сплава АЛ9 исследовалось при температурах 973, 1023 и 1073К. Привес массы расплава протекает по параболическому закону окисления, о чем свидетельствуют кинетические кривые окисления, приведенные на рисунке 4.3а. С повышением температуры наблюдается рост

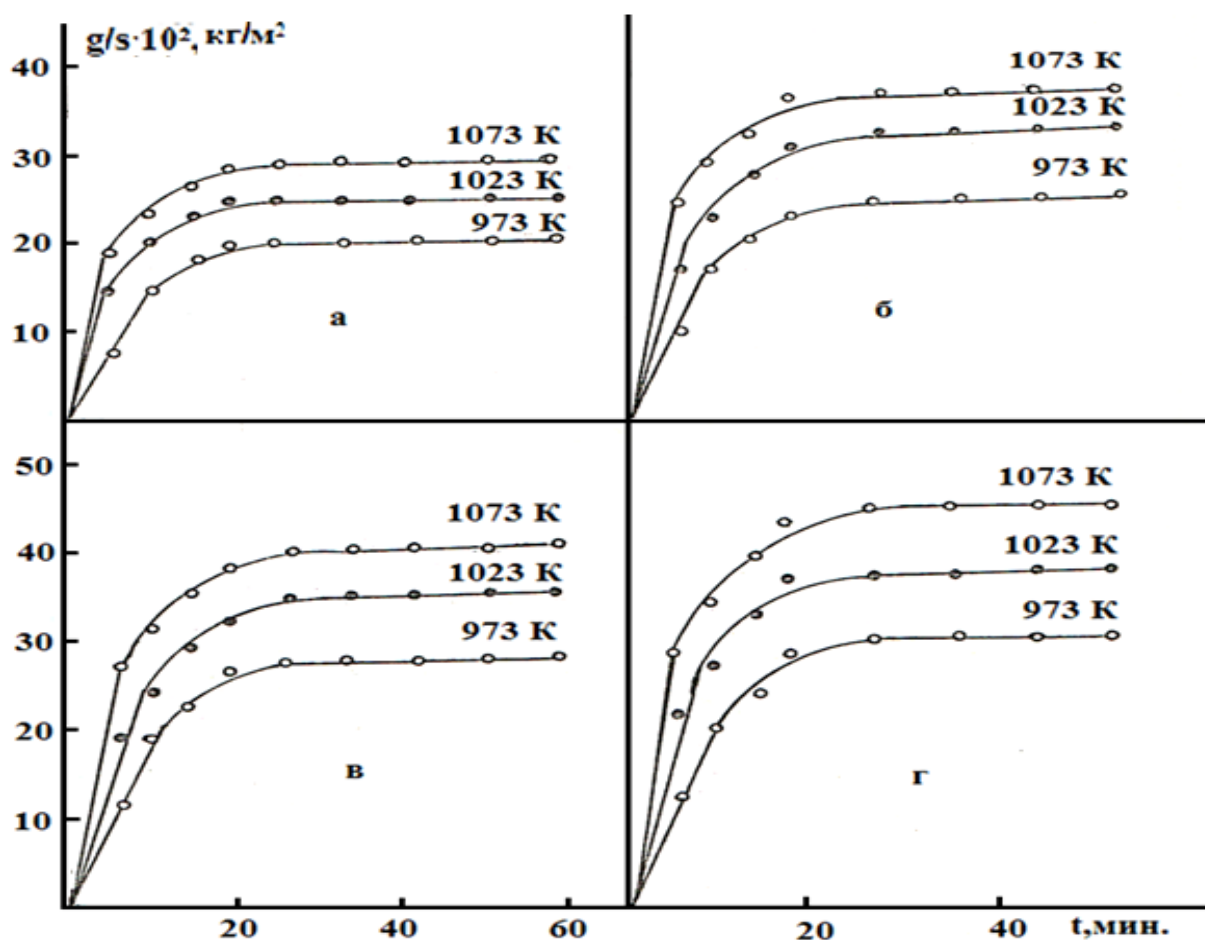
**Таблица 4.4**

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АЛ9, модифицированного стронцием, в жидком состоянии [124]

Содержание стронция, мас. %	Температура, окисления сплавов, К	Истинная скорость окисления $\text{К} \cdot 10^{-4} \cdot \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации кДж/моль
0,0	973	3,50	61,40
	1023	5,30	
	1073	6,00	
0,01	973	3,70	52,33
	1023	6,00	
	1073	7,10	
0,03	973	4,00	49,11
	1023	6,30	
	1073	8,00	
0,05	973	4,50	42,53
	1023	6,50	
	1073	8,30	
0,1	973	5,70	39,90
	1023	6,80	
	1073	10,80	

уделенной массы образца  $\Delta g/s$  в зависимости от времени. Скорость окисления расплава АЛ9 при температурах 973 и 1023К составляет от  $3,50 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  до  $6,00 \cdot 10^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 61,40 кДж/ моль (табл.4.4) [124].

Расплав АЛ9, модифицированного 0,01 мас.% стронцием исследовали при температурах 973, 1023 и 1073К. Стронций способствует некоторому увеличению истинной скорости окисления (до  $7,10^{-4} \cdot \text{кгм}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  при 1073К), и соответственно, уменьшению энергии активации окисления до 52,33 кДж/моль. Окисление данного расплава подчиняется параболическому закону (рис.4.3б). С увеличением температуры от 973 до 1073 К скорость окисления увеличивается. Если при 973К процесс окисления формирования защитного оксидного слоя на сплаве завершается при 35-й минуте то при температуре 1073К этот процесс значительно ускоряется и завершается в течение 15-20 минут (рис.4.3б) [124].

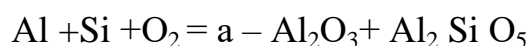


**Рисунок 4.3.** Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЛ9, модифицированного стронцием, мас. %: 0,0 (а); 0,01 (б); 0,03 (в); 0,05 (г), в жидком состоянии [124].

Окисление сплава АЛ9, модифицированного 0,03 мас.% стронцием исследовались при температурах 973, 1023 и 1073К. Характер кинетических кривых свидетельствует о параболическом законе взаимодействия расплава с газовой фазой, лимитирующего диффузионными процессами (рис.4.3в). Скорость окисления данного сплава изменяется от  $4,00 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  до  $8,00 \cdot 10^{-4} \cdot \text{кг} \cdot \text{м}^2 \text{ с}^{-1}$  (табл.4.4). Кажущаяся энергия активации окисления для сплава данного состава 49,11 кДж/моль [124].

На рисунке 4.3г приведены кинетические кривые окисления сплава АЛ9, модифицированного 0,05 мас.% стронцием. Начальный этап окисления, особенно при низких температурах очень высок. Процесс формирования оксидных пленок начинается с 15- 20 и минут и заканчивается к 30- 35 – и минутам. При более высоких температурах формирование оксидных пленок над расплавом идет быстрее и с минимальным количеством кислородных вакансий. Максимальный привес  $\Delta g/s$  при окислении равняется  $45 \text{ мг/см}^2$ , минимальный  $30 \text{ мг/см}^2$ . Кажущаяся энергия активации окисления данного расплава составляет 42,53 кДж/моль (табл.4.4) [124].

Окисление сплава АЛ9, модифицированного 0,1 мас.% стронцием исследовалось при температурах 973, 1023 и 1073К. Характер кинетических кривых свидетельствует о параболическом законе взаимодействия расплава с газовой фазой, лимитирующего диффузионным процессами. Скорость окисления в зависимости от температуры изменяется от  $5,70 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  до  $10,80 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Кажущаяся энергия активации составляет 39,90 кДж/моль. Окисление расплавов АЛ2, АЛ4 и АЛ9 протекает по реакции:



Методами РФА показано, что продукты окисления указанных сплавов являются  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha - \text{Al}_2 \text{Si O}_5$ .

Проведённые исследования свидетельствуют, что добавки стронции, как модификатора литейных алюминиевых сплавов в некоторой степени увеличивают окисляемости жидких сплавов. Это объясняется ухудшением



структуры защитного оксидного слоя, формирующегося над поверхностью расплава при окислении в результате модифицирования стронцием. В свою очередь, ухудшение структуры защитного оксидного слоя и увеличение его дефектности способствует доступу водорода в глубь расплава и увеличению пористости отливок при литье, что зачастую наблюдается у модифицированных стронцием расплавов [124].

#### **4.3. Влияния добавок стронция на кинетику окисления алюминиево – германиевой эвтектики (промышленные припои)**

Сплавы алюминия с германием, близкие к эвтектическому составу, предлагается в качестве твердых припоев. Германий несколько раз вводили в промышленные алюминиевые сплавы [106,103]. Утверждают, что новый сплав, содержащий небольшое количество германия наряду с медью, марганцем и кремнием, повышают сопротивление ползучести, но роль германия неясна.

Окисление алюминиево-германиевого эвтектического сплава (Al +51,6% Ge) исследовали при температурах 873 К, 923 К и 973 К. Характер кинетических кривых показывает, что окисление расплава протекает по параболическому закону с диффузионными затруднениями, процесс заканчивается к 25-30 минутам взаимодействия с кислородом газовой фазы (рис.4.4а). Значения истинной скорости окисления изменяется от  $4,1 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  до  $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  при 873 К и 973 К, соответственно. Энергия активации процесса окисления достигает 213,28 кДж/моль (табл.4.5) [126].

Окисление алюминиево–германиевого эвтектические сплава (Al +51,6%Ge) модифицированного 0,01 мас.% стронцием исследовали при температурах 873К, 923К и 973К (рис 4.4 б). Процесс окисления подчиняется параболическому закону. Формирование оксидной пленки заканчивается к 30-й минутам взаимодействия с кислородом воздуха. При температуре 973К максимальная величина привеса  $\Delta g/s$  равна  $34 \text{ мг/см}^2$ , минимальная –  $23 \text{ мг/см}^2$ . Величина энергии активации равняется 166,89 кДж/моль [126].

Кинетику окисления алюминиево-германиевого эвтектического сплава (Al +51,6%Ge) модифицированного 0,03 мас.% стронцием, исследовали при температурах 873К, 923К и 973К. В течение первых 5-10 минут окисление протекает по линейному закону, затем приобретает параболический вид (рис.4.4в). Максимальное значение величины  $\Delta g/s$  равняется  $47 \text{ мг/см}^2$ . Рассчитанные значения истинной скорости окисления изменяются от  $6,60 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  до  $9,20 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 84,49 кДж/ моль (табл.4.5) [126].

На рисунке 4.4.г приведены кинетические кривые окисления алюминиево-германиевого эвтектического сплава (Al +51,6%Ge) модифицированного 0,05 мас.% стронцием. Кинетические кривые окисления подчиняется параболическому закону. Максимальное значение величины  $\Delta g/s$  равняется  $55 \text{ мг/см}^2$ . Истинная скорость окисления изменяется от  $8,80 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  до  $13 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  при 873 и 973К соответственно. Кажущаяся энергия активации равна 64,43 кДж/ моль [126].

Кинетика окисления алюминиево – германиевого эвтектического сплава (Al +51,6%Ge) модифицированного 0,1 мас.% стронцием исследована при температурах 873К, 923 и 973К. Процесс характеризуется высокими скоростями окисления. Кинетические кривые окисления подчиняются параболическому закону. Истинная скорость окисления изменяется от  $8,8 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  до  $15,83 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  при 873 и 973 К, соответственно. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 45,26 кДж/моль [126].

В целом, модифицирование стронцием алюминиево – германиевого эвтектического сплава (Al +51,6%Ge) стронцием способствует росту скорости его окисления, о чем свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации окисления сплавов от 213,28 кДж/моль для немодифицированного сплава до 45,26 кДж/моль для сплава содержащего 0,1 мас.% стронция [126].

Таблица 4.5

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления эвтектического сплава системы Al – Ge, модифицированного стронцием, в жидкого состоянии [126]

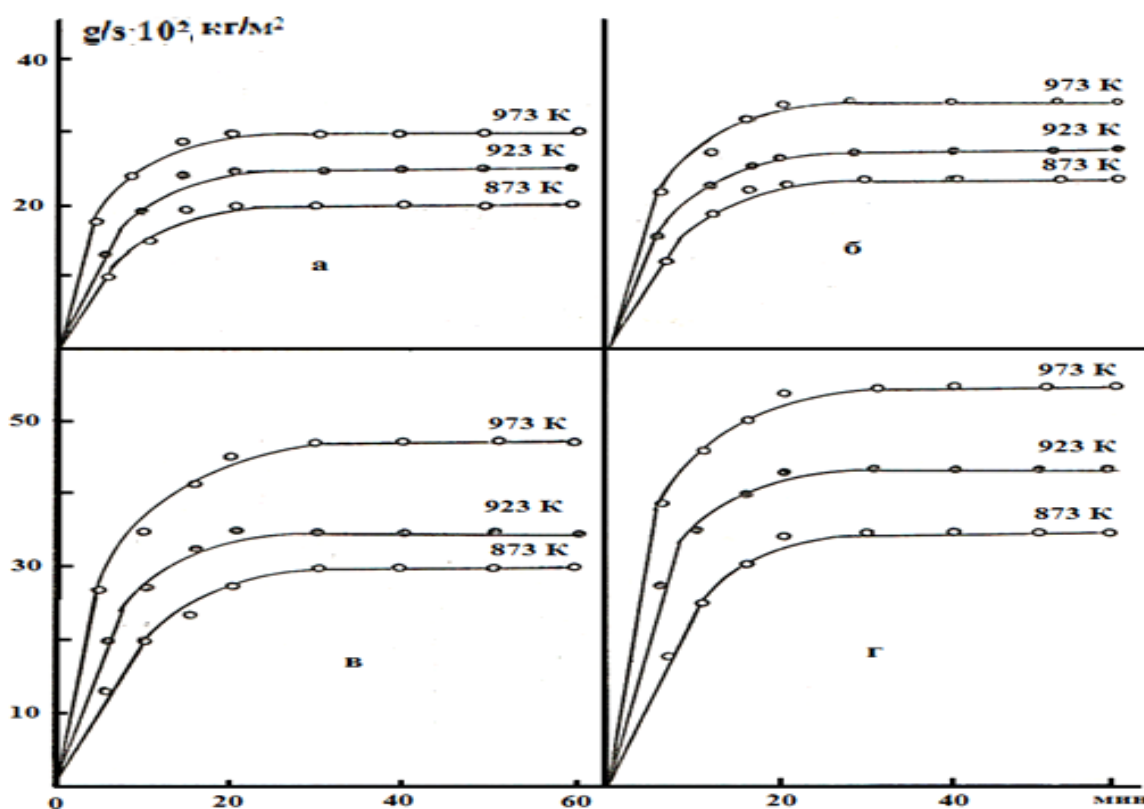
Содержание стронция, в сплаве, мас. %	Температура окисления сплавов, К	Истинная скорость окисления, $\text{К} \cdot 10^{-4}, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,0	873	4,10	213,28
	923	5,20	
	973	8,30	
0,01	873	4,50	166,89
	923	5,80	
	973	8,80	
0,03	873	6,60	84,49
	923	8,80	
	973	9,20	
0,05	873	8,70	64,43
	923	11,00	
	973	13,00	
0,1	873	8,80	45,26
	923	14,40	
	973	15,83	

Методам термогравметрии исследована кинетика окисления, алюминиево-германиевого эвтектического сплава (Al +51,6%Ge) и показано, что с ростом содержания стронция наблюдается уменьшение

величины кажущейся энергии активации сплавов, что свидетельствуют о росте их окисляемости

Все это требует особых мер защиты стронций содержащих сплавов от окисления. Одним из эффективных способов защиты жидких сплавов от окисления является модифицирование сплава добавками металлов, улучшающих структуру защитной оксидной пленки.

Бериллий относится к числу таких элементов и известно его применение для защиты от окисления магнийсодержащих сплавов. По аналогам с этим нами для защиты от окисления алюминиево – стронциевой лигатуры, содержащий 3,5 мас.% стронция применялся метод модифицирования добавками бериллия. Результаты исследования приведены в следующем разделе.



**Рисунок 4.4.** Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЛ4, модифицированного стронцием, мас. %: 0,0 (а); 0,01 (б); 0,03 (в); 0,05 (г), в жидком состоянии [126].

#### **4.4. Влияния добавок бериллия на кинетику окисления алюминиево – стронциевой лигатуры и разработка состава оптимальных сплавов**

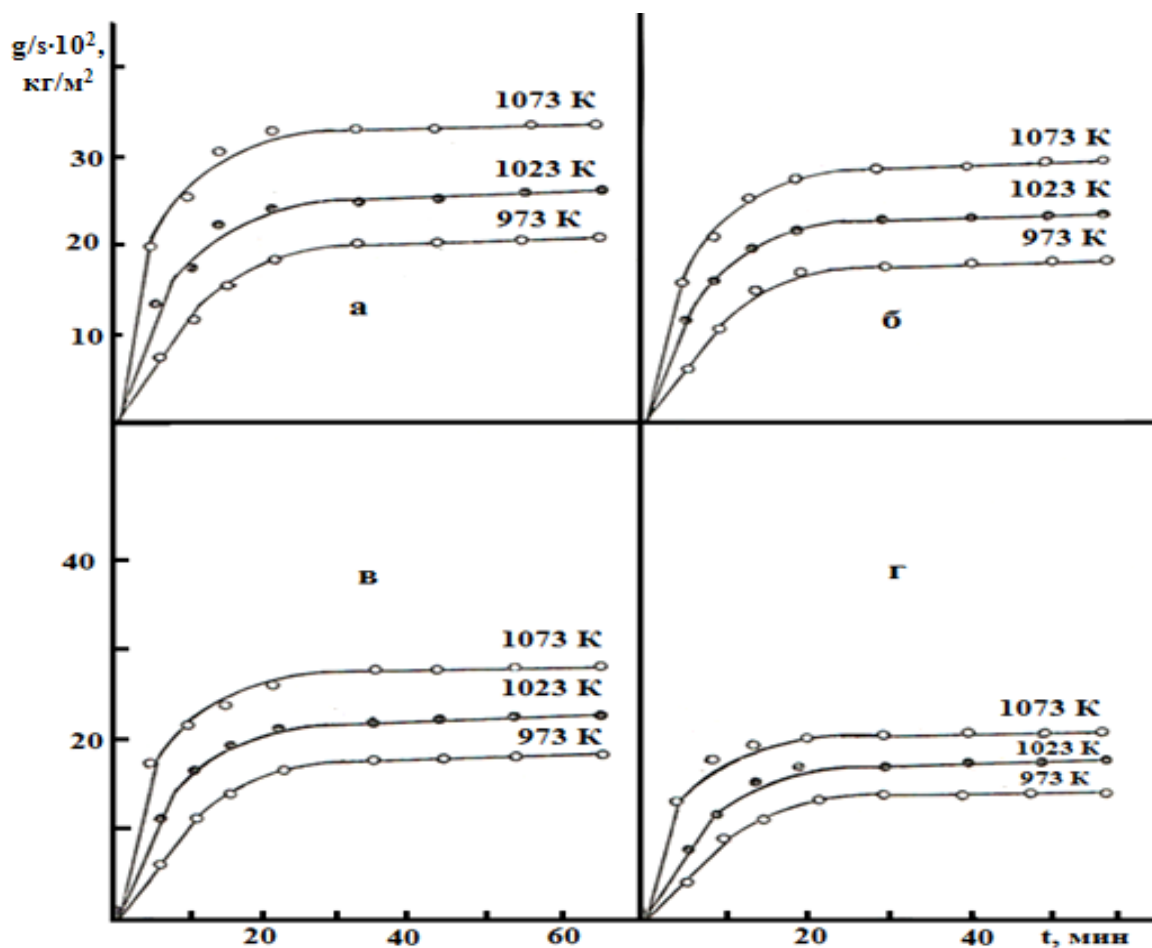
Использование стронций содержащих сплавов вызывает большое сложности в связи с их высоким средством к кислороду атмосферы при температурах металлургического производства [125]. В связи с этим нами исследовано возможность защиты от окисления стронции путем микролегирования алюминиево– стронциевой лигатуры добавками бериллия. Последний нашел применения для защиты от окислений магния в их сплавах[161].

Окисление алюминиево – стронциевых сплавов исследовано на примере сплава, содержащего 3,5 мас.% (рис.3.5а) стронция при температурах 973К, 1023К и 1073К (рис 3.5а). Характер кинетических кривых окисления расплава без дабавок бериллия показывает, что окисление протекает по параболическому закону и определяется взаимодействием металлического расплава с кислородом газовой фазы. Процесс лимитируется диффузионными явлениями, т.е. встречным переносом атомов кислорода и стронция через оксидную пленку. Энергия активации процесса окисления достигает 67,82 кДж/моль. (таб.4.6) [127,128-130].

Окисление жидкого алюминиево- стронциевого сплав легированного 0,005 мас.% бериллием исследован при температурах 973, 1023 и 1073К. Процесс характеризуется низкими скоростями окисления. Кинетические кривые (рис.3.5б) подчиняется параболическому закону, лимитирующим этапом которого является диффузионные процессы в оксидной пленки. Кажущаяся энергия активации процесса окисления данного сплава достигает величины 85,41 кДж/ моль (табл.4.6). Истинная скорость окисления в зависимости от теипературы изменяется в пределах (  $2,80-5,00 \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$ . изучаемой реакции окисления достигает [127,128-130].

На рисунке 4.5в приведены кинетические кривые окисления сплава содержащего 0,01 мас.% бериллием полученные при температурах 973К,

1023К и 1073К. Характер кривых свидетельствует, что кинетика процесса подчиняется параболическому закону. Константы скорости окисления при данных температурах равняются  $2,10 \cdot 10^{-4}$ ;  $4,50 \cdot 10^{-4}$  и  $4,30 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$ . Энергия активации достигает величины 102,4 кДж/моль [127,128-130].



**Рисунок 4.5.** Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава, содержащего 3,5% стронция, модифицированного берриллием, мас. %: 0,0 (а); 0,005 (б); 0,01 (в); 0,05 (г), в жидком состоянии [127,128-130].

Окисление алюминий – стронциевые сплава, содержащего 0,05 мас.% бериллия протекает с большими диффузионными затруднениями. Привес сплава нарастает медленно, наибольшее его значение равно с  $23 \text{ мг/см}^2$ , и достигает при температуре 1073К, а наименьшее –  $14 \text{ мг/см}^2$  при 973К.

(рис.4.5г). Окисления данного сплава подчиняется параболическому закону с кажущейся энергией активации 111,4 кДж/моль [127,128-130].

**Таблица 4.6**

Влияние добавок бериллия на кинетические и энергетические параметры процесса окисления Al–Sr сплава, содержащего 3,5 мас.% стронция, в жидком состоянии [127,128-130].

Содержание бериллия в сплаве, мас.%	Температура окисления сплавов, К	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^4 \cdot \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,0	973	3,00	67,82
	1023	4,00	
	1073	8,50	
0,005	973	2,80	85,41
	1023	5,00	
	1073	4,60	
0,01	973	2,10	102,4
	1023	4,50	
	1073	4,30	
0,05	973	2,00	111,4
	1023	3,80	
	1073	4,20	
0,1	973	5,80	79,97
	1023	6,20	
	1073	6,80	

Окисления сплава, легированного 0,1 мас.% бериллием также протекает по параболическому закону. Истинная скорость окисления

изменяется от  $5,80 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  до  $6,80 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Кажущейся энергией активации окисления составляет 79,97 кДж/моль [127,128-130].

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют, что добавки бериллия в количествах 0,005 - 0,05 мас.% могут быть использоваться для защиты от окисления алюминиево – стронциевой лигатуры, т.к. при легировании отмечается рост величины кажущейся энергии активации окисления, что в свою очередь сопровождается снижением скорости окисления сплавов и затруднении диффузионного процесса (табл.4.6) [127,128-130].

#### **4.5. Исследование кинетики окисления тройных сплавов системы алюминий-барий-кремний**

В системе барий-алюминий-кремний обнаружено новое тройное соединение состава  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2$ , в котором содержание бария составляет 20 ат.%, т.е. столько же, сколько в интерметаллиде  $\text{BaAl}_4$  [131]. Тройное соединение  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2$  образуется при легировании кремнием  $\text{BaAl}_4$ , при этом два атома кремния замещают в решетке двумя атомами алюминия. Эти два интерметаллида находятся в эвтектическом равновесии друг с другом. Эвтектика образуется при соотношении  $\text{BaAl}_4$ :  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2 = 1:1$  и плавится при  $885^\circ\text{C}$ .

Установлено, что соединение  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2$  образуется на квазибинарном разрезе  $\text{BaSi}_2$ -Al и делит данную систему на две простые эвтектические системы.  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2$  также образует диаграмму состояния эвтектического типа с кремнием и двойным соединением  $\text{BaAl}_4$  [132]. Изотермический разрез системы Ba- Al - Si при 573 К приведен на рисунке 4.6.

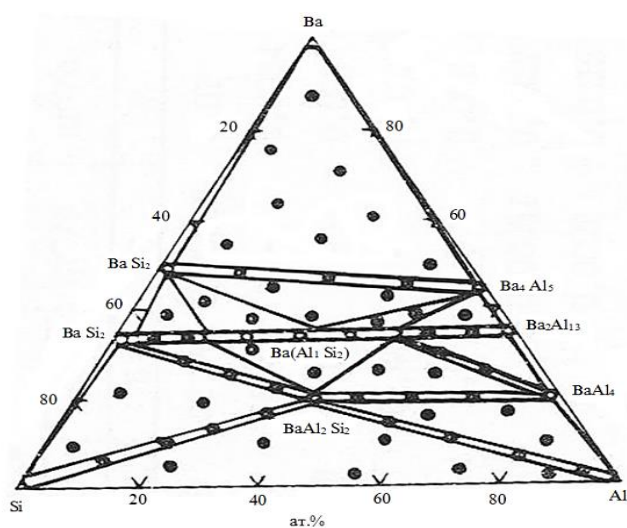
**Окисление порошковых сплавов системы Ba-Al-Si.** Исследование влияния кремния на окисление сплавов Ba-Al проводили на сплавах квазибинарных разрезов  $\text{BaAl}_4$ - $\text{BaAl}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{BaAl}_2$ - $\text{BaSi}_2$  и  $\text{BaSi}_2$ -Al. Кинетические параметры окисления порошковых сплавов приведены в таблице 4.7. От соединения  $\text{BaAl}_4$  к  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2$  с увеличением содержания кремния



уменьшается скорость окисления сплавов. Сплавы, находящиеся ближе к соединению  $BaAl_2Si_2$ , являются устойчивыми к окислению и процесс окисления происходит с большими энергетическими затратами.

На разрезе  $BaSi_2$ -Al также с повышением концентрации кремния в сплавах от 20 до 66,6 ат. % устойчивость к окислению повышается,  $BaSi_2$  характеризуется высокой жаростойкостью и поэтому близлежащие двухфазные сплавы разреза  $BaSi_2+BAl_2Si_2$ , содержащие 66,6 ат% и 49,93 ат.% кремния, имеют высокие значения энергии активации. Интерметаллическое соединение  $BaAl_2Si_2$  ( $T_{пл}=1040\pm 10^\circ C$ ) среди исследованных сплавов характеризуется минимальным значением скорости окисления.

Заметное окисление интерметаллида  $BaAl_2Si_2$ , также сплавов, находящихся между этим соединением и  $BaSi_2$ , происходит только при высоких температурах (начиная с  $800^\circ C$ ). Двухфазный сплав ( $BaAl_2Si_2+Al$ ), содержащий 20 ат.% кремния, по скорости окисления занимает промежуточное положение между  $BaAl_2Si_2$  и Al (табл.4.7). До  $800^\circ C$  этот сплав также имеет незначительные значения скорости окисления, но после плавления эвтектики, содержащей 98 ат.% алюминия, происходит интенсивное окисление.



**Рисунок 4.6.** Изотермический разрез сплавов системы Ba-Al-Si при 750 К [56,131-136].

На разрезе  $\text{BaSi}_2\text{-BaAl}_2$  также с увеличением кремния уменьшается скорость окисления сплавов. На этом разрезе интерметаллид переменного состава  $\text{BaAlSi}$  отличается низкими значениями скорости окисления и максимумом значения энергии активации. Сплавы данного разреза от остальных исследованных сплавов отличаются меньшей устойчивостью к окислению, потому что данный разрез лежит близко к бариевому углу.

Сплавы разреза  $\text{BaAl}_2\text{-BaAl}_2\text{Si}_2$  до  $800^\circ\text{C}$  являются устойчивыми к окислению, а после плавления эвтектики скорость окисления растет. С увеличением доли кремния скорость окисления уменьшается, сплав эвтектического состава окисляется с минимальными энергетическими затратами (151,0 кДж/моль).

**Окисление расплавов системы Ba-Al-Si.** Окисление расплавов системы Ba-Al-Si исследовано на сплавах разрезов  $\text{BaAl}_4\text{-BaAl}_2\text{Si}_2$ ;  $\text{Al-BaAl}_2\text{Si}_2$ ;  $\text{BaSi}_2\text{-BaAl}_2\text{Si}_2$ ;  $\text{BaSi}_2\text{-BaAl}_2$  и  $\text{BaAl}_2\text{-BaAl}_2\text{Si}_2$ . Исследования показывают, что окисление всех расплавов подчиняется параболическому закону. По кинетическим кривым определены значения истинной скорости окисления и кажущейся энергии активации (табл.4.7-4.13). Скорость реакции окисления имеет порядок  $10^{-4} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$ . Энергия активации в зависимости от состава принимает значение 43,5-191,4 кДж/моль. Как следует из рисунках 4.7 и 4.8, окисление расплавов в начале реакции (в течение 3-20 мин) протекает интенсивно, а в дальнейшем процесс замедляется из-за появления оксидной пленки. С повышением температуры скорость окисления увеличивается. Изменение концентрации бария в сплавах неоднозначно влияет на скорость окисления, т.е. последний определяется фазовым составом сплавов, переходящих в жидкое состояние. Данное исследование показало, что среды, исследованных тройных сплавов, сплавы разреза  $\text{BaSi}_2\text{-Al}$  характеризуются высокими значениями. Так, по разрезу  $\text{BaAl}_4\text{-BaAl}_2\text{Si}_2$  при постоянном содержании бария 20 ат.% уменьшение содержания кремния от 40 до 12 ат.% способствует снижению

Таблица 4.7

Фазовый состав и кинетические параметры окисления твердых порошковых сплавов системы  
Ba-Al-Si по разрезам BaAl<sub>4</sub>-BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> и BaAl<sub>2</sub>-BaSi<sub>2</sub>

	Фазовый состав сплавов	Химический состав сплавов, ат.%			K <sub>1</sub> ·10 <sup>-12</sup> , кг <sup>2</sup> /с	K <sub>2</sub> ·10 <sup>-12</sup> , кг <sup>2</sup> /с	K <sub>3</sub> ·10 <sup>-12</sup> , кг <sup>2</sup> /с	K <sub>4</sub> ·10 <sup>-12</sup> , кг <sup>2</sup> /с	Q, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
		Ba	Al	Si					
BaAl <sub>4</sub> + BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	55,5	21,8	22,7	0,00028	0,01	0,09	0,027	166,2
	BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> +BaAl <sub>4</sub>	55,6	26,2	18,2	-	0,0054	0,070	0,24	166,2
	BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> +BaAl <sub>4</sub>	55,6	30,65	13,68	-	0,005	0,060	0,30	166,2
	BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> +BaAl <sub>4</sub>	55,7	33,9	10,4	-	0,010	0,076	0,31	138,8
	BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> +BaAl <sub>4</sub>	55,8	37,3	6,9	-	0,028	0,112	0,37	124,65
				5	0,00051	0,0952	0,294	0,96	133,4
	BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> +BaAl <sub>4</sub>			3	0,0002	0,0315	0,107	0,649	166,3
			1	0,177	0,197	0,442	1,65	110,5	
BaAl <sub>4</sub>	56,98	43,09	-	-	0,039	0,073	0,18	199,4	

Продолжение табл 4.7.

BaAl <sub>2</sub> -BaSi <sub>2</sub>	BaSi <sub>2</sub>	71	-	29	0,0008	0,009	0,058	0,198	255,92
	BaAl <sub>2</sub> - BaAlSi	71,2	7,0	21,8	0,0087	0,03	0,38	0,85	166,2
	BaAlSi	71,4	14	14,6	0,0019	0,01	0,12	0,51	109,4
	BaSi <sub>2</sub> + BaAlSi	71,6	21,1	7,3	0,0044	0,03	0,35	0,94	195,52
	BaAl <sub>2</sub>	71,8	28,2	-	0,0028	0,04	0,09	0,41	174,94
BaSi <sub>2</sub> -Al	BaSi <sub>2</sub>	71	-	29	0,0008	0,009	0,058	0,198	255,92
	BaSi <sub>2</sub> + BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	69,4	2,16	28,44	-	-	0,0059	0,58	356,14
	BaSi <sub>2</sub> + BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	67,9	4,44	27,76	-	-	0,026	0,398	243,3
	BaSi <sub>2</sub> + BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	61,4	13,4	25,2	-	-	0,026	0,516	195,52
	BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	55,5	21,6	22,7	0,0028	0,01	0,09	0,27	166,2
	BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> +Al	35,9	49,4	14,7	0,0087	0,08	0,3700	0,98	199,4
BaAl <sub>2</sub> + BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	55,5	21,8	22,7	0,00028	0,01	0,09	0,27	166,2
	BaAl <sub>2</sub> + BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	60,4	23,7	15,9	0,0028	0,01	0,12	0,42	165,2
		55,7	32,9	11,4	2,84·10 <sup>3</sup>	0,03	0,11	0,37	151,0
	BaAl <sub>2</sub>	71,8	28,2	-	0,0028	0,04	0,09	0,41	174,94

энергии активации процесса окисления от 148,6 до 43,5 кДж/моль и дальнейшего его роста до 208 кДж/моль (табл. 4.9), или же уменьшение концентрации бария от 33,3 ат.% до 24,4 ат.% по разрезу BaSi<sub>2</sub>-BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> при увеличении концентрации алюминия до 27 ат.% способствует снижению энергии активации 177,5 кДж/моль до 64,4 кДж/моль (табл. 4.11). Наибольшей энергией активации обладают сплавы, соответствующие составам интерметаллических соединений BaSi<sub>2</sub>, BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, BaAl<sub>4</sub> и близлежащих к ним составам.

**Таблица 4.8**

Кинетические параметры окисления порошковых сплавов систем Ba-Al-Ti и Ba-Al-Mg

Фазовый состав сплавов	Химический состав сплавов, ат. %			K <sub>1</sub> ·10 <sup>-12</sup> , кг <sup>2</sup> /с	K <sub>2</sub> ·10 <sup>-12</sup> , кг <sup>2</sup> /с	K <sub>3</sub> ·10 <sup>-12</sup> , кг <sup>2</sup> /с	K <sub>4</sub> ·10 <sup>-12</sup> , кг <sup>2</sup> /с	Q, кДж/моль
	Ba	Al	Mg					
BaAl <sub>4</sub> +Ti	55,5	43,5	1	0,025	0,071	0,139	0,58	124,63
	54,4	42,6	3	0,018	0,075	0,136	0,50	110,8
	53,3	41,7	5	0,012	0,056	0,097	0,37	116,34
	50,5	39,5	10	0,025	0,0116	0,0213	0,077	110,8
	43,3	33,9	22,73	0,030	0,15	0,483	1,33	118,71
BaAl <sub>4</sub> +Mg	55,5	43,5	1	0,0102	0,060	0,101	0,273	92,33
	54,4	42,5	3	0,230	0,471	0,79	0,55	61,73
	53,3	41,7	5	0,16	0,275	0,456	0,758	-
	50,5	39,5	10	0,32	0,75	1,161	-	59,35
BaAl <sub>4</sub>	56,91	43,09	0	-	0,039	0,073	0.18	199,4

Таблица 4.9

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления  
расплавов системы Ba-Al-Si по разрезу BaAl<sub>4</sub>-BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>[136 -139]

Ba	Al	Si	Температура плавления сплава, К	Температура окисления сплава, К	Истинная скорость окисления К·10 <sup>4</sup> , кг·м <sup>2</sup> ·сек <sup>-1</sup>	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
ат.%						
20,0	40,0	40,0	1313	1373 1423 1473	2,5 3,0 6,0	148,6
20,0	48,0	32,0	1293	1323 1373 1423	2,6 6,1 7,1	114,7
20,0	56,0	24,0	1148	1173 1223 1273	3,1 4,3 6,2	43,5
20,0	62,0	18,0	1323	1373 1423	5,3 6,6	73,6
20,0	68,0	12,0	1373	1423 1473	4,1 7,6	208,0
20,0	80,0	-	1373	1473 1523 1573	1,9 1,2 2,2	153,6

Таблица 4.10

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплавов системы Ba-Al-Si по разрезу Al-BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. [137-139]

Ba	Al	Si	Температура плавания сплава, К	Температура окисления сплава, К	Истинная скорость окисления К·10 <sup>4</sup> , кг·м <sup>2</sup> ·сек <sup>-1</sup>	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
ат. %						
-	100,0	-	933	1073 1173	4,44 1,16	70,45
10,0	70,0	20,0	1223	1273 1323 1373	2,6 5,0 7,3	118,4
8,0	76,0	16,0	1173	1273 1323 1373	1,6 2,4 3,3	95,5
4,0	88,0	8,0	1123	1173 1223 1273	3,0 3,6 6,6	94,2
0,4	98,8	0,8	923	1073 1173 1223	0,6 1,3 3,6	133,0
20,0	40,0	40,0	1313	1373 1423 1473	2,5 3,0 6,0	148,6

Таблица 4.11

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплавов системы Ba-Al-Si по разрезу  $BaSi_2$ - $BaAl_2Si_2$  [137,138]

Ba	Al	Si	Температура плавления сплава, К	Температура окисления сплава, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$ , $кг \cdot м^2 \cdot сек^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
ат. %						
33,3	-	66,7	1453	1523	2,5	159,2
				1573	3,5	
				1623	6,0	
31,6	5,0	63,4	1473	1523	2,8	177,5
				1573	4,5	
				1623	6,0	
30,0	10,0	60,0	1470	1523	3,3	117,6
				1573	3,3	
				1623	5,5	
24,4	27,0	48,6	1273	1373	4,0	64,4
				1423	4,6	
				1473	6,0	
20,0	40,0	40,0	1313	1373	2,5	148,6
				1423	3,0	
				1473	6,0	



Таблица 4.12

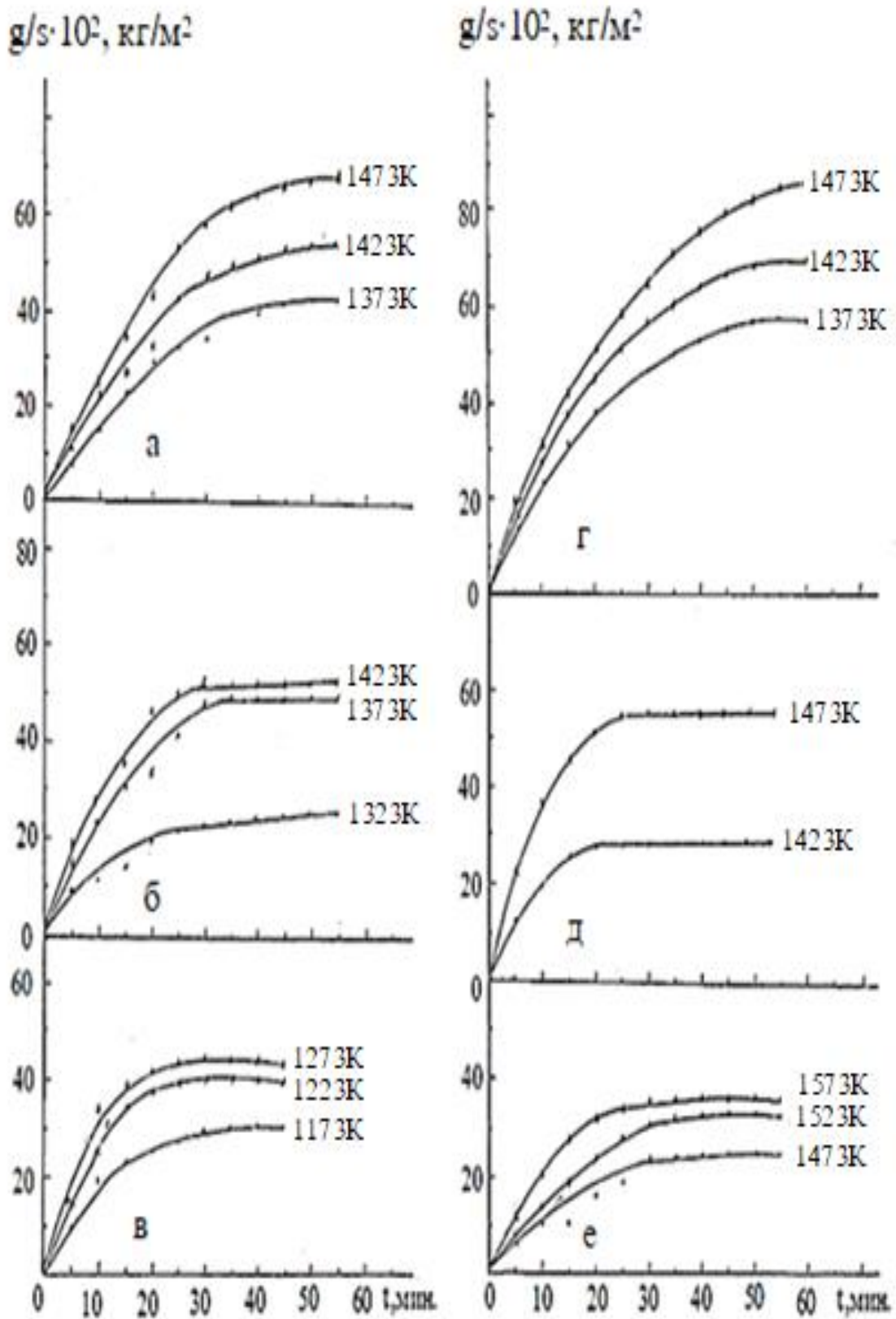
Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплавов системы Ba-Al-Si по разрезу BaSi<sub>2</sub>-BaAl<sub>2</sub>

Ba	Al	Si	Температура плавления сплава, К	Температура окисления сплава, К	Истинная скорость окисления К·10 <sup>4</sup> , кг·м <sup>2</sup> ·сек <sup>-1</sup>	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
ат.%						
33,3	16,8	49,9	1273	1473	1,3	162,4
				1523	2,9	
				1573	3,3	
33,3	33,4	33,3	1283	1473	2,0	115,0
				1523	2,5	
				1573	3,7	
33,3	49,9	16,8	1220	1473	1,8	154,9
				1523	2,5	
				1573	10,0	
33,3	-	66,7	1473	1523	2,5	159,2
				1573	3,5	
				1623	6,0	
33,3	66,7	-	1100	1173	5,2	71,59
				1223	6,4	
				1273	8,4	

Таблица 4.13

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплавов системы Ba-Al-Si по разрезу  $BaAl_2$ - $BaAl_2Si_2$

Ba	Al	Si	Температура плавления сплава, К	Температура окисления сплава, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$ , $кг \cdot м^2 \cdot сек^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
ат.%						
33,3	66,7	-	1313	1173	5,2	71,59
				1223	6,4	
				1273	8,4	
33,3	55,6	11,1	1313	1473	1,07	183,8
				1523	3,0	
20,0	60,0	20,0	1273	1473	5,0	191,0
				1523	8,3	
23,3	46,7	30,0	1283	1423	2,0	94,2
				1473	1,8	
				1523	3,3	
20,0	40,0	40,0	1373	1373	2,5	148,6
				1423	3,0	
				1473	6,0	



**Рисунок 4.7.** Кинетические кривые окисления расплавов системы Ba-Al-Si по разрезу  $\text{BaAl}_4$ - $\text{BaAl}_2$ - $\text{Si}_2$  [137-139]

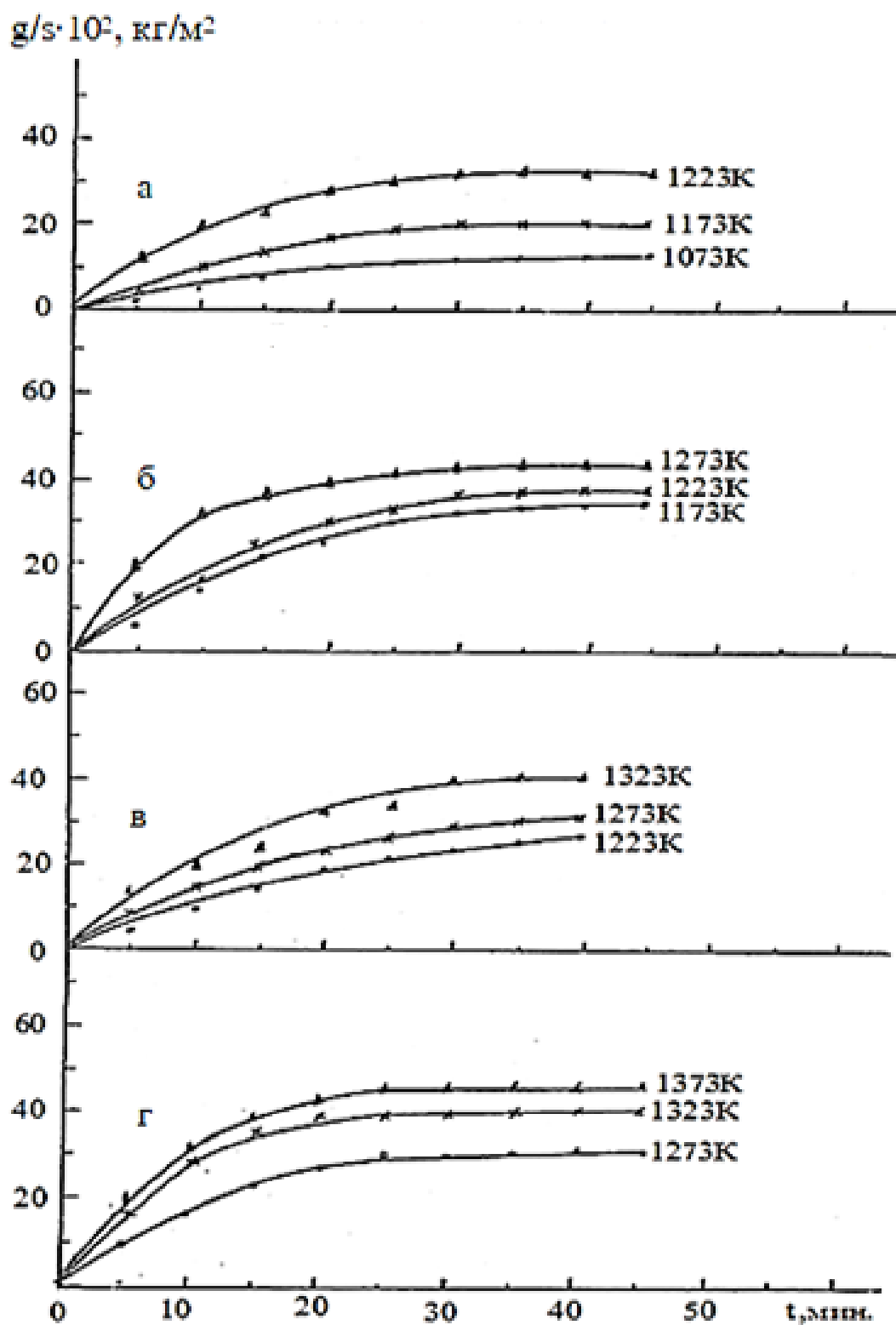
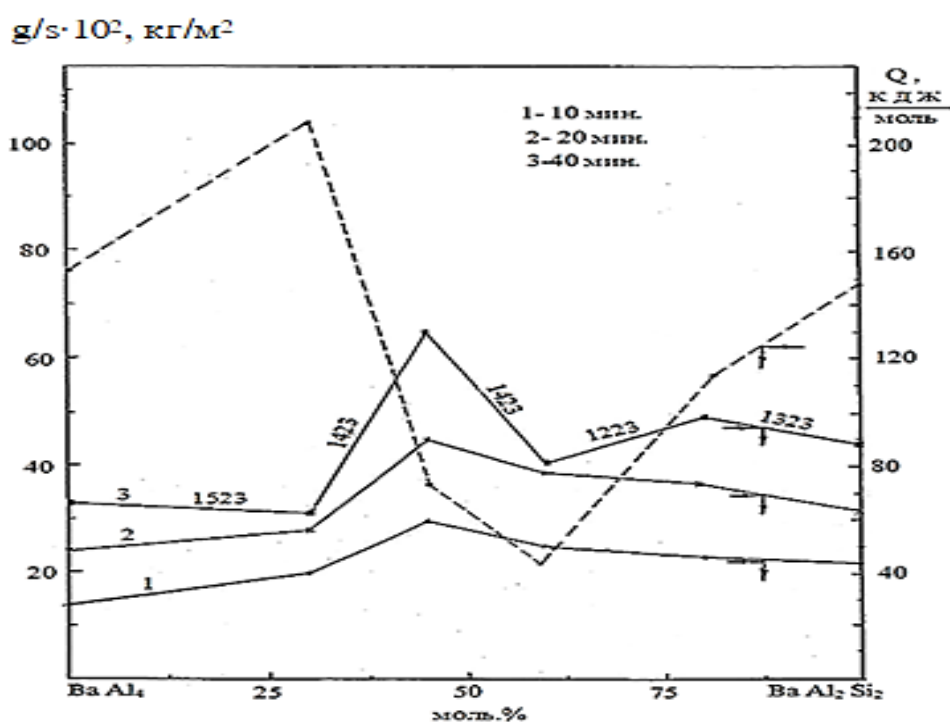


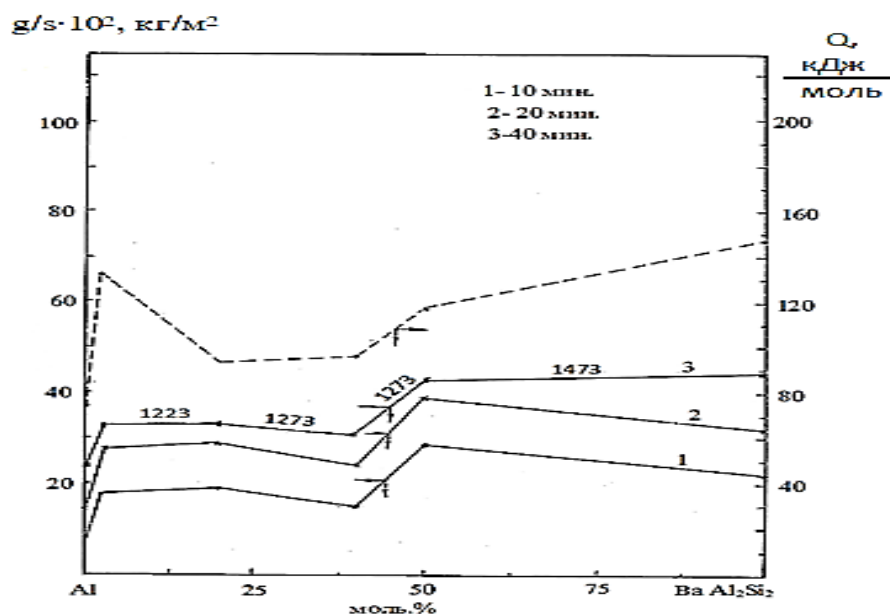
Рисунок 4.8. Кинетические кривые окисления расплавов системы Ba-Al-Si по разрезу Al-BaAl<sub>2</sub>-Si<sub>2</sub> [136,135]

На рисунке 4.9 приведены изохронны окисления расплавов системы Ва-Al-Si по разрезу  $BaAl_4$ - $BaAl_2Si_2$  рисунке 4.9 следует, что сплавы разреза  $BaAl_4$ - $BaAl_2Si_2$ , содержащие 15-28 ат%  $BaAl_2Si_2$ , отличаются минимальной величиной энергии активации, т.е. эти расплавы подвержены окислению значительно больше, чем остальные расплавы. Высокой энергией активации обладают сплавы на основе интерметаллида  $BaAl_4$ , модифицированного до 35 ат%  $BaAl_2Si_2$  (рис.4.9) [139].



**Рисунок 4.9.** Изохронны окисления расплавов системы Ва-Al-Si по квазибинарному разрезу  $BaAl_4$ -  $BaAl_2Si_2$  [137,138]

Тройные сплавы, расположенные на разрезе Al- $BaAl_2Si_2$ , по величине энергии активации отличаются незначительно. Модифицированные алюминия интерметаллидом  $BaAl_2Si_2$  несколько увеличивает энергию активации процесса его окисления (рис.4.10) [139]. Проведенные исследования свидетельствуют, что для получения стабильных сплавов необходимо модифицировать алюминиево-бариевые расплавы третьим и четвертым компонентом.



**Рисунок 4.10.** Изохронны окисления сплавов системы Ba-Al-Si по квазибинарному разрезу Al- BaAl<sub>2</sub> Si<sub>2</sub>[ 139]

#### **4.6.Разработка стабильных порошковых сплавов на основе бария для нужд новой техники**

##### **4.6.1.Методика исследования стабильности и влагоемкости порошковых сплавов**

При контакте бариевых сплавов с воздухом постепенно происходит их разрушение (окисление). Это зависит, главным образом, от химической активности компонентов сплава к компонентам воздушной среды (H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и др.). Поэтому возникает необходимость контроля качества получаемых сплавов путем определения их стабильности. Следует отметить, что из компонентов воздушной среды на сплавы более разрушительно действует вода и кислород.

Стабильность бариевых сплавов с добавками кремния, магния определялась на приборе, схема которого показана на рисунке 4.11. Определение стабильности проводилось следующим образом. Навеска барий содержащего сплава, измельченного до крупности частичек 100 меш, после тщательного перемешивания заворачивалась в папиросную бумагу, помещалась в стеклянную ложечку со шлифом 3 и вводилась в объем 2. При

этом кран 6 оставался открытым для сообщения объема с атмосферой и приведения уровней жидкостей в манометре 4 в нулевое положение. После этого поворотом крана 6 объем изолировали от атмосферы и осторожным поворотом ложечки 3 навеска переводилась в реакционный стакан 1. При этом одновременно включался секундомер. По миллиметровой шкале 5 через равные промежутки времени фиксировалось изменение уровня воды в круговом колесе манометра. Опыт для каждого состава повторялся по три раза и по средним показаниям отклонения уровня воды от нулевого положения вычислялся объем выделившегося водорода по формуле:

$$V_0 = K_1 h' = K_1 \left[ \frac{(h'')^2}{2P_0} + \left( \frac{1}{2} + \frac{K_2}{P_0} \right) h'' \right],$$

где  $V_0$ - приращение объема при постоянном атмосферном давлении за счет выделившегося газа, мм<sup>3</sup>;

$h'$  - соответствующее понижение уровня жидкости в колесе манометра, объединенном с объемом  $V_0$ , мм;

$d^2/4$  - площадь внутреннего сечения трубки, мм<sup>2</sup>;

$K$ - коэффициент, учитывающий зависимость начального объема и площади сечения трубки манометра мм;

$P_0$  1:10<sup>4</sup>- атмосферное давление, мм вод.ст.;

$h''$  - фактическое понижение уровня воды в колесе манометра, мм.

На рисунке 4.12 показана последовательность заполнения прибора водой при градуировке. После нанесения нулевых отметок на манометре и реакционном стакане прибор взвешивался, согласно позициям I, II, III.

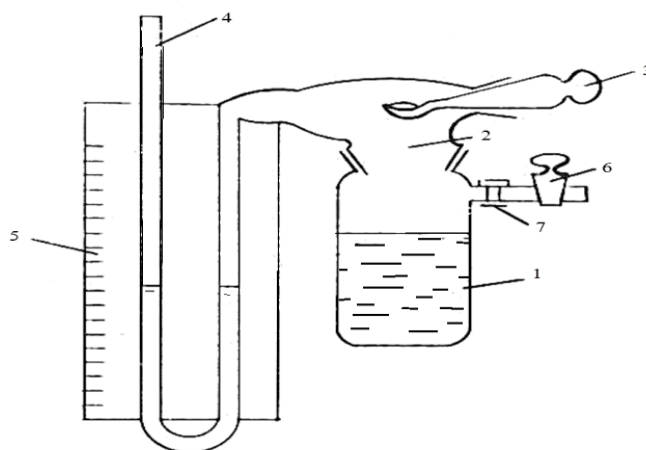
Средний внутренний диаметр трубки и начальный объем манометра вычислялись по равенству:

$$d = \sqrt{\frac{2(V_2 - V_1)}{h}};$$

$$V_0 = V_3 - V_1 - \frac{d^2}{4};$$

где  $V_1, V_2, V_3$  - объемы воды в приборе, соответствующие положениям I, II, III (рис. 4.12).

$h$  и  $h_1$ - превышения уровней воды на позициях II и III соответственно.



**Рисунок 4.11.** Схема прибора для определения стабильности барийсодержащих сплавов:

1- реакционный стакан; 2- свободный объем; 3- пробка со шлифом и ложечкой; 4-жидкостный манометр; 5-миллиметровая шкала; 6- кран; 7- резиновый шланг; Размеры прибора  $v_0$  и  $d$  определялись при градуировке.

Причем:

$$(V_2 - V_1) = (m_2 + m_0) - (m_1 + m_0) = (m_2 - m_1);$$

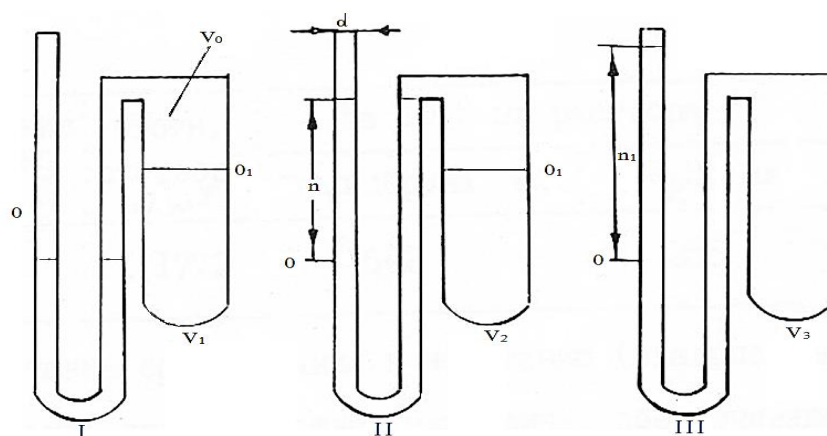
$$(V_3 - V_1) = (m_3 - m_1);$$

где  $m_1, m_2, m_3$ -массы прибора, соответствующие позициям I, II, III,  $m_0$ -собственный вес прибора.

Влагоемкость- совокупность процессов, происходящих при контакте компонентов с влажным воздухом ( или средой, содержащей пары воды) и приводящих к переносу влаги из воздуха в массу данного компонента.[36,140,141].

Нашей задачей было исследование влагопоглощительной способности бариевых сплавов с добавками кремния, алюминия, магния и титана. Влагопоглощительную способность сплавов определяли при относительной влажности 65% и комнатной температуре.





**Рисунок 4.12.** Схема заполнения прибора водой при градуировке.

Относительную влажность 65% достигали приготовлением раствора глицерина в воде при 20°C (табл.4.14).

**Таблица 4.14**

Относительную влажность глицерина

$\varphi, \%$	Содержание глицерина в воде, %	Плотн. раствора, г/см <sup>3</sup>	На 1000 мл раствора	
			Глицерина, мл	H <sub>2</sub> O, мл
65	68,7	1,1772	642	358

### 1. Подготовка оборудования к испытанию (влагопоглощения).

- а). Приготовить водный раствор глицерина, обеспечивающий получение атмосферы с относительной влажностью 65%.
- б). В донную часть чистых сухих эксикаторов залить до 700 мл соответствующего раствора.
- в). Установить на плечики эксикатора подставку и закрыть эксикатор крышкой.
- г). Начинать испытание допускается не ранее, чем через 12 часов после заполнения эксикатора раствором.
- д). Подготовить чистые сухие бюксы с крышками, пронумеровать и измерить их массы на аналитических весах с погрешностью  $\pm 0,0002$  г. Массу пустых бюксов записать в журнал.

е). Засыпать в сухие чистые эксикаторы по 300 г осушителя, установить подставку и закрыть крышкой.

ж). Боксы измеренной массы хранить до начала испытаний в эксикаторе с осушителем.

## **2. Подготовка компонента к испытанию.**

а). Порошкообразные компоненты просеять через контрольную сетку для разрушения комков. Контрольная сетка техзадания 100 микрон.

б). Испытуемый компонент уложить в боксы ровным слоем без уплотнения. Масса компонента в одном боксе -  $3 \pm 0,05$  г.

в). Измерить массу бокса с навеской испытуемого компонента на аналитических весах и величину массы записать в журнал.

г). Компоненты перед увлажнением должны быть высушены до постоянной массы. Полнота высушивания определяется по выходу кривой на диаграмме "влажностное содержание – время" на участок, параллельный оси времени. Способ высушивания произвольный и определяется свойствами испытуемого компонента. Как исключение, допускается не производить высушивание компонентов перед испытаниями в следующих случаях:

-при изменении химического состава компонента в процессе сушки;

-при высокой собственной летучести компонента, если в процессе сушки потеря массы за счет сублимации составляет более 3%;

- в случаях, специально обусловленных программой исследования;

-подготовленные образцы до испытаний хранить с закрытыми крышками в эксикаторах с осушителем.

## **3. Проведение испытаний.**

а). Установить эксикаторы с растворами на стеллажах.

б). Достать из эксикатора с осушителем и установить на лотке образцы.

в). Эксикатор с заданной влажностью установить на рабочем столе, открыть крышку и поочередно перенести с лотка на подставку требуемое количество образцов. Боксы установить симметрично центру эксикатора. Открыть крышки боксов и разместить их на подставке рядом с боксами. Закрыть

крышку эксикатора. Записать в журнал дату и время начала испытаний, установить эксикатор на стеллаж.

г). Выдержать образцы в эксикаторе с заданной влажностью в течение  $24 \pm 2$  часов.

д). Открыть эксикатор, закрыть бюксы крышками, перенести их на лоток, закрыть эксикатор крышкой.

е). Измерить массу образцов на аналитических весах и результат записать в журнал. Отметить в журнале дату измерения.

ж). Образцы вновь установить в эксикаторы, как указано выше в п. "в".

з). Испытания продолжать в течение заданного времени, но не менее 72 часов, измерение массы образцов повторять через  $24 \pm 2$  часа, а в последующие 7 суток допускается увеличение интервала между последовательными измерениями до  $48 \pm 2$  часов. При длительных испытаниях (более 10 суток) допускается после первых 7 суток выдержки увеличение интервала между измерениями до  $120 \pm 24$  час.

и). Время окончания испытаний окончательно определяется по результатам обработки экспериментальных данных. Нецелесообразно продолжать испытания, если выявлено существенное (более 5%) улетучивания исходного компонента за счет сублимации.

к). В течение всего срока испытаний в помещении, где установлены эксикаторы, необходимо производить запись температуры термографом.

л). После окончания выдержки образцы высушить до постоянной массы, за исключением случаев, предусмотренных в п.2.4. Сушку производить тем же способом, что и перед увлажнением.

#### **4. Обработка результатов.**

Экспериментальные данные заносить в журнал по установленной форме. Обработку экспериментальных данных производить следующим образом:

1). Вычислить изменение массы образца за данное время испытаний. Вычисления производить по формулам: для участка предварительной сушки, г:

$$A_{c.п.} = M_{c.п.} - M_{исх.},$$

где  $A_{c.п.}$  - изменение массы образца в процессе предварительной сушки, г;  $M_{c.п.}$  - масса образца в данный момент сушки, г.;  $M_{исх.}$  - масса образца перед началом сушки, г.

Для участка увлажнения

$$A_y = M_y - M_1,$$

где  $A_y$  - изменение массы образца при увлажнении, г;  $M_1$  - масса образца до начала увлажнения, г;  $M_y$  - масса образца в данный момент увлажнения, г.

Для участка окончательной сушки

$$A_{c.o.} = M_{c.o.} - M_1,$$

где  $A_{c.o.}$  - изменение массы образца в процессе окончательной сушки, г.

2). Вычислить массу испытуемого компонента исходного ( $M_{и}$ ) и высушенного ( $M_o$ ) по формулам:

$$M_{и} = M_{исх.} - Б; M_o = M_1 - Б; M = M - Б, \text{ где } Б - \text{ масса бюкса, г.}$$

3). Вычислить относительные значения изменения массы образца по формулам :

$$V_{c.п.} = \frac{A_{c.п.} \cdot 100\%}{M_{и}},$$

$$V_y = \frac{A_y \cdot 100\%}{M_o},$$

$$V_{c.o.} = \frac{A_{c.o.} \cdot 100\%}{M_o},$$

где  $V_{c.п.}$  - относительное изменение массы при предварительной сушке;

$V_y$  - относительное изменение массы при увлажнении;

$V_{c.o.}$  - относительное изменение массы при окончательной сушке.

Вычисления производить для случаев с уровнем влагопоглощения до 5% с округлением искомых значений до 0,01% и для случаев с большими величинами влагопоглощения - до 0,1%.

4). Вычислить среднее значение относительного изменения как полусумму значений для параллельных образцов

$$B = \frac{B_1 + B_2}{2}, \%$$

5). Нанести полученные средние значения  $B$  на график. Среднее значение можно брать, если частные значения отличаются от среднего не более, чем на  $\pm 10\%$ . В случае больших расхождений кривые строить для каждого образца отдельно [141].

#### **4.6.2. Исследование влияния легирующих элементов на стабильность и влагоемкость расплава "альба" и разработка состава оптимальных сплавов**

Металлический барий применяется при исследовании плотных слоев атмосферы для создания устойчивых бариевых облаков и наблюдений за ними [133]. Однако, использование бария в чистом виде связано с целым рядом трудностей. Это прежде всего высокое воздействие бария к влаге и кислороду атмосферы. В связи с этим для указанных целей технологически удобно применение стабильных бариевых сплавов. В настоящее время промышленностью изготавливается сплав "альба", состоящий из 50-55 ат.% бария и 45-50 ат.% алюминия, который применяется в качестве геттера (газопоглотителя) в электровакуумных устройствах. Однако, главным недостатком указанного сплава является его высокая химическая активность, что связано с высоким содержанием бария в нем.

Для повышения стабильности и влагопоглощительной способности порошки сплава "альба" дополнительно легируются кремнием, магнием и титаном.

Сплавы для исследования получали в вакуумных лабораторных печах типа СНВ в атмосфере высокочистого аргона. Химический состав сплава "альба", легируемого кремнием и фазовый состав сплавов приведены в таблице 4.15. При легировании сплава "альба" магнием и титаном содержание легирующих компонентов составляло 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 и 22,73 ат.% При этом

учитывалось то, что согласно диаграммам состояния алюминий-барий-легирующий элемент растворимость последних в расплаве "альба" не превышала 3-10 ат.%. Поэтому представлял интерес проследить влияние фазового состава на свойства расплавов, т.е. охватить исследованием как однофазные, так и двухфазные расплавы. Полученные расплавы измельчались механическим путем до крупности 100 мкм, затем просеивались через сито с размером ячейки 100 мкм. Подготовленные таким образом порошки подвергались испытанию на стабильность и влагоемкость.

Исследование стабильности расплавов проводили на установке, принцип работы которой описан выше. Стабильность расплавов оценивалась по количеству выделившегося водорода при взаимодействии сплава с водой в течение времени. Измерения проводились в течение 10 минут, так как по истечению этого времени значительно замедляется взаимодействие сплава с водой. Результат исследований проведены на рисунке 4.10 и в таблице 4.15.

Для сплавов, легированных кремнием, интенсивное взаимодействие с водой происходит в течение первых 5 минут. При этом в 5-8 раз уменьшается газовыделение сплава, что свидетельствует об улучшении его стабильности при легировании кремнием (табл.4.15). С увеличением содержания кремния в расплаве "альба" значительно уменьшается его газовыделение. При этом наиболее интенсивное уменьшение газовыделения происходит в расплавах, содержащих до 3-5 ат.% кремния. В дальнейшем с ростом концентрации легирующего элемента наблюдается некоторый рост газовыделений.

Поскольку легирование сплава "альба" состава интерметаллида  $BaAl_4$  кремнием проводилось так, чтобы концентрация бария в нем оставалась неизменной, т.е. 20 ат.%, то атом кремния в основном замещался атомом алюминия вплоть до образования нового интерметаллида состава  $BaAl_2Si_2$ . [64] При этом все полученные сплавы на диаграмме состояния системы Ba-Al-Si располагаются на двухфазном разрезе  $BaAl_4$ - $BaAl_2Si_2$  (табл.4.15). Ввиду того, что при  $500^{\circ}C$  интерметаллид  $BaAl_4$  растворяет 1-1,5 ат.% кремния, микроструктура сплавов, отличающихся высокой

стабильностью, состоят почти из твердого раствора на основе  $BaAl_4$  и незначительных выделений эвтектики ( $BaAl_4+BaAl_2Si_2$ ). Таким образом, тройные гомогенные расплавы превосходят по своей устойчивости к воздействиям воды многофазным сплавам.

Результаты исследований приведены на рисунке 4.13 и в таблице 4.15.[142]

**Таблица 4.15.**

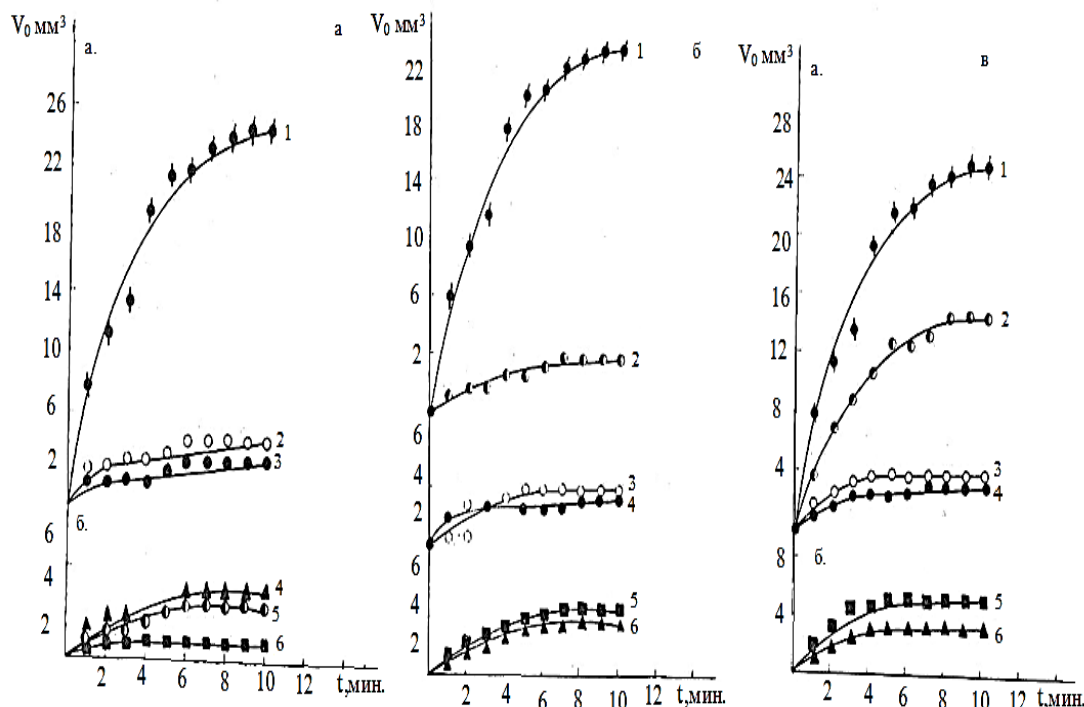
Влияние кремния (фазового состава) на стабильность ( $мм^3$ ) интерметаллида  $BaAl_4$

Содержание кремния в $BaAl_4$ , ат. %	Фазовый состав сплавов	мин.									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	$BaAl_4$	8,02	11,55	13,76	19,5	21,8	22,13	23,7	24,37	25,0	25,0
1,0	$\alpha$ - $BaAl_4$	2,28	1,92	2,57	3,21	3,85	3,85	3,85	4,49	4,49	4,49
3,0	$\alpha$ - $BaAl_4$ + эвт. ( $\alpha$ - $BaAl_4$ + $BaAl_2Si_2$ )	0,64	1,18	1,92	2,57	3,21	3,21	3,21	3,85	3,85	3,85
5,0	$BaAl_4$ +эвт. ( $\alpha$ - $BaAl_4$ + $BaAl_2Si_2$ )	0,53	0,64	2,57	2,57	2,57	2,57	2,57	3,21	3,21	3,21
10,0	$BaAl_4$ +эвт. ( $\alpha$ - $BaAl_4$ + $BaAl_2Si_2$ )	1,92	2,57	2,57	3,21	3,85	3,85	3,85	3,85	3,85	3,85
23,73	$BaAl_2Si_2$	1,28	1,92	1,92	2,57	2,57	3,85	3,85	3,85	3,85	3,85

На рисунке 4.13 приведена зависимость газовыделений при взаимодействии с водой порошков расплава "альфа" от концентрации магния и титана в нем. Видно, что оптимальная концентрации магния и титана в

сплаве "альба" составляет 1-3 ат.%, что находится в пределах растворимости этих элементов в интерметаллиде  $VaAl_4$ .

Порошковые расплавы также подвергались испытаниям на влагоемкость.



**Рисунок 4.13.** Влияния добавок кремния (а), магния (б) и титана (в) на газовиделение порошкового расплавы «альба» в воде при комнатной температуре: 0 (1); 22,73(2); 10(3); 5(4); 1(5); 3(6) ат.% кремния, магния и 5(6) ат.%титана.

Последняя характеризует совокупность процессов, происходящих при контакте расплава с влажным воздухом (или средой, содержащей пары воды) и приводящих к переносу влаги в массу порошка. Влагоемкость определяли при комнатной температуре и относительной влажности 65% по вышеописанной методике.

В таблице 4.16 и на рисунке 4.14 представлены результаты экспериментальных исследований влагоемкости расплава "альба" с добавками кремния, магния и титана. Анализ полученных результатов свидетельствует, что наиболее устойчивыми к действию влаги являются сплавы, содержащие 1-10 ат.% кремния или магния. Повышение содержания легирующих



компонентов до 22,73 ат.% приводит к некоторому увеличению влагоемкости расплавов, но даже эти сплавы более устойчивы к действию влаги, чем исходный расплав "альба". В случае модифицирования сплава титаном наибольшей устойчивостью к действию влаги обладают сплавы, содержащие до 5% титана, а дальнейшее повышение содержания титана способствует понижению устойчивости к действию влаги.

**Таблица 4.16**

Влияние легирующих элементов на сушку порошков расплава "альба"[142]

Легирующий элемент	Содержание легирующего элемента в $BaAl_4$ , ат.%	Относительное изменение массы при предварительной сушке $-V_{c.п.}, \%$	Относительное изменение массы при увлажнении $+V_{y.}, \%$	Относительное изменение массы при окончательной сушке $-V_{c.o.}, \%$
Кремний	0,00	0,10	0,38	0,59
	1,0	0,05	0,27	0,19
	3,0	0,12	0,29	0,20
	5,0	0,04	0,16	0,09
	10,0	0,03	0,21	0,15
	22,73	0,02	0,25	0,16
Магний	1,0	0,16	0,24	0,08
	3,0	0,03	0,19	0,09
	5,0	0,02	0,26	0,18
	10,0	0,02	0,30	0,22
	22,73	0,013	0,38	0,29
Титан	1,0	0,013	0,22	0,15
	3,0	0,03	0,34	0,23
	5,0	0,02	0,26	0,12
	10,0	0,03	0,35	0,28

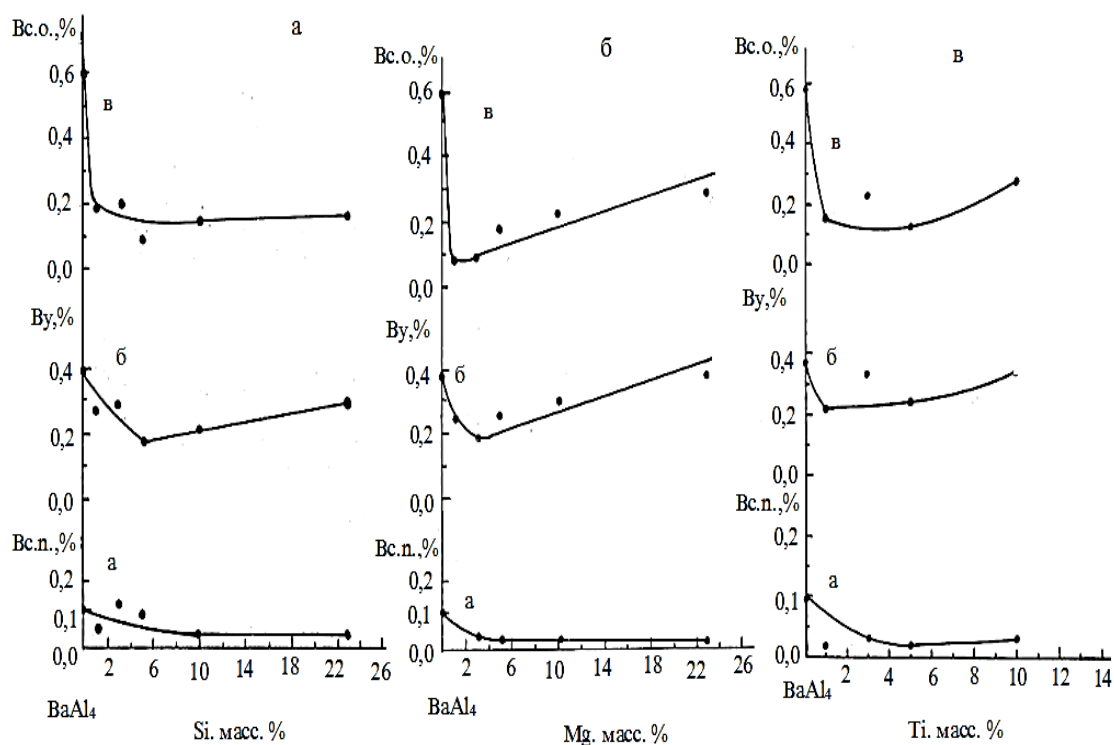
Исследованием расплавов к действию влаги показано, что при сушке практически не происходит полного удаления поглощенной влаги, т.е. процесс влагопоглощения необратим. Это говорит о том, что влагопоглощение сопровождается химической реакцией. В таблице 4.17 приведены данные о количестве свободной или адсорбированной и химически связанной влаги.

$V_{c.п.}$  - Относительное изменение массы при предварительной сушке;

$V_y$  - Относительное изменение массы при увлажнении;

$V_{c.o.}$  - Относительное изменение массы при окончательной сушке.

Обобщая экспериментальные данные, можно отметить, что добавки кремния, магния и титана повышают стабильность и устойчивость к действию влаги порошков интерметаллида  $BaAl_4$ .



**Рисунок 4.14.** Зависимость влагоемкости порошков расплава "альба" от содержания кремния (а), магния (б) и титана (в):

На основании проведенных исследований были выбраны составы оптимальных алюминий-бариевых сплавов, содержащих титан и кремний и выпущена их опытная партия на Исфаринском предприятии «Тамохуш», Республики Таджикистан, по технологии разработанной авторами.

**Таблица 4.17**

Влагоемкость сплава  $BaAl_4$ , легированного кремнием,  
магнием и титаном

Легирующий элемент	Содержание легирующего элемента в $BaAl_4$ , ат.%	Общее количество поглощенной влаги, г	Количество обратимо поглощенной влаги $B_{об.}$ , %	Количество необратимо поглощенной влаги $B_{н.}$ , %
Кремний	0,00	0,0084	44,45	55,95
	1,0	0,0074	43,24	56,76
	3,0	-	46,73	53,27
	5,0	0,0043	48,84	51,16
	10,0	0,0062	43,55	56,45
	22,73	0,0067	40,30	59,70
Магний	1,0	0,0057	84,31	15,79
	3,0	0,0047	59,57	40,43
	5,0	0,0071	32,39	67,61
	10,0	0,0096	26,04	73,96
	22,73	0,0119	23,53	76,47
Титан	1,0	0,0070	28,57	71,43
	3,0	0,0084	36,90	63,10
	5,0	0,0075	26,65	73,35
	10,0	0,0103	20,39	79,61

#### 4.7. Обсуждение результатов

Определены кинетические и энергетические характеристика процесса окисления промышленных силуминов марок АЛ2, АЛ9 и АЛ4, модифицированных стронцием. Показано, что при микролегировании стронцием силуминов увеличивается истинная скорость окисления и уменьшается кажущаяся энергия активации.

Исследованием влияния добавок бериллия на кинетику окисления алюминиево – стронциевых лигатур показано, что бериллий в количествах 0,005 – 0,05 мас.% эффективно уменьшает скорость окисления сплавов. Для снижения скорости окисления модифицированных стронцием силуминов предложено дополнительное их микролегирование бериллием.

**Исследование влияния кремния на окисление сплавов Ва-Аl** проводили на сплавах квазибинарных разрезов  $\text{BaAl}_4$ - $\text{BaAl}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{BaAl}_2$ - $\text{BaSi}_2$  и  $\text{BaSi}_2$ -Al. От соединения  $\text{BaAl}_4$  к  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2$  с увеличением содержания кремния уменьшается скорость окисления сплавов. Сплавы, находящиеся ближе к соединению  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2$ , являются устойчивыми к окислению и процесс окисления происходит с большими энергетическими затратами.

На разрезе  $\text{BaSi}_2$ -Al также с повышением концентрации кремния в сплавах от 20 до 66,6 ат. % устойчивость к окислению повышается,  $\text{BaSi}_2$  характеризуется высокой жаростойкостью и поэтому близлежащие двухфазные сплавы разреза  $\text{BaSi}_2$ + $\text{BaAl}_2\text{Si}_2$ , содержащие 66,6 ат% и 49,93 ат.% кремния, имеют высокие значения энергии активации. Интерметаллическое соединение  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2$  ( $T_{\text{пл}}=1040\pm 10^\circ\text{C}$ ) среды исследованных сплавов характеризуется минимальным значением скорости окисления.

Заметное окисление интерметаллида  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2$ , также сплавов, находящихся между этим соединением и  $\text{BaSi}_2$ , происходит только при высоких температурах (начиная с  $800^\circ\text{C}$ ). Двухфазный сплав ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2$ + Al), содержащий 20 ат.% кремния, по скорости окисления занимает промежуточное положение между  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2$  и Al. До  $800^\circ\text{C}$  этот сплав также имеет незначительные значения скорости окисления, но после плавления

эвтектики, содержащей 98 ат.% алюминия, происходит интенсивное окисление.

На разрезе  $\text{BaSi}_2\text{-BaAl}_2$  также с увеличением кремния уменьшается скорость окисления сплавов. На этом разрезе интерметаллид переменного состава  $\text{BaAlSi}$  отличается низкими значениями скорости окисления и максимумом значения энергии активации. Сплавы данного разреза от остальных исследованных сплавов отличаются меньшей устойчивостью к окислению, потому что данный разрез лежит близко к бариевому углу.

Сплавы разреза  $\text{BaAl}_2\text{-BaAl}_2\text{Si}_2$  до  $800^\circ\text{C}$  являются устойчивыми к окислению, а после плавления эвтектики скорость окисления растет.

С увеличением доли кремния скорость окисления уменьшается, сплав эвтектического состава окисляется с минимальными энергетическими затратами (151,0 кДж/моль).

Данное исследование показало, что среды, исследованных тройных сплавов, сплавы разреза  $\text{BaSi}_2\text{-Al}$  характеризуются высокими значениями энергии активации, минимальными значениями скорости окисления. Сплавы данного разреза являются двухфазными и состоят из  $\text{BaSi}_2$  и  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2$ . Добавки кремния во всех сплавах уменьшает скорости окисления. Это связано, с одной стороны, с меньшей химической активностью кремния по отношению к кислороду, с другой стороны, оксид кремния с оксидом бария и алюминия образует сложные химические соединения, которые, по-видимому, в свою очередь затормаживают процесс окисления. Для выявления влияния на окисление третьего легирующего компонента исследованию подвергались порошковые сплавы  $\text{BaAl}_4$ , легированные титаном до 5 мас% и магнием 10 мас %. Из полученных данных видно, что обе легирующие добавки повышают скорость окисления сплавов, снижают энергетический барьер. Видимо, это связано со структурой образующейся оксидной пленки.

**Окисление расплавов системы Ba-Al-Si** исследовано на сплавах разрезов  $\text{BaAl}_4\text{-BaAl}_2\text{Si}_2$ ;  $\text{Al-BaAl}_2\text{Si}_2$ ;  $\text{BaSi}_2\text{-BaAl}_2\text{Si}_2$ ;  $\text{BaSi}_2\text{-BaAl}_2$  и  $\text{BaAl}_2\text{-BaAl}_2\text{Si}_2$ . Исследования показывают, что окисление всех расплавов

подчиняется параболическому закону. По кинетическим кривым определены значения истинной скорости окисления и кажущейся энергии активации. Скорость реакции окисления имеет порядок  $10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>. Энергия активации в зависимости от состава принимает значение 43,5-191,4 кДж/моль. Окисление расплавов в начале реакции (в течение 3-20 мин) протекает интенсивно, а в дальнейшем процесс замедляется из-за появления оксидной пленки. С повышением температуры скорость окисления увеличивается. Изменение концентрации бария в сплавах неоднозначно влияет на скорость окисления, т.е. последний определяется фазовым составом сплавов, переходящих в жидкое состояние.

Так, по разрезу BaAl<sub>4</sub>-BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> при постоянном содержании бария 20 ат.% уменьшение содержания кремния от 40 до 12 ат.% способствует снижению энергии активации процесса окисления от 148,6 до 43,5 кДж/моль и дальнейшего его роста до 208 кДж/моль, или же уменьшение концентрации бария от 33,3 ат.% до 24,4 ат.% по разрезу BaSi<sub>2</sub>-BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> при увеличении концентрации алюминия до 27 ат.% способствует снижению энергии активации 177,5 кДж/моль до 64,4 кДж/моль. Наибольшей энергией активации обладают сплавы, соответствующие составам интерметаллических соединений BaSi<sub>2</sub>, BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, BaAl<sub>4</sub> и близлежащих к ним составам.

Металлический барий применяется при исследовании плотных слоев атмосферы для создания устойчивых бариевых облаков и наблюдений за ними. Однако, использование бария в чистом виде связано с целым рядом трудностей. Это прежде всего высокое воздействие бария к влаге и кислороду атмосферы. В связи с этим для указанных целей технологически удобно применение стабильных бариевых сплавов. В настоящее время промышленностью изготавливается сплав "альба", состоящий из 50-55 ат.% бария и 45-50 ат.% алюминия, который применяется в качестве геттера (газопоглотителя) в электровакуумных устройствах. Однако, главным недостатком указанного сплава является его высокая химическая активность, что связано с высоким содержанием бария в нем.

Для повышения стабильности и влагопоглощительной способности порошки сплава "альба" дополнительно легируются кремнием, магнием и титаном. При легировании сплава "альба" магнием и титаном содержание легирующих компонентов составляло 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 и 22,73 ат.%. При этом учитывалось то, что согласно диаграммам состояния алюминий-барий-легирующий элемент растворимость последних в расплаве "альба" не превышала 3-10 ат.%. Поэтому представлял интерес проследить влияние фазового состава на свойства сплавов, т.е. охватить исследованием как однофазные, так и двухфазные расплавы.

Для сплавов, легированных кремнием, интенсивное взаимодействие с водой происходит в течение первых 5 минут. При этом в 5-8 раз уменьшается газовыделение сплава, что свидетельствует об улучшении его стабильности при легировании кремнием. С увеличением содержания кремния в сплаве "альба" значительно уменьшается его газовыделение. При этом наиболее интенсивное уменьшение газовыделения происходит в расплавах, содержащих до 3-5 ат.% кремния. В дальнейшем с ростом концентрации легирующего элемента наблюдается некоторый рост газовыделений.

Поскольку легирование сплава "альба" состава интерметаллида  $BaAl_4$  кремнием проводилось так, чтобы концентрация бария в нем оставалась неизменной, т.е. 20 ат.%, то атом кремния в основной замещался атомом алюминия вплоть до образования нового интерметаллида состава  $BaAl_2Si_2$ . При этом все полученные сплавы на диаграмме состояния системы Ba-Al-Si располагаются на двухфазном разрезе  $BaAl_4$ - $BaAl_2Si_2$ . Ввиду того, что при  $500^{\circ}$  интерметаллид  $BaAl_4$  растворяет 1-1,5 ат.% кремния, микроструктура сплавов, отличающихся высокой стабильностью, состоит почти из твердого раствора на основе  $BaAl_4$  и незначительных выделений эвтектики ( $BaAl_4+BaAl_2Si_2$ ). Таким образом, тройные гомогенные расплавы превосходят по своей устойчивости к воздействиям воды многофазным сплавам.

Из полученных результатов видно, что оптимальная концентрация магния и титана в сплаве "альба" составляет 1-3 ат.%, что находится в пределах растворимости этих элементов в интерметаллиде  $BaAl_4$ .

Порошковые расплавы также подвергались испытаниям на влагоемкость. Последняя характеризует совокупность процессов, происходящих при контакте расплава с влажным воздухом (или средой, содержащей пары воды) и приводящих к переносу влаги в массу порошка. Влагоемкость определяли при комнатной температуре и относительной влажности 65% по вышеописанной методике.

Анализ полученных результатов свидетельствует, что наиболее устойчивыми к действию влаги являются сплавы, содержащие 1-10 ат.% кремния или магния. Повышение содержания легирующих компонентов до 22,73 ат.% приводит к некоторому увеличению влагоемкости расплавов, но даже эти сплавы более устойчивы к действию влаги, чем исходный сплав "альба". В случае модифицирования сплава титаном наибольшей устойчивостью к действию влаги обладают сплавы, содержащие до 5% титана, а дальнейшее повышение содержания титана способствует понижению устойчивости к действию влаги. Исследованием расплавов к действию влаги показано, что при сушке практически не происходит полного удаления поглощенной влаги, т.е. процесс влагопоглощения необратим. Это говорит о том, что влагопоглощение сопровождается химической реакцией.

Обобщая экспериментальные данные, можно отметить, что добавки кремния, магния и титана повышают стабильность и устойчивость к действию влаги порошков интерметаллида  $BaAl_4$ .

На основании проведенных исследований были выбраны составы оптимальных алюминиево-бариевых сплавов, содержащих титан и кремний и выпущена их опытная партия на Исфаринском предприятии «Тамохуш», Республики Таджикистан, по технологии, разработанной авторами.



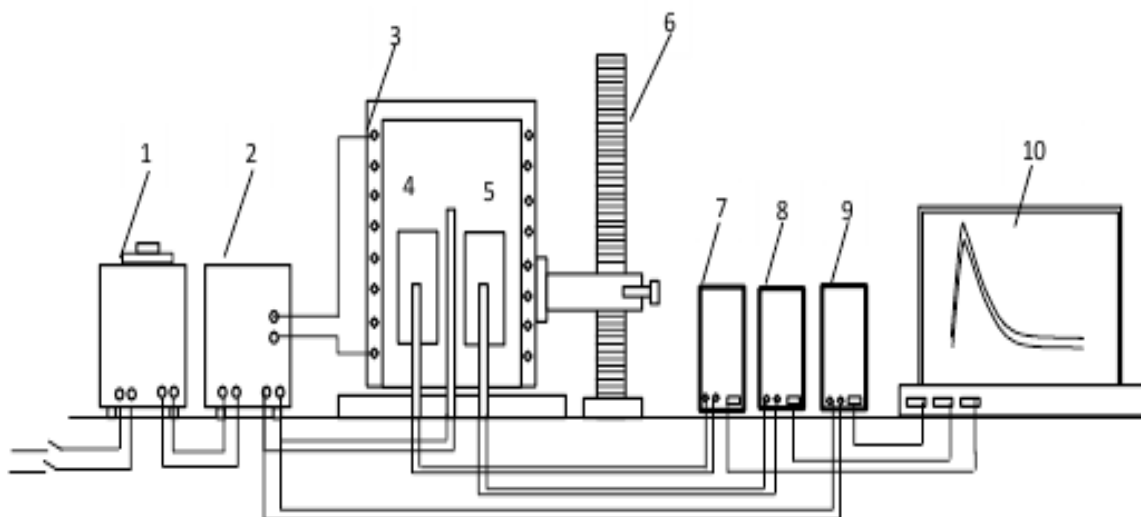
## **ГЛАВА 5. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЁМКОСТИ ИЗМИНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК9, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ, СТРОНЦИЕМ И БАРИЕМ**

### **5.1. Установка и методика измерения теплоёмкости твердых тел**

Сферы использования алюминиевых сплавов неуклонно расширяется. В последнее время их используют в качестве теплоносителей. Однако имеющейся сведения о теплофизических свойствах алюминиевых сплавов недостаточны, чтобы выявить общие закономерности их изменения в зависимости от различных факторов. В силу многофакторности режима «нагрева» [141] авторы [142] предлагают проведение экспериментов в режиме «охлаждения», так как данный способ технически является более удобным.

Схема установки использованной в рамках данной работы приведена на рисунке 5.1. Важной части установки является С-калориметр с тепломером и адиабатической оболочкой [62]. Основными узлами установки являются - смещающая как по вертикали так и по горизонтали электропечь (3) установленная на стойке (6).

Установка, применяемая для измерения теплоёмкости твёрдых тел, состоит из следующих узлов: на стойке (6) установлена электропечь (3), которая может перемещаться в вертикальном или горизонтальном направлениях. Исследуемые (4) и эталонные образцы (5) также смещаются по двум направлениям. Образец и эталон представляют цилиндры одинакового размера (3,0 см x 1,6 см). Цилиндры с одного конца имеют высверленные каналы, где вставляются термопары. Провода термопары соединены с цифровыми термометрами «Digital Multi meter DI9208L» (7,8,9). Электропечь (3) запускается лабораторным трансформатором (1) с терморегулятором (2). Зафиксируя значения начальной температуры образец и эталон помещаем в печь и нагреваем до заданной температуры.



**Рисунок 5.1.-** Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»: 1 - автотрансформатор; 2 - терморегулятор; 3 - электропечь; 4 - исследуемый образец ; 5 – эталон; 6 - стопка электропечи; 7 - цифровой термометр измеряемого образца; 8 - цифровой термометр общего назначения; 9 - цифровой термометр эталона; 10 - регистрационный прибор.

После выемки образца и эталона из печи наблюдаем за снижением температуры. Изменения температуры через определенный интервал времени (5сек.) автоматически фиксируется на компьютере.

Основным методом для определения термодинамических характеристик веществ является измерение их теплоёмкости в различных интервалах изменения температур. Погрешность измерения не превышает 5%.

При расчётах удельной теплоёмкости образцов использовали закон охлаждения Ньютона-Рихмана, сущность которого заключается в том, что любое тело обладающий температурой выше температуры среды охлаждая, отдает своё тепло. При этом на процесс охлаждения влияет теплоемкость самого тела и его коэффициент теплоотдачи.

Проведя сравнительный анализ кривых охлаждения эталонного образца, теплоёмкость который известно и исследуемого образца можно вычислит теплоемкость последнего.

Количество тепла  $\delta Q$ , теряемое нагретым телом, с массой  $m$ , при охлаждении на  $dT$  °C, можно рассчитать по формуле:

$$\delta Q = C_p^0 m dT, \quad (5.1)$$

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

При условии, что потери тепла протекает на поверхности тела в определенный промежуток времени ( $d\tau$ ) тогда необходимо учитывать и площадь поверхности тела ( $S$ ), и разности значений температур исследуемого образца ( $T$ ) и окружающей среды ( $T_0$ ):

$$\delta Q_s = -\alpha(T - T_0) \cdot S d\tau. \quad (5.2)$$

Данное уравнение является приблизительным так как при изменении температуры на 1К значение коэффициента теплоотдачи ( $\alpha$ ) может и не быть постоянной.

Рассматривая тепловой поток как векторную величину, следует иметь в виду, что по отношению к поверхности, через которого определенное количества теплоты при конкретных температурах проходит за единицу времени она перпендикулярно.

Значение теплового потока можно определять различными факторами: температурой и материалом теплоносителя, температурой напора, видом конвекции и режимом протекания, направлением обтекания, геометрией тела и состоянием его поверхности. Таким образом, можно констатировать, что теплоотдача определяется экспериментально.

В случае одинакового тепловыделения с поверхности процесс описывается уравнением:

$$\delta Q = \delta Q_s \text{ и } C_p^0 m dT = -\alpha(T - T_0) \cdot S d\tau. \quad (5.3)$$

Преобразования 5.3 дает следующее:

$$C_p^0 m \frac{dT}{d\tau} = -\alpha(T - T_0) S. \quad (5.4)$$

При условии, что  $C_p^0$ ,  $\alpha$ ,  $T$  и  $T_0$  в небольших интервалах температуры не зависит от точек координат поверхности образца температура которой равно

температуре среды уравнение 5.4 для двух образцов записывается так:

$$C_{p_1}^0 m_1 S_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 S_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2 \quad (5.5)$$

В случае применения данного уравнения при условии служение одного образца эталоном, одинаковых размеров ( $S_1=S_2$ ) и состоянии поверхности образцов, равные значения коэффициентов теплоотдачи ( $\alpha_1= \alpha_2$ ), то уравнение приобретает следующий вид:

$$C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2 \quad (5.6)$$

По уравнению (5.6), при известных исходных данных- масса образцов  $m_1$  и  $m_2$ , скорости охлаждения измеряемого образца  $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$  и эталона  $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1$ , а также удельную теплоёмкость  $C_{p_1}^0$ , можно рассчитать теплоёмкость вещества  $C_{p_2}^0$ :

$$C_{p_2}^0 = \frac{C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (5.7)$$

здесь :  $m_1$  и  $m_2$ , массы эталона и образца соответственно;

$S_1$  и  $S_2$  – площадь поверхности образцов;

$\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – коэффициенты теплоотдачи .

Из уравнения (5.7) можно предположить, что  $\alpha_1 = \alpha_2$ .

Зависимость теплоёмкости алюминия и меди от температуры по указанному методу установлены авторами работ [142, 143], а в работах [144, 145] подтверждено успешное экспериментальное применение. Также высокая степень достоверности результатов показано авторами работ [146,147]. Авторами методом клориметрии определены значение средней удельной теплоёмкости для алюминия марки А5N в интервале температур 303 - 371К, которое составляет 826,14 Дж/кг·К, а по уравнению (5.7) - 892,4 Дж/кг·К.

В таблице 5.1 приведены сравнение значений удельной теплоёмкости алюминия марки А5N полученные разными авторами.

**Таблица 5.1**

Сравнение значений удельной теплоемкости (Дж/кг·К) алюминия марки А5N по данным [147,148]

Т, К	Данные для алюминия марки А5N	
	по [86]	по [87]
300	854.62	985
400	949.48	1020
500	1044.58	1085
600	1132.48	1140
700	1205.74	-
800	1256.92	-

В рамках данной работы использовали алюминий марки А7 и кремний кристаллический (ГОСТ 11069-2001). Синтез сплавов осуществлялось в печи СШОЛ при нагревании до температур 750- 850°С.

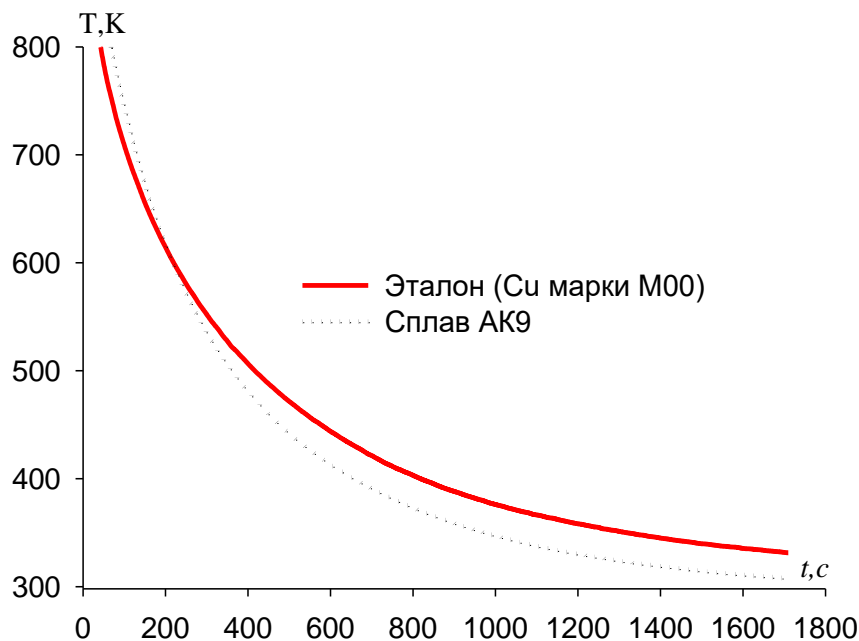
Также была использована алюминиевая лигатура с кремнием (10,0 мас.% кремния), барием ВаМ1, стронцием марки СтМ1 и с кальцием марки КаМ1. С учетом активности ЦЗМ лигатуры получены с использованием вакуумной системы. Геометрически отлитые образцы представляли стержень длиной 30 мм и диаметром 16 мм. Анализ на соответствия химического состава заданных и полученных сплавов проводилась выборочно.

## **5.2. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АК9**

Изучение термодинамических характеристик и зависимости теплоёмкости от температуры сплава АК9 проводили методом описанным в разделе 5.1 с учетом данных работ [57,148-161].

Полученные температурные зависимости образцов от времени их охлаждения, приведенные на рисунке 5.2 описываются так:

$$T = T_0 + \frac{1}{2} \left[ (T_1 - T_0) e^{-\tau/\tau_1} + (T_2 - T_0) e^{-\tau/\tau_2} \right]. \quad (5.8)$$



**Рисунок 5.2** - Зависимость температуры образцов (Т) эталона и сплава АК9 от времени охлаждения

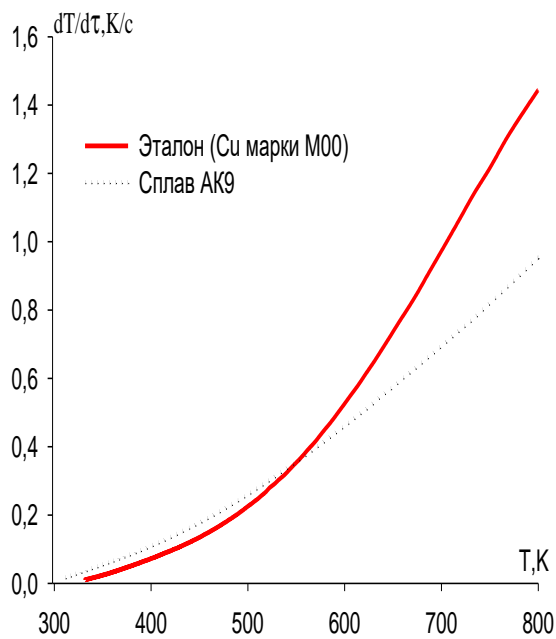
Дифференцируя уравнения (5.8) по  $\tau$ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов .

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{1}{2} \left[ -\left(\frac{T_1 - T_0}{\tau_1}\right) e^{-\tau/\tau_1} - \left(\frac{T_2 - T_0}{\tau_2}\right) e^{-\tau/\tau_2} \right]. \quad (5.9)$$

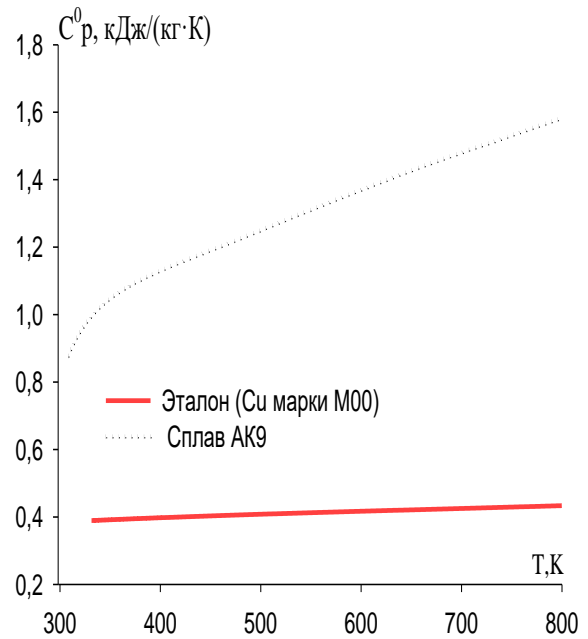
Данное уравнение использовалось для расчёта скорости охлаждения сплавов по методике, описанное в работах [169,163]. Обработка данных позволили получить уравнение зависимости удельной теплоемкости от температуры для сплава АК9 при температурах 293-800 К и эталона графический вид которого приведены на рисунке 5.3.

Изучена зависимость удельной теплоёмкости от температуры для сплавов АК9 и эталона (рис.5.4) в интервале температур 300-800 К при учете скорости охлаждения, уравнения которого имеет вид:

$$C_p^{0,AK9} = -1.0660 + 0.0107 T - 1.7047 \cdot 10^{-5} T^2 + 9.7815 \cdot 10^{-9} T^3 \quad (R^2 = 0.9948) \quad (5.10)$$



**Рисунок 5.3** – Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплава АК9 и эталона.



**Рисунок 5.4** - Температурная зависимость удельной теплоемкости сплава АК9 и эталона.

Используя значений скорости охлаждения и теплоёмкости сплава АК9 и эталона рассчитали коэффициент теплоотдачи по уравнению:

$$\alpha = \frac{Cm \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S} \quad (5.11)$$

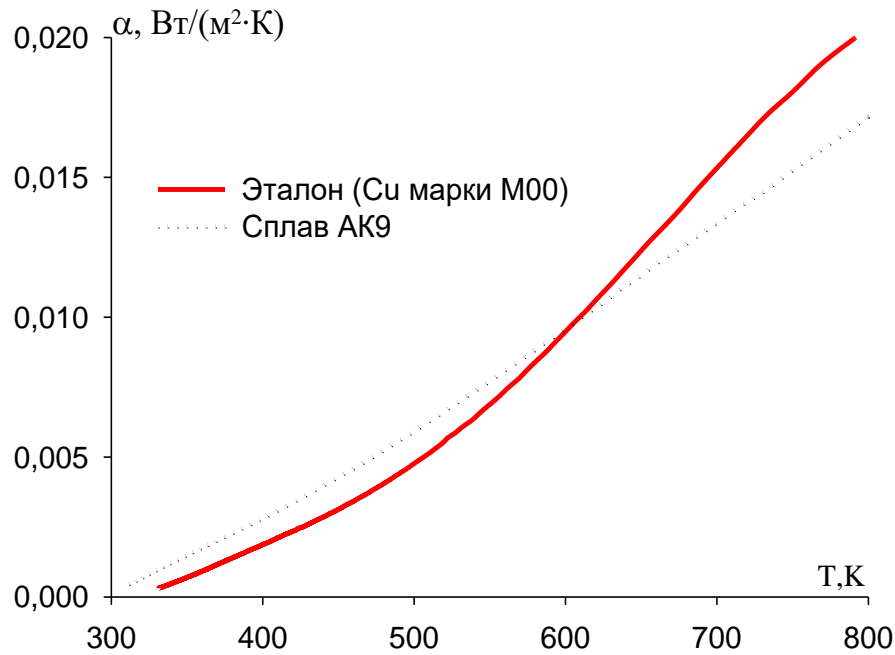
здесь :  $m$  - масса образца;

$S$  - площадь поверхности образца;

$T_0$  – температура окружающей среды;

$T$  – температура образца.

Графическая зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АК9 от температуры приведены на рисунке 5.5.



**Рисунок 5.5** - Зависимость коэффициента теплоотдачи от температуры сплава АК9 и эталона: точечная линия - эксперимент, сплошная - вычисленная по формуле (5.10) [147, 148].

Для расчётов зависимости изменения термодинамических характеристик (энтропия, энтальпия и энергия Гиббса) от температуры применяли интегралы от удельной теплоёмкости по уравнениям:

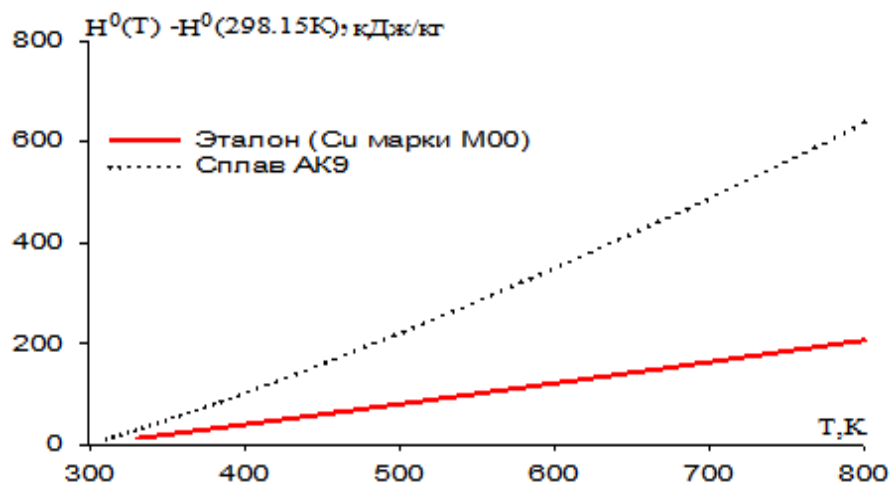
$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0) = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4), \quad (5.12)$$

$$S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0) = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3), \quad (5.13)$$

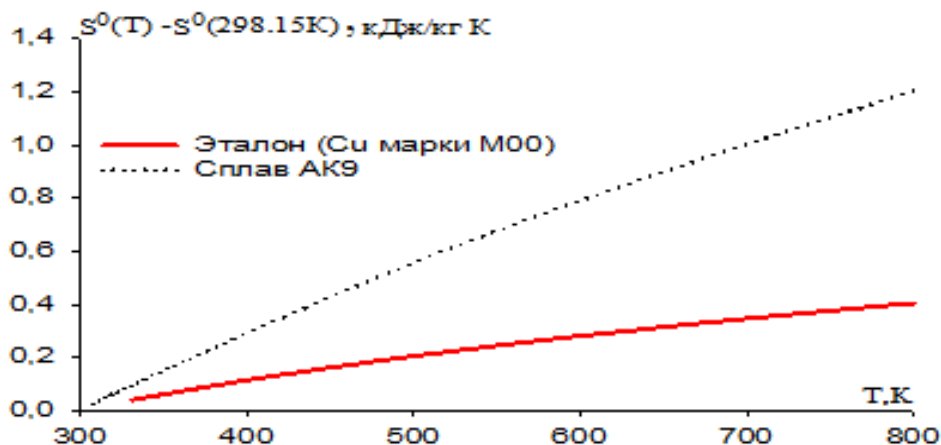
$$G(T) = H(T - T_0) - TS(T - T_0). \quad (5.14)$$

Зависимости изменения энтропии, энтальпии и энергии Гиббса от температуры для сплава АК9, рассчитанные по уравнениям (5.12)-(5.14), приведены на рисунках 5.6-5.8.

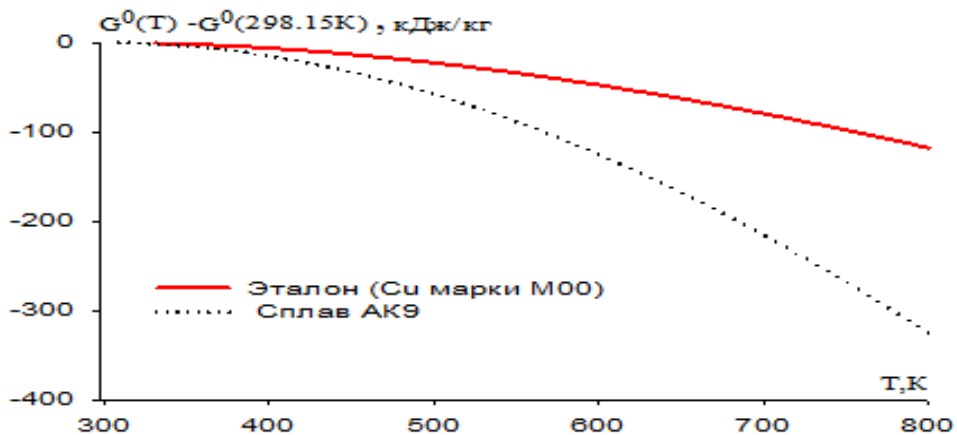




**Рисунок 5.6** - Температурная зависимость изменения энтальпии алюминиевого сплава АК9 и эталона [148].



**Рисунок 5.7** - Температурная зависимость изменения энтропии для алюминиевого сплава АК9 и эталона [148].



**Рисунок 5.8** - Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для алюминиевого сплава АК9 и эталона [148].

Как видно из рисунков 5.4-5.8 с ростом температуры коэффициент теплоотдачи, удельная теплоёмкость, энтропия и энтальпия увеличиваются, а энергии Гиббса плавно уменьшается [121].

Полученные значение теплофизических и термодинамических свойств по вышеприведённым уравнениям имеют точность  $R^2_{\text{корр.}} = 0.999$  [121].

### **5.3. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АК9 с кальцием**

По методике, приведённой в разделе 5.1, изучены зависимости температуры охлаждения образцов из алюминиевого сплава АК9, с кальцием, от времени, которые представлены на рисунках 5.9-5.15 и в таблицах 5.2-5.6.

Также изучена зависимость скорости охлаждения образцов алюминиевого сплава АК9 с кальцием (рис. 5.10).

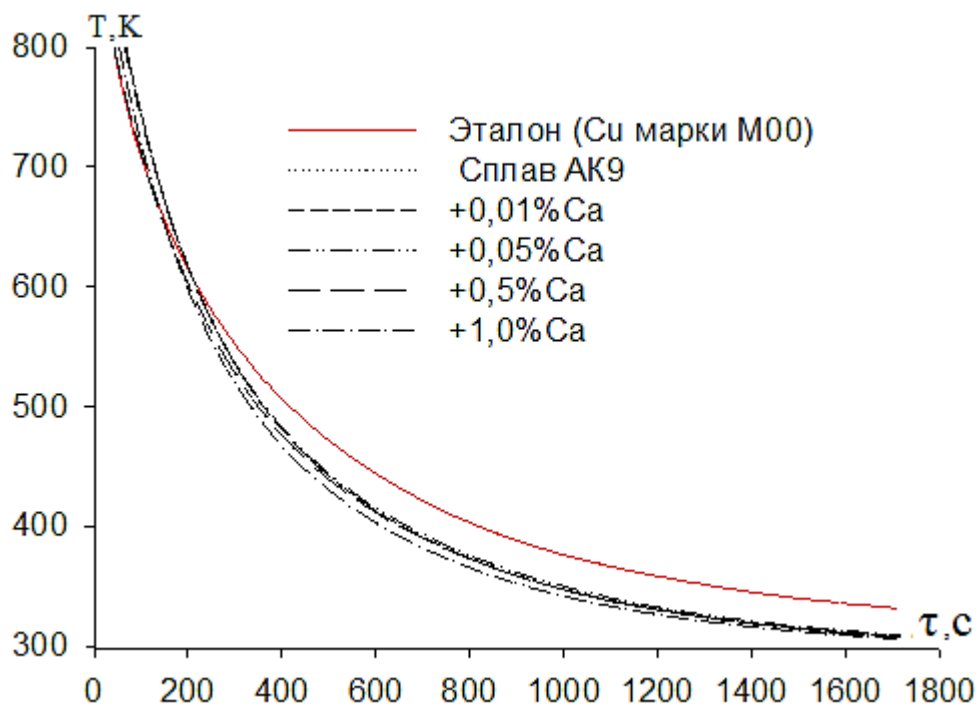
Для образцов алюминиевого сплава АК9 скорость их охлаждения была рассчитана, согласно уравнению (5.9). Для исследованных сплавов определены значения коэффициентов  $\Delta T_{01}$ ,  $\tau_1$ ,  $\Delta T_{02}$ ,  $\tau_2$  из уравнения (5.11), которые приведены в таблице 5.2.

Для сплава АК9 с кальцием были вычислены значения удельной теплоёмкости с использованием значений скоростей охлаждения данного сплава, согласно уравнению (5.9).

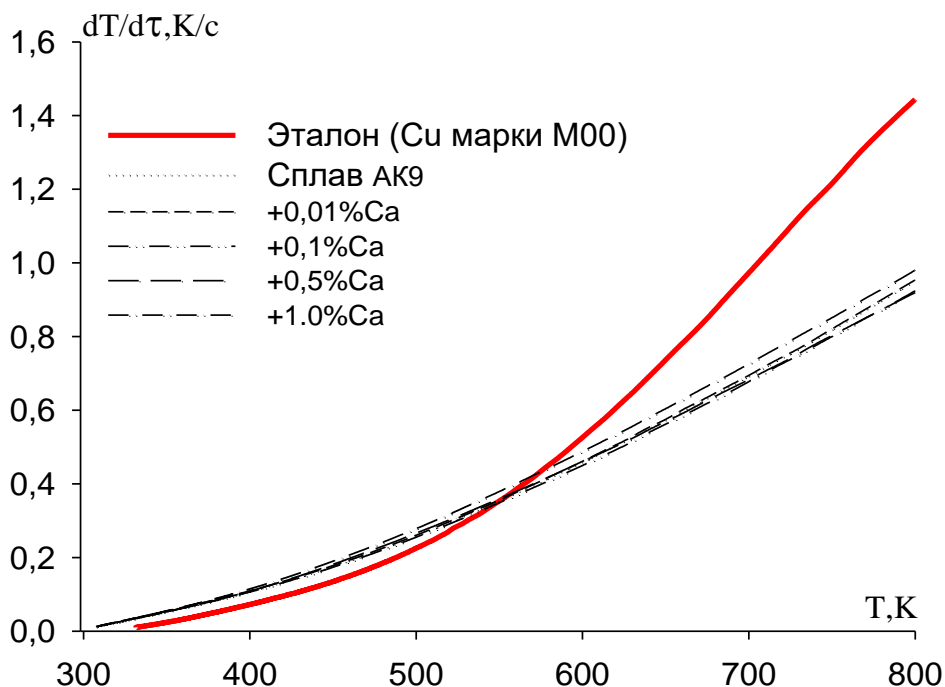
С применением программы SigmaPlot и уравнения (5.9) получены нижеследующие коэффициенты для уравнения (5.15), описывающего температурную зависимость удельной теплоёмкости алюминиевого сплава АК9 и сплавов, с кальцием, значения коэффициентов в уравнении (5.15) представлены в таблице 5.3. [161,164].

$$C^0_p = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (5.15)$$

Вычисленные значения  $C^0_p$  для образцов из сплава АК9, с кальцием, через 100 К представлены в таблице 5.4 и на рисунке 5.11.



**Рисунок 5.9** - Кривые зависимости температуры образцов из алюминиевого сплава АК9, с кальцием, от времени охлаждения[164].



**Рисунок 5.10.** Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава АК9, с кальцием [161,164].

Таблица 5.2

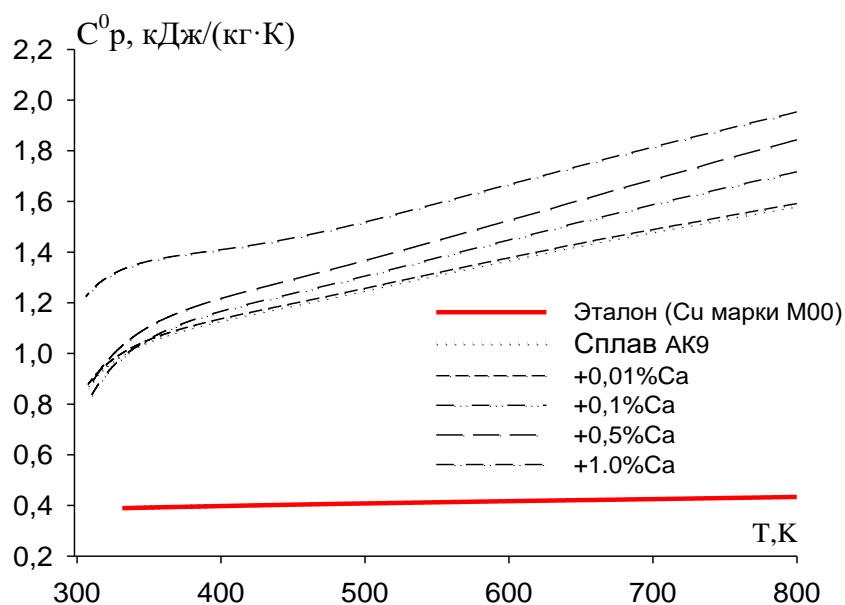
Значения коэффициентов  $\Delta T_1$ ,  $\tau_1$ ,  $\Delta T_2$ ,  $\tau_2$  в уравнении(5.9) для алюминиевого сплава АК9, с кальцием, и эталона

Содержание кальция в сплаве АК9, мас%	$T_1-T_0$ , К	$\tau_1$ , с	$T_2-T_0$ , К	$\tau_2$ , с	$(T_1-T_0)/\tau_1$ , К/с	$(T_2-T_0)/\tau_2$ , К/с	$T_0$ , К
Эталон (Cu марки М00)	388.04	129.62	376.28	466.72	2.99	0.81	298.83
Сплав АК9	387.96	128.89	377.66	465.55	3.01	0.81	293.30
(1) +0.1	305.90	147.95	356.59	524.93	2.07	0.68	293.95
(1)+0.3	305.00	153.63	345.70	543.60	1.99	0.64	294.52
(1)+0.5	306.53	152.87	347.43	540.89	2.01	0.64	295.99
(1)+1.0	295.38	150.91	332.50	510.49	1.96	0.65	294.62

Таблица 5.3

Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  в уравнении (5.15) для эталона и алюминиевого сплава АК9 с кальцием.

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



**Рисунок 5.11** - Зависимость удельной теплоёмкости от температуры для образцов из сплава АК9, с кальцием[161,164].

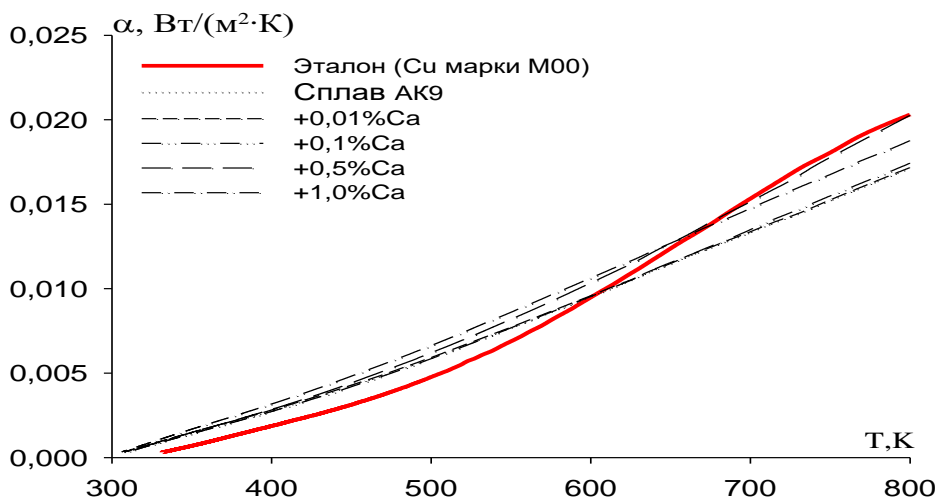
**Таблица 5.4**

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) эталона и алюминиевого сплава АК9, с кальцием

Содержание кальция в сплаве АК9, мас%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Эталон	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336
Сплав АК9	0.8750	1.1148	1.2490	1.3364	1.4358	1.6060
(1) +0.01	0.8895	1.1296	1.2683	1.3583	1.4527	1.6044
(1) +0.1	0.8523	1.1759	1.3495	1.4549	1.5739	1.7885
(1) +0.5	0.8705	1.2003	1.3767	1.4883	1.6237	1.8714
(1) +1.0	1.2555	1.4141	1.5375	1.6545	1.7940	1.9847

После расчёта теплоёмкости сплавов и полученным экспериментально значениям скорости охлаждения образцов рассчитали зависимости коэффициентов теплоотдачи ( $\alpha$ , Вт/К·м<sup>2</sup>) образцов от температуры.

Полученные результаты графически представлены на рисунке 5.12 и в таблице 5.5. [161,164].



**Рисунок 5.12** - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи эталона и алюминиевого сплава АК9, с кальцием [161,164].

**Таблица 5.5**

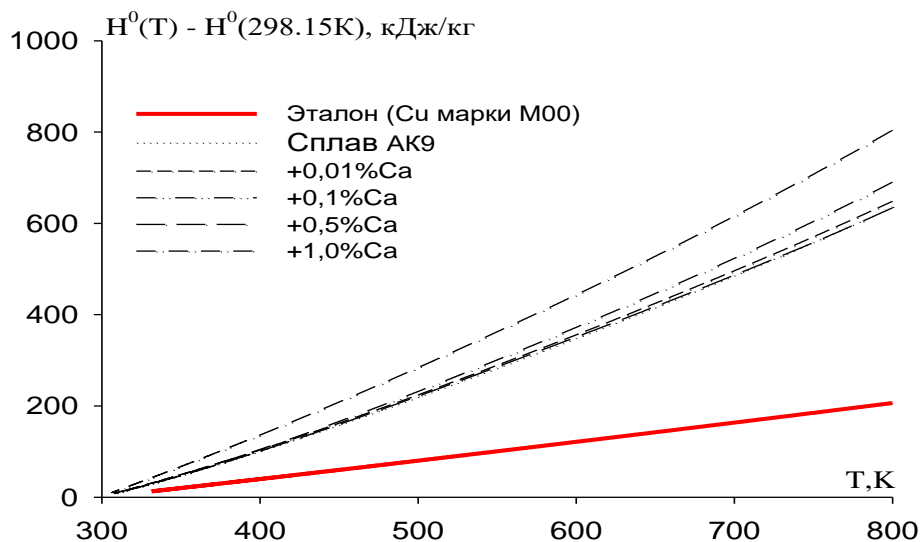
Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м<sup>2</sup>) алюминиевого сплава АК9, с кальцием, и эталона

Содержание кальция в сплаве АК9, мас%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Эталон (Cu марки М00)	0.0003	0.0019	0.0049	0.0095	0.0152	0.0205
Сплав АК9 (1)	0.0003	0.0028	0.0059	0.0095	0.0134	0.0170
(1)+0.01	0.0003	0.0028	0.0059	0.0095	0.0134	0.0170
(1)+0.1	0.0003	0.0027	0.0059	0.0095	0.0134	0.0171
(1)+0.5	0.0003	0.0029	0.0062	0.0105	0.0151	0.0205
(1)+1.0	0.0003	0.0032	0.0067	0.0105	0.0150	0.0191

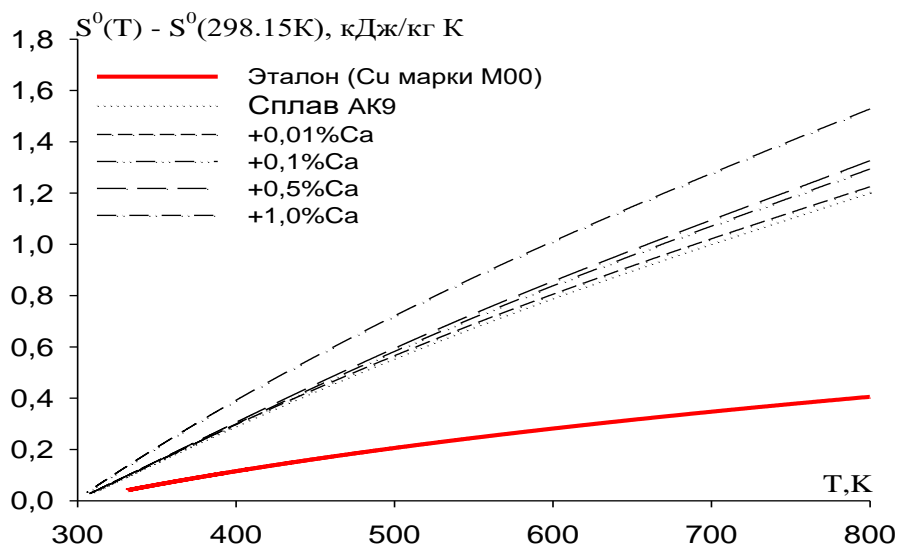
Для исследуемого сплава были вычислены зависимости изменения термодинамических характеристик (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) от

температуры с помощью интегралов от удельной теплоёмкости, согласно уравнениям (5.12)-(5.14).

Полученные результаты расчёта изменения термодинамических характеристик для алюминиевого сплава АК9, с кальцием сделанные с интервалом 100 К, приводятся в таблице 5.6 и на рисунках 5.13-5.15. [161,164]



**Рисунок 5.13** - Температурная зависимость изменения энтальпии эталона и алюминиевого сплава АК9, с кальцием[196,197].



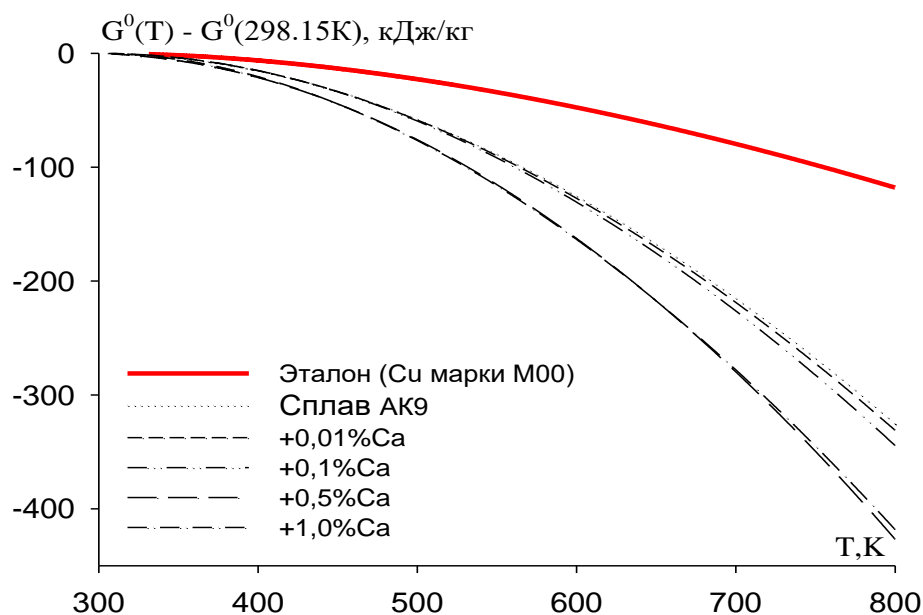
**Рисунок 5.14** - Температурная зависимость изменения энтропии эталона и алюминиевого сплава АК9, с кальцием[161,164].

Таблица 5.6

Зависимость изменения термодинамических характеристик от температуры алюминиевого сплава АК9, с кальцием, и медного эталона марки МОО

Т. К	Эталон (Cu марки МОО)	Сплав АК9	Сплав АК9+0.05 % Са	Сплав АК9+0.1 % Са	Сплав АК9+0.5 % Са	Сплав АК9+1.0 % Са
300	0.7120	1.611316	1.640432	1.569375	1.526704	2.3195
400	39.8686	102.059	103.6749	104.5695	101.028	136.2135
500	80.1679	220.571	224.2142	231.7492	221.4144	283.9662
600	121.4193	349.4634	355.7565	372.1961	350.8629	443.5014
700	163.5173	486.921	496.0932	523.1827	486.4062	615.6225
800	206.4419	636.9977	648.3085	690.1668	633.933	804.0125
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$ , кДж/кг · К для сплавов						
300	0.0024	0.005388	0.005484	0.005247	0.00536	0.0077
400	0.1154	0.292712	0.297328	0.299328	0.305711	0.391853
500	0.2058	0.556617	0.565685	0.582404	0.594561	0.721043
600	0.2816	0.791382	0.805212	0.83818	0.855796	1.011587
700	0.3473	1.003086	1.021292	1.070695	1.094594	1.276638
800	0.4055	1.203241	1.224248	1.293355	1.325947	1.527916
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$ , кДж/кг для сплавов						
300	-0.0042	-0.00498	-0.00491	-0.00485	-0.08134	-0.0071
400	-6.27802	-15.0258	-15.2562	-15.1617	-21.2565	-20.5275
500	-22.7266	-57.7372	-58.6281	-59.4528	-75.8658	-76.5553
600	-47.5615	-125.366	-127.371	-130.712	-162.614	-163.451
700	-79.5877	-215.239	-218.811	-226.304	-279.81	-278.024
800	-117.957	-325.595	-331.09	-344.517	-426.824	-418.32





**Рисунок 5.15** - Изменения энергии Гиббса, эталона иалюминиевого сплава АК9, с кальцием, от температуры.

Проведенные исследования показали, что энтальпия и энтропия изученных сплавов, а также их удельные теплоёмкости увеличиваются при повышении температуры, а величины энергии Гиббса, наоборот, снижаются. Добавки кальция к сплаву АК9 увеличивают его теплоёмкость [161,164].

#### **5.4. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АК9 со стронцием**

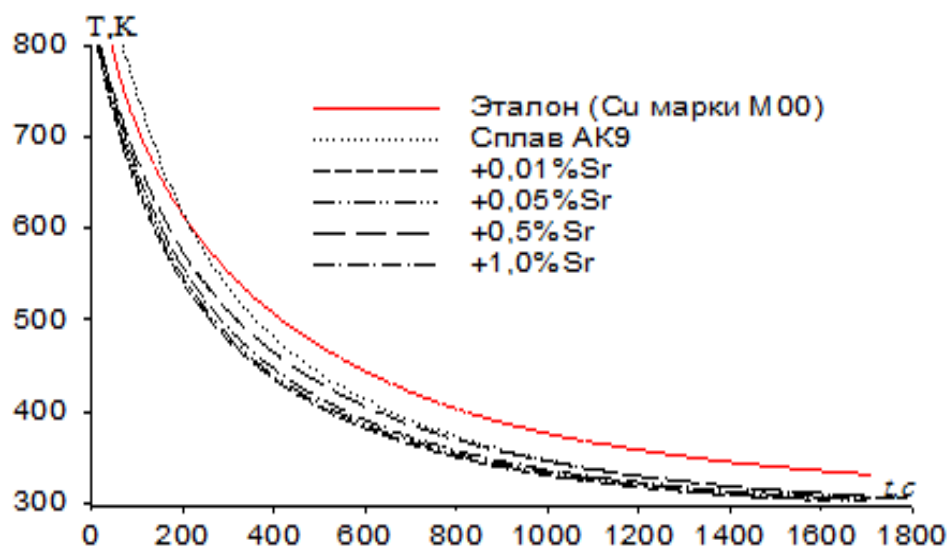
По методике, приведённой в разделе 5.1, изучены зависимости температуры охлаждения образцов из алюминиевого сплава АК9, со стронцием, от времени, которые приводятся на рисунке 5.16.

Для алюминиевого сплава АК9 со стронцием и эталона скорости охлаждения образцов рассчитаны по уравнению (5.9) (рисунок 5.17).

Для исследованных сплавов определены значения коэффициентов  $\Delta T_{01}$ ,  $\tau_1$ ,  $\Delta T_{02}$ ,  $\tau_2$  из уравнения (5.11), которые приведены в таблице 5.7.

Для определения зависимости удельной теплоёмкости от температуры и добавок стронция в сплаве АК9 использовано уравнение (5.9). Графическое

изображение удельной теплоемкости сплавов показано на рисунке 5.18 и в таблице 5.8.

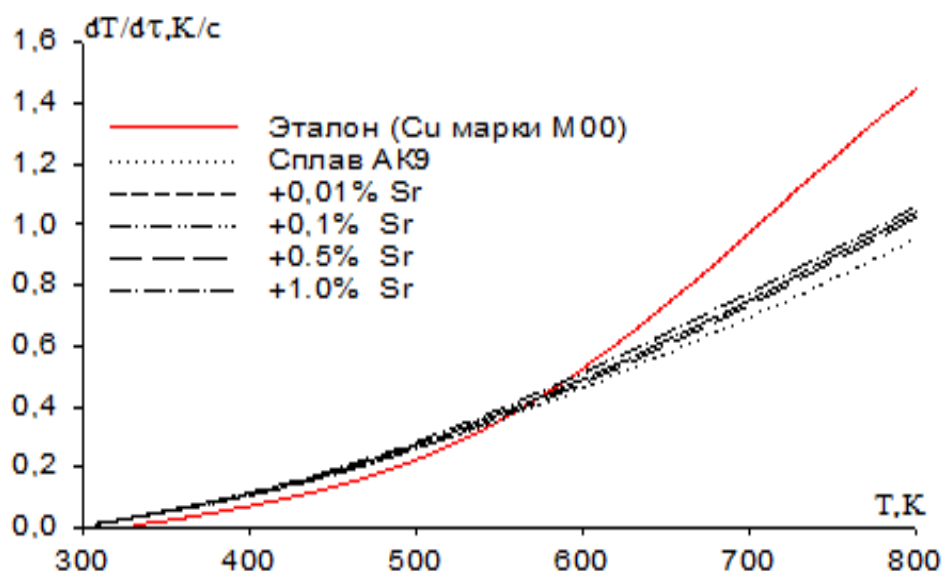


**Рисунок 5.16** - Временная зависимость температуры охлаждения эталона и образцов из алюминиевого сплава АК9, со стронцием [161-166].

**Таблица 5.7**

Значения коэффициентов  $\Delta T_1$ ,  $\tau_1$ ,  $\Delta T_2$ ,  $\tau_2$  в уравнении (5.9) для алюминиевого сплава АК9 со стронцием

Содержание стронция в сплаве АК9, мас%	$\Delta T_1$ , К	$\tau_1$ , с	$\Delta T_2$ , К	$\tau_2$ , с	$\Delta T_1/\tau_1$ , К/с	$\Delta T_2/\tau_2$ , К/с	$\Delta T_0$ , К
Эталон Cu марки М00	388.04	129.62	376.28	466.72	2.99	0.81	298.83
Сплав АК9	387.96	128.89	377.66	465.55	3.01	0.81	293.30
Сплав АК9+0.01	233.07	142.64	338.96	523.07	1.63	0.65	310.51
Сплав АК9+0.1	231.00	143.92	335.94	527.79	1.60	0.64	307.74
Сплав АК9+0.5	231.20	143.79	336.24	527.31	1.61	0.64	308.01
Сплав АК9+1.0	231.42	133.37	315.28	492.54	1.74	0.64	295.09



**Рисунок 5.17** - Зависимости скоростей охлаждения алюминиевого сплава АК9, со стронцием, и эталона от температуры[161-166].

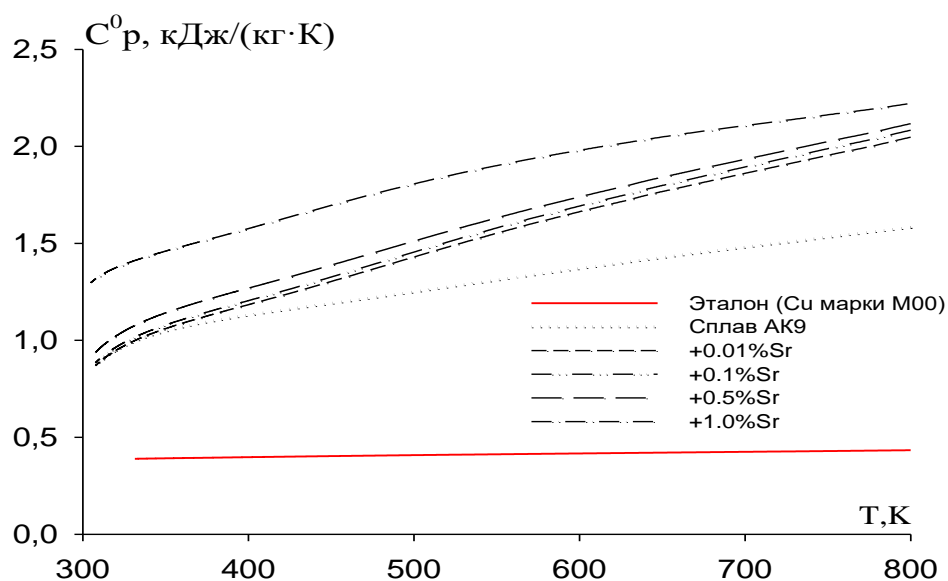
**Таблица 5.8**

Удельная теплоёмкость (кДж/(кг·К)) алюминиевого сплава АК9 со стронцием в зависимости от температуры

Содержание стронция в сплаве АК9, мас%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Эталон Cu марки М00	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336
Сплав АК9	0.8750	1.1148	1.2490	1.3364	1.4358	1.6060
Сплав АК9+0.01	0.8784	1.1887	1.4396	1.6533	1.8522	2.0589
Сплав АК9+0.1	0.8938	1.2097	1.4649	1.6824	1.8849	2.0952
Сплав АК9+0.5	0.9477	1.2733	1.5234	1.7291	1.9217	2.1325
Сплав АК9+1.0	1.3051	1.5850	1.8048	1.9761	2.1103	2.2192

С применением программы Sigma Plot, обрабатывая кривые рисунка 5.18, получены нижеследующие коэффициенты уравнения (5.15), описывающую температурную зависимость удельной теплоёмкости сплава

АК9 и сплавов, со стронцием, которые подчиняются уравнению (5.16) и представлены в таблице 5.9. [161-166].



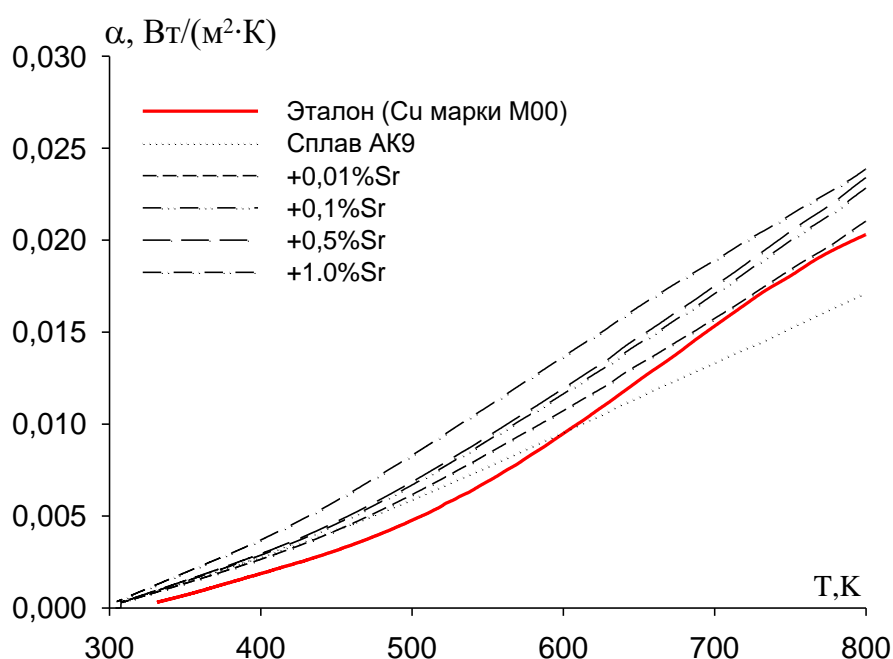
**Рисунок 5.18** - Зависимости удельных теплоёмкостей алюминиевого сплава АК9, со стронцием, и эталона от температуры [161-166].

**Таблица 5.9**

Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  в уравнении (5.15) для эталона и алюминиевого сплава АК9 со стронцием

Содержание стронция в сплаве АК9, мас%	$a$ , Дж/кг·К	$b$ , Дж/кг·К <sup>2</sup>	$c$ , Дж/кг·К <sup>3</sup>	$d$ , Дж/кг·К <sup>4</sup>	Коэффициент корреляции R, %
Эталон (Cu марки М00)	0.3245	$2.75 \cdot 10^{-4}$	$-2.87 \cdot 10^{-7}$	$1.42 \cdot 10^{-10}$	1.00
Сплав АК9	-1.066	$1.07 \cdot 10^{-2}$	$-1.70 \cdot 10^{-5}$	$9.78 \cdot 10^{-9}$	0.9948
Сплав АК9+0.01	-0.634	$6.94 \cdot 10^{-3}$	$-7.46 \cdot 10^{-5}$	$3.73 \cdot 10^{-9}$	0.9988
Сплав АК9+0.1	-0.6455	$7.07 \cdot 10^{-3}$	$-7.59 \cdot 10^{-6}$	$3.80 \cdot 10^{-9}$	0.9988
Сплав АК9+0.5	-0.7948	$8.35 \cdot 10^{-3}$	$-1.00 \cdot 10^{-5}$	$5.21 \cdot 10^{-9}$	0.9986
Сплав АК9+1.0	-0.01140	$5.81 \cdot 10^{-3}$	$-5.32 \cdot 10^{-6}$	$1.93 \cdot 10^{-9}$	0.9994

После расчёта теплоёмкости сплавов и полученным экспериментально значениям скорости охлаждения образцов алюминиевого сплавов АК9, со стронцием, рассчитали зависимости коэффициентов теплоотдачи ( $\alpha$ , Вт/К·м<sup>2</sup>) образцов от температуры (по уравнению 5.13). Полученные результаты графически представлены на рисунке 5.19 и в таблице 5.10. [161-166].



**Рисунок 5.19** - Зависимость коэффициента теплоотдачи для алюминиевого сплава АК9, со стронцием от температуры [196-199].

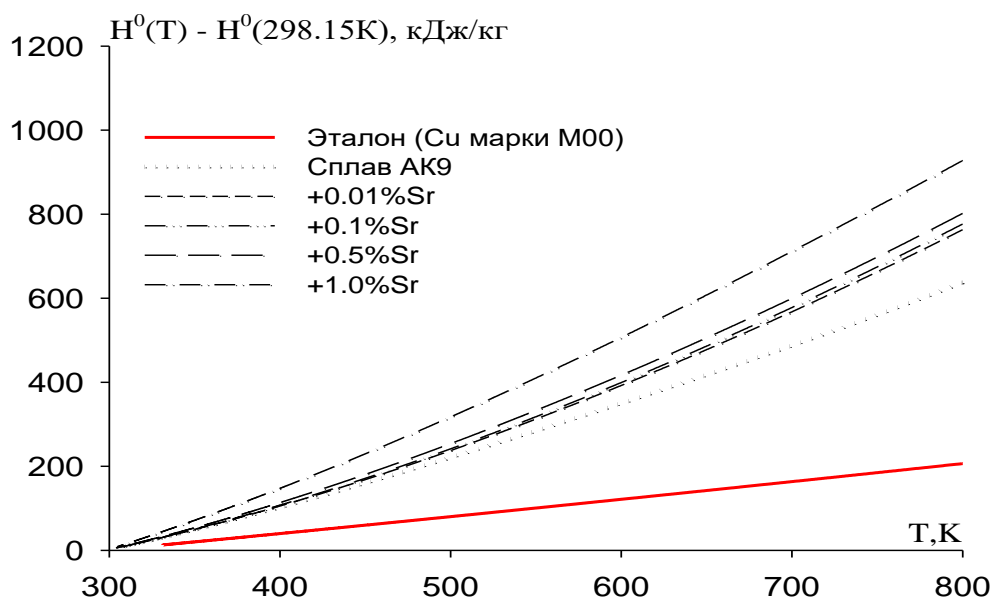
Для исследуемого сплава были вычислены зависимости изменения термодинамических характеристик (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) от температуры с помощью интегралов от удельной теплоёмкости, согласно уравнениям (5.12)-(5.14).

Полученные результаты расчёта изменения термодинамических характеристик для алюминиевого сплава АК9 со стронцием, сделанные с интервалом 100 К, приводятся в таблице 5.11 и на рисунках 5.20-5.22. [161-166].

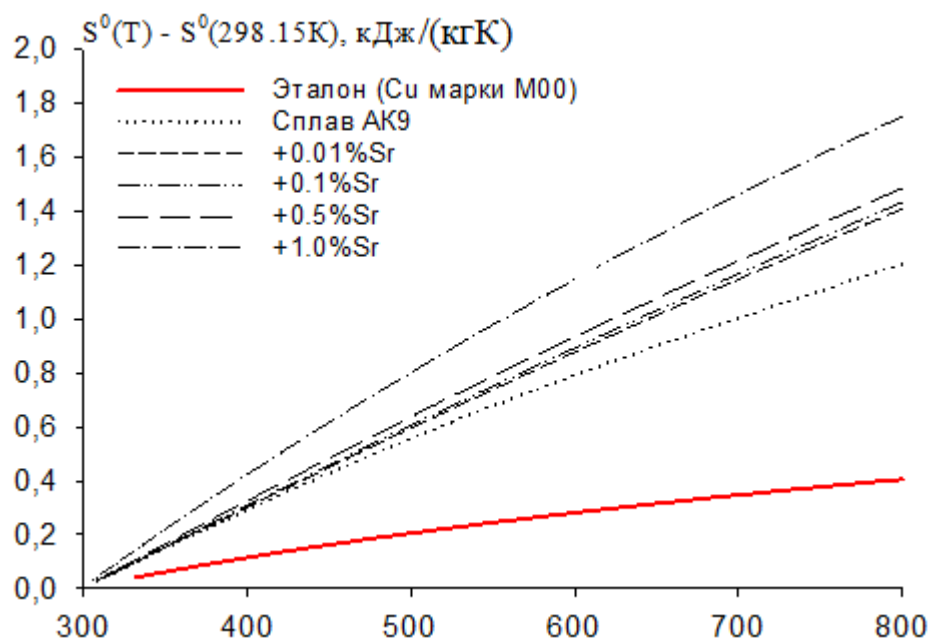
**Таблица 5.10**

Зависимость коэффициента теплоотдачи ( $\text{Вт/К}\cdot\text{м}^2$ ) от температуры для алюминиевого сплава АК9, со стронцием

Содержание стронция в алюминиевом сплаве АК9, мас.%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Эталон (Cu марки М00)	0.0003	0.0019	0.0049	0.0095	0.0152	0.0205
АК9	0.0003	0.0028	0.0059	0.0095	0.0134	0.0170
+ 0.01 Sr	0.0003	0.0026	0.0061	0.0107	0.0157	0.0207
+ 0.1 Sr	0.0003	0.0028	0.0066	0.0117	0.0171	0.0225
+ 0.5 Sr	0.0003	0.0029	0.0068	0.0119	0.0175	0.0230
+ 1.0 Sr	0.0003	0.0037	0.0084	0.0138	0.0192	0.0238

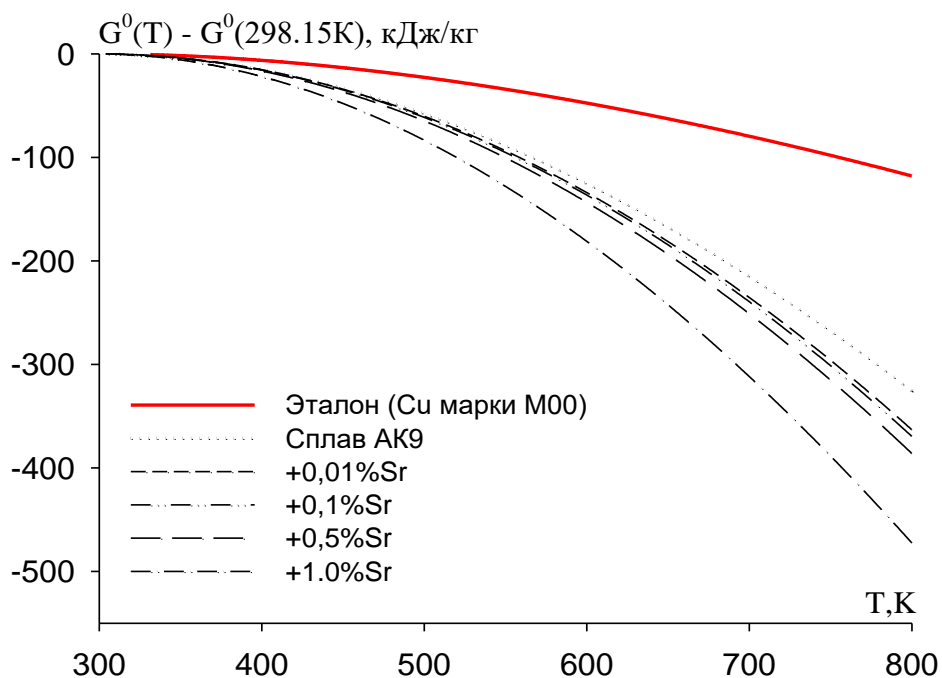


**Рисунок 5.20** - Зависимости изменения энтальпии для алюминиевого сплавов АК9, со стронцием, от температуры[161-166].



**Рисунок 5.21** - Зависимости изменения энтропии для алюминиевого сплавов АК9, со стронцием, от температуры[161-166].

/(кгК)



**Рисунок 5.22** - Зависимости изменения энергии Гиббса для алюминиевого сплавов АК9, со стронцием, от температуры.

Таблица 5.11

Зависимости изменения термодинамических характеристик алюминиевого сплавов АК9, со стронцием, от температуры

Т, К	Эталон (Cu марки М00)	Сплав АК9	Сплав АК9+0.01 % Sr	Сплав АК9+0.1 % Sr	Сплав АК9+0.5 % Sr	Сплав АК9+1.0 % Sr
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$ , кДж/кг для сплавов					
300	0.7120	1.6113	1.6191	1.6476	1.7469	2.4088
400	39.8686	102.059	105.5652	107.4246	113.5596	147.4476
500	80.1679	220.571	237.3842	241.5661	253.8944	317.3612
600	121.4193	349.4634	392.2424	399.1525	416.7571	506.7056
700	163.5173	486.921	567.5467	577.5460	599.2766	711.1928
800	206.4419	636.9977	762.9444	776.3905	801.7057	927.6908
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$ , кДж/кг · К для сплавов						
300	0.0024	0.0053	0.0054	0.0055	0.0058	0.0081
400	0.1154	0.2927	0.3023	0.3076	0.3253	0.4234
500	0.2058	0.5566	0.5954	0.6059	0.6374	0.8016
600	0.2816	0.7913	0.8772	0.8926	0.9337	1.1464
700	0.3473	1.0030	1.1470	1.1672	1.2147	1.4613
800	0.4055	1.2032	1.4076	1.4324	1.4847	1.7502
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$ , кДж/кг для сплавов						
300	-0.0042	-0.0050	-0.0050	-0.0051	-0.0054	-0.0075
400	-6.27802	-15.0258	-15.3581	-15.6286	-16.5449	-21.9022
500	-22.7266	-57.7372	-60.3228	-61.3853	-64.7920	-83.4460
600	-47.5615	-125.3660	-134.0553	136.4168	143.4857	-181.1084
700	-79.5877	-215.2393	-235.3550	239.5011	251.0224	-311.7244
800	-117.957	-325.5952	-363.1464	369.5441	386.0600	-472.5031



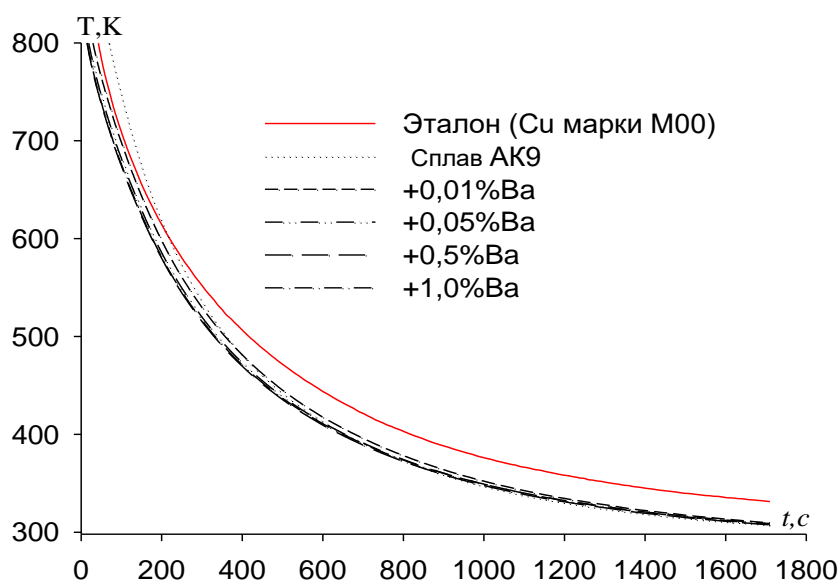
Таким образом, проведенные исследования показали, что энтальпия и энтропия изученных сплавов, а также их удельные теплоёмкости увеличиваются при повышении температуры, а величины энергии Гиббса, наоборот, снижаются. Добавки стронция к алюминиевого сплаву АК9 увеличивают его теплоёмкость[165-167].

### 5.5. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АК9 с барием

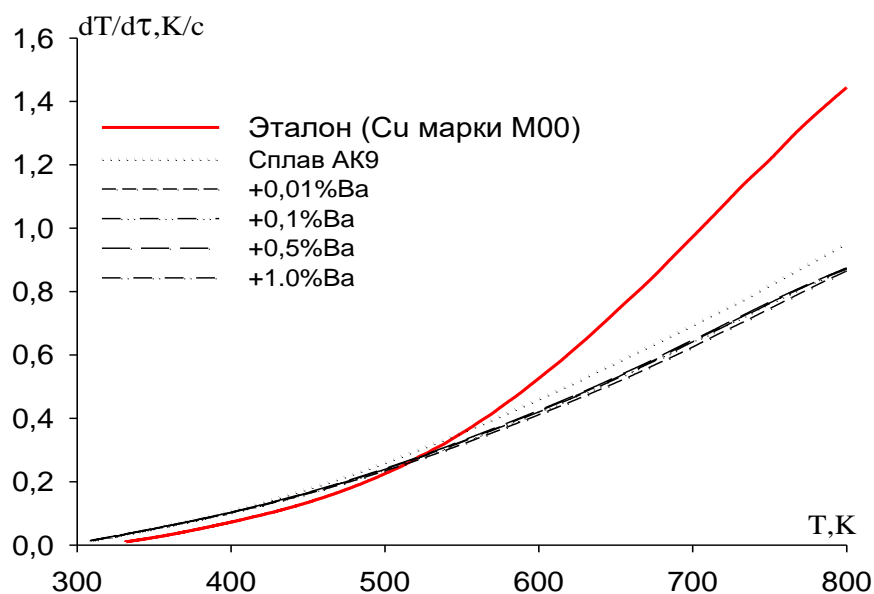
Полученные в результате экспериментов кривые охлаждения для образцов алюминиевого сплава АК9, с барием, от времени представлены на рисунке 5.23.

В таблице 5.12 представлены значения коэффициентов  $\Delta T_1$ ,  $\tau_1$ ,  $\Delta T_2$ ,  $\tau_2$  для исследованных сплавов в уравнении (5.9).

Графический вид скорости охлаждения образцов из сплавов представлен на рисунке 5.24.

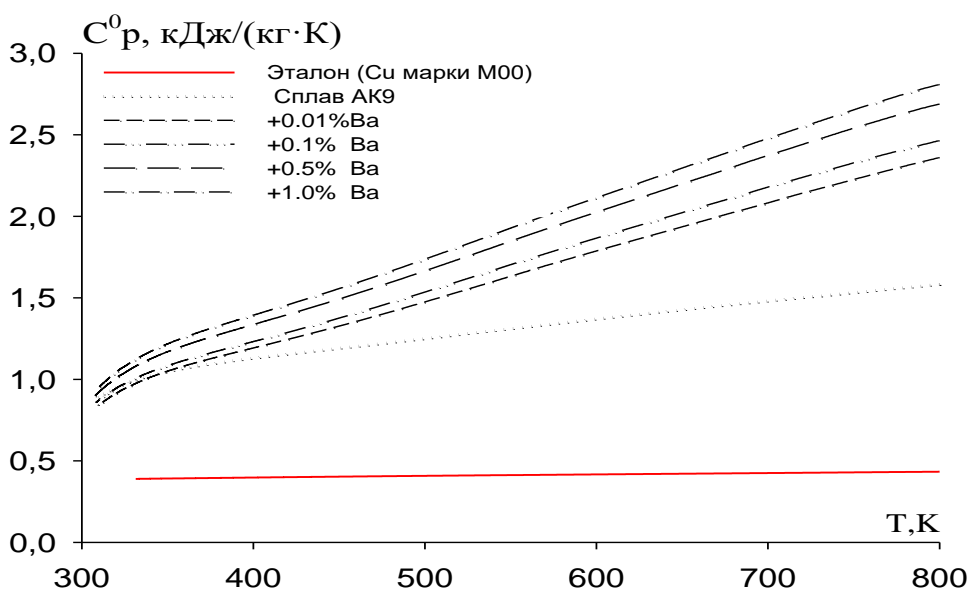


**Рисунок 5.23** – Температурная зависимость образцов из алюминиевого сплава АК9 с барием от времени охлаждения[164,165,167].



**Рисунок 5.24** - Зависимость температуры и скорости охлаждения образцов алюминиевого сплава АК9, с барием [164,165,167].

Удельную теплоёмкость сплава АК9 с барием определяли при температурах от 300 до 800 К по теплоёмкости эталона и скорости охлаждения образцов. Зависимости удельных теплоёмкостей от температуры алюминиевых сплавов АК9 с барием представлены на рисунке 5.25 и в таблице 5.13.



**Рисунок 5.25** - Зависимость температуры и удельной теплоёмкости алюминиевого сплава АК9, модифицированного барием [164,165,167].

Таблица 5.12

Значения коэффициентов  $\Delta T_1$ ,  $\tau_1$ ,  $\Delta T_2$ ,  $\tau_2$  в уравнении (5.9) для алюминиевого сплава АК9 с барием

Содержание Ва в алюминиевого сплаве АК9, мас%	$\Delta T_1$ , К	$\tau_1$ , с	$\Delta T_2$ , К	$\tau_2$ , с	$\Delta T_1/\tau_1$ , К/с	$\Delta T_2/\tau_2$ , К/с	$\Delta T_0$ , К
Эталон (Си марки МОО)	388.04	129.62	376.28	466.72	2.99	0.81	298.83
Сплав АК9	387.96	128.89	377.66	465.55	3.01	0.81	293.30
Сплав АК9+0.01	204.53	151.82	358.05	546.48	1.35	0.66	294.52
Сплав АК9+0.1	196.65	151.82	344.26	546.48	1.30	0.63	293.70
Сплав АК9+0.5	200.34	155.73	331.58	559.03	1.29	0.59	292.17
Сплав АК9+1.0	200.34	155.73	331.58	559.03	1.29	0.59	293.51

Таблица 5.13

Удельная теплоёмкость (кДж/кг·К) алюминиевого сплава АК9 с барием в зависимости от температуры

Содержание бария в алюминиевого сплаве АК9, мас%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Эталон (Си марки МОО)	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336
Сплав АК9	0.8750	1.1148	1.2490	1.3364	1.4358	1.6060
Сплав АК9+0.01	0.8482	1.1903	1.4950	1.7803	2.0642	2.3647
Сплав АК9+0.1	0.8694	1.2308	1.5519	1.8532	2.1556	2.4796
Сплав АК9+0.5	0.9158	1.3351	1.6856	2.0069	2.3389	2.7214
Сплав АК9+1.0	0.9562	1.3996	1.7714	2.1130	2.4661	2.8723

С применением программы SigmaPlot и уравнения (5.7) получены нижеследующие коэффициенты для уравнения (5.15), описывающего температурную зависимость удельной теплоёмкости алюминиевого сплава АК9 и сплавов, с барием, значения коэффициентов в уравнении (5.15) представлены в таблице 5.14. [197,198,200].

**Таблица 5.14**

Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  по уравнению (5.15) для эталона и алюминиевого сплава АК9 с барием

Содержание бария в алюминиевом сплаве АК9, мас%	$a$ ,	$b$ ,	$c$ ,	$d$ ,	Коэффициент корреляции $R^2$ , %
Эталон (Cu марки МОО)	0.3245	$2.75 \cdot 10^{-4}$	$-2.87 \cdot 10^{-7}$	$1.42 \cdot 10^{-10}$	1.00
Сплав АК9	-1.066	$1.07 \cdot 10^{-2}$	$-1.70 \cdot 10^{-5}$	$9.78 \cdot 10^{-9}$	0.9948
Сплав АК9+0.01	-0.5825	$6.14 \cdot 10^{-3}$	$-5.47 \cdot 10^{-6}$	$3.00 \cdot 10^{-9}$	0.9988
Сплав АК9+0.1	-0.6644	$6.65 \cdot 10^{-3}$	$-6.16 \cdot 10^{-6}$	$3.45 \cdot 10^{-9}$	0.9988
Сплав АК9+0.5	-1.1532	$9.72 \cdot 10^{-3}$	$-1.14 \cdot 10^{-5}$	$6.63 \cdot 10^{-9}$	0.9984
Сплав АК9+1.0	-1.2199	$1.02 \cdot 10^{-2}$	$-1.19 \cdot 10^{-5}$	$6.93 \cdot 10^{-9}$	0.9984

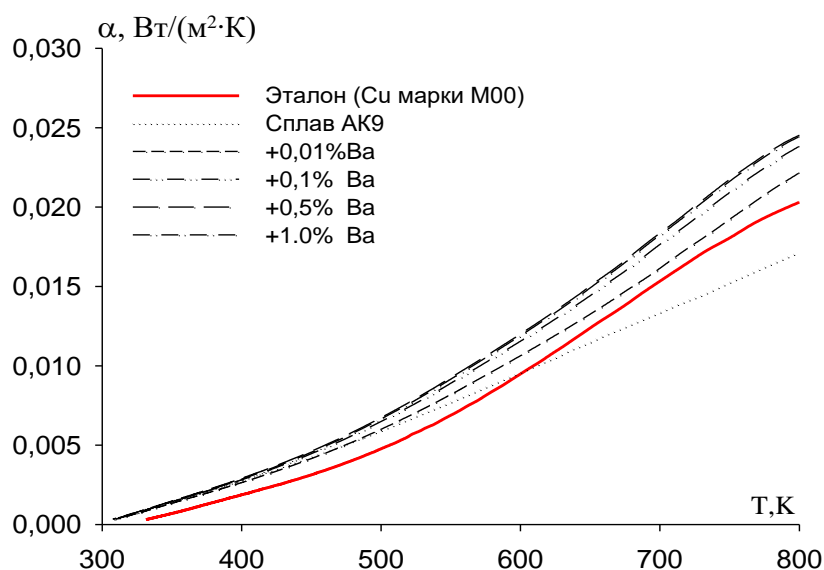
После расчёта теплоёмкости сплавов и полученным экспериментально значениям скорости охлаждения образцов рассчитали зависимости коэффициентов теплоотдачи ( $\alpha$ , Вт/К·м<sup>2</sup>) образцов талюминиевого сплава АК9, с барием. от температуры.

Результаты расчёта для образцов алюминиевого сплава АК9 с барием приводятся в таблице 5.15 и на рисунке 5.26 [164,165,167].

**Таблица 5.15**

Зависимость коэффициента теплоотдачи ( $\text{Вт/К}\cdot\text{м}^2$ ) от температуры для алюминиевого сплава АК9 с барием

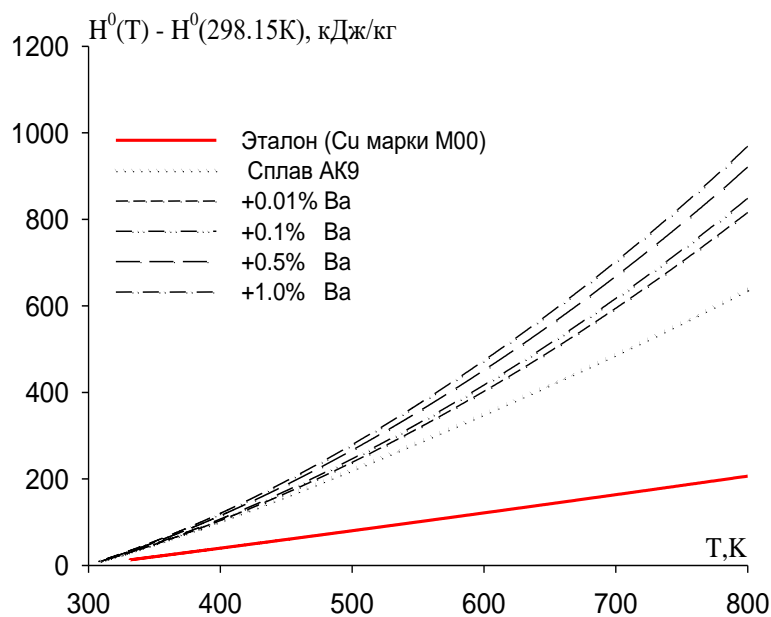
Содержание бария в сплаве АК9, мас%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Эталон (Cu марки М00)	0.0003	0.0019	0.0049	0.0095	0.0152	0.0205
Сплав АК9	0.0003	0.0028	0.0059	0.0095	0.0134	0.0170
Сплав АК9+0.01	0.0003	0.0026	0.0060	0.0105	0.0161	0.0221
Сплав АК9+0.1	0.0003	0.0028	0.0065	0.0117	0.0180	0.0237
Сплав АК9+0.5	0.0003	0.0029	0.0067	0.0118	0.0182	0.0250
Сплав АК9+1,0	0.0003	0.0029	0.0067	0.0118	0.0182	0.0240



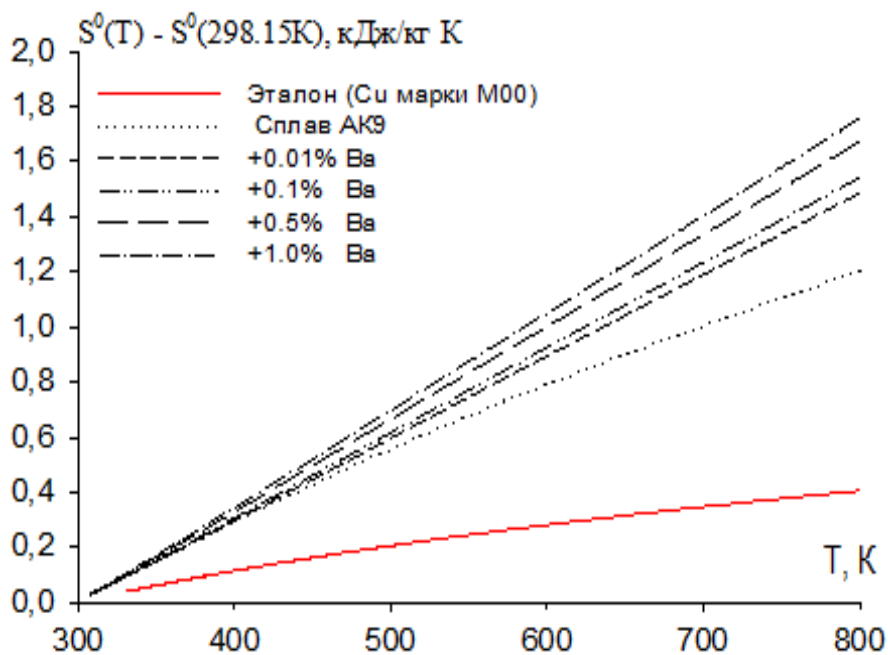
**Рисунок 5.26** - Коэффициент теплоотдачи ( $\text{Вт/К}\cdot\text{м}^2$ ) от температуры для алюминиевого сплава АК9, с барием [164,165,167].

Для исследуемого сплава были вычислены зависимости изменения термодинамических характеристик (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) от температуры с помощью интегралов от удельной теплоёмкости, согласно

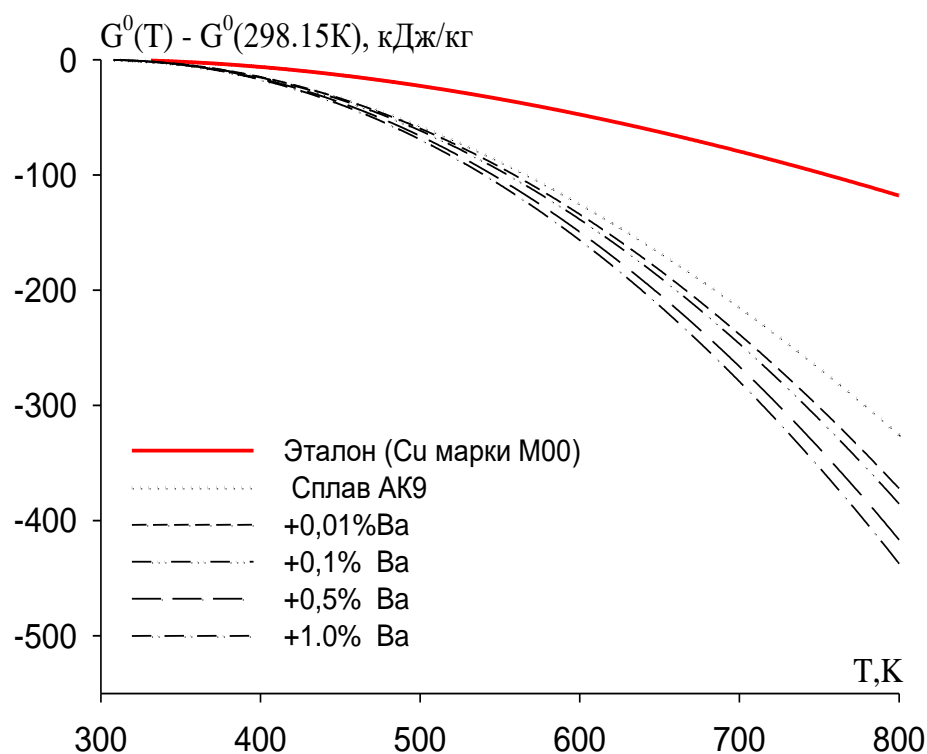
уравнениям (5.12)-(5.14). Результаты расчетов представлены на рисунках 5.27-5.29 и в таблице 5.16.



**Рисунок 5.27-** Температурная зависимость изменения энтальпии алюминиевого сплава АК9, с барием [164,165,167].



**Рисунок 5.28** - Температурная зависимость изменения для энтропии алюминиевого сплава АК9 с барием[197,198,200].



**Рисунок 5.29** - Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для алюминиевого сплава АК9 с барием [164,165,167].

Зависимость энтропии алюминиевого сплава АК9 с барием от температуры, согласно уравнению (5.13), приведена на рисунке 5.28 и через 100 К в таблице 5.16 [164,165,167].

Отмечается, что значения энтропии увеличиваются при увеличении температуры процесса и увеличении в алюминиевого сплаве АК9 концентрации бария.

Изучена зависимость энергии Гиббса от температуры для алюминиевого сплава АК9, с барием, результаты исследования приводятся на рисунке 5.29 с интервалом 100 К и в таблице 5.16[164,165,167].

Таблица 5.16

Температурная зависимость изменения термодинамических функций алюминиевого сплава АК9, с барием

Т, К	Эталон (Cu марки М00)	Сплав АК9	Сплав АК9+0.01% Ва	Сплав АК9+0.1 % Ва	Сплав АК9+0.5% Ва	Сплав АК9+1.0% Ва
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$ , кДж/кг для сплавов					
300	0.7120	1.6113	1.5629	1.6016	1.6862	1.7605
400	39.8686	102.059	103.8746	107.0321	114.9725	120.3226
500	80.1679	220.571	238.3762	246.4150	266.4142	279.2952
600	121.4193	349.4634	402.2279	416.7454	451.1125	473.5893
700	163.5173	486.921	594.3896	617.0883	668.1462	702.2739
800	206.4419	636.9977	815.6212	848.5787	920.5725	968.5760
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$ , кДж/кг · К для сплавов						
300	0.0024	0.0053	0.0052	0.0054	0.0056	0.0059
400	0.1154	0.2927	0.2972	0.3062	0.3287	0.3439
500	0.2058	0.5566	0.5961	0.6159	0.6651	0.6971
600	0.2816	0.7913	0.8940	0.9256	1.0010	1.0504
700	0.3473	1.0030	1.1897	1.2338	1.3349	1.4022
800	0.4055	1.2032	1.4846	1.5424	1.6714	1.7572
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$ , кДж/кг для сплавов						
300	-0.0042	-0.0050	-0.0048	-0.0050	-0.0052	-0.0054
400	-6.27802	-15.0258	-15.0058	-15.4357	-16.4888	-17.2427
500	-22.7266	-57.7372	-59.6587	-61.5164	-66.1528	-69.2600
600	-47.5615	-125.3660	-134.1826	-138.601	-149.4820	-156.6545
700	-79.5877	-215.2393	-238.3828	-246.579	-266.2798	-279.2857
800	-117.957	-325.5952	-372.0929	-385.375	-416.5442	-437.2024

Таким образом, при повышении температуры величины энергии Гиббса снижаются.



## 5.6. Кинетика окисления литейного алюминиевого сплава АК9 с кальцием в твёрдом состоянии

При изучении кинетики окисления алюминиевого сплава АК9 нами модифицирующая добавка – кальций варьировалась в следующих количествах: 0.01; 0.1; 0.5; 1.0 мас%. Результаты изучения кинетических и энергетических параметров при окислении полученных указанных сплавов приводятся в таблицах 5.17 и 5.18, а также графически на рисунках 5.30-5.36. [167].

При окислении сплава алюминия марки АК9 определено, что на начальных стадиях окисления происходит очень быстро (то есть удельная масса исследуемых образцов увеличивается), что подтверждается расположением кинетических кривых на рисунке 5.30. Как видно из рисунка 5.30а, в зависимости от температуры, для исследуемого сплава АК9 скорость его окисления составляет от  $2.45 \cdot 10^{-4}$  до  $3.00 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>. Энергию активации для исследуемого сплава вычисляли по тангенсу угла наклона зависимости  $\lg K - 1/T$ , которая составила 124.5 кДж/моль (таблица 5.17) [167].

Окисление твёрдого сплава АК9, с содержанием кальция 0.01 мас% проводили при температурах 723, 773 и 823 К. Результаты исследования приводятся на рисунке 5.30б. Как видно по кинетическим кривым окисления, скорость окисления увеличивается незначительно в зависимости от температуры процесса и времени окисления. Однако через 20 минут после начала процесса удельная масса увеличивается и при температуре 823 К становится постоянной, составляя  $15,88 \cdot 10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup>. Как видно из таблицы 5.17, для сплава АК9, модифицированного кальцием в количестве 0,01 мас%, его кажущаяся энергия активации равна 116.2 кДж/моль [167].

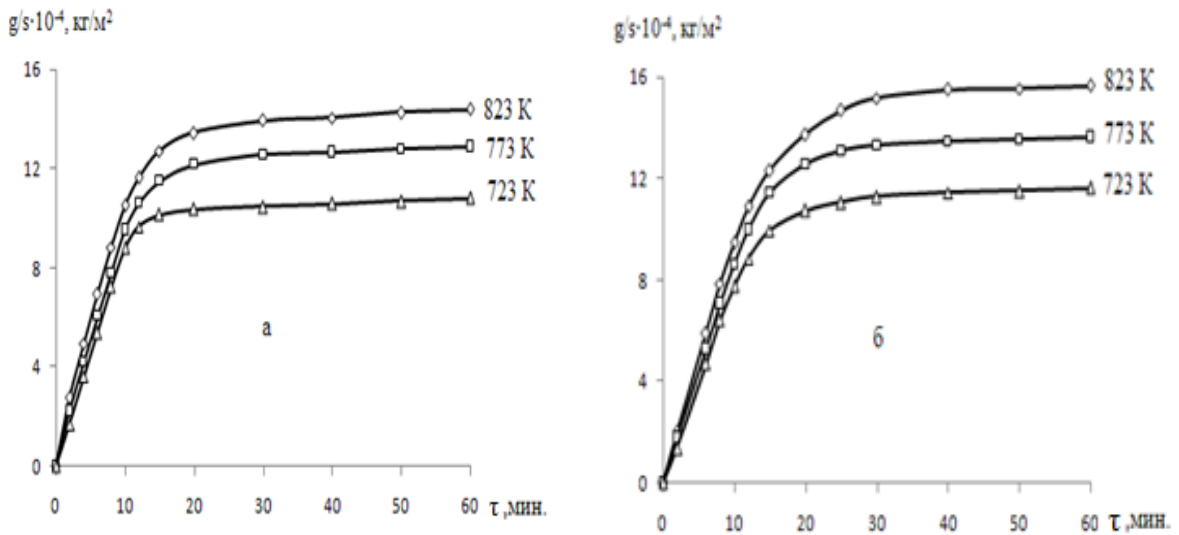
Модифицирование алюминиевого сплава АК9 кальцием с содержанием 0.1 и 0.5 мас% незначительно увеличивает истинную скорость окисления (рисунок 5.30а, б) и снижает значения кажущейся энергии активации, по сравнению с сплавом, модифицированным 0.01 мас% кальция. Например, для алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием с содержанием 0.01

мас%, при 723 и 823 К истинная скорость окисления составляет от  $2.52 \cdot 10^{-4}$  до  $3.14 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ , а энергия активации равна 116.2 кДж/моль. Для сплава, модифицированного кальцием с содержанием 0.1 и 0.5 мас% при тех же температурах скорости окисления составляют от  $2.69 \cdot 10^{-4}$  до  $3.30 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  и от  $2.88 \cdot 10^{-4}$  до  $3.48 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ , соответственно, а энергии активации - 109.0 и 102.8 кДж/моль, соответственно (таблица 5.17) [167].

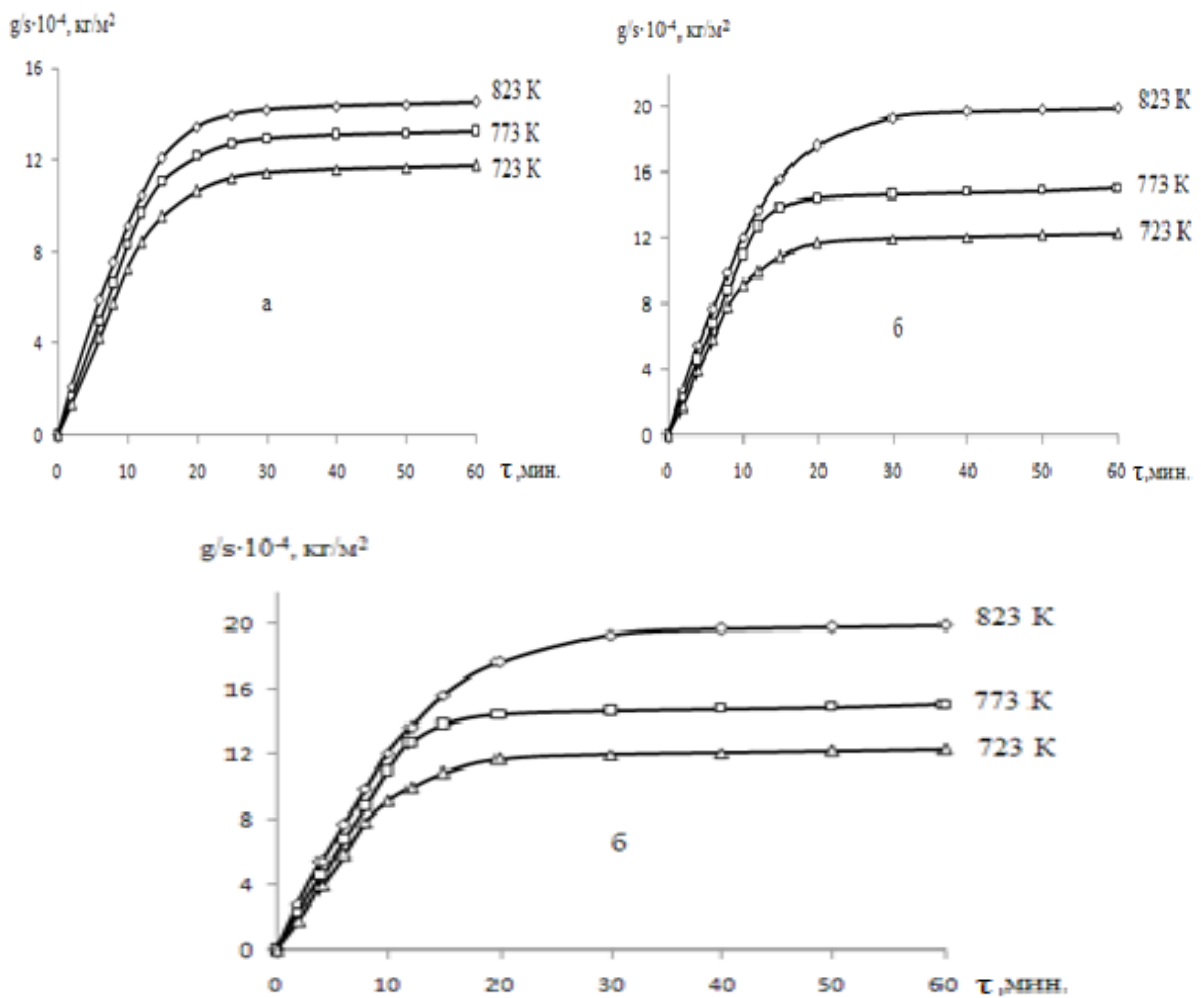
**Таблица 5.17**

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АК9 с кальцием в твердом состоянии [167]

Содержание кальция в алюминиевого сплаве	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	723	2.45	124.5
	773	2.71	
	823	3.00	
0.01	723	2.52	116.2
	773	2.84	
	823	3.14	
0.1	723	2.69	109.0
	773	3.01	
	823	3.30	
0.5	723	2.88	102.8
	773	3.18	
	823	3.48	
1.0	723	3.05	96.6
	773	3.34	
	823	3.69	

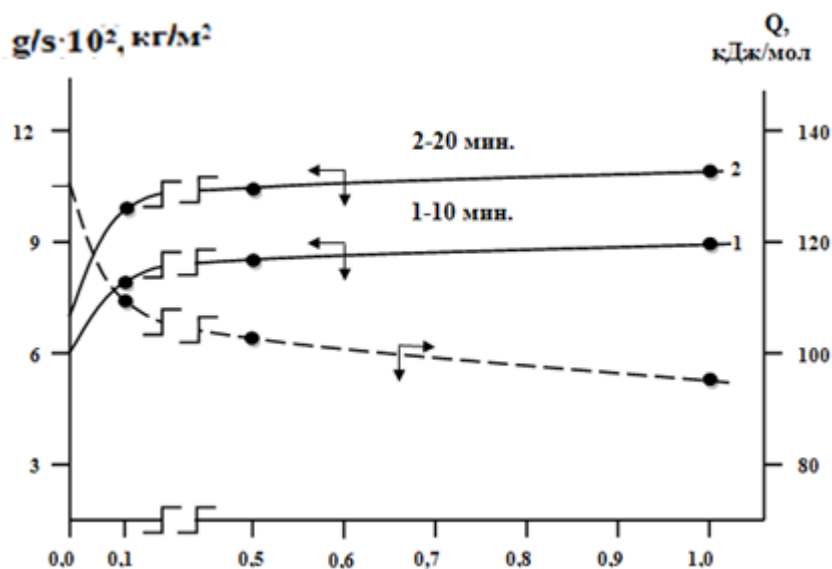


**Рисунок 5.30** - Кинетические кривые окисления исходного алюминиевого сплава АК9 (а) и сплава, содержащего 0,01 мас.% кальция (б).[167]

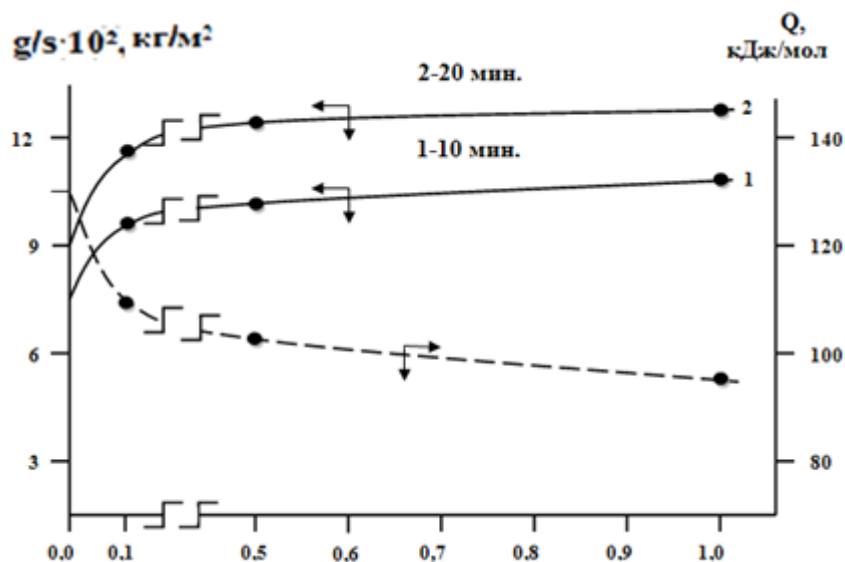


**Рисунок 5.31** - Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием, мас.‰: 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в). [167].

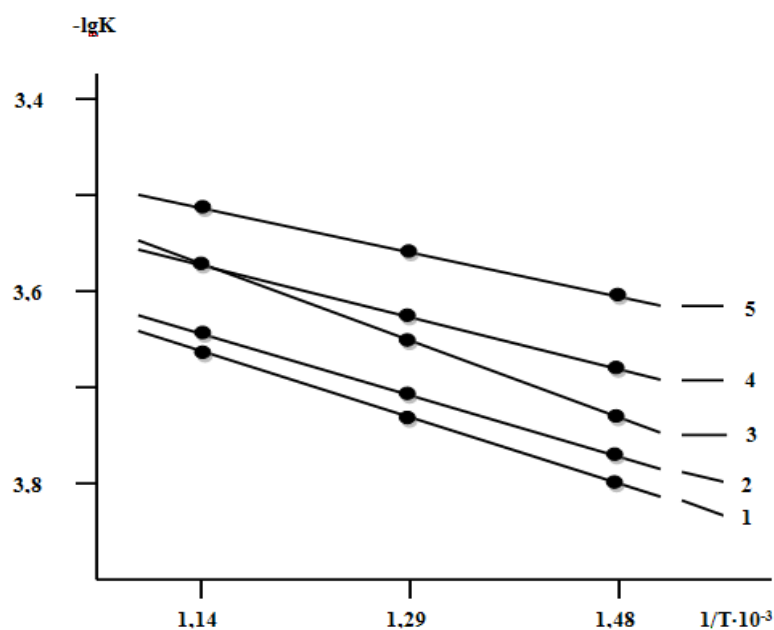
Из кинетических кривых алюминиевых сплава АК9, модифицированного 1,0 мас% кальция (рисунок 5.31в) видно, что увеличение удельной массы образцов интенсивно отмечается в начале процесса окисления, в течение 5-10 минут, так как образованная оксидная плёнка на начальной стадии процесса окисления обладает слабыми защитными свойствами.



**Рисунок 5.32** - Изохронны окисления алюминиевого сплава АК9 с кальцием при 723 К.[167]



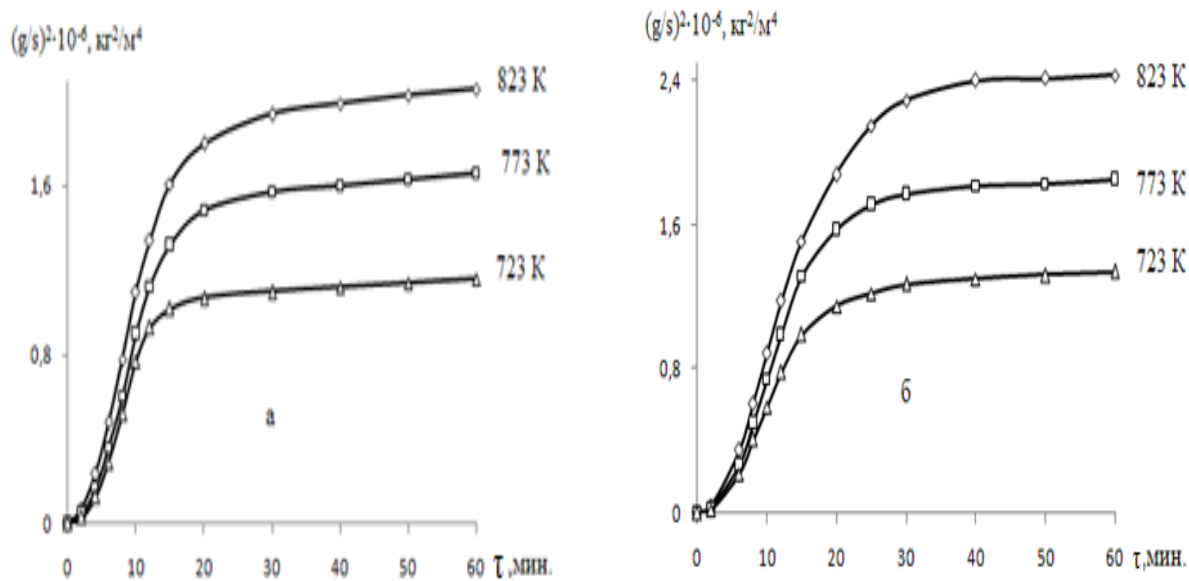
**Рисунок 5.33** - Изохронны окисления алюминиевого сплава АК9 с кальцием при 823 К.[167]



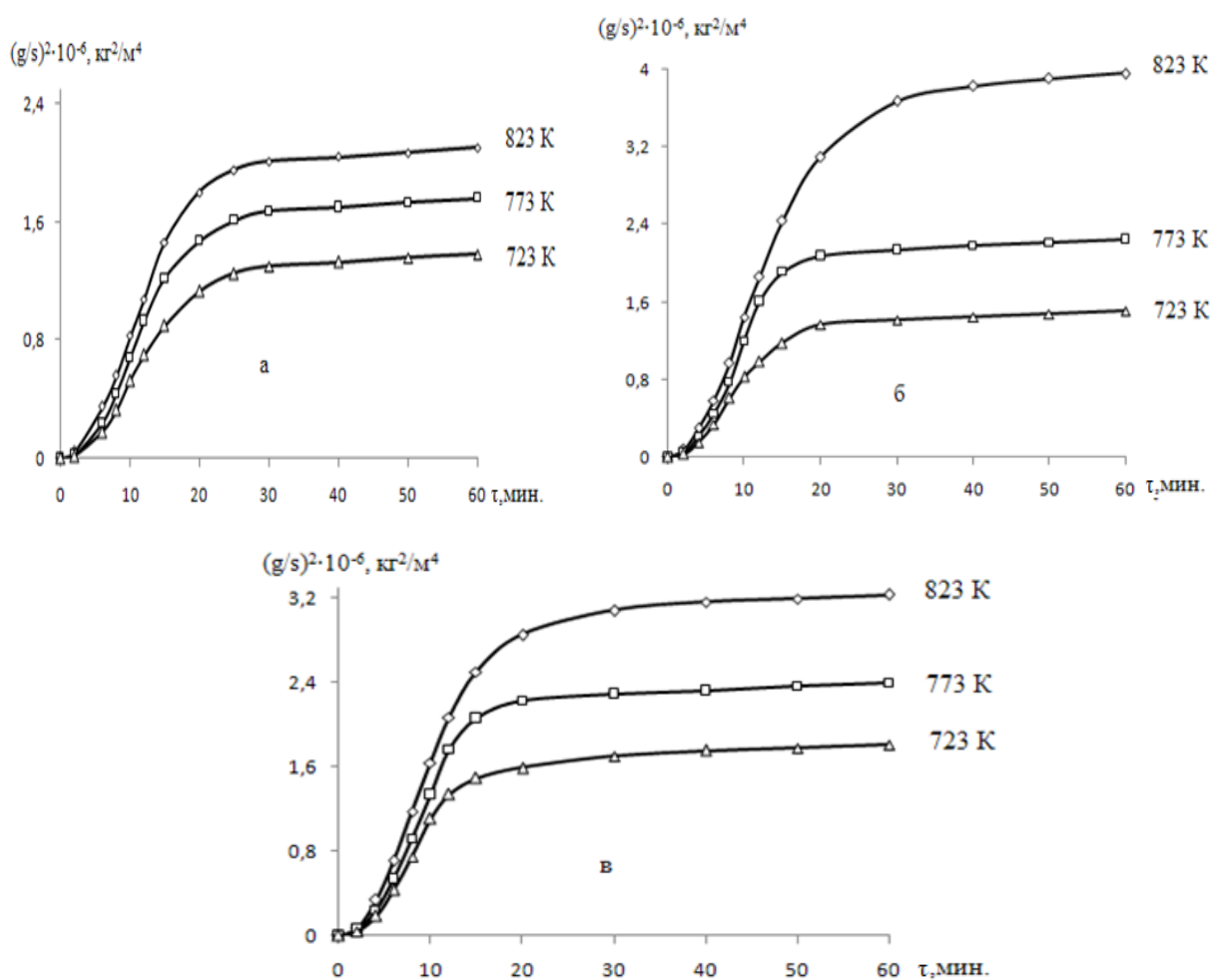
**Рисунок 5.34** - Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для алюминиевого сплава АК9 (1), модифицированного кальцием, мас. %: 0.01(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5).[167]

Толщина оксидной плёнки плавно растёт, и после 20 минут процесс окисления сплава полностью заканчивается. Таким образом, окисление образцов сплава затормаживается с увеличением толщины оксидной плёнки, которая защищает сплав от окисления, однако при увеличении температуры скорость окисления начинает снова увеличиваться. При введении в сплав 1,0 мас% кальция, при увеличении температуры до 723 К скорость окисления равна  $3.05 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ , однако при 823 К скорость окисления возрастает, составляя  $3.69 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Энергия активации при введении в состав сплава кальция (1,0%) равна 96.6 кДж/моль[167].

Окисляемость сплава при добавках 0,1% кальция изменяется незначительно, однако при дальнейшем увеличении концентрации в сплаве содержания кальция окисляемость сплава увеличивается (рисунки 5.32 и 5.33). Также увеличение окисления сплавов в зависимости от роста содержания кальция в сплаве подтверждается зависимостью  $\lg K - 1/T$  для указанного сплава (рисунок 5.34) [167].



**Рисунок 5.35** - Квадратичные кривые окисления алюминиевого сплава АК9 (а) с 0.01 мас.% (б) кальцием [167].



**Рисунок 5.36** - Квадратичные кривые окисления алюминиевого сплава АК9 с кальцием, мас%: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в) [167].

Проведена обработка квадратичных кривых окисления сплавов в виде зависимости  $(g/s)^2$ - $t$  (рисунки 5.35 и 5.36) для алюминиевого сплава АК9 с содержанием кальция от 0.01 до 1.0 мас%. Отмечается, что окисление сплавов носит гиперболический характер.

**Таблица 5.18**

Полиномы кривых окисления алюминиевого сплава АК9 с кальцием в твёрдом состоянии [167]

Содержание кальция в сплаве АК9, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R %
0.0	723	$y = 1E-0,5x^4 + 0,000x^3 - 0,052x^2 + 1,263x$	0,988
	773	$y = 0,000x^3 - 0,051x^2 + 1,353x$	0,996
	823	$y = 0,001x^3 - 0,061x^2 + 1,540x$	0,989
0.01	723	$y = 0,000x^3 - 0,036x^2 + 1,071x$	0,994
	773	$y = 0,000x^3 - 0,035x^2 + 1,170x$	0,996
	823	$y = 0,000x^3 - 0,037x^2 + 1,268x$	0,998
0.1	723	$y = 0,000x^3 - 0,026x^2 + 0,946x$	0,995
	773	$y = 0,000x^3 - 0,031x^2 + 1,104x$	0,995
	823	$y = 0,000x^3 - 0,038x^2 + 1,252x$	0,998
0.5	723	$y = 0,000x^3 - 0,049x^2 + 1,299x$	0,995
	773	$y = 0,000x^3 - 0,055x^2 + 1,537x$	0,991
	823	$y = 0,000x^3 - 0,046x^2 + 1,598x$	0,999
1.0	723	$y = 0,001x^3 - 0,060x^2 + 1,499x$	0,990
	773	$y = 0,001x^3 - 0,063x^2 + 1,664x$	0,992
	823	$y = 0,001x^3 - 0,068x^2 + 1,834x$	0,997

### 5.7. Окисления алюминиевого сплава АК9 со стронцием

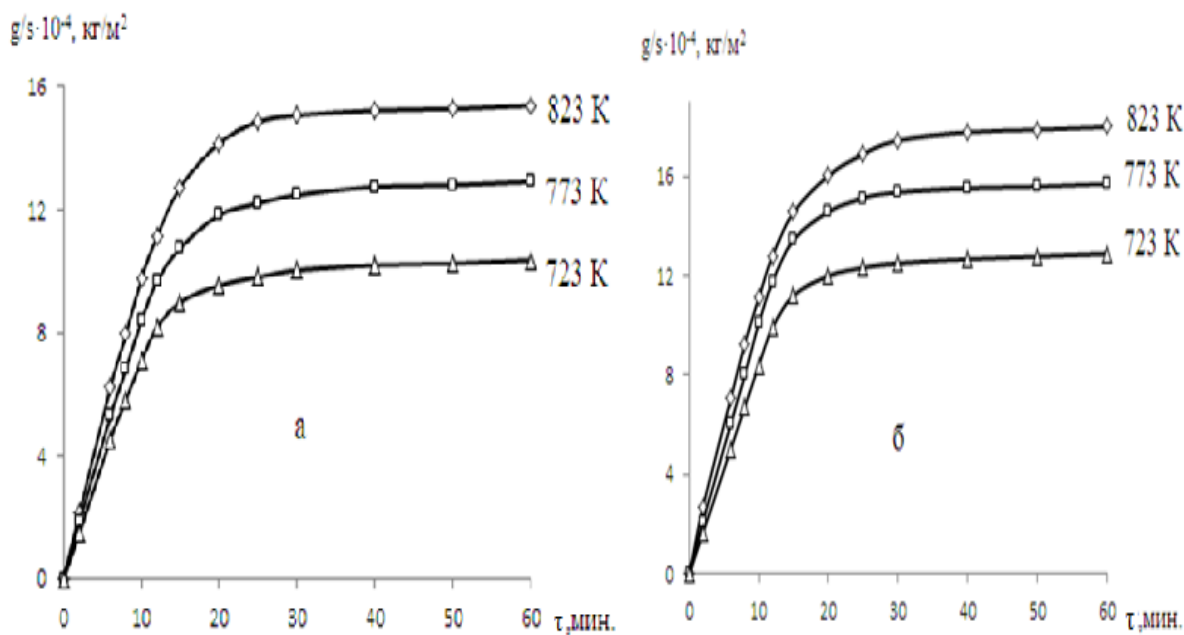
При исследовании процесса окисления алюминиевого сплава, количество стронция составляло от 0,1 до 1,0 мас.%. Полученные результаты исследования приведены в таблицах 5.19 и 5.20, а также на рисунках 5.37- 5.43.

**Таблица 5.19**

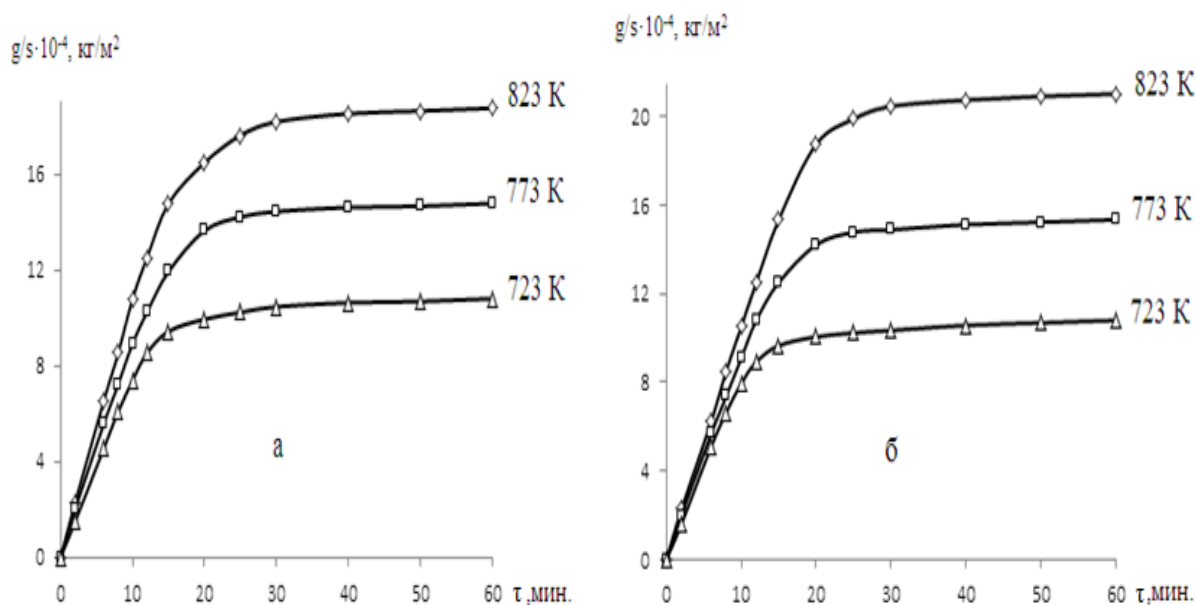
Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АК9 со стронцием в твердом состоянии

Содержание стронция в алюминиевом сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	723	2.45	124.5
	773	2.71	
	823	3.00	
0.01	723	2.70	110.3
	773	2.96	
	823	3.22	
0.1	723	2.83	100.7
	773	3.10	
	823	3.35	
0.5	723	2.96	89.4
	773	3.24	
	823	3.55	
1.0	723	3.14	78.1
	773	3.44	
	823	3.78	





**Рисунок 5.37** - Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АК9 со стронцием, мас.‰: 0.01(а); 0.1(б).



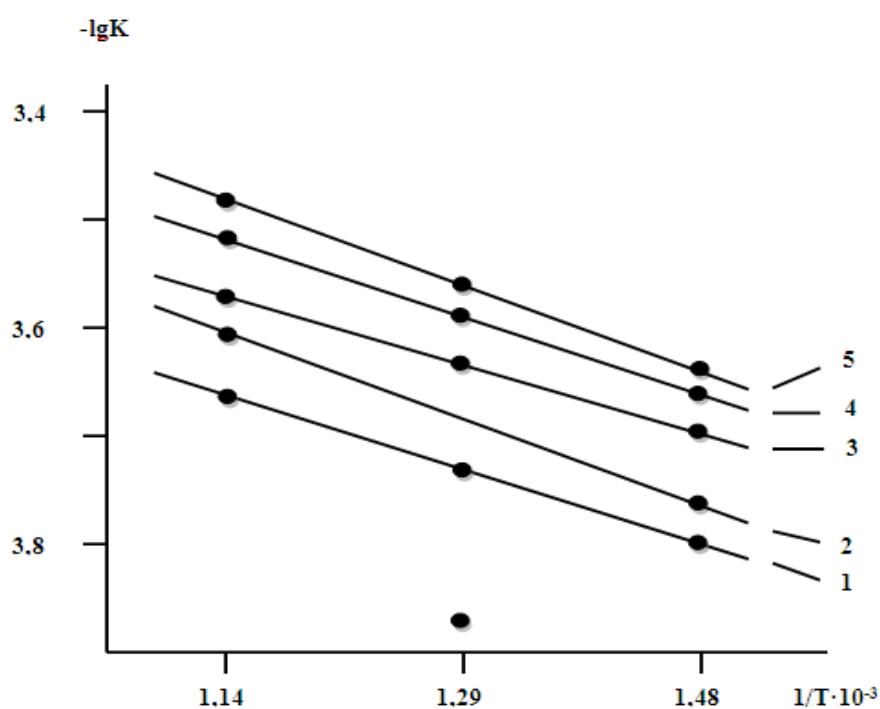
**Рисунок 5.38** - Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АК9 со стронцием, мас.‰: 0.5(а); 1.0(б)

Как видно из рисунков 5.37а и 5.37б, формирования оксидной пленки для сплава АК9 с минимальным содержанием стронция (0,01 -0,1 мас.‰) протекает малыми скоростями т.е. наблюдается слабое влияние как температуры так и времени. Скорость окисления составляет  $2.70 \cdot 10^{-4}$  и

$2.83 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  с энергией активацией 110.3 и 100.7 кДж/моль соответственно (табл. 5.19).

Кривые окисления сплава АК9 с 0.5 и 1.0 мас.% стронцием (рис. 5.38а и 5.38б) характеризуются тем, что в начальном этапе имеют линейный вид с последующим замедлением, что свидетельствует об образовании плотной оксидной пленки в конце процесса.

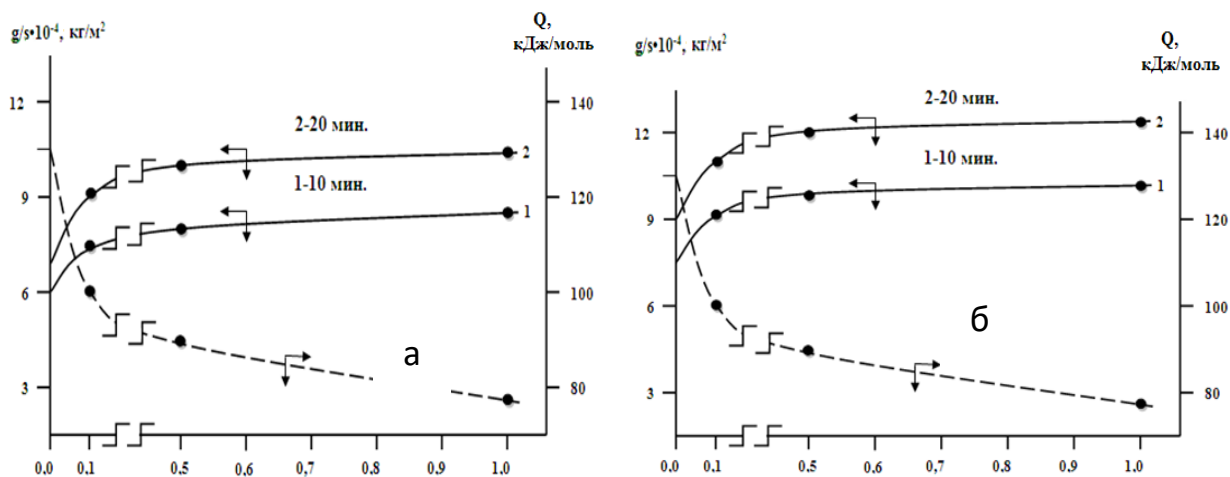
Увеличение концентрации стронция приводит к значительному росту скорости окисления, что сопровождается снижением кажущейся энергии активации (табл.5.19). Зависимость  $\text{LgK}$  от обратной температуры для этой группы сплавов (рис. 5.39) доказывают указанную закономерность.



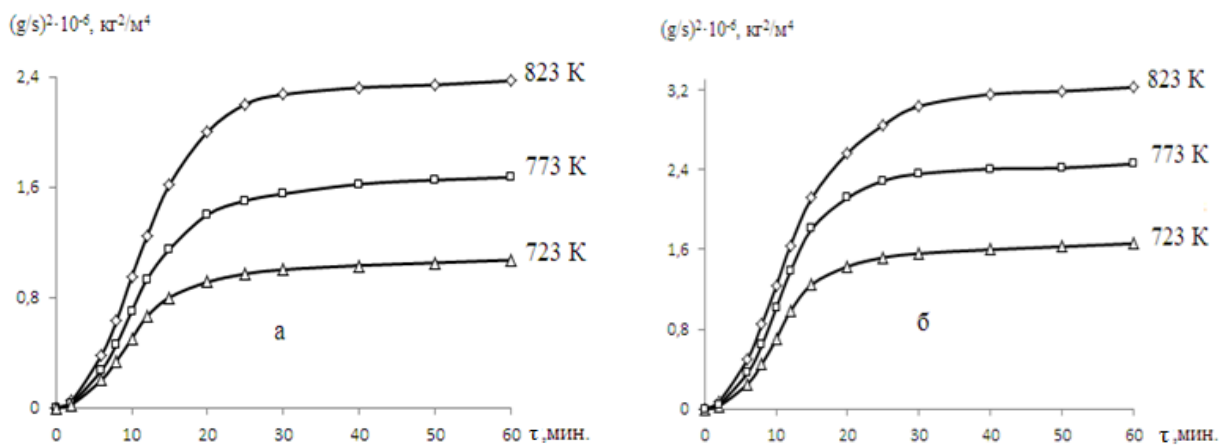
**Рисунок 5.39** - Зависимость  $\text{lgK}$  от  $1/T$  для сплава АК9 (1), модифицированного Sr, мас. %: 0.01(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0 (5).

Указанная зависимость также удовлетворяется построенным изохроном окисления сплава АК9 при различных содержаниях стронция (рис. 5.40).

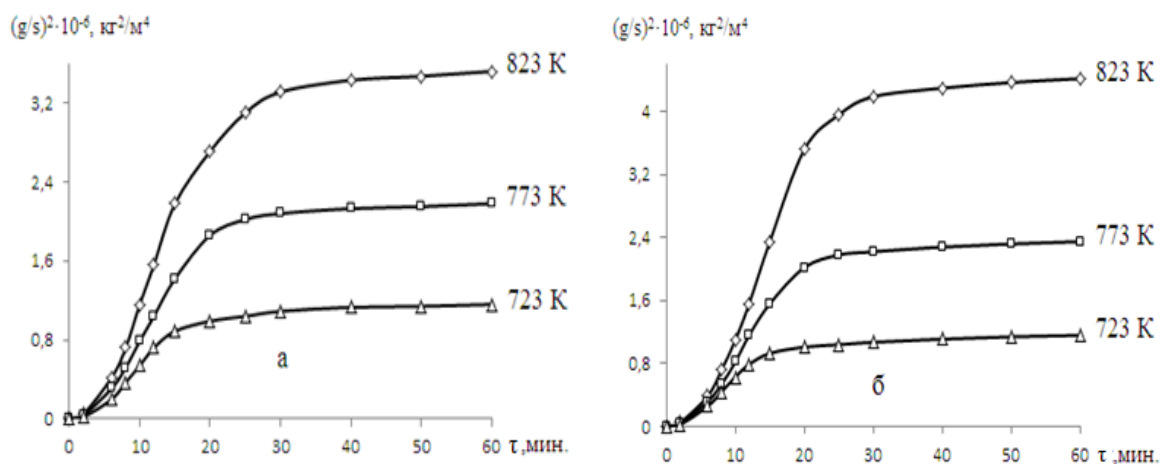
Построенные квадратичные кривые окисления в виде зависимости  $(\text{g/s})^2 - \tau$  (рис. 5.42 и 5.43) для сплава АК9 с различным содержанием стронция указывают на гиперболический характер окисления сплавов.



**Рисунок 5.40-** Изохронны окисления сплава АК9 со стронцием при 723К (а) и 823К (б).



**Рисунок 5.42** - Квадратичные кривые окисления алюминиевого сплава АК9 со стронцием, мас. %: 0.01 (а); 0.1 (б).



**Рисунок 5.43** – Квадратичные кривые окисления алюминиевого сплава АК9 со стронцием, мас. %: 0.5 (а); 1.0 (б).

Таблица 5.20

Полиномы кривых окисления сплава АК9 со стронцием в твёрдом состоянии.

Содержание Sr в алюминиевом сплаве АК9, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R, %
0.0	723	$y = 0,001x^4 + 0,000x^3 - 0,052x^2 + 1,263x$	0,988
	773	$y = 0,000x^3 - 0,051x^2 + 1,353x$	0,996
	823	$y = 0,001x^3 - 0,061x^2 + 1,540x$	0,989
0.01	723	$y = 1E-0,5x^4 - 8E-05x^3 - 0,024x^2 + 0,940x$	0,999
	773	$y = 2E-0,5x^4 - 0,000x^3 - 0,021x^2 + 1,059x$	0,997
	823	$y = 2E-0,5x^4 - 0,000x^3 - 0,017x^2 + 1,188x$	0,996
0.1	723	$y = 3E-0,5x^4 - 0,001x^3 - 0,005x^2 + 0,974x$	0,995
	773	$y = 4E-0,5x^4 - 0,001x^3 - 0,006x^2 + 1,158x$	0,996
	823	$y = 1E-0,5x^4 - 0,000x^3 - 0,032x^2 + 1,434x$	0,999
0.5	723	$y = 1E-0,5x^4 - 0,000x^3 - 0,021x^2 + 0,952x$	0,995
	773	$y = 3E-0,5x^4 - 0,001x^3 - 0,003x^2 + 1,010x$	0,999
	823	$y = 4E-0,5x^4 - 0,001x^3 + 0,000x^2 + 1,175x$	0,998
1.0	723	$y = 1E-0,5x^4 - 0,008x^3 - 0,0478x^2 + 1,1757x$	0,994
	773	$y = 3E-0,5x^4 - 0,003x^3 - 0,316x^2 + 1,209x$	0,995
	823	$y = 4E-0,5x^4 - 0,005x^3 + 0,0403x^2 + 1,3219x$	0,997

## 5.8. Окисления алюминиевого сплава АК9 с барием

### в твёрдом состоянии

Добавки бария в алюминиевом сплаве АК9 для изучения их газовой коррозии составляло от 0.01 до 1.0 мас.%. Результаты исследования представлены в таблицах 5.21 и 5.22 и на рисунках 5.44-5.50.

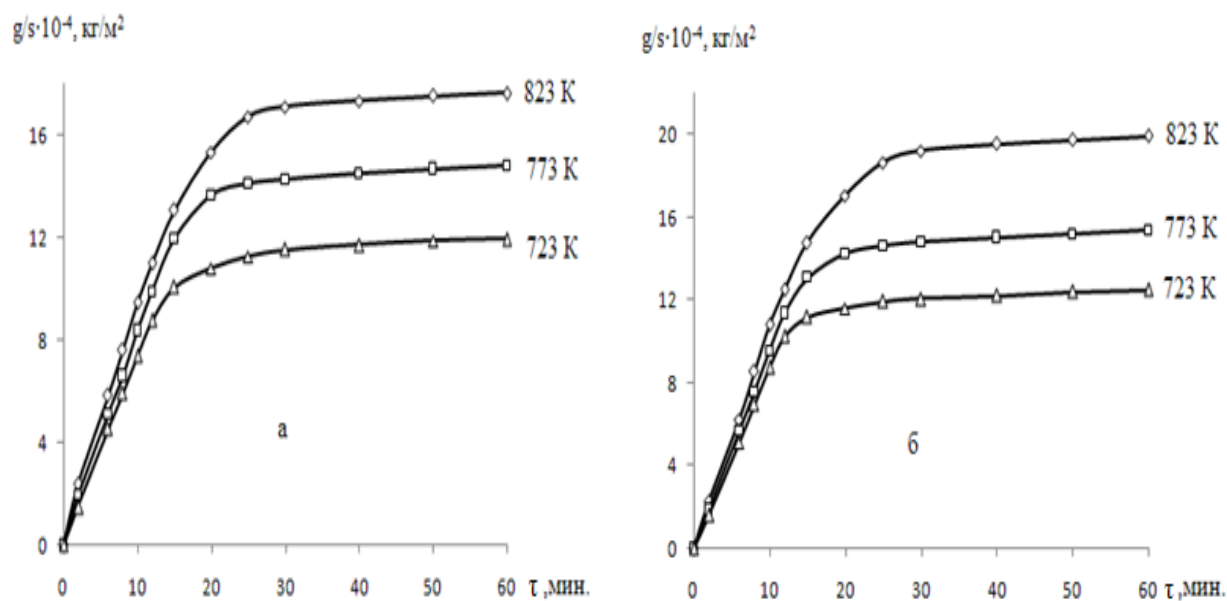
**Таблица 5.21**

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК9 с барием в твердом состоянии

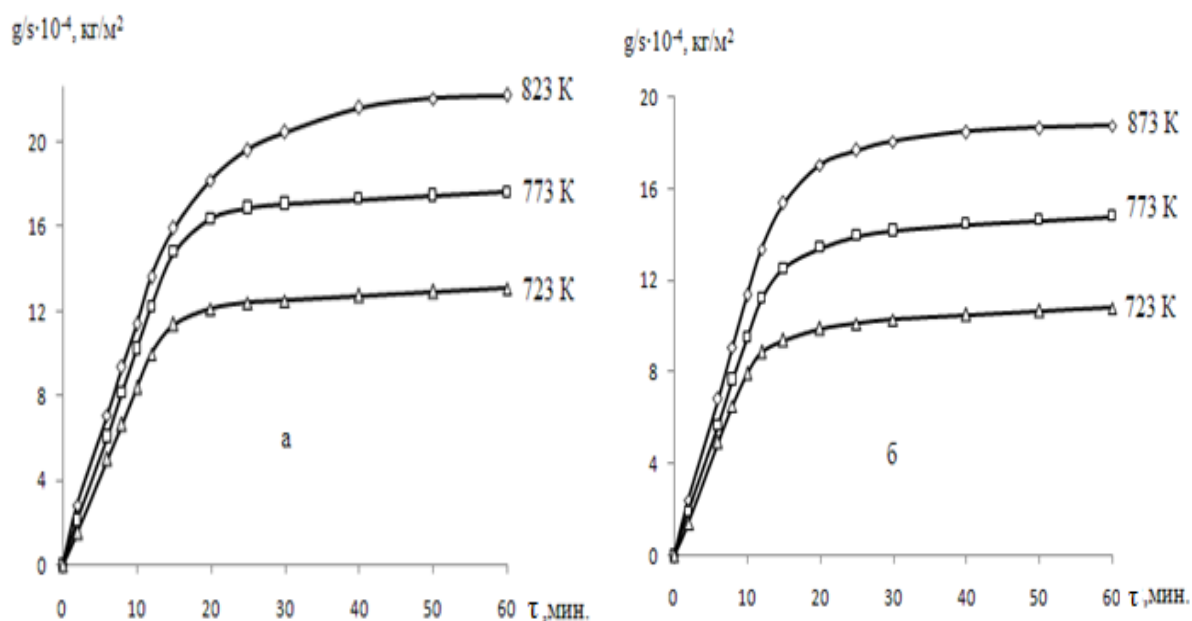
Содержание бария в алюминиевом сплаве мас.% АК9, ат.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	723	2.45	124.5
	773	2.71	
	823	3.00	
0.01	723	2.84	101.6
	773	3.03	
	823	3.36	
0.1	723	3.04	92.0
	773	3.24	
	823	3.55	
0.5	723	3.26	80.3
	773	3.48	
	823	3.77	
1.0	723	3.40	70.9
	773	3.59	
	823	3.90	

Увеличение массы образцов наблюдается как с повышением температуры, так и продолжительностью процесса (рис. 5.44 а и 5.44 б). Для сплавов с содержанием бария более 0.5 мас.% время образования защитного слоя оксида более продолжительное, чем для сплавов с меньшими

концентрациями бария. Это, по-видимому, связано с составом и структурой оксидного слоя и его защитной способностью (таблица 5.20).



**Рисунок 5.44** -Кривые окисления сплава АК9 с барием, мас.‰: 0.01(а); 0.1(б).

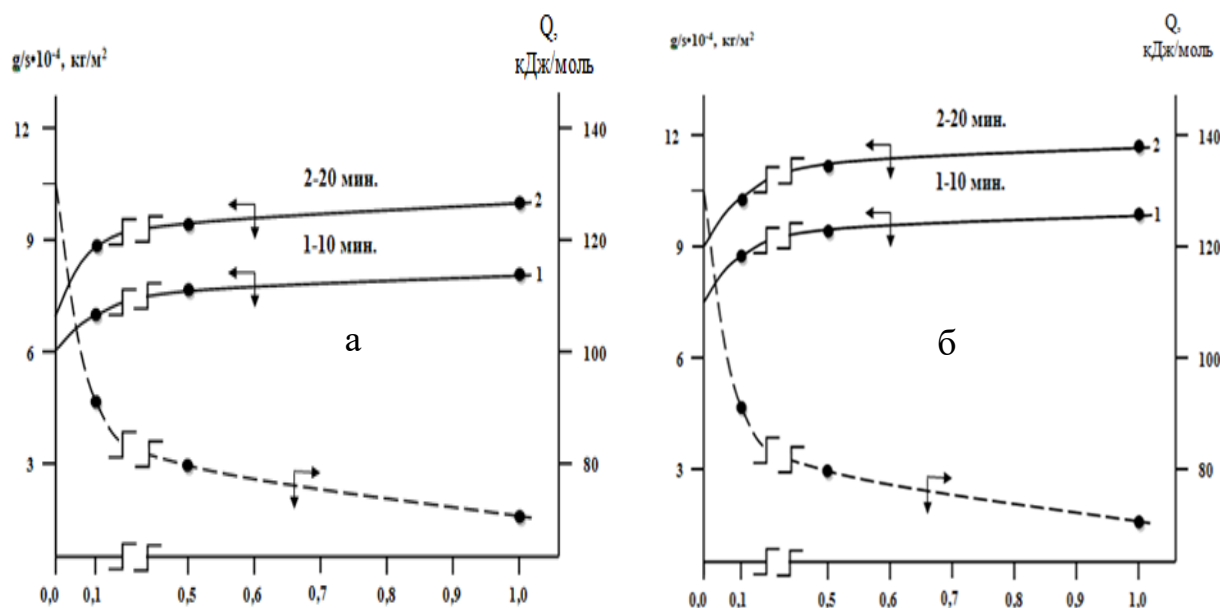


**Рисунок 5.45** - Кривые окисления сплава АК9 с барием, мас.‰: 0.5(а); 1.0(б).

Как видно из таблицы 5.21 и рисунка 5.45 наблюдается увеличение скорости окисления и сужения энергии активации при увеличении концентрации бария в алюминиевом сплаве АК9.

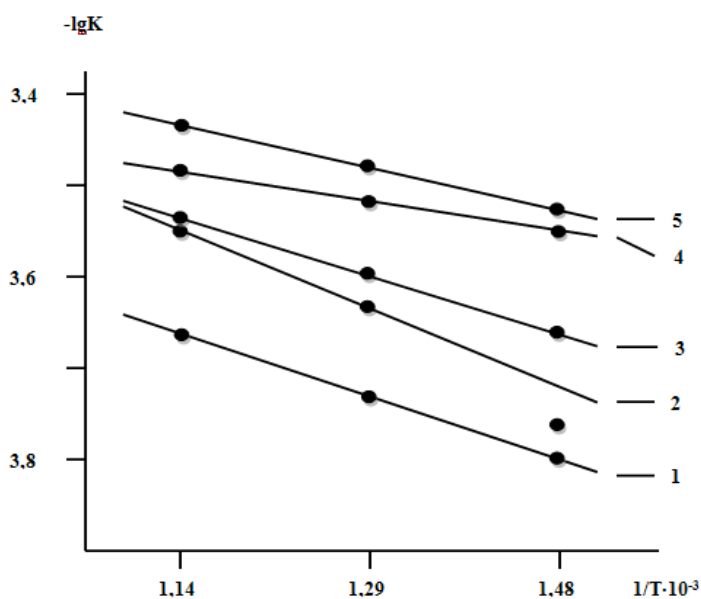
В обобщённом виде изохроны окисления алюминиевого сплава АК9, модифицированного различными содержаниями бария в течение 10 и 20

минут приводятся на рисунке 5.46. Снижение значений энергии активации сплавов свидетельствует об увеличении скорости окисления исходного алюминиевого сплава АК9.



**Рисунок 5.46** - Изохронны окисления сплава АК9 с барием при температурах 723 К(а) и 823 К(б).

Приведенная на рисунке 5.47 зависимости  $\lg K$  от  $1/T$  для сплава АК9 модифицированного барием характеризуются прямыми линиями.



**Рисунок 5.47** - Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для алюминиевого сплава АК9(1), модифицированного барием, мас. %: 0.01(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5).

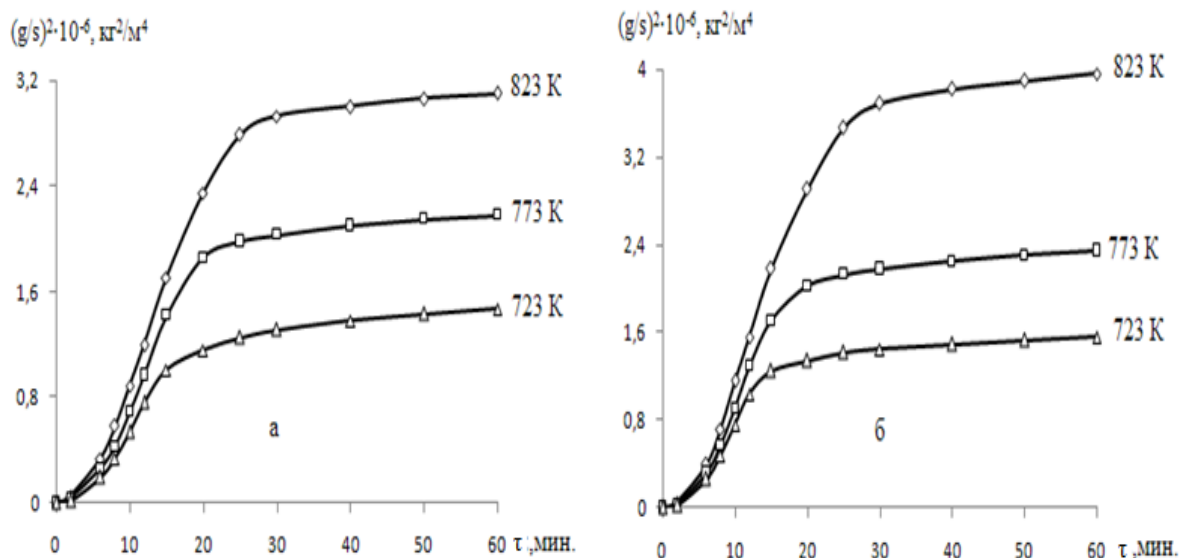
Построена зависимость  $(g/s)^2$ -т, (рис. 5.48, 5.49) для данных сплавов и вычислена их полиномы (табл. 5.22), согласно которого значения  $n=2\div 4$ , свидетельствуют о гиперболическом характере окисления.

**Таблица 5.22**

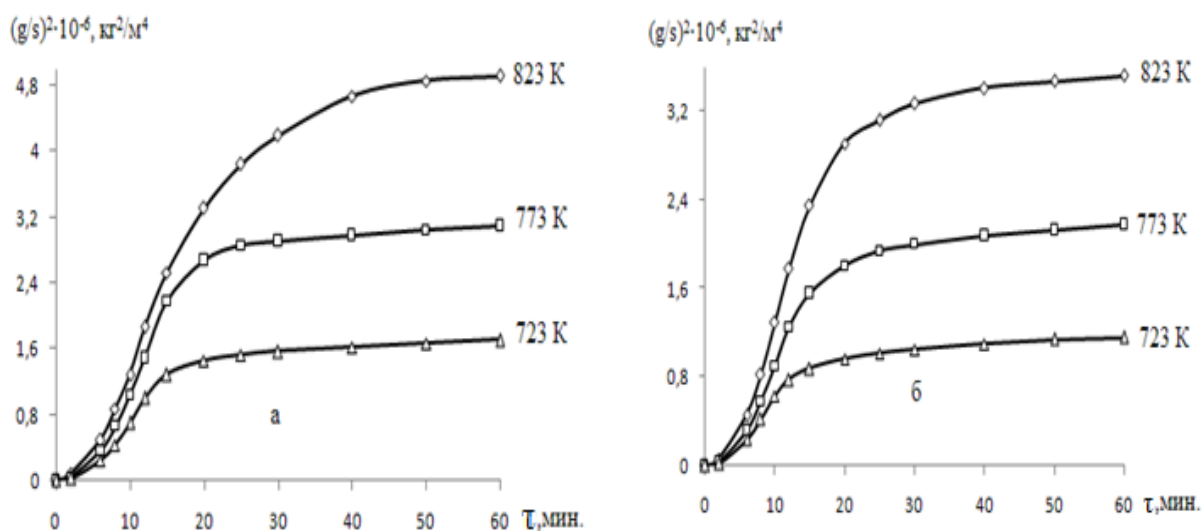
Полиномы кривых окисления сплава АК9 с барием, в твёрдом состоянии

Содержание бария в сплаве АК9, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R, %
0.0	723	$y = 0,000x^3 - 0,052x^2 + 1,263x$	0,988
	773	$y = 0,000x^3 - 0,051x^2 + 1,353x$	0,996
	823	$y = 0,001x^3 - 0,061x^2 + 1,540x$	0,989
0.01	723	$y = 3E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,030x^2 + 1,008x$	0,993
	773	$y = 3E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,023x^2 + 1,076x$	0,993
	823	$y = 3E-05x^4 - 0,001x^3 + 0,005x^2 + 1,005x$	0,999
0.1	723	$y = 3E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,044x^2 + 1,232x$	0,998
	773	$y = 4E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,037x^2 + 1,289x$	0,991
	823	$y = 4E-05x^4 - 0,001x^3 + 0,011x^2 + 1,089x$	0,999
0.5	723	$y = 4E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,036x^2 + 1,157x$	0,990
	773	$y = 6E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,031x^2 + 1,333x$	0,991
	823	$y = 4E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,035x^2 + 1,484x$	0,998
1.0	723	$y = 4E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,046x^2 + 1,151x$	0,992
	773	$y = 6E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,042x^2 + 1,312x$	0,993
	823	$y = 4E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,043x^2 + 1,516x$	0,995





**Рисунок 5.48** - Квадратичные кривые окисления сплава АК9 с барием, мас. %: 0.01 (а); 0.1 (б).



**Рисунок 5.49** - Квадратичные кривые окисления алюминиевого сплава АК9 с барием, мас. %: 0.5 (а); 1.0 (б).

## 5.9. Электрохимическое поведение сплава АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием в среде электролита NaCl

### 5.9.1. Материалы и методики исследования анодного поведения алюминиевого сплава АК9 с кальцием, стронцием и барием

Не менее важным свойством алюминиевых сплавов является их коррозионная стойкость в среде жидких электролитах. В этой связи для

выяснения этого параметра получили лигатуры с 10 мас. % кальция и 12 мас.% кремния. Использование лигатур позволяет, уменьшит потери металлов, а синтез осуществит при низких температурах.

Образцы для исследования представляли стержни размером 140x8мм. Кроме торцевой части которое служил как рабочей, остальное изолировали смесью из парафина(50%) и канифоля (50%). Рабочая часть обрабатывалась наждачной бумагой различной крупности зерен, полировался и обезжиривалось спиртом, а затем опускался в раствор электролита. В качестве жидкого раствора электролита использовали 3% NaCl. Температура раствора поддерживалось на уровне 20°C.

Исследования электрохимических свойств тройных сплавов проводили при различной концентрации раствора- 0.03, 0.3 и 3%. Согласно стандартам использовали установку потенциостат ПИ-50-1.1.

Основным электродом сравнения служил хлорсеребряный, а вспомогательным платиновый.

Экспериментально полученная поляризационная кривая для сплава с кремнием и барием приведена на рисунке рисунке 5.50. Первично образцы поляризовали в положительном направлении, где значение потенциала при погружение принималась за исходное. При резком возрастании плотности тока и протекание процесса питтингообразования (рис.5.50, кривая I) опыт считалась законченным.

Следующим этапом была поляризация образцов в обратном направлении до нулевого потенциала, в результате чего поверхность сплава подщелачивалась (рис.5.50, кривая II). Далее с поверхности электрода снимали оксидную плёнку и поляризовали образцы в катодной области (рис.5.50, кривая III). В завершении опыта образцы вновь поляризовали в положительном направлении (рис. 5.50, кривая IV). Далее по полученным анодным кривым проводили определение основных электрохимических параметров.

При исследовании поведения полной поляризационной кривой были использованы такие электрохимические параметры, как:

$E_{ст}$  или  $E_{св.к.}$  – стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии;

$E_{рп}$  – потенциал репассивации;

$E_{по.}$  – потенциал питтингообразования (или потенциал пробоя) до катодной поляризации;

$E_{по}^1$  – потенциал питтингообразования после катодной поляризации;

$E_{кор}$  – потенциал коррозии;

$E_{нп}$  – потенциал начала пассивации;

$E_{пп}$  – потенциал полной пассивации;

$i_{кор}$  – ток коррозии;

На основании данных параметров рассчитывали следующие величины:

$\Delta E_{пас}$  – ширина пассивной области, рассчитанная по формуле:

$$\Delta E_{пас} = (E_{пп} - E_{по}^1);$$

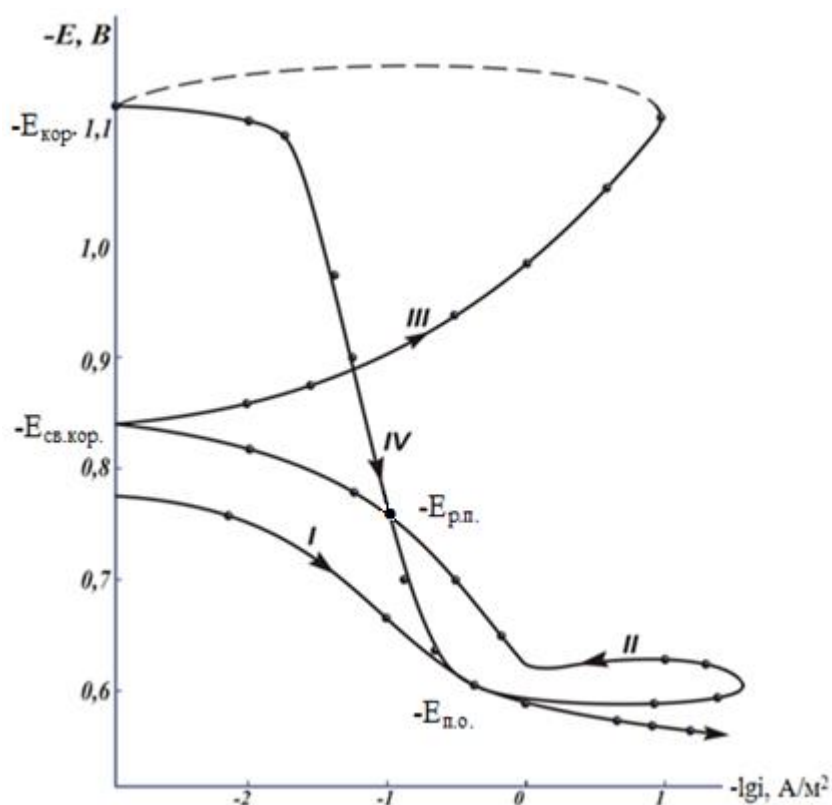
$\Delta E_{по.}$  характеристика пи-тингостойкости, рассчитанная по формуле:

$$\Delta E_{по} = (E_{по} - E_{св.к.}).$$

$K$  – скорость коррозии, основной показатель коррозионной устойчивости рассчитывался по формуле:

$$K = i_{кор} \cdot k,$$

где:  $k = 0.335$  г/А · ч для алюминия;  $i_{кор}$  – ток коррозии.



**Рисунок 5.50** - Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая сплава АК9, с барием, в среде электролита 3% NaCl.

### 5.9.2. Анодное поведение алюминиевого сплава АК9 с кальцием

Как известно, коррозия оказывает негативное влияние на металлические изделия. Коррозия металлов объясняется термодинамической неустойчивостью металлов. Поэтому для промышленного производства металлов является важным изучение свойств сплавов при введении в них добавок различных металлов (модификация для улучшения их коррозионностойкости). Нами изучено коррозионное поведение сплава АК9, с кальцием. Последний подвергся модифицированию кальцием в количестве от 0.01 до 1.0 мас.% [168].

Для алюминиевого сплава АК9 с различным содержанием кальция была изучена зависимость потенциала свободной коррозии от времени процесса (рис. 5.51 и табл.5.23-5.25)

Таблица 5.23

Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии ( $-E_{\text{св. кор.}}$ , В) алюминиевого сплава АК9 от содержания кальция, в среде 0.03%- ного NaCl [169,171]

Время выдержки, минут	Содержание кальция, мас. %				
	0	0.01	0.1	0.5	1.0
0	0,620	0,540	0,536	0,532	0,526
0,15	0,616	0,535	0,530	0,527	0,520
0,2	0,613	0,532	0,527	0,524	0,517
0,3	0,610	0,528	0,523	0,520	0,512
0,4	0,606	0,524	0,518	0,515	0,507
0,5	0,602	0,520	0,513	0,511	0,503
0,6	0,598	0,515	0,509	0,506	0,498
2	0,592	0,508	0,501	0,498	0,490
3	0,585	0,501	0,493	0,491	0,482
4	0,579	0,496	0,486	0,482	0,476
5	0,573	0,488	0,479	0,474	0,468
10	0,566	0,474	0,467	0,464	0,460
20	0,555	0,460	0,454	0,450	0,447
30	0,543	0,448	0,442	0,440	0,435
40	0,528	0,440	0,436	0,434	0,422
50	0,520	0,438	0,435	0,430	0,421
60	0,520	0,438	0,434	0,430	0,420

Выявлено, что при погружении в раствор электролита хлорида натрия изучаемого сплава, в первые минуты наблюдается скачок значений потенциала в область положительных значений. При модификации изучаемых сплавов различными содержаниями кальция отмечается, что

потенциал коррозии стабилизируется в течение времени от 30 до 40 минут. Из таблицы 5.24 видно, что для исходного алюминиевого сплава АК9 потенциал свободной коррозии после часовой выдержки в среде 0,3% NaCl равен  $-0,580$  В), при введении в сплав модификатора кальция в количестве 1,0% данное значение составляет  $-0,435$  В.

**Таблица 5.24**

Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии ( $-E_{\text{св. кор.}}$ , В) алюминиевого сплава АК9 от содержания кальция в среде электролита 0,3%-ного NaCl [169,171].

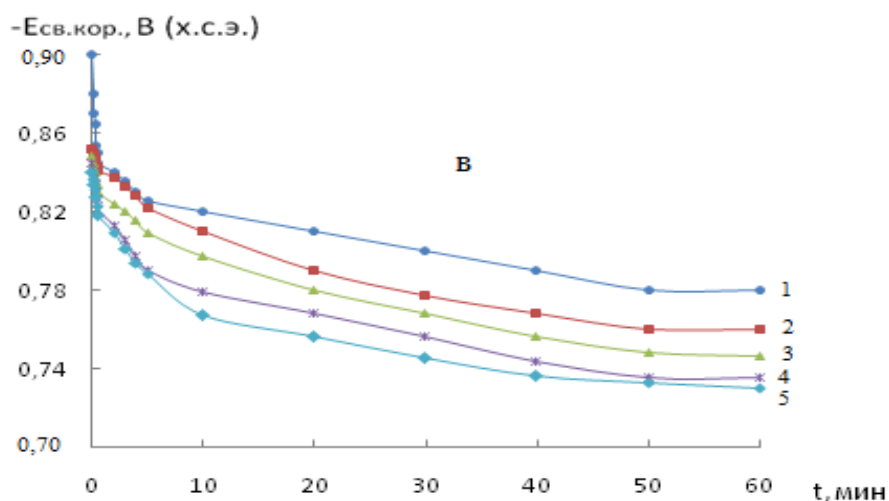
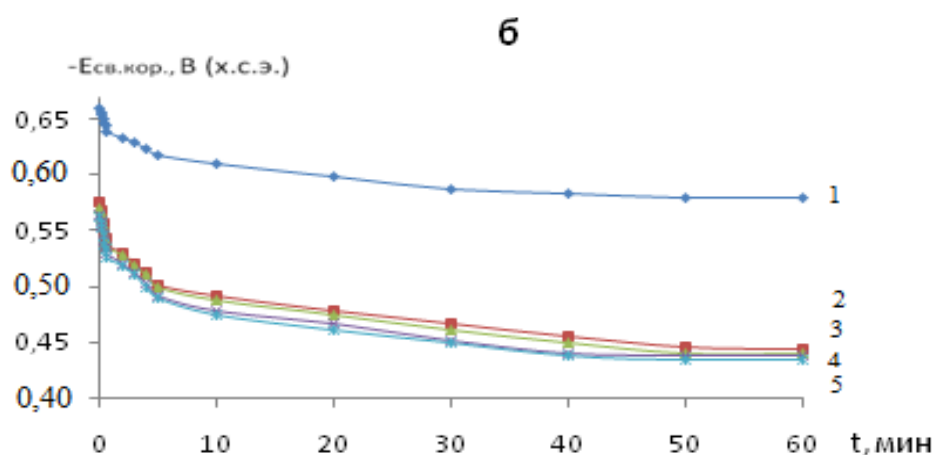
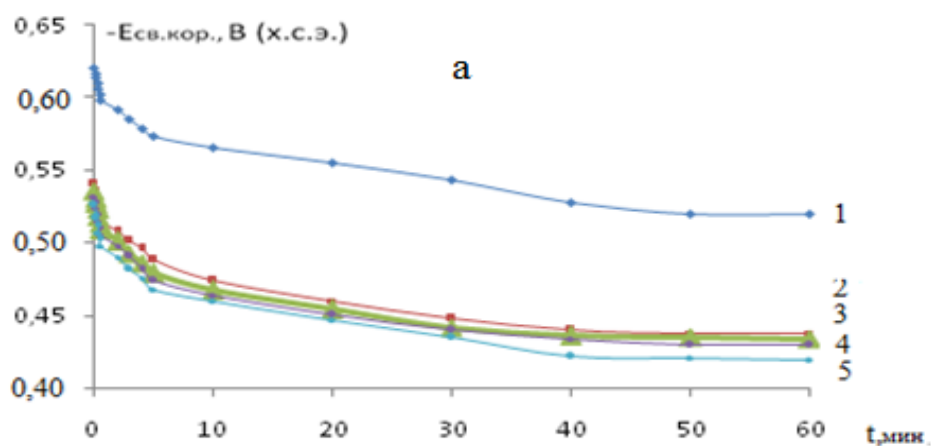
Время выдержки, минут	Содержание кальция, мас.%				
	0	0.01	0.1	0.5	1.0
0	0,660	0,575	0,571	0,565	0,562
0,15	0,656	0,568	0,566	0,558	0,556
0,2	0,654	0,564	0,561	0,554	0,552
0,3	0,651	0,557	0,554	0,547	0,545
0,4	0,647	0,550	0,548	0,541	0,538
0,5	0,644	0,544	0,542	0,535	0,533
0,6	0,640	0,537	0,535	0,529	0,527
2	0,634	0,530	0,528	0,520	0,518
3	0,629	0,521	0,519	0,512	0,510
4	0,623	0,512	0,510	0,504	0,500
5	0,618	0,502	0,500	0,492	0,489
10	0,610	0,492	0,487	0,478	0,475
20	0,598	0,478	0,475	0,466	0,460
30	0,588	0,466	0,460	0,452	0,449
40	0,584	0,456	0,449	0,440	0,438
50	0,580	0,446	0,440	0,438	0,435
60	0,580	0,444	0,440	0,437	0,435

Таким образом, выявлена зависимость смещения потенциала свободной коррозии в область положительных значений при модификации сплава различными содержаниями кальция (от 0,01 до 1,0%). Указанная зависимость наблюдалась для всех исследуемых сред (0,03, 0,3 и 3% NaCl) [170].

**Таблица 5.25**

Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии ( $-E_{\text{св. кор.}}$ , В) алюминиевого сплава АК9 от содержания кальция в среде электролита 3%-ного NaCl [169,171].

Время выдержки, минут	Содержание кальция, мас.%				
	0	0.01	0.1	0.5	1.0
0	0,900	0,852	0,848	0,845	0,840
0,15	0,880	0,850	0,845	0,840	0,836
0,2	0,870	0,849	0,843	0,838	0,834
0,3	0,865	0,847	0,840	0,834	0,831
0,4	0,854	0,845	0,837	0,830	0,827
0,5	0,850	0,843	0,834	0,826	0,823
0,6	0,845	0,841	0,830	0,821	0,818
2	0,840	0,837	0,824	0,813	0,809
3	0,835	0,833	0,820	0,805	0,801
4	0,830	0,828	0,815	0,797	0,794
5	0,825	0,822	0,809	0,790	0,788
10	0,820	0,810	0,797	0,779	0,767
20	0,810	0,790	0,780	0,768	0,756
30	0,800	0,777	0,768	0,756	0,745
40	0,790	0,768	0,756	0,744	0,736
50	0,780	0,760	0,748	0,735	0,733
60	0,780	0,760	0,746	0,735	0,730



**Рисунок 5.51** -Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии ( $-E_{св.кор.}, В$ ) алюминиевого сплава АК9, (1) содержащего кальций, мас.% : 0.01 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1,0 (5), в среде 0,03%(а), 0,3%(б) и 3%(в) - ного электролита NaCl [226]. В таблице 5.26. представлены результаты потенциодинамического исследования алюминиевого сплавов АК9,с кальцием, в среде электролита NaCl различной концентрации.



Таблица 5.26

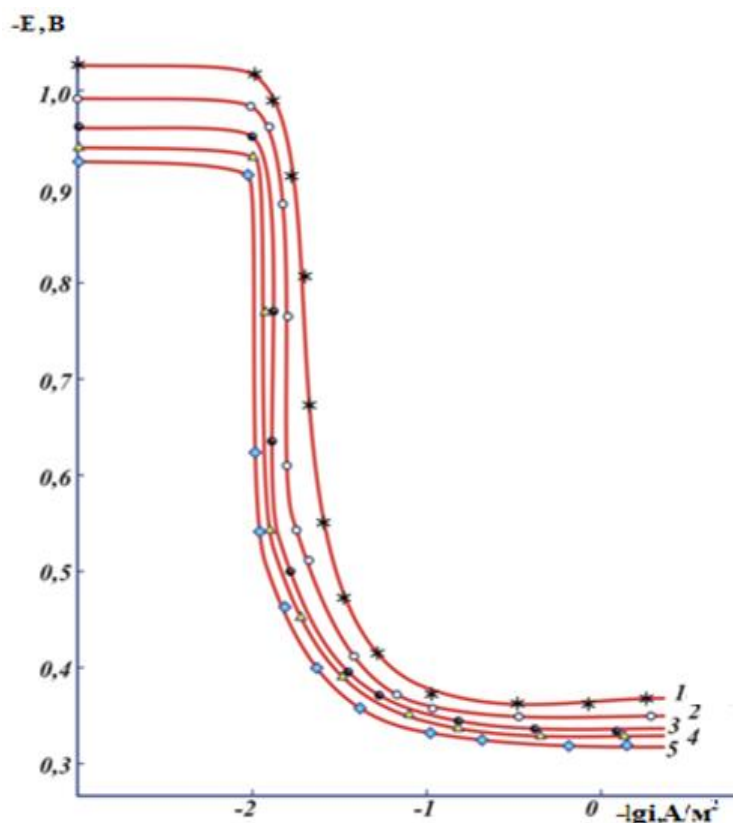
Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава АК9, с кальцием в среде электролита NaCl [169].

Среда NaCl, мас. %	Содержани е кальция, мас. %	Электрохимические потенциалы х.с.э., В				Скорость коррозии	
		$-E_{св.кор.}$	$-E_{кор.}$	$-E_{п.о}$	$-E_{рп}$	$I_{кор}, А/м^2$	$K \cdot 10^{-3},$ г/м <sup>2</sup> ·ч
	-	0,520	1,020	0,360	0,480	0,019	6,36
	0.01	0,438	0,985	0,350	0,460	0,010	3,35
	0.10	0,430	0,960	0,340	0,440	0,0084	2,81
	0.50	0,424	0,940	0,340	0,420	0,0075	2,51
	1.00	0,414	0,920	0,320	0,420	0,0060	2,01
0,3	-	0,600	1,100	0,480	0,600	0,022	7,37
	0.01	0,444	1,060	0,460	0,580	0,015	5,02
	0.10	0,440	1,000	0,450	0,560	0,011	3,68
	0.50	0,437	0,982	0,420	0,550	0,009	3,02
	1.00	0,430	0,970	0,410	0,540	0,0074	2,48
3,0	-	0,780	1,124	0,580	0,620	0,030	10,05
	0.01	0,760	1,108	0,570	0,600	0,019	6,36
	0.10	0,746	1,056	0,550	0,580	0,016	5,36
	0.50	0,735	1,002	0,520	0,560	0,010	3,35
	1.00	0,726	0,998	0,510	0,550	0,009	3,02

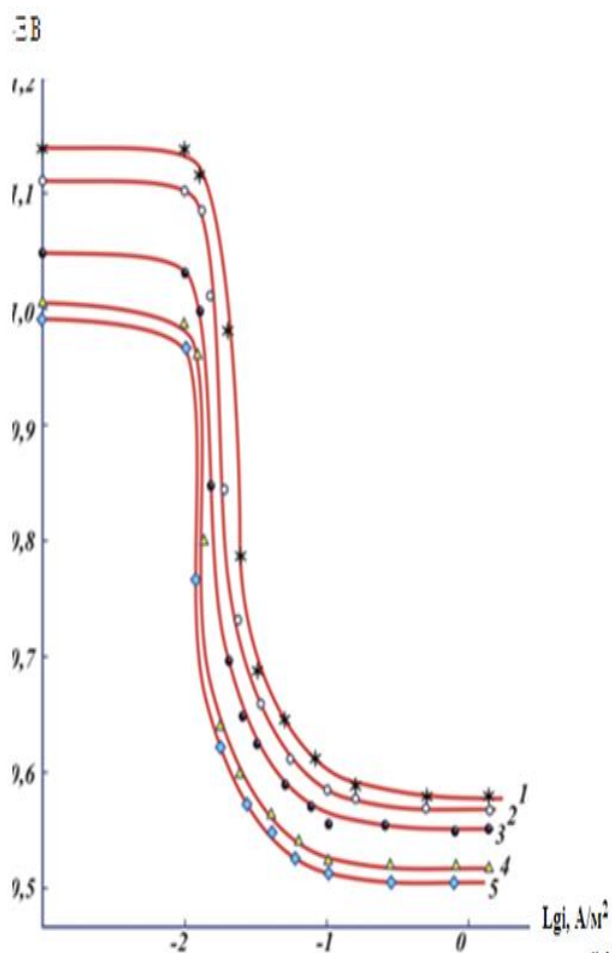
Из таблицы 5.26 видно, что при легированием алюминиевого сплава АК9 кальцием потенциал свободной коррозии постепенно смещается в область более положительных значений во всех изученных средах электролита хлорида натрия. Выявленная закономерность характерна и для потенциалов коррозии ( $-E_{кор.}$ ), питтингообразования ( $-E_{п.о.}$ ) и репассиации ( $-E_{рп.}$ ). При добавлении в исходный сплав кальция с содержанием до 1,0 мас% скорость

коррозии значительно снижается. Скорость коррозии сплавов увеличивается при увеличении в среде электролита содержания хлорид-ионов. Электрохимические потенциалы при этом смещаются в область отрицательных значений. При модифицировании исходных сплавов добавками кальция от 0,01 до 1,0% отмечается, что скорость коррозии сплавов уменьшается в 2-3 раза по сравнению с исходным алюминиевого сплавом АК9 (таблица 5.26) [203].

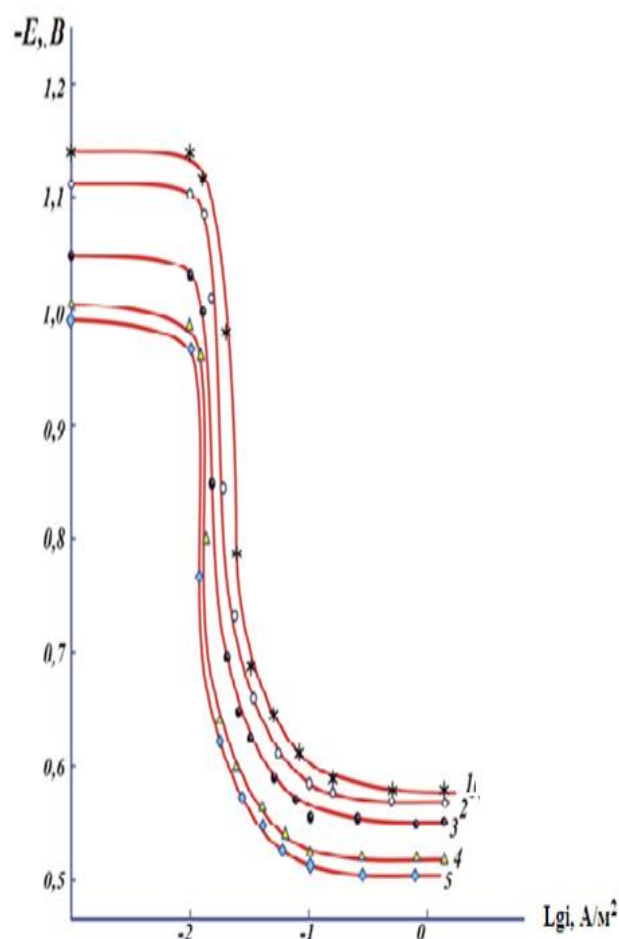
Изучено изменение скорости анодной коррозии в зависимости от концентрации электролита (0.03, 0.3 и 3% NaCl), результаты исследования представлены на рисунках 5.52-5.54.



**Рисунок 5.52** - Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые алюминиевого сплава АК9 (1), содержащего кальций, мас. %: 0.01(2), 0.1(3), 0.5(4), 1.0 (5), в среде электролита 0,03%-ного NaCl[169].



**Рисунок 5.53** -Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые алюминиевого сплава АК9 (1), содержащего кальций, мас. %: 0.01(2), 0.1(3), 0.5(4), 1.0(5), в среде электролита 0,3%-ного NaCl [169].



**Рисунок 5.54** - Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплава АК9 (1), содержащего кальций, мас. %: 0.01(2), 0.1(3), 0.5(4), 1.0(5), в среде электролита 3%-ного NaCl [171].

Таким образом, из рисунков 5.52-5.54 видно, что добавки к алюминиевого сплаву АК9 кальция снижают скорости анодной коррозии, что видно по сдвигу анодных ветвей потенциодинамических кривых в область более положительных значений.

### 5.9.3. Влияние стронция на анодное поведение алюминиевого сплава АК9 в нейтральной среде электролита NaCl

С целью улучшения свойств сплава АК9 нами исследовано влияние стронция, как легирующего компонента, на коррозионно-электрохимические характеристики данного сплава. В литературе и сети Интернет нами не обнаружены подобные сведения.

Содержание стронция в сплаве АК9 составляло 0.01, 0.1, 0.5, 1.0 мас.%. Приведенные в таблицах 5.27 -5.30 основные электрохимические характеристики сплава АК9, модифицированного стронцием, показывают характер и направление изменения основных показателей коррозии.

В таблицах 5.27 -5.30 и на рисунках 5.55-5.57 приведены результаты исследования коррозионно-электрохимических характеристик алюминиевого сплава АК9 со стронцием, изученные в среде электролита NaCl различной концентрации (0,03, 0,3 и 3%). Потенциал свободной коррозии в среде 3% NaCl фиксировался в течение одного часа. Отмечается, что стабилизация  $E_{св.кор.}$  у исходного алюминиевого сплава АК9 наступала через 40-50 минут, то у сплавов с добавлением стронция стабилизация наступала значительно быстрее – в промежуток времени от 20 до 40 минут, то есть защитный слой на сплаве формировался значительно быстрее. Показано, что алюминиевого сплав АК9, модифицированный стронцием с содержанием 1,0 мас.%, в среде 0,03% NaCl характеризуется наиболее положительным потенциалом свободной коррозии, значение которого для указанного сплава составляет - 0,408 В.

Таким образом, выявлена зависимость увеличения коррозионностойкости при модификации сплава различными содержаниями стронция (от 0,01 до 1,0%). Указанная зависимость наблюдалась для всех исследуемых сред (0,03, 0,3 и 3% NaCl) [71].

**Таблица 5.27**

Изменение потенциала (х.с.э) свободной коррозии сплава алюминиевого АК9, модифицированного стронцием, от времени в среде электролита 0,03%-ного NaCl

Время выдержки, минут	Содержание стронция, мас.%				
	0	0.01	0.1	0.5	1.0
0	0,620	0,534	0,530	0,525	0,522
0,15	0,616	0,528	0,524	0,520	0,517
0,2	0,613	0,525	0,520	0,517	0,514
0,3	0,610	0,521	0,514	0,512	0,509
0,4	0,606	0,516	0,510	0,507	0,504
0,5	0,602	0,511	0,504	0,501	0,499
0,6	0,598	0,507	0,498	0,495	0,484
2	0,592	0,499	0,492	0,488	0,477
3	0,585	0,491	0,485	0,480	0,470
4	0,579	0,484	0,477	0,472	0,463
5	0,573	0,477	0,470	0,465	0,456
10	0,566	0,465	0,458	0,450	0,444
20	0,555	0,452	0,446	0,434	0,430
30	0,543	0,440	0,437	0,422	0,421
40	0,528	0,428	0,428	0,414	0,410
50	0,520	0,426	0,424	0,413	0,408
60	0,520	0,425	0,420	0,412	0,408

**Таблица 5.28**

Изменение потенциала (х.с.э) свободной коррозии сплава алюминиевого АК9, модифицированного стронцием, от времени в среде электролита 0,3%-ного NaCl.

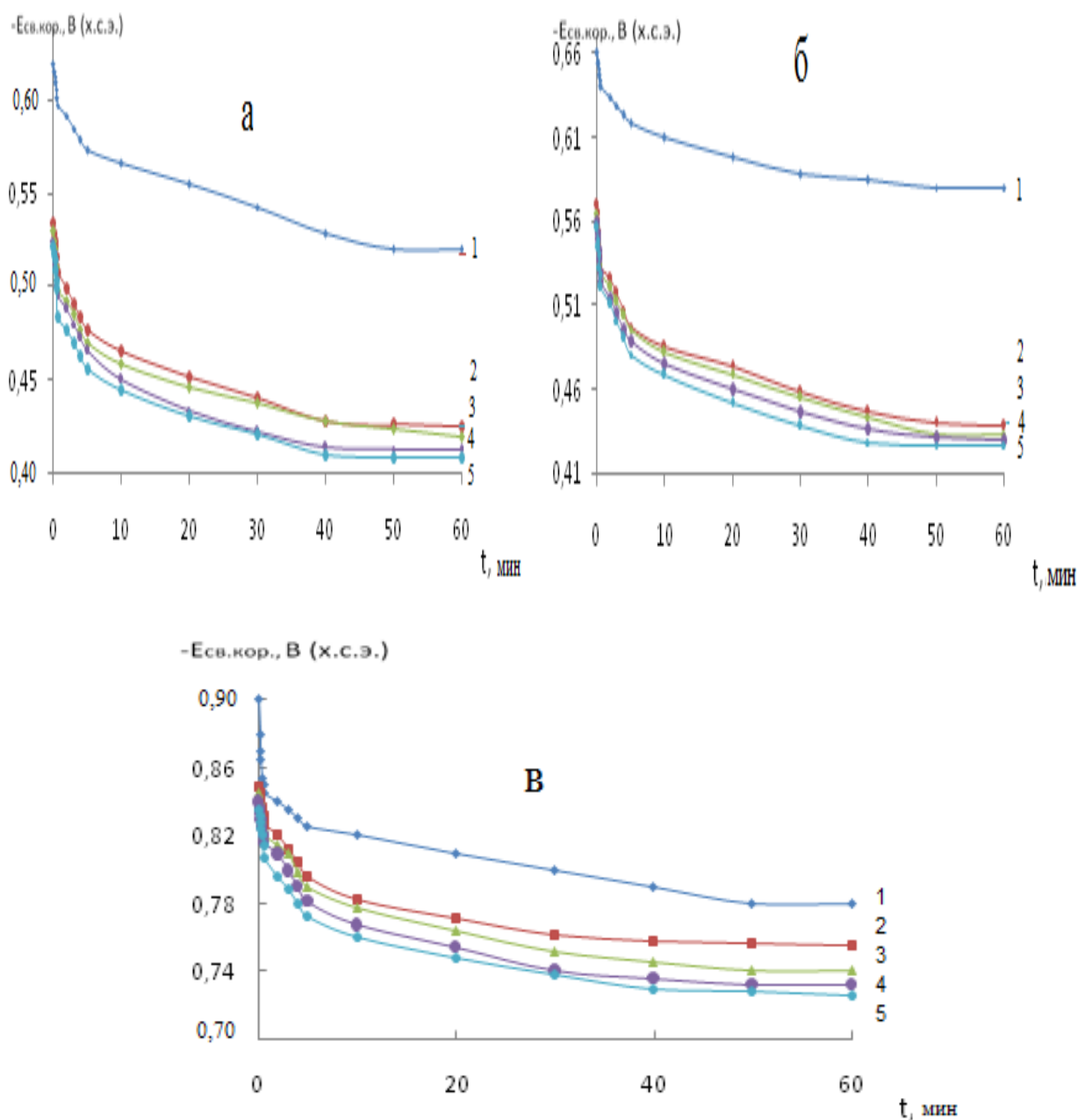
Время выдержки, минут	Содержание стронция, мас.%				
	0	0.01	0.1	0.5	1.0
0	0,660	0,569	0,565	0,560	0,556
0,15	0,656	0,564	0,558	0,553	0,548
0,2	0,654	0,559	0,554	0,549	0,544
0,3	0,651	0,552	0,548	0,543	0,539
0,4	0,647	0,546	0,542	0,537	0,533
0,5	0,644	0,540	0,535	0,530	0,527
0,6	0,640	0,533	0,529	0,524	0,520
2	0,634	0,526	0,520	0,514	0,510
3	0,629	0,517	0,512	0,505	0,501
4	0,623	0,508	0,504	0,496	0,490
5	0,618	0,498	0,496	0,488	0,481
10	0,610	0,485	0,482	0,475	0,468
20	0,598	0,473	0,468	0,460	0,452
30	0,588	0,458	0,455	0,447	0,438
40	0,584	0,447	0,444	0,436	0,429
50	0,580	0,440	0,434	0,432	0,427
60	0,580	0,438	0,434	0,430	0,427

**Таблица 5.29**

Изменение потенциала (х.с.э) свободной коррозии сплава алюминиевого АК9, модифицированного стронцием, от времени в среде электролита 3%-ного NaCl

Время выдержки, минут	Содержание стронция, мас.%				
	0	0.01	0.1	0.5	1.0
0	0,900	0,849	0,845	0,840	0,835
0,15	0,880	0,845	0,840	0,836	0,831
0,2	0,870	0,843	0,837	0,833	0,828
0,3	0,865	0,840	0,833	0,829	0,824
0,4	0,854	0,836	0,829	0,825	0,820
0,5	0,850	0,831	0,824	0,820	0,814
0,6	0,845	0,827	0,820	0,816	0,807
2	0,840	0,820	0,814	0,809	0,796
3	0,835	0,812	0,809	0,799	0,789
4	0,830	0,804	0,798	0,790	0,780
5	0,825	0,796	0,790	0,781	0,772
10	0,820	0,782	0,778	0,767	0,760
20	0,810	0,771	0,764	0,754	0,748
30	0,800	0,762	0,752	0,740	0,738
40	0,790	0,758	0,746	0,736	0,730
50	0,780	0,756	0,740	0,732	0,728
60	0,780	0,755	0,740	0,732	0,726

Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава АК9 в среде электролита NaCl различной концентрации (0,03, 0,3 и 3,0 мас.%) приводятся в таблице 5.30.



**Рисунок 5.55** - Временная зависимость потенциала свободной коррозии ( $-E_{св.кор.}, В$ ) алюминиевого сплава АК9, (1) содержащего стронций, мас.% : 0,01 (2); 0,1 (3); 0,5 (4); 1,0 (5) в среде 0,03% (а), 0,3%(б), 3% и (в) - ного электролита NaCl.

Как видно из таблицы 5.30, модификация алюминиевого сплава АК9 стронцием с содержаниями от 0,01 до 1,0 мас.% смещает значения коррозии и потенциалов коррозии указанного сплава в область более положительных значений.



Таблица 5.30

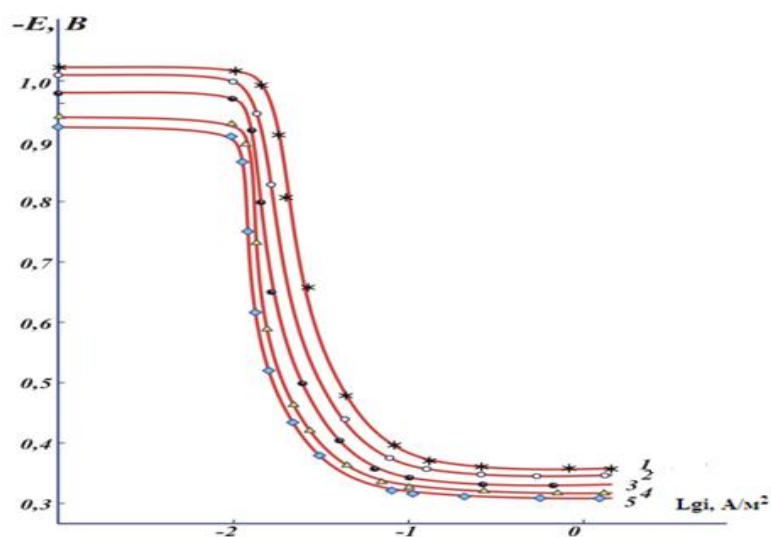
Коррозионно-электрохимические характеристики сплава алюминиевого АК9, модифицированного стронцием, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание стронция, мас. %	Электрохимические Потенциалы, (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		$-E_{св.кор}$	$-E_{кор}$	$-E_{п.о}$	$-E_{рп}$	$i_{кор.}, A/m^2$	$K \cdot 10^{-3}, \text{г}/m^2 \cdot \text{ч}$
0,03	-	0,520	1,020	0,360	0,480	0,019	6,36
	0.01	0,425	1,010	0,360	0,440	0,078	2,61
	0.10	0,420	0,980	0,340	0,420	0,0062	2,08
	0.50	0,412	0,940	0,330	0,400	0,0055	1,84
	1.00	0,408	0,920	0,320	0,380	0,004	1,34
0,3	-	0,600	1,100	0,480	0,600	0,022	7,37
	0.01	0,440	1,070	0,460	0,560	0,010	3,35
	0.10	0,434	1,010	0,450	0,540	0,0072	2,41
	0.50	0,430	0,970	0,440	0,530	0,0060	2,01
	1.00	0,427	0,964	0,400	0,520	0,0055	1,84
3,0	-	0,780	1,124	0,580	0,620	0,030	10,05
	0.01	0,755	1,092	0,560	0,580	0,012	4,02
	0.10	0,740	1,040	0,540	0,550	0,0085	2,84
	0.50	0,730	0,980	0,520	0,540	0,0070	2,35
	1.00	0,720	0,974	0,500	0,520	0,0062	2,07

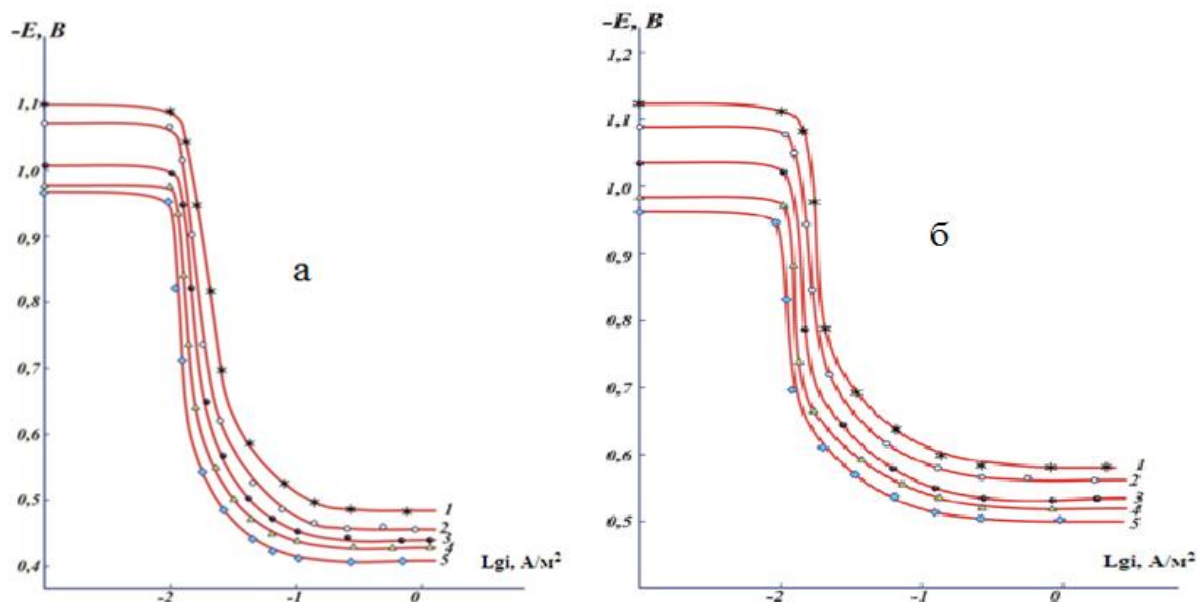
Также отмечается, сдвиг значений потенциалов репассивации и питтингообразования в область более положительных значений. При этом для сплавов с содержанием стронция от 0.01 до 1.0% скорость коррозии значительно меньше скорости коррозии исходного сплава (в 4-5 раз).

Для алюминиевого сплава АК9 с различными содержаниями стронция потенциодинамическим методом изучены поляризационные анодные кривые

(рис. 5.57-5.58). Выявлено, что при добавлении различных содержаний стронция в исходный сплав анодные кривые изменяют своё направление в более положительные области значений потенциалов и области меньших значений токов, а также снижают скорости анодной коррозии указанных модифицированных сплавов.



**Рисунок 5.56** - Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые алюминиевого сплава АК9 (1), содержащего кальций, мас. %: 0.01(2), 0.1(3), 0.5(4), 1.0(5), в среде электролита 0,03%-ного NaCl.



**Рисунок 5.57** - Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые алюминиевого сплава АК9 (1), содержащего кальций, мас. %: 0.01(2), 0.1(3), 0.5(4), 1.0(5), в среде 0,3% (а) и 3,0-ного (б) NaCl.

Таким образом, в данном подразделе для алюминиевого сплава АК9 со стронцием найдены основные электрохимические и коррозионные характеристики в среде электролита с различной концентрацией хлорида натрия.

#### **5.9.4. Потенциодинамическое исследование алюминиевого сплава АК9 с барием в среде электролита NaCl**

В настоящем разделе работы представлены результаты исследования влияния добавок бария, как модификатора алюминиево-кремниевой эвтектики, в алюминиевого сплаве АК9 на его коррозионно-электрохимические характеристики в среде электролита с различной концентрацией хлорида натрия.

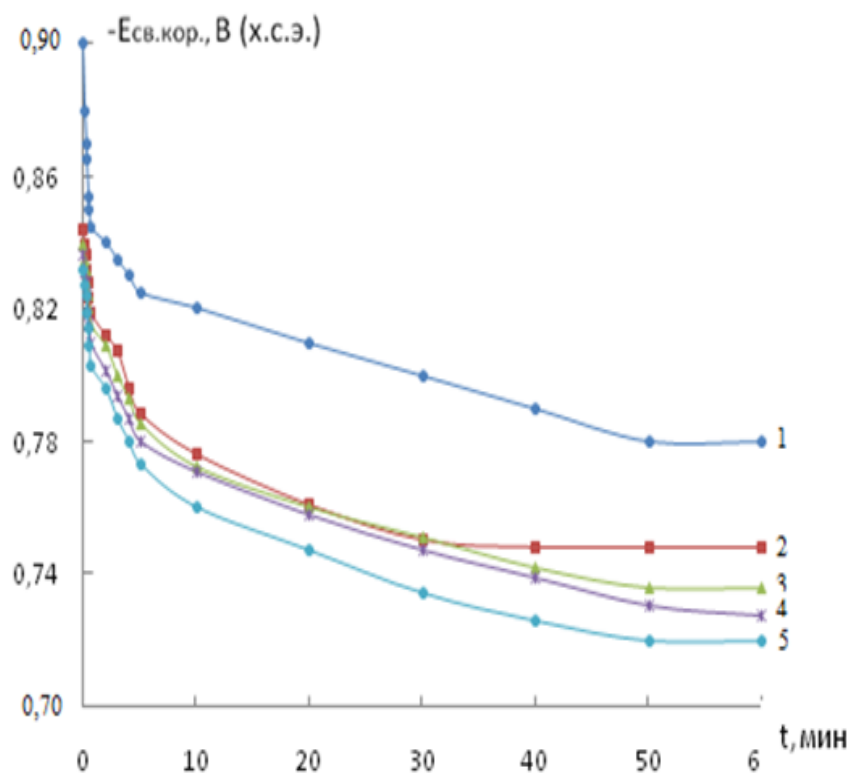
С целью улучшения свойств алюминиевого сплава АК9 нами исследовано влияние бария, как модифицирующего компонента, на коррозионно-электрохимические характеристики данного сплава.

Содержание бария в алюминиевого сплаве АК9 варьировалось в пределах 0.01, 0.1, 0.5, 1.0 мас.% с целью изучения характера и направления изменения основных показателей коррозии и электрохимических характеристик указанного сплава (рис. 5.59 и табл. 5.31). Отмечается, что при погружении в раствор электролита NaCl исследуемого сплава потенциал коррозии смещается в область с более положительными значениями, что свидетельствует о формировании на поверхностях образцов защитных оксидных плёнок. Отмечается, что стабилизация  $E_{св.кор.}$  у исходного алюминиевого сплава АК9 наступала через 1 час, то у сплавов с добавлением бария стабилизация наступала значительно быстрее – в промежуток времени от 30 до 40 минут, то есть защитный слой на сплаве формировался значительно быстрее.

Показано, что алюминиевого сплав АК9, с барием с содержанием 1,0 мас%, в среде 0,3% NaCl характеризуется наиболее положительным потенциалом свободной коррозии, значение которого для указанного сплава

составляет  $-0,423$  В. Указанная зависимость наблюдалась для всех исследуемых сред (0,03, 0,3 и 3% NaCl).

На рисунке 5.58 приведены результаты исследования коррозионно-электрохимических характеристик алюминиевого сплава АК9 с барием, изученные в среде электролита NaCl с концентрацией 3%.



**Рисунок 5.58** - Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии ( $-E_{св.кор.}$ , В) алюминиевого сплава АК9 (1), содержащего барий, мас.% : 0,01 (2); 0,1(3); 0,5 (4); 1,0 (5), в среде электролита 3% - ного NaCl.

Как видно из таблицы 5.32, электрохимические и коррозионные характеристики исследуемого алюминиевого сплава АК9 с модификацией различными содержаниями бария в среде электролита NaCl подтверждают, смещение потенциала свободной коррозии, а также потенциалов репассивации и питтингообразования в область более положительных значений при увеличении в сплаве содержания модифицирующего компонента – бария.

Таблица 5.31

Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии (-Есв. кор., В) алюминиевого сплава АК9 от содержания бария в среде электролита NaCl 0.3%- (числитель) и 3%-(знаменатель)

Время выдержки, мин.	Содержание бария, мас%				
	0	0.01	0.1	0.5	1.0
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
0	0.660	0.563	0.560	0.556	0.550
	0,760	0,844	0,839	0,836	0,832
0.15	0.656	0.556	0.553	0.549	0.544
	0,754	0,839	0,835	0,831	0,827
0,2	0.654	0.552	0.549	0.545	0.540
	0,750	0,836	0,832	0,828	0,824
0.3	0.651	0.546	0.543	0.540	0.535
	0,745	0,832	0,828	0,824	0,819
0,4	0.647	0.540	0.538	0.534	0.530
	0,739	0,828	0,824	0,819	0,814
0.5	0.644	0.534	0.532	0.528	0.524
	0,734	0,823	0,820	0,815	0,809
0,6	0.640	0.527	0.525	0.522	0.518
	0,729	0,819	0,815	0,810	0,803
2,0	0.634	0.518	0.515	0.511	0.509
	0,721	0,812	0,809	0,801	0,796
3,0	0.629	0.510	0.507	0.502	0.498
	0,712	0,807	0,800	0,794	0,787
4,0	0.623	0.502	0.498	0.492	0.490
	0,705	0,796	0,793	0,787	0,780
5,0	0.618	0.494	0.488	0.481	0.478

	<i>продолжение таблица 5.31</i>				
	0,694	0,788	0,785	0,780	0,773
10,0	0610	0.480	0.474	0.469	0.465
	0,779	0,776	0,772	0,771	0,760
20,0	0.598	0.466	0.461	0.456	0.450
	0,666	0,761	0,760	0,758	0,747
30,0	0.588	0.453	0.448	0.440	0.436
	0,647	0,750	0,751	0,747	0,734
40,0	0.584	0.442	0.437	0.429	0.428
	0,635	0,748	0,742	0,739	0,726
50,0	0.580	0.434	0.430	0.428	0.423
	0,630	0,748	0,736	0,730	0,720
60,0	0.580	0.433	0.430	0.426	0.423
	0,630	0,748	0,736	0,727	0,720

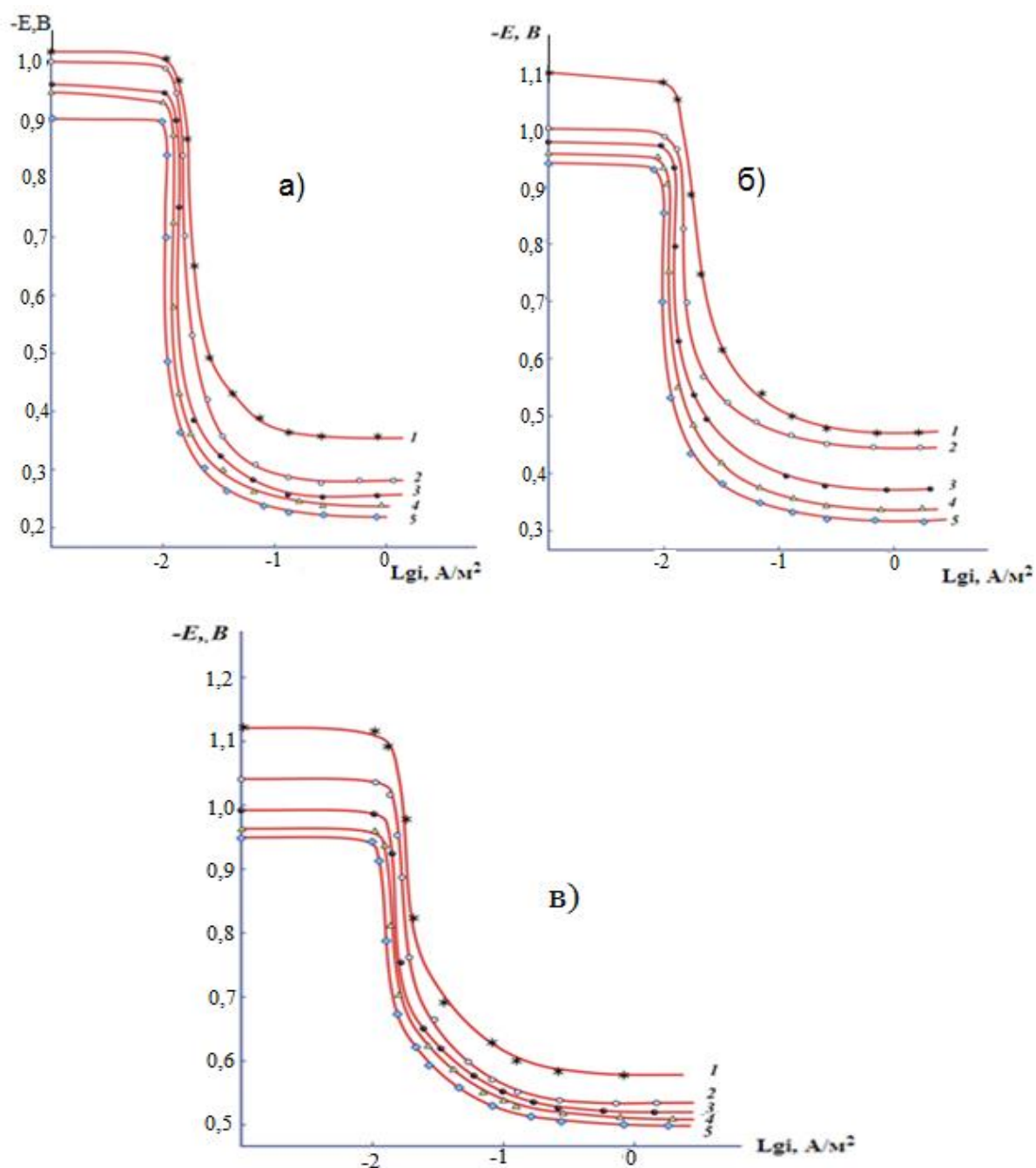
Как видно из расположения анодных ветвей поляризационных кривых, полученных для алюминиевого сплава АК9, с барием, в среде электролита 3% NaCl (рисунок 5.59), добавки в исходный алюминиевого сплав АК9 различных содержаний бария смещает расположение анодных кривых в область более положительных потенциалов и в области более низких значений токов.

При исследовании в других средах анодных кривых сплавов отмечается, что по мере разбавления электролита NaCl (происходит ослабление влияния хлорид-ионов среды) образцы сплавов менее реакционноспособными, и приобретают устойчивость против коррозии (рисунок 5.60). О скорости снижения коррозии также свидетельствует сдвиг  $E_{п.о.}$  в область более положительных значений потенциалов, который происходит под воздействием разбавления электролита.

Таблица 5.32

Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АК9, с барием, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас%	Содержание бария, мас%	Электрохимические потенциалы В (х.с.э.),				Скорость коррозии	
		$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{рп.}}$	$i_{\text{кор.}}, \text{А/м}^2$	$\text{К} \cdot 10^{-3}, \text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$
0,03	-	0,520	1,020	0,360	0,480	0,019	6,36
	0.01	0,410	1,00	0,275	0,420	0,064	2,14
	0.10	0,400	0,960	0,250	0,410	0,0052	1,74
	0.50	0,380	0,950	0,240	0,400	0,0050	1,68
	1.00	0,385	0,900	0,220	0,360	0,0035	1,17
0,3	-	0,600	1,100	0,480	0,600	0,022	7,37
	0.01	0,432	1,006	0,450	0,540	0,090	3,01
	0.10	0,428	0,980	0,380	0,520	0,0065	2,18
	0.50	0,424	0,960	0,340	0,510	0,0054	1,81
	1.00	0,420	0,942	0,320	0,500	0,0046	1,54
3,0	-	0,780	1,124	0,580	0,620	0,030	10,05
	0.01	0,748	1,045	0,535	0,560	0,011	3,68
	0.10	0,730	0,984	0,530	0,540	0,0070	2,34
	0.50	0,724	0,965	0,520	0,540	0,064	2,14
	1.00	0,716	0,950	0,510	0,520	0,0055	1,84



**Рисунок 5.59** - Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые алюминиевого сплава АК9 (1), содержащего барий, мас. %: 0.01(2), 0.1(3), 0.5(4), 1.0(5), в среде электролита 0.03%(а), 0.3%(б), 3%(в)-ного NaCl.

Таким образом, установлено, что добавки бария в 5-6 раз снижают скорость коррозии исходного алюминиевого сплава АК9, что объясняется модифицирующим его влиянием на структуру алюминиево-кремниевой эвтектики.



## 5.10. Обсуждение результатов

Исследованы теплофизические свойства и термодинамические характеристики алюминиевого сплава АК9, модифицированного от 0,01 до 1,0 мас% кальцием, стронцием, барием. Рост температуры приводит к повышению удельной теплоёмкости, энтальпии и энтропии сплавов. При этом величины энергии Гиббса уменьшаются. От кальция к стронцию при температурах до до 600 К теплоёмкость сплавов растёт, чего не наблюдается при переходе к барии. Влияния концентрации ЦЗМ характеризуются повышением энтальпии и энтропии сплавов при увеличении концентрации модификатора в сплаве. Данные изменения в термодинамических характеристиках сплава АК9 по-видимому объясняется степенью гетерогенности структуры сплавов в результате влияния ЦЗМ.

Следовательно, в данной главе проведено изучение температурных зависимостей удельной теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функции сплава АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием.

Вопросы окисления металлов и сплавов представляет производственный и экономический интерес. Окисления приводит к снижению механических свойств, потери ценного металла. Процесс окисления может протекать при диффузионном или кинетическом контроле, что зависит от механизма протекание процесса.

Согласно нахождению в Периодической таблице от кальция к стронцию и барии атомные и ионные радиусы увеличиваются, однако, энергия оксидообразования, потенциал ионизации и теплота испарения снижаются, что предполагает уменьшение скорости окисления в данном ряду.

Исходя из этого изучались параметры окисления сплава АК9 с различным содержанием ЦЗМ.

Результаты показывают, что окисления сплавов с барием характеризуется более высокими скоростями окисления чем с кальцием, чему свидетельствуют низкие значение энергии активации.

Изучение продуктов окисления дает ответы на многих вопросов по окислению металлов и сплавов. Анализ равновесной диаграммы состояния  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  показывает существование муллита ( $\text{Al}_6\text{SiO}_{13}(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ ).

Муллит находится в равновесии с оксидом алюминия и оксидом кремния. Фазовый переход в соединениях  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  наблюдаются при температурах 1850, 1585°C соответственно. Эти данные указывают на образовании твердой пленки. Некоторые авторы указывают на образовании аналога силлиманита ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ). Нами методом РФА установлено образования  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при температурах 557 - 577°C.

Данное не соответствие с диаграммой состояния можно объяснить, по видимому высокой скоростью охлаждения при котором возможно образования  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , а не  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ .

В неравновесных условиях образуется  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , а  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  образуется при высоких температурах. Количественный и процентный состав фаз -  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , которые образуются в процессе окисления сплава, зависят от состава исходного сплава и физико-химических параметров проведения процесса окисления. В продуктах окисления сплавов, содержащих кремний, наблюдается образование фаз  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в составе продуктов окисления.

Исследование продуктов окисления алюминиевого сплава АК9 было проведено двумя независимыми методами – РФА и методом ИК-спектроскопии, которыми одновременно был подтвержден состав оксидной пленки, образующейся в процессе окисления сплавов. Подтвержден следующий состав оксидной пленки – оксид кремния, оксид алюминия и силлиманит. Указанные соединения подтверждаются проявлением характерных линий на ИК-спектрах и относятся к продуктам окисления алюминиевого сплава АК9, алюминия и кремния.

Изучение продуктов окисления сплавов ИК-спектроскопическим, РФА методами показало, что они в основном состоят из оксида алюминия (410, 435, 455-470, 520-600  $\text{cm}^{-1}$ ). В сплавах с высоким содержанием ЩЗМ (0.5

мас%) обнаружены полосы поглощения, относящиеся к оксидам щёлочноземельных металлов, как CaO ( $858\text{ см}^{-1}$ ); SrO (400, 425, 700-705, 860-1070 $^{-1}$ ); BaO (402, 693, 860, 1060  $\text{см}^{-1}$ ). На ИК-спектрах сплавов также имеются характерные полосы поглощения, которые относятся к оксидам железа FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Также встречаются отдельные полосы поглощения при 840, 875, 1080, 1440  $\text{см}^{-1}$ , и при 677, 850, 826 и т.д., которые относятся к оксидам сложного состава типа 3SrO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; SrO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т.д.

В литературе по модифицированию сплавов Al-Si стронцием рассматриваются в основном технологические аспекты: выбор оптимального состава модификатора, способы его ввода в расплав, длительность действия, дегазация и т.д. Главная цель этих исследований – подтвердить повышение механических свойств литья из силуминов. Вопросы же самого механизма модифицирования Sr обходятся стороной. Это объясняется отсутствием цельной и надежной общей теории модифицирования. Тем не менее, имеются предположения, что механизмы кристаллизации силуминов, модифицированных щёлочноземельными металлами, весьма схожи.

Казалось бы, натрий и стронций по своей природе и характеру взаимодействия с алюминием и кремнием – совершенно различные элементы. Натрий плавится при 98°C, кипит при 883°C, интенсивно окисляется и испаряется в процессе обработки Al-Si-расплава. Он не имеет аллотропических переходов, совершенно не растворим в твёрдом и очень слабо растворим в жидком алюминии (от ~0,10 мас% при 700 до 0,13 мас% при 800°C), одновалентен, с конфигурацией внешних электронов 3s<sup>1</sup>. Температура плавления стронция 770°C, кипения – 1383°C. Он имеет три модификации (при комнатной температуре α-, при 248°C - β-, при 614°C - γ-стронций); конфигурация внешних электронов 5s<sup>2</sup>. Полностью растворяется в жидком алюминии и незначительно (~0,4 мас% при 500°C) в твёрдом. Несмотря на различия в свойствах, натрий и стронций оказывают на расплавы силуминов аналогичное действие – в процессе эвтектической кристаллизации диспергируют кремниевую составляющую. Большинство авторов отмечают,

эффект модифицирования стронцием выражен слабее, чем натрием, что особенно заметно при пониженных скоростях охлаждения. Наоборот, при высоких скоростях охлаждения добавки стронция вызывают большую измельченность структуры, чем присадки натрия.

Из анализа имеющихся экспериментальных данных можно определенно утверждать одно: добавки стронция, как и натрия, существенно изменяют свойства Al-Si-расплава в предкристаллизационный период. В некоторых работах отмечается повышенная жидкотекучесть силумина, модифицированного Sr, в других говорится о пониженной жидкотекучести.

Механизм модифицирующего действия стронция можно объяснить наличием кластеров кремния различных видов или его гетерофазных комплексов, что подтверждается микронеоднородностью жидкости в интервале температур, который предшествует кристаллизации.

Известно, что процесс кристаллизации можно охарактеризовать двумя основными параметрами: количеством центров, в которых зарождается кристаллизация и скоростью роста указанных центров. При воздействии на два этих параметра мы можем изменять скорость охлаждения, а также применять легирование или модифицирование различными элементами, защищать от перегрева, варьировать скорость охлаждения и др., то есть контролировать структурообразование и управлять им. Введение модификаторов в процесс кристаллизации  $\alpha_{Al+Si}$ -эвтектики, по-видимому, влияет на возникновение центров эвтектики и, как следствие, на образование агрегатов, состоящих из двух фаз. На рост эвтектической колонии оказывает влияние коэффициент диффузионного распределения примесей на начальных стадиях кристаллизации.

Как уже отмечалось выше, образование кристаллов кремния, а следовательно, и их центров эвтектики осуществляется на базе ГФК (гетерофазных комплексов) Si, которые имеют ковалентный тип связи Si<sub>k</sub>. При наличии модификаторов образование частиц кремния происходит сложнее, а эвтектические превращения происходят с видимым

переохлаждением. Также устойчивые гетерофазные комплексы кремния, образующиеся на фронте кристаллизации, способствуют усилению эффективной концентрации кремния (отмечается их перенасыщение в жидкости), что усиливает кремниевую фазу и огрубляет структуру.

Наличие в расплаве модификатора (например, щёлочноземельного металла), по-видимому, в результате донорно-акцепторных свойств дестабилизирует и ослабляет воздействие гетерофазных комплексов  $Si_k$  путём перевода их в металлическое состояние. Добавки стронция оказывают именно такое действие. Стронций и натрий способствуют снижению эффективной концентрации кремния при эвтектической кристаллизации, а также оказывают благоприятное воздействие на согласованный рост фаз и образование тонкодифференцированных эвтектических структур.

Основу большинства литейных алюминиевых сплавов составляют сплавы Al+Si, в которых легирующими добавками являются Zn, Ti, Mg, Mn, Cu и другие химические элементы. Среди алюминиевых литейных сплавов сплав АК9 пользуется большой популярностью ввиду своих физико-химических свойств. Для алюминиево-кремниевых литейных сплавов с целью улучшения их эксплуатационных свойств используют легирование, а также модифицирование, то есть специальное введение в расплавы микродобавок различных элементов, среди которых щёлочноземельные металлы (ЩЗМ), обладая способностью длительного сохранения модифицирующего эффекта, заняли ведущее место.

Однако влияние добавок щёлочноземельных металлов в качестве модификаторов в сплавы и влияние модифицирования на электрохимические и их коррозионные свойства изучено недостаточно. Как видно из результатов исследования, модификация алюминиево-кремниевой эвтектики ЩЗМ значительно увеличивает коррозионностойкость сплава алюминиевого АК9, что происходит за счет модифицирования микроструктуры сплавов и сдвига в область положительных значений потенциала свободной коррозии сплавов.

Обобщая результаты исследований электрохимических и коррозионных

характеристик алюминиевого сплава АК9 с ЩЗМ, в частности, с кальцием, стронцием и барием, можно констатировать, что при повышении содержания в сплаве модифицирующего компонента отмечается сдвиг в область положительных значений потенциалов свободной коррозии исследуемых сплавов. При повышении в электролите содержания хлорид-ионов потенциалы свободной коррозии исходного сплава смещаются в отрицательную область - от  $-0,524$  В в среде  $0.03\%$  NaCl до  $-0,780$  В, в среде  $3,0\%$  NaCl.

Такая закономерность наблюдается также для алюминиевого сплава АК9 с кальцием, стронцием и барием, так как потенциал свободной коррозии не зависит от содержания модифицирующего компонента, но наблюдается при переходах от слабых электролит к более сильным электролитам.

Для алюминиевого сплавов АК9, модифицированных ЩЗМ, отмечается, что их потенциалы репассивации и питтингообразования смещаются в области более отрицательных значений при увеличении в электролите концентрации хлорид-ионов. Как видно из проведенных исследования при повышении в сплаве содержания модифицирующего элемента значения потенциалов репассивации и питтингообразования увеличиваются во всех средах электролитах и не зависят от концентрации хлорид-ионов в электролите. Указанные зависимости отмечены для алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием, что подтверждается расчетами скорости коррозии сплавов в зависимости от содержания щелочноземельных металлов.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно констатировать, что модификация алюминиево-кремниевой эвтектики в алюминиевом сплаве АК9 ЩЗМ значительно повышает его коррозионную устойчивость. Установлено снижение скорости коррозии исходного сплава АК9 при модифицировании его ЩЗМ в 5-6 раз, что объясняется модифицирующим действием ЩЗМ на эвтектику ( $\alpha$ -Al+Si).

## ВЫВОДЫ

1. Методами массогравиметрии, ИСК и РФА исследована кинетика окисления расплавов систем Al - Si (Ge, Sn) - кислородом газовой фазы. Показано, что окисление протекает по параболическому закону. Истинная скорость окисления имеет порядок  $10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>. Кажущаяся энергия окисления в зависимости от состава составляет для расплавов систем: Al - Si 51,08 – 175,90 кДж/ моль; Al - Ge 34, 54 – 200,13 кДж/моль, Al - Sn 34,70-74,48 кДж/моль.

Установлено, что при переходе от расплавов алюминия с кремнием к германию и олова кажущаяся энергия активации окисления уменьшается, а средняя скорость окисления увеличивается. Такая корреляция согласуется с периодичностью изменения свойств элементов в пределах группы кремния.

2. Методами ИКС и РФА идентифицированы продукты окисления расплавов систем Al - Si (Ge, Sn). Показано, что при окислении расплавов формирующийся защитный слой состоит из оксидов, как простого, так и сложного составов.  $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlSiO<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub> и Al<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>.

3. Установлена существование определенной зависимости между фазовым составом сплавов в твердом состоянии, продуктами их окислений и кинетическими параметрами окислений. В исследованных системах наибольшей окисляемостью отличаются эвтектические и около эвтектические составы.

4. Методами массо- и термогравиметрии исследована кинетика окисления расплавов систем ЦЗМ-кремний (германий) кислородом газовой фазы. Показано, что процесс окисления расплавов протекает по параболическому закону. Истинная скорость окисления имеет порядок  $10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup> ·сек<sup>-1</sup>. Кажущаяся энергия активации в зависимости от состава составляет для расплавов систем ЦЗМ- Si 19,2-374,7 кДж/моль, для расплавов ЦЗМ-Ge 39,8-526,7кДж/моль.

5. Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа идентифицированы продукты окисления расплавов систем ЦЗМ- Si и

показано, что формирующийся защитный слой состоит из оксидов сложного состава ЩЗМ  $\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{SrSiO}_3$ ,  $\text{BaSiO}_3$ , а также простых оксидов ЩЗМО и  $\text{SiO}_2$ . Продукты окисления сплавов систем ЩЗМ- Ge состоят из следующих оксидов: ЩЗМ  $\text{GeO}_3$ ,  $\text{CaGe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaGe}_4\text{O}_9$ , ЩЗМО и  $\text{GeO}_2$ .

6. Показано, что для интерметаллических соединений составов ЩЗМ  $\text{Si}_2$ , ЩЗМ $\text{Ge}_2$  и ЩЗМ $_2\text{Ge}$  имеет место определенная зависимость между температурой плавления (разложения) и величиной кажущейся энергии активации окисления. Наиболее высокие значения энергии активации приходятся на долю наиболее тугоплавких интерметаллидов кремния и германия со стронцием.

7. Установлен, что фазовый состав продуктов окисления существенно влияют на его механизм. Так, оксиды сложных составов ЩЗМ, ЩЗМ $\text{GeO}_3$ , ЩЗМ  $\text{Si}_2\text{O}_5$ , ЩЗМ $\text{Ge}_2\text{O}_5$  более эффективно защищают сплав от окисления, чем простые оксиды ЩЗМО,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ . Об этом свидетельствуют высокие значения кажущейся энергии активации окисления сплавов, продукты которых включают сложные оксиды.

8. Определены параметры процесса окисления силуминов марок АЛ2, АЛ9 и АЛ4 модифицированных стронцием заключающиеся в росте скорости окисления и соответственно снижении значений энергии активации

9. Влияния добавок бериллия ( 0,005 – 0,05 мас.%) на окисляемость алюминиево – стронциевых лигатур характеризуется значительным снижением скорости окисления. В случае модифицирования силуминов стронцием необходимо микролегирования бериллием для уменьшения окисляемости.

10. Изучением влияния легирующих добавок кремния, магния и титана на газовую коррозию, стабильность и влагопоглощающую способность порошков алюминиево- бариевого сплава “альба” состава  $\text{BaAl}_4$ . определено, что наибольшей стабильностью обладают сплавы, содержащие 1-3 мас.% легирующего элемента, что соответствует их предельной растворимости в интерметаллиде  $\text{BaAl}_4$ . Последний отличается также высоким значением



кажущейся энергии активации окисления. На предприятия «Тамохуш» город Исфара Республики Таджикистан освоена технология получения и выпущены опытные партии порошковых сплавов системы барий-алюминий, легированных кремнием и титаном, отдельно и совместно. Сплавы отгружены предприятию п/я А-1928 (Российской Федерации) и предназначены в качестве компонента спец изделий.

11. В режиме «охлаждения» исследованы температурные зависимости теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и изменение термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) алюминиевого сплава АК9, модифицированного щелочноземельными металлами. Проведенные исследования показали, что с ростом температуры удельная теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. Добавки ЩЗМ к алюминиевому сплаву АК9 увеличивают его теплоемкость. Теплоемкость сплавов до температуры 600К при переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием растёт, далее к сплавам с барием –уменьшается. В интервале температуры 600-500К от сплавов с кальцием к сплавам с барием наблюдается рост теплоемкости.

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

13. Термогравиметрические исследование кинетики окисления твердого алюминиевого сплава АК9 с ЩЗМ, показывает что процесс подчиняется гиперболической зависимости. Показано, что добавки кальция, стронция, бария уменьшают устойчивость исходного алюминиевого сплава

АК9 к окислению. Скорость окисления сплавов при переходе от сплавов с кальцием к сплавам с барием растёт, о чём свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации сплавов.

14. Исследованные продукты окисления алюминиевого сплава АК9 методом ИКС подтверждают данные РФА и свидетельствуют, что оксидная плёнка на сплавах, в основном, состоит из  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , силлиманита  $\text{SiO}_2$ .

15. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение алюминиевого сплава АК9, модифицированного щелочноземельными металлами, в среде электролита 0,03; 0,3 и 3,0%-ного NaCl. Исследования свидетельствуют, что в первые минуты погружения сплава в раствор электролита NaCl происходит резкое смещение потенциала в положительную область. У сплавов с ЩЗМ стабилизация потенциала коррозии наблюдается в течение 30-40 мин. Так, после одного часа выдержки в среде электролита 0,3%-ного NaCl потенциал свободной коррозии нелегированного алюминиевого сплава АК9 составляет (-0,580 В), а у алюминиевого сплава АК9, содержащего 1.0% кальция (-0.435 В. Исследования показывают, что добавки ЩЗМ в пределах 0,01-1,0% способствуют смещению потенциала свободной коррозии в положительную область. Подобная тенденция имеет место во всех трех исследованных средах. Добавки ЩЗМ до 1,0 мас.% снижают скорость коррозии исходного сплава в 2-3 раза.

16. Увеличение концентрации хлорид-иона способствует росту скорости коррозии сплавов. Установлено, что с увеличением концентрации иона хлора в электролите в 1,5-2,0 раза возрастает скорость коррозии сплавов. При этом электрохимические потенциалы смещаются в отрицательную область. Скорость коррозии сплавов, содержащих 0.01-1.0 % кальция в 2-3.0 раза меньше, чем у исходного алюминиевого сплава АК9. Выполненные исследования свидетельствуют, что модифицирование алюминиево-кремниевой эвтектики в алюминиевого сплава АК9 ЩЗМ значительно повышает его коррозионную устойчивость. Питтингоустойчивость сплавов

при этом значительно повышается, чему свидетельствует смещение потенциалов питтингообразования в положительную сторону.

На основании выполненных физико-химических исследований научно обоснован диапазон модифицирования алюминиевого сплава АК9 щелочноземельными металлами.

Выполненные исследования послужили основой для разработки состава новых сплавов, которые защищены малыми патентами Республики Таджикистан № ТЈ519 от 2012г; № ТЈ694 от 2015г; № ТЈ1079 от 2020г; № ТЈ1081 от 2020г; № ТЈ1262 от 2022г; № ТЈ1320 от 2022г;

## Литература

1. Хауффе, К. Реакции в твёрдых телах и на их поверхности. М.: Иностранная литература, 1963. Ч.1 и 2. – 530 с.
2. Иоффе, А. Физика полупроводников. М.: Изд-во АН СССР, 1957.- 491с.
3. Серегин, П.П. Тураев, Э.Ю., Эгамбердиев, Б.Э./ Введение в физику полупроводников// -Ташкент.: Укувчи, 1989. – 81с.
4. Bardeen, K. Theory of the work function. 11 The Surface double nayer John Bardeen Harvard Univer.// J.Phys.Rev.1936. V.49. P.653-666.
5. Самойлович, А. Электронная теория поверхностного натяжения металлов // Ж.экспер.и теорет. физики.1946. №2. С.135-142.
6. Куликов, И.С. Десульфурация чугуна.М.: ГИТИ, 1962. –306 с .
7. Биркс, Н. Майер, ДЖ. Введение в высокотемпературное окисления металлов. Пер. с англ. Под ред Ульянина Е. А. М.: Металлургия, 1987.- 184.
8. Елютин, В.П. Митин, В.С Самотейкин, В.В. /Влияние давления кислорода на окисление алюминия // Изв. АН СССР. Металлы. 1971.С. 227-230.
9. Лепинский, Б.М. Киселёв, В. /Кинетика окисления жидкого алюминия// Рук. деп. в ВИНТИ, №5. 1976.С. 342-254.
10. Максименко, В. И. Максименко, Н. С. /Исследование кинетики окисления алюминия и его сплавов в жидком состоянии // Новое в теории и технологии металлургических процессов. Красноярск. 1973. С. 16-20.
11. De Braucere. /Oxigationof aluminum in air // Jnst. Metals. 1965. v. 71. P 131-136.
12. Андреев, А. Д. Гогин, В.Б. Макаров, Г. С. Высокопроизводительная плавка алюминиевых сплавов М.: Металлургия, 1980.- 136 с.
13. Мальцев, М. В. Чистяков, Ю. Д. Цыпин, М.И. /Электронографические исследования оксидных плёнок, образующихся на жидком алюминии и его сплавах // Изв. АН СССР. Сер. Физическая. 1956. Т. 20. №7. С.824-828.

14. Ширинов, М.Ч. Канд. дис. Свойства алюминиевого сплава АК9 с щелочноземельными металлами. Душанбе 2019.С.-167.
15. Филиппов, С. и др. /Физико-химические исследования металлургических процессов// М.: Металлургия. 1969.-С.166 .
16. Строганов, Г.Б. Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы. М.: Металлургия , 1985. –216 с.
17. Исследование кинетики окисления жидкого алюминия. // Труды МАТИ. Вопросы технологии литейного производства. М.,1961. Вып.49. С.73-98.
18. TrielW, Pie /Oxydation usn Aluminium Legier ungschema ZEN// Aluminium 1962.Bd/ 39 №12.S.780.
19. Киселёв, В. Лепинских, Б. Захаров, Р. Серебрякова, А. / Труды Всесоюзн. конф.по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов//. Свердловск, 1974.-С.33-35.
20. Лепинских, В.М. Киташев, А.А. Белоусов, А.А. Окисление жидких металлов и сплавов М.: Наука, 1979.- 116
21. Лепинских, Б.М. Киселёв, В. /Кинетика окисления жидкого кремния//Рук. Деп. В ВИНТИ, № 772 –С.74.
22. Павлов, П. Шитова, Э. /Электроннографическое исследование структуры плёнок SiO<sub>2</sub>, полученных различными методами// Кристаллография . 1967. №12 вып. 1. С.119-124.
23. Вайтович, Р.Ф. Головки, Э.И. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. Киев :Науково думка, 1980.- 125 с.
24. Кубашевский, О. Гопкис, Б. Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия 1965. -428 с.
25. Торопов, Н.А. Барзаковский, В.П. Лапин, В.В. Курцева, Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Л.: Наука, 1969. Т.1.-882 с.
26. Белоусов, А.А. Лепинских, В.М. /Окисления жидких сплавов системы алюминий- кальций// Рук. Деп. В ВИНТИ № 555-76 с.
- 27.Хетча, Д. Ж. Алюминий: свойства и физическое металловедение: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1989- 442 с.

28. Чистяков, Ю.Д. Мальцев, М.В. /Электрoнoгpафическoe изучение процессов окисления алюминиевых сплавов // Кристаллография. 1957. №5. С. 628-633.
29. Белоусов, А.А. Лепинских, Б. М. /Изучение кинетики окисления жидких сплавов барий-алюминий// Рук. деп. в ВИНТИ № С.556-576.
30. Белоусов А.А., Лепинских Б. М. /Кинетика окисления комплексного сплава Fe-Si-Ba//. Рук.деп. в ВИНТИ № 3392-С.77.
31. Дриц, М.Е. Зусман, Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов. М.: Металлургия, 1986- 248 с.
32. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойство алюминиевых сплавов М.: Металлургия. 1979- 639 с.
33. Хансен, М. Андерко, К. Структура двойных сплавов. М.: Металлургия, 1962. с.
34. Шанк, Ф.А. Структуры двойных сплавов. М.:Металлургия, 1973.- 759 с.
35. Алиджанов, Ф.Н. Вахобов, А.В. Джураев, Т.Д. /Диаграммы состояния Ba-Ni и Sr-Ti // Изв. АН СССР. Металлы . 1987. №2. С. 223-224.
36. Вол, А.Е. Коган, И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. Т.4. М.: Наука, 1979.- 578 с.
37. Obinata, J. Takeishi, Y. Kurishasa, K. Watanabe, M. /Uber die Legierungen des Mangans und Sulicium mit Alkali -und Erdalkali Metalle // J.Metalls. 1985. 19, №1. P. 21-25.
38. Прокофьева, В.К. /Исследование влияния ШЗМ на процесс кристаллизации германия// Дис. канд. хим. наук. М. 1969.
39. Судовцева, В.С. Баталин, Г.Н. /Термодинамические свойства двойных расплавов систем Ca-Si (Sn) .// Неорганические материалы. 1988. Т. 24, №9. С.1578-1579.
40. Вахобов, А.В. Ганиев, И.Н. Диаграммы состояний двойных систем с участием бария и стронция. Душанбе: Дониш, 1992.- 296с.

41. Будников, П.П. Тресвятский, С.Г. Кушауовский, В.И. /К вопросу об уточнении диаграммы состояния системы  $Al_2O_3-SiO_2$  // ДАН СССР, 1953. 93. №2. С. 281-283.
42. Торопов, Н.А. Галахов, Ф.Я. /Новые данные о системе ДАН СССР. 1951. 7., №2. С. 299-302.
43. Будников, П.П. Кушаковский, В.И. /Система  $Al_2O_3-SiO_2$  // ЖПХ, вып. 10, 1962. с 2146-2156.
44. Есин, Ю.О. Колесников, С.Н. Баев, В.М. Валишев, М.Г. Гельд, П.В. Зайко, В.П. Рысс, М.А. /Энтальпии образования жидких сплавов стронция с кремнием // ЖФХ.- 1979. Т. 52, №6. С.1624-1625.
45. Рояк, С.М. Прохватилова, И.А. /Германиды кальция и их свойства. // ДАН СССР. 1961. Т. 141, №4. С.880-883.
46. Ширвинская, А.К. Гребенщиков, Р.Г. Торопов, Н.А. /Система окись кальция-двуокись германия // Изв. АН СССР. Металлы. 1966. Т.2, №2. С.332-335.
47. Кузнецов, В.Г. Тананаев, И.В. Шпирт, М.Я. /О взаимодействии двуокиси германия с окислами алюминия, железа, кремния, кальция и магния при нагревании // Неорг. материалы. 1964. №8. С.1934-1938.
48. Гребенщиков, Р.Г. Ширвинская, А.К. Парфененков, В.Н. Шитова, В.И. Торонов, Н.А. /Система окись стронция -двуокись германия// ДАН СССР. 1967. Т.174, №4. С .839-841.
49. Гребенщиков, Р.Г. Торонов, Н.А. Шитова, В.И. /Кристаллические фазы системы окись бария- двуокись германия. // ДАН СССР. 1963. Т. 153, №4. С.842-844.
50. Постников, Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы. М.: Металлургия, 1976 .-298с.
51. Абеляшева, Ю.М., Батраков, В.П., Постников, Н.С. [и др.] / Литейное производство//. -1973. -№8. -С.15-18.
52. Окунев, Ю.К. Чубукова, В.В. / Технология судостроения// 1971. -№8. - С.55-59.

53. Чубукова, В.В. Климова, В.А. Окунев, Ю.К. /Технология судостроения// 1970. -№8. -С.25-31.
54. Батраков, В.П. Будюгин, Г.Р., Иличев, В.И. [и др.] / Литейное производство// 1973. -№5. -С.19-20.
55. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник Под ред. В.П. Глушкова. –М.: Наука, 1982. –559 с.
56. Свойства элементов: Справочник. Под ред. М.Е. Дрица. –М.: Metallurgy, 1985. – 671с.
57. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справочное издание. -М.: Metallurgy, 1989. –384 с.
58. Иброхимов, Н.Ф. Ганиев, И.Н. Одинаев, Х.О. Физикохимия сплава АМг2 с редкоземельными металлами . - Душанбе, Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, 2016 .–153 с .
59. Thermal properties of matter, V 10 Thermal diffusivity ed by Touloukian Y S–N Y, W IFI // Plenum, 1973 –P.649 .
60. Зиновьев, В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах: Справочник . -М.: Metallurgy, 1984. –200 с.
61. Теплопроводность твердых тел: Справочник. Под ред. А.С. Охотника. –М.: Энергоатомиздат, 1984.– 321 с.
62. Низомов, З. Гулов, Б. Саидов, Р.Х. Авезов, З. /Измерение удельной теплоёмкости твёрдых тел методом охлаждения / // Вестник Таджикского национального университета. -2010. -Вып. 3(59). -С.136-141.
63. Chi, T.C. /Electrical resistivity of alkaline earths elements // J. Phys. Chem. Ref. Data. -1979. –V.8. –P. 439-497.
64. Шпильрайн, Э.Э. Каган, Д.Н. Фомин, В.А. [и др.] /Комплексные исследования теплофизических свойств жидких щелочноземельных металлов // Инженерно-физический журнал. -1980. –Т.39. -№ 6. –С.972 – 979.
65. Свойства элементов: Справочник. Под ред. Г.В. Самсонова. –М.: Metallurgy, 1976. -599 с.



66. Новикова, С.И. Тепловое расширение твёрдых тел . – М.: Наука, 1974. 291с.
67. Шпильрайн, Э.Э. Каган, Д.Н. Ульянов, С.П. /Измерение теплоёмкости и теплот фазовых переходов бария импульсно-дифференциальным методом// Теплофизика высоких температур. -1980. –Т.18. –С.1184-1190
68. Лепинских Б.М., Киселёв В.И. /Об окислении жидких металлов и сплавов кислородом из газовой фазы // Изв. Ан СССР. Металлы. 1974. №5. С. 51-54.
69. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Металлургия. 1968.- 288 с.
70. Ганиев, И.Н. Олимов, Н.С. Эшов, Б.Б. /Исследование процесса окисления расплавов Al-Si кислородом воздуха // Металлы, №2. 2000г С. 129-133.
71. Олимов, Н.С. Ганиев, И.Н. Шамсудинов А, Б.Б. Эшов, /Коррозия жидких сплавов системы алюминий кремний. // ИЗВ. АН. Республика Таджикистан. Серия физ-мат и геолог-хим. н. 1994 №(8) С. 41-47.
72. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Мухудинов Х. /Кинетика окисления жидких сплавов системы алюминий-кремний кислородом газовой фазы// Рук. ДНП. В НПИ. Центр указатель. Деп. Рукопись вып 2. 1993. №71 (860) ТА 9316.
73. Олимов Н.С., Мухудинов, Х.М. Ганиев, И.Н. Окисление жидких сплавов системы алюминий-кремний / Вестник педагогического университета//. 1998.№1. С.22-23.
74. Олимов Н.С. Автореферат диссерт. на соискание учёной степени канд. хим.х наук , Душанбе — 1994, 24с.
75. Филипов Е.С., Крестовников А.Н. /Изменение ближнего порядка и жидкой фазе эвтектической системы // Изв. Вузов. Чёрная металлургия. 1971. №5. С.123 -127.
76. Филипов Е.С. /Эффективный радиус атома металла в модели сфер взаимодействия // Изв. Вузов. Чёрная металлургия. 1971. №7. С.114-118.

77. Особенности простых структурно-эвтектических превращений в жидкой фазе систем металл-полупроводник и металл-металл // Изв. ВУЗов. Чёрная металлургия. 1973. №1. С.129-134
78. Филиппов Е.С., Крестников А.Н. /Исследование структурных переходов в жидкой фазе системы с эвтектическим и перетектическим превращениями // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. №3. С.78-81.
79. Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967. -244 с.
80. Савченко П.С., /Природа эвтектики// ЖНХ. 1959. т.4. вып.2. С. 417-423.
81. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Т.1. Л.: Наука, 1969.- 807 с.
82. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Ширинов М.Ч. /Окисление сплавов системы Al-Ge в жидком состоянии // Расплавы, №4. 2015г. С.1-8.
83. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Джабборов Б.Б. /Окисления жидких щелочноземельных металлов, кремния, германия и олова кислородом газовой фазы// Доклады АН. Республики Таджикистан. 1994. №6. том XXXI .С.52-56.
84. Скришевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей. М.: Изд. Высшая школа. 1971. -250 с.
85. Фабриконт С.А., Минко И.И. /Изучение кинетики окисления сплавов системы Al-Sn при высоких температурах // Поверхностное явление в расплавах и возникающих из них твёрдых фаз. Кишинёв. 1968. С. 125-130.
86. Ганиев И.Н., Олимов Н.С., Эшов Б.Б., /Окисление жидких сплавов Al-Sn // Металлы. №4. 2001. С.33-38.
87. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., /Кинетика окисления сплавов системы алюминий-олово кислородом газовой фазы. Рук. деп. в НИИ. Центр. Указатель деп. рукописей. Вып. 2. 1994. №41 (992) Тадж. 94.
88. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., /Коррозия жидких сплавов системы Al-Sn// Вестник педагогического университета (Сер. естест. наук). №10.1997- С. 43-46.

89. Олимов Н.С., И.Н. Ганиев. /Окисление жидких алюминиевых сплавов с элементами подгруппы кремния при соотношении 1:1 //Мат. Межд. научно-практической конф. «Перспективы развития науки и образования в XXI веке». ТГУ им. М.С. Осими. г. Душанбе- 2008.-С.207-209.
90. Олимов Н.С. Ганиев, И.Н. /Некоторые закономерности процесса окисления жидких металлов подгруппы кремния и их сплавов с алюминием //Мат. Респ. научно-практической конф. «Актуальные проблемы технологического образования в высших, средних специальных и средних учебных заведениях». ТГПУ им. С.Айни. г. Душанбе.-2009.-С.16-19.
91. Джабборов, Б.Б. Олимов., Н.С. Ганиев И.Н./Особенности высокотемпературного окисления жидких сплавов системы кальций-кремний //Мат. Респ. научно-практической конф. «Применение современных технических средств в обучении предмета технологии». ТГПУ им. С.Айни . г. Душанбе.-2015.-С.237-240.
92. Джабборов Б.Б. Автореферат диссерт. на соискание учёной степени канд. хим. наук , Душанбе — 1993, 24с.
93. Кожевников Г.Н., Зайко В.П., Рысс М.А. Электротермия лигатур щелочноземельных металлов с кремнием М.: Наука, 1978.- 224 с.
94. Джабборов Б.Б., Ганиев И.Н. /Кинетика окисления жидких сплавов системы стронций-кремний кислорода газовой фазы. //Доклады АН. Республики Таджикистан .1992. Т-35. №5-6, С. 270-274.
95. Баркая Г., Ганисиани А., Арсенишвили А. и др. /Теория и практика получения и применения комплексных ферросплавов// Тбилиси: Мецниерба, 1974. С.105-108
96. Белоусов А.А., Лепинских Б.М., Серебрякова А.В., Жучков В.И. /Кинетика окисления жидких сплавов барий-кремний// Рук. Деп. в ВИНТИ, №10. С.557-76.
97. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Ширинов М.Ч. /Окисление сплавов системы барий- кремний в жидком состоянии. //Вестник педагогического университета 2012. № 6(49). С. 40-43. ISBN № 2219-5408.

98. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Джабборов Б.Б. /Окисление жидких щелочноземельных металлов, кремния, германия и олова кислородом газовой фазы // Доклады АН Республики Таджикистан.-1994. Т.37.№ 7-8.С.60-
99. Ганиев И.Н., Олимов Н.С., Джабборов Б.Б., Ширинов М.Ч. /Кинетика окисления расплавов системы Ca – Ge кислородом воздуха // Расплавы.-2023.-№2.-С. 1-11.
100. Большаков К.А., Соколов Е.Б., Федров П.И., Чиркин А.Г. /Изучение диаграммы плавкости системы кальций-германий методом термического анализа // Изв. АН СССР. Металлы. 1965. №10. С.1822-1825.
101. Sharhey R.L., /On the germanium-strontium phase diagram// J. Less-Common Metals. 1970.V.20, №2. P.113-119.
102. Белаусова Н.В, Денисов В.М., Истомин С.А.и др.Взаимодействие жидких металлов и сплавов с кислородом воздуха. Екатеринбург: УрО РАН.2004
103. Бочвар, А.А. Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа .: ОНТИ, 1935. -175 с. с ил.
104. Олимов Н.С., Ганиев И.Н. /Кинетика окисления расплавов на основе барий-германий кислородом воздуха.// Расплавы 2021 . № 5. С. 450-459.
105. Строганов Г.Б., Ройтенберг В.А., Гершман Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием. М.: Металлургия, 1977.- С. 272.
106. Ершов Г. С., Черняков В.А. Строение и свойства жидких и твёрдых металлов. М.: Металлургия, 1978.- С. 260.
107. Блейкмор ДЖ. Физика твёрдого состояния. Пер. с англ.М. Металлургия.: 1972. 488 с.
108. Ганиев И.Н., Вахобов А.В., Джураев Г.Д., Каляева В.Г. /Модифицирование Al-Si –сплавов стронцием// Литейн. пр-во. №1. 1975. С. 33-34.
109. Alker. K. /Veredelung von Al-Si Ligierungen durch Natrium oder Strontium Eine Gegenubers tellung // Geiberai-Proxis 1972.№ 24.P 434-438.

110. Кимсточ Г.М., Муховецкий Ю.П., Борисов В.Д., Лабанов С.В. /О модифицировании Al-Si сплавов // Литейное производство. 1961. №10, С. 7-12.
111. Гудченко А.П., Залинова И.М. /Модифицирование Al-Si сплавов стронцием // Литейное производство. 1972. №12. С.30.
112. Залинова И.М., Гудченко А.П., Панкова Л.Е. /Кинетика окисления стронция в Al-Si расплаве.// Литейное производство. 1974. №10. С. 20-21.
113. Ганиев И.Н., Вахобов А.В., Джураев Т.Д./ Исследование фазового состава сплавов тройной системы алюминий-кремний-стронций// //Докл. АН Тадж. СССР. 1976. Т.18. №10. С. 27-30.
114. Ганиев И.Н., Вахобов А.В., Джураев Т.Д., Алифонов Ф.Н., /Исследование сплавов системы стронций-алюминий-кремний, богатых алюминием. // Докл АН Тадж. СССР. 1976. Т.19. №11, С. 51-54.
115. Ганиев И.Н., Вахобов А.В., Джураев Т.Д./ Диаграмма состояния Al-Si-Sr // Изв. АН СССР. Металлы, 1979, №4, С. 215-219.
116. Куценко Н.Л., Андрушевич А.А., Ганиев И.Н., Янчук В.Н. /Технологические особенности модифицирования силуминов алюминий-стронциевыми лигатурами // Технология автомобилестроения. 1983. №8. С. 7-10.
117. Залинова И.М., Гудченко А.П., Алеев Р.Н., Панов Л.Б. /Влияние стронция и натрия на поверхностное натяжение силуминов // Литейное производство. 1975. №2. С. 23-24.
118. Кимсточ Г.М., Муховецкий Ю.П., Борисов В.Д. и др. /О модифицировании Al-Si сплавов // Литейное. производство 1981. №10. С. 7-8.
119. Залинова И.М., Гудченко А.П./ Влияние стронция на взаимодействие силуминов с газами // Литейное производство. 1984. №6. С.13-14.
120. Волков А.М., Храмченков А.И., Павлюк И.С./ Улучшение свойств сплава АЛ4; модифицированием стронцием и рафинированием дегазером //

- Технология автомобилестроения. Научно.-технич.т сб. (НИИ автопром), 1976. №2. С. 7-12.
121. Андрушевич А.А., Лубенский М.З., Пименова Г.П. /Модифицирование алюминиево-кремниевых сплавов стронцием // Литейное производство. 1983. №10. С. 9-11.
122. Альтман М.Б., Стромская Н.П. Повышение свойств стандартных литейных алюминиевых сплавов. М.: Металлургия. 1984. –127 с.
123. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Ширинов М.Ч. /Влияния добавки стронция на кинетику окисления промышленных литейных алюминиевых сплавов АЛ2, АЛ4 и АЛ9 // Расплавы.-2023.-№3.-С. 1-13.
124. Ганиев И.П., Пархутин П.А., Вахобов А.В., Куприянова И.Ю., Модифицирование силуминов стронцием. Минск: Наука и техника. 1985.- 142 с.
125. Олимов Н.С. Ганиев И.Н., Ширинов М.Ч., Джабборов Б.Б. /Влияние добавок стронция на кинетику окисления алюминиево- германиевой эвтектики в жидком состоянии // Вестник Казанского государственного технического университета им.А.Н. Туполева.-2021.-№2.-С.8-13.
126. Азимов И., Ганиев И.Н., Олимов Н.С., Эшов Б.Б., Назаров Х. М./Кинетика и энергетика окисления жидких алюминиево- стронциевых сплавов, легированных бериллием// Доклады АН. Республики Таджикистан. 1996. том XXXIX. №1-2. С.57-60.
127. Сафаров А.М., Назаров Х.М., Олимов Н.С., Ганиев И.Н., /Влияния РЗМ на механические свойства алюминиево-бериллиевых сплавов. //Вестник Таджикского национального университета. 2001.№1. С. 84-87.
128. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Азимов И.С/ Коррозия жидких сплавов системы алюминий-стронций-бериллий //Мат. Респ. Научно – практической конф., посвящённой 75- летию со дня рождения академика АН Республики Таджикистан И.У. Нумонова. г.Душанбе.-1994.-С.27.

129. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Джабборов Б. Б /Коррозия жидких алюминиево- стронциевых сплавов в присутствии добавок беррилия // 1- Конгресс ВАКОР «Защита-92». г. Москва.-1992.- 6-11 сентября .С.57-58.
130. Вахобов А.В., Джураев Т.Д., Ганиев И.Н. /Построение диаграмм состояний Sr-Al-Si и Ba-Al-Si методом симплексного планирования// Заводская лаборатория. 1977. №1. С.73-75.
131. Ганиев И.Н., Вахобов А.В., Джураев Т.Д. /Диаграмма состояния Ba-Al-Si // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. №4. С.247-250.
132. Постников Н.С., Черкасов В.В. /Прогрессивные методы плавки и литья алюминиевых сплавов// М.: Металлургия, 1973- 224 с.
133. Альтман М.В., Лебедев А.А., Чухров М.В. Плавка и литье легких сплавов . М.: Металлургия, 1969. 680 с.
134. Ганиев И.Н., Вахобов А.В., Джураев Т.Д. /Исследование фазового равновесия и анализ характера межмолекулярного взаимодействия в некоторых квазибинарных разрезах тройной системы барий-алюминий-кремний // ЖФХ. 1976. №2. С.3115-3118.
135. Ганиев И.Н., Джабборов Б.Б., Белоусов А.А., Джураева Л.Т. /Особенности окисления жидких и порошковых сплавов систем Ba-Si и Ba – Al- Si // Физико-химические основы производства металлических сплавов: Тезисы докл. Респуб.конф. Алма-Ата, 12-14 июня 1990г. С 146-147
136. Джабборов Б.Б., Ганиев И.Н., Джураева Л.Т., Мухиддинов Х.М. /Высокотемпературное окисление сплавов системы Al-Ba-Si // Труды V Уральской конф. по высокотемпературной физической химии: Свердловск 1989-С.85-86.
137. Олимов Н.С., Джабборов Б.Б., Ганиев И.Н., Ширинов М.Ч. /Кинетика окисления жидких сплавов системы  $BaAl_2$ .  $BaAl_2Si_2$ .//Мат. Республиканской научно-практической конференции . «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии»- Душанбе 2011 . С.174-175.

138. Джабборов Б.Б. Олимов Н.С., Ганиев И.Н. Широных, М.Ч. / Кинетика окисления жидких сплавов систем Al- Ва  $Al_2Si_2$  // Мат.Респ. научно-практической конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроение и методика их преподавания».ТГПУ им. С.Айни. г.Душанбе.-2012-С.15-18.
139. Вахобов А.В., Вигдорович В.И., Плотников Ю.В. /Методика контроля устойчивости гетерных материалов // Заводская лаборатория. 1972. №6. С.713-715.
140. Ганиев И.Н., Курбонова Н.А., Джураева Л.Т., Джабборов Б.Б. /Стабильность и влагоемкость порошков сплава «альба», легированного кремнием, магнием и титаном. //Порошковая металлургия , 1992, №5.С.4-6.
141. Джабборов Б.Б.,Олимов Н.С., Ганиев И.Н. /Стабильност сплава «Альба» легированного кремнием,вдоль разреза  $BaAl_4$  .  $BaAl_2Si_2$ . //Мат.Республиканской научно-практической конференции. «Современные проблемы химии, химической технологии и металургии»- Душанбе .2011 . С.170-173.
142. Маджидов Х., Аминов Б., Сафаров М.и [др.] /Теплоёмкость особо чистого алюминия в зависимости от температуры // Доклады АН ТаджССР. -1990. -Т.33. -№6. -С.380-383.
143. З. Низомов, Б. Гулов, И.Н. Ганиев и [др.] /Исследование температурной зависимости удельной теплоёмкости алюминия марок ОСЧ и А7 // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2011. -Т.54. -№1. -С.53-59.
144. Дасоян М.А. Химические источники тока .-М.-Л.: Госэнергоиздат, 1961. -231 с.
145. Раджабалиев С.С., Ганиев И.Н., Иброхимов Н.Ф. / Теплофизические свойства алюминия марки А7 и сплава Al + 2,18% Fe // Международная научно-практическая конференция «Новая наука: от идеи к результату». - Сургут, Российская Федерация, 2016.С.145-147.
146. Раджабалиев С.С., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Иброхимов Н.Ф. / Теплофизические свойства и термодинамические функции алюминия,



железа и сплава Al + 2,18% Fe // Республиканская научно-практическая конференция «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан»: Сборник материалов. – Душанбе, 2016. -С.88-91.

147. Ширинов М.Ч., Ганиев И.Н., Олимов Н.С., Иброхимов Н.Ф. / Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АК9 // Политехнический вестник. – Душанбе. 2018. - №3(43). - С.27-29.

148. Шпильрайн Э.Э. Каган, Д.Н. Фомин В.А. [и др.] / Комплексные исследования теплофизических свойств жидких щелочноземельных металлов // Инженерно-физический журнал. -1980. –Т.39. -№ 6. –С.972 – 979.

149. Шпильрайн, Э.Э. Каган Э.Э., С.П. Ульянов / Измерение теплоёмкости и теплот фазовых переходов бария импульсно-дифференциальным методом // Теплофизика высоких температур. -1980. –Т.18. –С.1184-1190.V.25. –Р.107.

150. Смитлз, К.Дж. Металлы: Справочник; 5-е изд., перераб. и доп.; Сокр. пер. с англ. Под ред. С.Г. Глазунова. - М.: Металлургия, 1980. -447 с.

151. Жук, Н.П. /Курс теории коррозии и защиты металлов . -М.: Металлургия, 1976. -472 с.

152. Курдюмов А.В., Иникин С.В., Чулков В.С., Шадрин Г.Г. Металлические примеси в алюминиевых сплавах. Проблемы цветной металлургии . – М.: Металлургия, 1988. -143 с.

153. Инкин С.В., Белов В.Д., Лагунов В.А., Курдюмов А.В./ Исследование процессов плавки и литья цветных металлов и сплавов -М.: Металлургия, 1984. -С.31-36.

154. Курдюмов А.В., Инкин С.В., Чулков В.С., Графас Н.И. Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых расплавов -М.: Металлургия, 1980. -196 с.

155. Радин, А.Я. Свойства расплавленных металлов. -М.: Наука, 1974. - С.116-122.

156. Кузмичев, Л.В., Майзлин, Л.Я., Радин, А.Я., Гуреев, Б.Д. // Технология легких сплавов. – 1975. - №8. -С.18-22.
157. Курдюмов, А.В., Инкин, С.В., Герасимов, С.П. [и др.] // Цветные металлы. -1984. -№6. - С.68-70.
158. Засыпкин, В.А. - В кн.: Алюминиевые сплавы. Вып.6. -М.: Металлургия, 1969. -С.51-58.
159. Стромская, Н.П., Смирнова, Т.И., Сыромятникова, М.А. - В кн.: Алюминиевые литейные сплавы. -Вып.1. -М.: Оборонгиз, 1963. –С.234-238.
160. Ганиев И.Н. Ширинов, М.Ч. Олимов, Н.С. Иброхимов, Н.Ф./ Модифицирующее влияние кальция, стронция и бария на температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АК9.// Вестник Саратовского государственного технического университета .-2022.-№4 (95).-С.67-78.
161. Иброхимов М.Ф., Ганиев, И.Н. Низомов, З. Ганиева ,Н.И. Иброхимов, С.Ж. Влияния церия на теплофизические свойства сплава АМг2 //Физика металлов и металловедения. 2016. Т.117.№1. С.53-57.
162. Иброхимов С.Ж., Эшов Б.Б., Ганиев И.Н., Иброхимов М.Ф. Влияния скандия на физико- химические свойства сплава АМг4 //Известия Самарского научного центра РАН. 2014.т.16. №4. С.256-260.
163. Ширинов, М.Ч., Ганиев, И.Н., Олимов, Н.С., Н.Ф. Ибрахимов /Исследование температурной зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Роль преподавания общетехнических дисциплин в развитии индустриализации республики». ТГПУ им. С. Айни, г.Душанбе.- 2022.-С. 153-162.
164. Ширинов, М.Ч. Ганиев, И.Н. Олимов, Н.С. Ибрахимов, Н.Ф. Джабборов, Б.Б. /Влияние стронция на теплоемкость алюминиевого сплава АК9 // Мат.Респ.научно-практической конф. «Подготовка технических специалистов в условиях индустриализации страны», посвященной

«Двадцатилетию изучения и развития естественнонаучных, точных и математических наук в отрасли науки и просвещения». ДГПУ. им. С.Айни. г. Душанбе- 2020. -С. 9-11.

165. Широнов, М.Ч. Ганиев, И.Н. Олимов, Н.С. Ибрахимов, Н.Ф. /Влияния бария на температурную зависимость удельной теплоемкости алюминиевого сплава АК9 // Мат.межд.научно – практической конф. «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан». Институт химии им. В.И. Никитина НАНТ, г. Душанбе.- 2018.-С51-54.

166. Широнов, М.Ч., Ганиев, И.Н., Олимов, Н.С., Ибрахимов, Н.Ф. /Кинетика окисления сплава АК9, модифицированного кальцием, в твёрдом состоянии //Мат. межд. научной конф. «Современные проблемы естественных и гуманитарных наук и их роль в укреплении научных связей между странами». Душанбе.-2019.С-139-142.

167. Ганиев, И.Н. Пархутин, П.А. Вахобов, А.В. Куприянова, И.Ю. Модифицирование силуминов стронцием.-Минск: Наука и техника, 1985. - 143 с.

168. Широнов, М.Ч. Ганиев, И.Н. Олимов, Н.С. Каримов, Н.К. / Анодное поведение сплава АК9, легированного кальцием // Доклады АН Республики Таджикистан. 2016. –Т.59. -№11-12. -С.505-507.

169. Широнов, М.Ч., Ганиев И.Н., Олимов Н.С. /Анодное поведение сплава АК9, модифицированного барием, в среде 3% NaCl // Международная конференция «Инновационное развитие современной науки: проблемы, закономерности, перспективы». – Пенза, 2017. - С.49-52.

170. Широнов, М.Ч. Ганиев И.Н., Олимов Н.С./ Влияние хлорид-ионов на анодное поведение сплава АК9, легированного кальцием // Республиканская научно-практическая конференция «Достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан». –Душанбе, Институт химии им. В.И.Никитина, 2016. - С.164-166.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ПАТЕНТӢ

## НАХУСПАТЕНТ

№ ТҶ 1081

БА ИХТИРОИ

*Хулаи руҳ-алюминий*

Дорандаи нахустпатент Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи С. Айни

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Муаллиф(он) Назаров О.Н., Ҳакимов И.Б., Ҷобиров У.Р., Фирузи Ҳамрокул,  
Обидов З.Р., Ганиев И.Н., Олимов Н.С., Амонова А.В.,  
Ҷайлоев Ҷ.Х., Ширинов М.Ч., Рахимов Ф.А.

Аввалияти ихтироъ 20.01.2020

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 20.01.2020

Аризаи № 2001388

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои  
Ҷумҳурии Тоҷикистон 16 апрели с. 2020 ба кайд гирифта шуд

Нахустпатент  
эътибор дорад аз 20-январӣ с. 2020 то 20-январӣ с. 2030



ДИРЕКТОР

М. Исмоилзода



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ  
ВЕДОМСТВО

## (12) Описание изобретения К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 2001388

(22) 20.01.2020

(46) Бюл. 159, 2020

(71) Таджикский государственный педагогический

университет имени С. Айни (ТҶ).

(72) Назаров ОН. (ТҶ); Хакимов И.Б. (ТҶ);  
Джабиров У.Р. (ТҶ); Фирӯзи Хамроқуд (ТҶ);  
Обидов

З.Р. (ТҶ); Ганиев Н.Н. (ТҶ); Одинов Н.С. (ТҶ);  
Амонова А.В. (ТҶ); Джайлоев Дж.Х. (ТҶ); Ширинов  
М.Ч. (ТҶ); Рахимов Ф.А. (ТҶ).

(73) Таджикский государственный педагогический

университет имени С. Айни (ТҶ).

(54) Цинк - алюминиевый сплав

(56) I. Патент РФ. Сплав на основе цинка. 1986, №  
1400115

2. Нисин сэико тико, Nischin steel techn. Rept.,  
1984, №50, 31-34.

3. Мондальфо Л.Ф. Структура и свойства  
алюминиевых сплавов / Пер. с англ. под общ.  
ред. И.Н. Фридляндера.- М.: Металлургия, 1979.  
604 с.

(57) Изобретение относится к области  
металлургии,

в частности к цинк - алюминиевым сплавам,  
предназначенным в качестве анодного покрытия  
для защиты от коррозии стальных изделий,  
конструкций и сооружений.

Цель изобретения - улучшение анодной  
устойчивости сплава-покрытия к коррозионным  
воздействиям, что достигается дополнительным  
введением в цинк - алюминиевый сплав кальцием  
или никелем. Сплав на основе цинка содержит,  
мас.%, алюминий 0.5-55; кальций или никель  
0.005-

0.5; цинк - остальное. Скорость коррозии  
сплавного покрытия -0.11-0.26 г/м<sup>2</sup>-ч.

ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ПАТЕНТӢ

# НАХУСПАТЕНТ

№ ТҶ 1262

БА ИХТИРОИ

*Тарзи баландбардории устуворӣ ба коррозияи сурб ва хӯлаҳои он бо сурма*

Дорандаи нахустпатент Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи С. Айӣ

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Муаллиф(он) Ғаниев И.Н., Олимов Н.С., Наврузов Х.П.,  
Ширинов М.Ч., Аминбекова М.С., Муллоева Н.М., Эшов Б.Б.

Аввалияти ихтироъ 16.03.2021

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 16.03.2021

Аризаи № 2101520

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои

Ҷумҳурии Тоҷикистон 13 майи с. 2022 ба кайд гирифта шуд

Нахустпатент  
этибор дорад аз 16 марти с. 2021 то 16 марти с. 2031



ДИРЕКТОР

Исмоилзода М.



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) 1262  
(51) **МПК:** C22C11/00;  
C22C11/08

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ  
ВЕДОМСТВО

## (12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2101520

(22) 16.03.2021

(46) Бюл. 180, 2022

(71)(73) Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни (ТJ)

(72) Ганьев И.Н. (ТJ); Олимов Н.С. (ТJ); Наврузов Х.П. (ТJ); Ширинов М.Ч. (ТJ); Аминбекова М.С. (ТJ); Муллоева Н.М. (ТJ); Эшов Б.Б. (ТJ)

(54) СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СВИНЦА И ЕГО СПЛАВОВ С СУРЬМОЙ

(56) [1]. Авторское свидетельство СССР №309966, «Бюл. изобр.», 1971, №23;

[2]. Патент ФРГ №2151733 от 15.02.1973г., «Изобр. за рубежом», 1973, №3, гр.18;

[3]. Патент Франции №2152293 от 25.05.1973г., «Изобр. за рубежом», 1973, №10, гр.18.

2

(57) Изобретение относится к области металлургии, в частности к сплавам на основе свинца, используемым для изготовления пластин аккумуляторов, оболочек силовых и телефонных кабелей и т.д.

Сушность изобретение заключается в том, что в нагретую до температуры 500-600°C расплав свинца вводят металлическую сурьму, проводят дегазацию расплава, снятия шлака с поверхности и затем для повышения коррозионной стойкости свинца и его сплавов с сурьмой вводят цинк или кадмий в количестве 0.01-0.5 мас.%, снова удаляют шлак и производят разливу изделий.

Таким образом, реализация предложенного способа за счёт повышения коррозионной стойкости позволяет увеличить срок службы, долговечность и надёжность изделий из сплавов на основе свинца.

ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ДАВЛАТИИ  
ПАТЕНТИ

# НАХУСПАТЕНТ

№ ТҶ 519

БА ИХТИРОИ

*Лигатура*

Дорандаи нахустпатент Ғаниев И.Н., Олимов Н.С., Обидов З.Р., Ширинов М.Ч., Бадалов А.Б.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Муаллиф(он) Ғаниев И.Н., Олимов Н.С., Обидов З.Р., Ширинов М.Ч., Бадалов А.Б.

Аввалияти ихтироъ 17.02.2012

Таърихи рӯзи нешиҳои ариза 17.02.2012

Аризаи № 1200702

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои

Ҷумҳурии Тоҷикистон 14 июни с. 2012 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент эътибор дорад аз 17 феввали с. 2012 то 17 феввали с. 2022



ДИРЕКТОР

Қурбонов Ҷ.Ҷ.





Республика Таджикистан

(19) TJ (11) 519

(51) МПК(2011.01) С 22 С  
21/00

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ  
ВЕДОМСТВО

## (12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

---

---

1

(21) 1200702  
(22) 17.02.2012  
(46) Бюл. 74, 2012  
(71) Ганиев И.Н. (ТJ); Олимов Н.С. (ТJ); Обидов  
З.Р. (ТJ); Ширинов М.Ч. (ТJ); Бадалов А.Б. (ТJ).  
(72) Ганиев И.Н. (ТJ); Олимов Н.С. (ТJ); Обидов  
З.Р. (ТJ); Ширинов М.Ч. (ТJ); Бадалов А.Б. (ТJ).  
(73) Ганиев И.Н. (ТJ); Олимов Н.С. (ТJ); Обидов  
З.Р. (ТJ); Ширинов М.Ч. (ТJ); Бадалов А.Б. (ТJ).  
(54 «ЛИГАТУРА»

2

(57) Изобретение относится к области цветной металлургии по точнее к лигатурам на основе алюминия, предназначенным при высоких температурах металлургического производства.

Цель изобретения - уменьшения окисляемости лигатура при высоких температурах, что достигается дополнительным введением в лигатуру бериллия. Лигатура на основе алюминия содержит, мас. %: стронций 3.5-30; бериллий 0.005-0.1; алюминий - остальное.

ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ПАТЕНТӢ

# НАХУСТПАТЕНТ

№ ТҶ 1320

БА ИХТИРОИ

*Хулаи протектории алюминий*

Дорандаи нахустпатент Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи С. Айни

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Муаллиф(он) Ғаниев И.Н., Олимов Н.С., Ширинов М.Ч.,  
Чураева М.Ш., Якубов У.Ш., Ҷабборов Б.Б., Ҳақимов А.Ҳ.,  
Слимшоева С.Р.

Аввалияти ихтироъ 19.07.2022

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 19.07.2022

Аризаи № 2201715

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои

Ҷумҳурии Тоҷикистон 21 ноябри с. 2022 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент  
эътибор дорад аз 19 июли с. 2022 то 19 июли с. 2032



ДИРЕКТОР

Исмоилзода М.



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ  
ВЕДОМСТВО

## (12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2201715

(22) 19.07.2022

(46) Бюл. 189, 2022

(71)(73) Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни (ТJ)

(72) Ганиев И.Н. (ТJ); Олимов Н.С. (ТJ); Широков М.Ч. (ТJ); Джураева М.Ш. (ТJ); Якубов У.Ш. (ТJ); Джабборов Б.Б. (ТJ); Хакимов А.Х. (ТJ); Олимшоев С.Р. (ТJ)

(54) **АЛЮМИНИЕВЫЙ ПРОТЕКТОРНЫЙ СПЛАВ**

(56) 1. БосекуГидзюцу, "Doshukugujutsu". 1974.№4.с. 191-195.

2. А.С. СССР №785371 от 07.12.80.

3. Малый патент №TJ 782 от 22.02.2016г.

(57) Изобретение относится к области металлургии, а именно к составу алюминиевых сплавов с железом, кремнием, галлием, индием и таллием, ко-

2

торые могут использоваться в качестве анодов (протекторов) при защите от коррозии подземных стальных сооружений.

Целью изобретения является создание протекторного сплава на основе алюминия такого химического состава, который обладает высокими значениями КПИ (более 90%) в контакте с защищаемым металлом и низкой величиной саморастворения.

Цель достигается путем применения протектора на основе алюминиевого сплава, содержащего железа до 5%, кремний до 10% благодаря легированию данного сплава одним металлом из группы галлий, индий, таллий до 1.0%, в результате чего коэффициент полезного использования (КПИ) протектора достигает значений 90-95%.

ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ПАТЕНТӢ

# НАХУСТПАТЕНТ

№ ТҶ 1079

БА ИХТИРОИ

*Хулаи рух-алюминий*

Дорандаи нахустпатент Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи С. Айни

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Муаллиф(он) Ҷобиров У.Р., Фирӯзи Ҳамрокул, Ғаниев И.Н., Раҳимов Ф.А.,  
Олимов Н.С., Ширинов М.Ч., Обидов З.Р.

Аввалияти ихтироъ 20.01.2020

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 20.01.2020

Аризаи № 2001387

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои

Ҷумҳурии Тоҷикистон 16 апрели с. 2020 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент  
эътибор дорад аз 20 январи с. 2020 то 20 январи с. 2030



ДИРЕКТОР

М. Исмоилзода



Республика Таджикистан

(19) TJ(11)IO79  
(51) МПК C22C18/04

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ  
ВЕДОМСТВО

## (12) Описание изобретения К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 2001387

(22) 20.01.20

(46) Бюл.159, 2020

(71) Таджикский государственный педагогический университет имени С.Айни (ТJ)

(72) Джобиров У.Р. (Г.1); Фирӯзи Хамрокуд (ТJ); Ганиев И.Н. (ТJ); Рахимов Ф.А. (ТJ); Олимов П.С. (ТJ); Ширинов М.Ч. (ТJ); Обидов З.Р. (ТJ).

(73) Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни (ТJ)

(54) Цинк - алюминиевый сплав

(56) 1. Малый патент Республики Таджикистан. Цинк - алюминиевый сплав. 2009, №ТJ 276.

2. Малый патент Республики Таджикистан. Цинк - алюминиевый сплав. 2011, №ТJ 422.

3 Мондальфо Л.Ф. Структура и свойства

алюминиевых сплавов / Пер. с англ. под общ. ред. И.Н. Фридляндера. - М.: Металлургия, 1979.- 604 с.

(57) Изобретение относится к области металлургии,

в частности к цинк - алюминиевым сплавам, предназначенным в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных изделий, конструкции и сооружений.

Цель изобретения - повышение анодной устойчивости сплава-покрытия к коррозионным воздействиям, что достигается дополнительным введением в цинк - алюминиевый сплав скандием или церием. Сплав на основе цинка содержит, мас.-%: алюминий 0.5-55; скандий или церий 0.005-

0.5; цинк - остальное. Скорость коррозии сплавного покрытия 0.19-0.26 г/м<sup>2</sup>.ч

ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ДАВЛАТИИ  
ПАТЕНТИ

# НАХУСПАТЕНТ

№ ТҶ 694

БА ИХТИРОИ

*Хӯлаи устувори барӣ бо алюминӣ*

Дорандаи нахустпатент Ғаниев И.Н., Олимов Н.С., Ҷабборов Б.Б., Обидов З.Р.,  
Ширинов М.Ҷ.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Муаллиф(он) Ғаниев И.Н., Олимов Н.С., Ҷабборов Б.Б., Обидов З.Р.,  
Ширинов М.Ҷ.

Аввалияти ихтироъ 17.02.2012

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 17.02.2012

Аризаи № 1200742

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои  
Ҷумҳурии Тоҷикистон 4 июни с. 2015 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент  
эътибор дорад аз 17 феввали с. 2012 то 17 феввали с. 2022



ДИРЕКТОР

Ҷумъахонзода Ҷ.Ҷ.