

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ГНУ «Институт химии им.В.И. Никитина»

На правах рукописи

ОЛИМОВ НАСРУДДИН СОЛИХОВИЧ

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

Научная специальность
2.6.17-Материаловедение (технических наук)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание учёной
степени доктора технических наук

Душанбе – 2025

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

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

Официальные Оппоненты: **Умарова Татьяна Мухсиновна**
доктор технических наук, доцент, главный специалист отдела науки, инновации, международных связей и издательской деятельности Филиала Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в городе Душанбе

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

Зарипова Мохира Абдусаломовна
доктор технических наук, доцент, и.о. профессора кафедры «Газотеплоснабжения, вентиляции и теплоэнергетика» Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими.

Ведущая организация: Институт энергетики Таджикистана

Защита состоится «15» сентября 2025 года в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 73.1.002.02 на базе ГНУ «Институт химии им. В. И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана» по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: dissovet@ikai.tj

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

Автореферат разослан «__» _____ 2025 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Холикова Л.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. 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 щелочноземельных металлов (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 удобными объектами являются коррозионностойкие стабильные порошковые сплавы на основе бария.

Степень разработанности темы. 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 достигнуто 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 то же время, расширение сферы применения силуминов ограничено низкими значениями пластичности и прочности и влиянием интерметаллических соединений. Изменение структуры и, тем самым, повышение механических свойств силуминов может быть достигнуто улучшением параметров технологии плавки и литья, условием кристаллизации и т.д. Наиболее перспективными факторами для повышения эксплуатационных свойств силуминов являются добавки модификаторов, способствующие значительному изменению структуры. На данный момент, в качестве модификатора, используется натрий. Однако при использовании натрия могут возникнуть такие явления как газопоглощение, потери жидко текучести 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 то же 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 использование стронция в виде лигатур на основе алюминия, магния и кремния. В целом, имеющиеся в источниках сведения по данной тематике отличаются по количеству вводимого модификатора, технологии модифицирования, а также отсутствием теоретической базы о взаимодействии алюминиевых сплавов с щелочноземельными металлами.

Диссертационная работа выполнялась в рамках Национальной стратегии развития Республики Таджикистан на период до 2030 года, утвержденной постановлением Маджлиси намояндагон Маджлиси Оли Республики Таджикистан от 1 декабря 2016 года, №636 и Программой ускоренной индустриализации Республики Таджикистан на 2020-2025 годы от 27 мая 2020 года, №293.

Цель работы заключается в установлении кинетических и энергетических характеристик процесса окисления расплавов элементов подгруппы кремния с алюминием, щелочноземельными металлами, особенностей их электрохимического поведения и теплофизических свойств и разработке сплавов на их основе.

Задачи исследования:

-установить кинетические и энергетические характеристики процесса окисления расплавов элементов подгруппы кремния с алюминием и щелочноземельными металлами;

- изучить продукты окисления расплавов элементов подгруппы кремния с ЩЗМ и алюминием и определить механизмы 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 разработать новые композиции сплавов с улучшенными характеристиками на его основе;

- определить оптимальные добавки стронция как модификатора промышленных силуминов и бериллия в качестве легирующего элемента к алюминиево-стронциевым лигатурам;

- выбрать составы сплавов на основе бария, отличающихся минимальной скоростью окисления, и внедрить их в промышленность.

Научная новизна работы.

1. 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, росту истинной скорости окисления у сплавов. Идентифицированы продукты окисления расплавов систем Al-Si, Al-Ge и Al-Sn и определена их роль в процессе окисления.

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

3. Получены математические модели температурных зависимостей теплоемкости и термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) для алюминиевого сплава АК9 с ЦЗМ.

4. Определены энергетические и кинетические характеристики процесса окисления алюминиевого сплава АК9 с ЦЗМ и показано, что окисление сплавов подчиняется гиперболическим уравнениям.

5. Расшифрованы продукты окисления сплавов и показана их роль в формировании механизма их окисления.

6. 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 оптимального 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 ЩЗМ, которые пополняют страницы соответствующих справочников;

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

- разработке состава новых сплавов, которые защищены малыми патентами Республики Таджикистан № TJ519 от 2012г; № TJ694 от 2015г; № TJ1079 от 2020г; № TJ1081 от 2020г; № TJ1262 от 2022г; № TJ1320 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:

-закономерности окисления расплавов систем Al-Si, (Ge, Sn) и 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 алюминий-стронциевой лигатуры, легированного бериллием;

- результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости, и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АК9 с ЩЗМ;

- полученные значения энергетических и кинетических характеристик процесса высокотемпературного окисления алюминиевого сплава АК9 с ЩЗМ и механизм окисления сплавов;

- основные характеристики процесса анодной коррозии алюминиевого сплава АК9 с ЩЗМ и их концентрационные зависимости в среде электролита NaCl;

-состав стабильного сплава бария с алюминием;

-разработанный технологический процесс получения расплавов оптимального состава и результаты их опытно-промышленных испытаний .

Степень достоверности и апробация результатов. Результаты диссертационной работы докладывались на: Межд. науч. конф. «Современные проблемы естественных и гуманитарных наук и их роль в укреплении научных связей между странами», посвящённой 10-летию Филиала МГУ имени М. В. Ломоносова в г. Душанбе (г.Душанбе,2019 г); Межд. конф. «Инновационное развитие современной науки: проблемы, закономерности, перспективы» (г. Пенза, МЦНС, 2017 г.); Межд. научно – прак. конф. «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан» (г. Душанбе, 2018г); Межд. Научно - прак. конф. «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (г. Душанбе, 2008г);Межд. научно-теоретический конф. по проблеме «Теория трудовой подготовки молодежи» (г. Душанбе, 1998 г); Всесоюзной конф. «Высококачественные вещества и металлические материалы на их основе» (г. Суздаль 1993г); 1- Конгресс ВАКОР «Защита-92» (г. Москва, 1992 г); Респ. научно-прак. конф. «Роль преподавания общетехнических дисциплин в развитии индустриализации республики», посвященной 25-летию национального единства, 30-летию судьбоносной 16-ой сессии Верховного Совета Республики Таджикистан; (г. Душанбе, 2022 г); Респ. научно-практической конф. «Подготовка технических специалистов в условиях индустриализации страны», посвященной «Двадцатилетию изучения и развития естественно-научных, точных и математических наук» (г. Душанбе, 2020 г); Респ. научно-прак. конф. «Роль народных ремесел в развитии и устойчивости национальной культуры», посвященной Году развития села, туризма и народных ремесел 2019-2021», (г. Душанбе, 2019 г); Респ. научно-прак. конф. «Современные проблемы естественных наук», посвященной 30-летию независимости Республики Таджикистан и 25-летию Российского – Таджикского (Славянского) университета (г.Душанбе, 2021 г.), XIII Нумановские чтения «Достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан», посвящённые 70-летию образования Института химии имени В. И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан (г. Душанбе, 2016г.); Респ. научно-прак. конф. «Проблемы современной физики», посвященной 25-летию Государственной независимости Республики Таджикистан (Душанбе, 2016г.); Респ. конф. «Применение современных технических средств в обучении предмета технологии», посвященной 20-летию Конституции Республики Таджикистан (г. Душанбе, 2015г); Респ. научно-теоретической конф. «Актуальные проблемы системы кредитного обучения в процессе подготовки высококвалифицированных кадров в области технологии», посвященной 40-летию кафедры «Технологии и прикладной механики» ТГПУ им. С. Айни (г. Душанбе, 2015г.); Респ. научно-прак. конф. «Достижение инновационной технологии композиционных материалов и сплавов для машиностроения», посвященной 80-летию профессора кафедры «Технологии и машиноведения» Каримова Н.К. (г. Душанбе, 2014г.); Респ. научно-теор. конф.

«Новые методы обучения технологических дисциплин в инновационном процессе» (г. Душанбе, 2013 г); Респ. конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроении и методика их преподавания», посвященной 20 - летию 16 Сессии Верховного Совета и 15-летию Дня национального единства (г. Душанбе, 2012 г); Респ. Научно - прак. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (г. Душанбе, 2011 г.) Респ. научно-практической конф. «Инновационные пути повышения обучения предмета технологии в учебных учреждениях» (г. Душанбе, 2011 г); Научно – прак. конф. «Актуальные проблемы технологического образования в высших, средних специальных и средних учебных заведениях» (г. Душанбе, 2009г); Научно–прак. конф. «Технология новейших конструкционных материалов и их применение в производстве», посвященной 70-летию образования ДГПУ, 25-летию факультета технологии и предпринимательства (г. Душанбе, 2002 г); Научно – прак. конф, посвящённая 75 - летию со дня рождения академика АН Республики Таджикистан И.У. Нумонова (г. Душанбе 1994г);

Публикации. Результаты работы отражены в 60 научных публикациях, из которых 3 монографии, 19 статей, опубликованных в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации, из них 7 статей в изданиях, входящих в базы данных SCOPUS, Web of Science, а также получено 6 малых патента Республики Таджикистан.

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.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и приложения, изложена на 334 страницах компьютерного набора, включает 151 рисунок, 92 таблицы, 170 библиографических наименований.

Основное содержание работы

В введении изложены предпосылки и основные проблемы исследования, обоснована актуальность работы, приведены задачи исследования, научная новизна и практическая ценность работы, а также выделены основные положения, выносимые на защиту, и в целом раскрыта структура диссертации.

В первой главе изложены имеющиеся в литературе сведения о характере взаимодействия компонентов в системах алюминий-кремний (германий, олово) и оксида алюминия с оксидами элементов подгруппы кремния. Рассмотрены особенности окисления алюминиевых сплавов с металлами IV группы Периодической таблицы Д.И. Менделеева. Изучение литературных источников показало, что сведения об окислении сплавов алюминия с элементами подгруппы кремния, за исключением отдельных составов, отсутствуют. Дана характеристика структуры и свойств сплавов систем ЩЗМ-Si , ЩЗМ-Ge и физико-химическая оценка взаимодействия оксидов ЩЗМ с оксидами кремния и германия. Изучение литературных источников показало, что сведения об

окислении сплавов систем ЦЗМ- Si и ЦЗМ- Ge, за исключением системы Ba-Si, отсутствуют.

Описаны особенности модифицирования алюминиево - кремниевых сплавов с натрием и стронцием; приведены сведения о теплоёмкости алюминия, кремния и щелочноземельных металлов; особенности окисления и коррозионно – электрохимическое поведение силуминов с различными элементами. На основе выполненного обзора показано, что теплофизические свойства алюминия, кремния и щелочноземельных металлов хорошо изучены. Имеются сведения о влиянии температуры и чистоты металлов на их тепловые и теплофизические свойства. Однако в литературе отсутствует информация о физическо-химических свойствах, коррозионно-электрохимическом поведении и особенностях окисления алюминиевого сплава АК9 с кальцием, стронцием и барием.

Таким образом, в связи с отсутствием систематических данных о физико-химических свойствах алюминиевого сплава АК9 с ЦЗМ, последние были взяты в качестве объекта исследования в данной диссертационной работе.

Глава 2. Кинетика окисления расплавов систем алюминий-кремний, алюминий-германий и алюминий-олово

Для определения скорости окисления чаще всего используется термогравиметрический метод, который получил широкое применение при изучении кинетики окисления жидких и твёрдых металлов (рис. 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 независимой от печи подставке (13). Для защиты весов от теплового излучения печи, использовали трон и холодильник (15), который помещался на нижнем конце стеклянного баллона (рис. 1).

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

Тигель (4) с исследуемым металлом помещался в изотермической зоне печи. Разогрев и расплавление металла выполняли в атмосфере чистого аргона. Подъём температуры производили со скоростью 2-3⁰С в минуту. Перед разогревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точку отсчета и в течение нагрева контролировали изменение массы. При достижении заданного режима, записывали новую точку отсчета.

Исследование проводили в атмосфере воздуха. Для очистки аргона от кислорода использовали раствор сернокислого вещества с цинковой амальгамой (20). Нагрузку печи регулировали тиристорами, что позволило поддерживать заданную температуру с точностью $\pm 2^{\circ}\text{C}$. В качестве регистрирующего прибора температуры использовали потенциометр ПП-63.

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 показаниям реометра (16). Температуру измеряли платина–платина-родиевой термопарой (5), горячим спаем, который находился на уровне поверхности расплава. Термопару помещали в чехол из окиси алюминия. Для стабильности показаний температуры холодный спай термостатировали при 0°C с помощью нуля-термостата марки «Ноль-В».

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 рассчитана из исходной формулы константы скорости окисления (K):

$$K = \frac{g}{S \cdot t} \quad (1)$$

в которой g - масса металла, S -поверхность, t -время.

Относительная ошибка в оценке будет складываться из суммы относительных ошибок и составляет:

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta g}{g} + \left(\frac{\Delta S}{S} \right) + \frac{\Delta t}{t} = 9,63\% \quad (2)$$

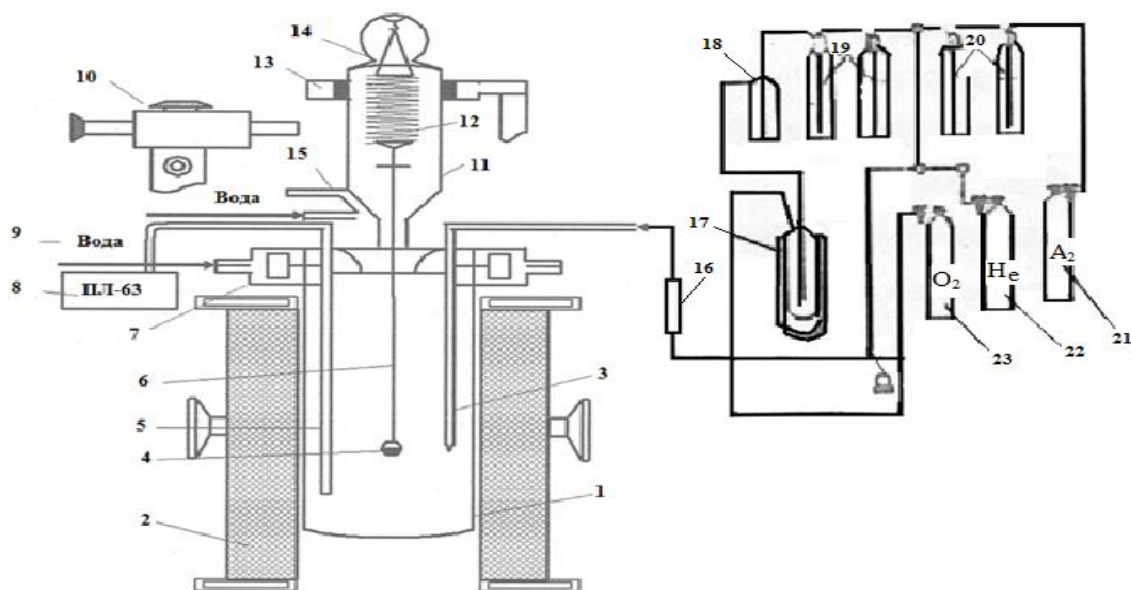


Рисунок 1. Схема установки для изучения окисления металлов

Окисление жидких кремния, германия и олова. Большой интерес представляет изучение процесса окисления кремния, который широко используется в производстве чёрных и цветных металлов, электронике, радиотехнике и т.д. Кремний, имеющий высокую температуру плавления - 1687К, подвергался окислению кислородом воздуха ($P_{O_2}=0,21\text{атм}$) при температурах 1703 и 1853 К, т.е. вблизи температуры плавления и с перегревом 153К над точкой плавления. Результаты представлены в табл. №1.

Взаимодействие жидкого германия с газовой фазой, при температурах 1223К и 1248К, значительно отличается от окисления жидкого кремния, длительностью начального этапа окисления, описываемого зависимостью $\Delta g/S$ от τ . Линейная зависимость сохраняется в течение 45-50 минут, далее, по мере образования оксидной плёнки, характер окислительного процесса переходит в параболический и формирование защитной оксидной поверхности заканчивается к 80 минутам. Кажущаяся энергия активации составляет величину 39, 8 кДж/моль (табл.1).

Таблица 1. Кинетические и энергетические характеристики процесса окисления жидкого кремния, германия и олова

Элемент	Температура плавления, К	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
Si	1687	1703 1853	6,6 18,6	175,0
Ge	1211	1223 1273	7,0 10,0	43,2
Sn	231,9	873 923	9,00 20,0	34,8

Окисление жидкого олова исследовали при температурах 873К и 923К. Кривые окисления свидетельствуют, что процесс подчиняется параболическим законам. Кажущаяся энергия активации окисления жидкого олова составляет 34,8кДж/моль.

Анализ характера окисления элементов IV А подгруппы Периодической таблицы 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 (табл.1). Это свидетельствует о росте металлических свойств олова и о его высоком родстве к кислороду атмосферы, по сравнению с кремнием и германием.

Таблица 2. Составы исследованных расплавов Al - Si и энергетические параметры процесса их окисления кислородом воздуха

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	
90	10	923	5,00	56,94
		973	7,22	
		1023	14,16	
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	175,0
		1853	18,8	

Методом ИКС и рентгенофазовым анализом показано, что оксидная плёнка над жидкими кремнием, германием и оловом состоит из SiO_2 , GeO_2 и SnO , соответственно.

Окисление расплавов системы алюминий-кремний. Исходя из характера равновесия фаз в системе алюминий-кремний, сплавы для исследования были получены в до эвтектической, эвтектической и за эвтектической областях, чтобы установить зависимость энергии активации процесса окисления. Результаты исследования приведены в таблице 2 и на рис. 2 и 3.

Окисление чистого алюминия проводилось при температурах 973К, 1023К и 1073К. С повышением температуры наблюдается рост удельной массы образцов (g/s) во времени. Окисление расплавленного алюминия интенсивно протекает в первые 20 минут (ход кривых окисления прямолинейный).

Образующийся защитный оксидный слой (в основном Al_2O_3) тормозит процесс окисления (характер кривых изменяется и приобретает параболический вид (рис.2.2а). Дальнейшее окисление (до 60 мин) не приводит к заметному увеличению удельной массы образца. 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. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 74,48 кДж/моль.

Если проанализировать особенности окисления силуминов доэвтектических и эвтектических составов при одинаковой (973К) температуре, то можно отметить, что с увеличением содержания кремния в алюминии, вплоть до эвтектического состава, наблюдается рост истинной скорости окисления, от $2,78 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для чистого алюминия до $14,16 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для сплава эвтектического состава.

Кроме того, при окислении немаловажную роль играет строение самой эвтектики, образующей в жидком состоянии кластеры, природа которых в доэвтектических расплавах несколько отличается от эвтектических.

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. 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.

Анализ структурной диаграммы жидкой фазы системы Al-Si свидетельствует, что при плавлении элементов с рыхлой структурой в твёрдом состоянии, образуются микро области с упаковкой двух типов: упаковкой, характерной для кристаллов, и с плотной упаковкой, характерной для металлической межатомной связи. Подобная картина должна быть и в жидких сплавах металл-элементов 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 $\text{Ж}_{(\text{Al})} + (\text{Si}_\text{м}) + (\text{Si}_\text{к})$, где $(\text{Si}_\text{м})$ – кремний, находящийся в металлическом состоянии $(\text{Si}_\text{к})$ – кремний в ковалентном состоянии.

Можно предполагать, что структура расплава в области $\text{Ж}_{(\text{Al})} + (\text{Si}_\text{м}) + (\text{Si}_\text{к})$ представляет собой раствор кремния в алюминии со статическим распределением атомов, в котором имеются группировки (кластеры) атомов $(\text{Si}_\text{м})$ и $(\text{Si}_\text{к})$. При повышении температуры и переходе через области порядок $\rightleftharpoons$ беспорядок, кремний полностью переходит в металлическое состояние: $(\text{Si}_\text{м}) \rightarrow (\text{Si}_\text{к})$, чему соответствует область $\text{Ж}_{(\text{Al})} + (\text{Si}_\text{м})$ (аналогичная область имеется на структурной диаграмме Al-Ge).

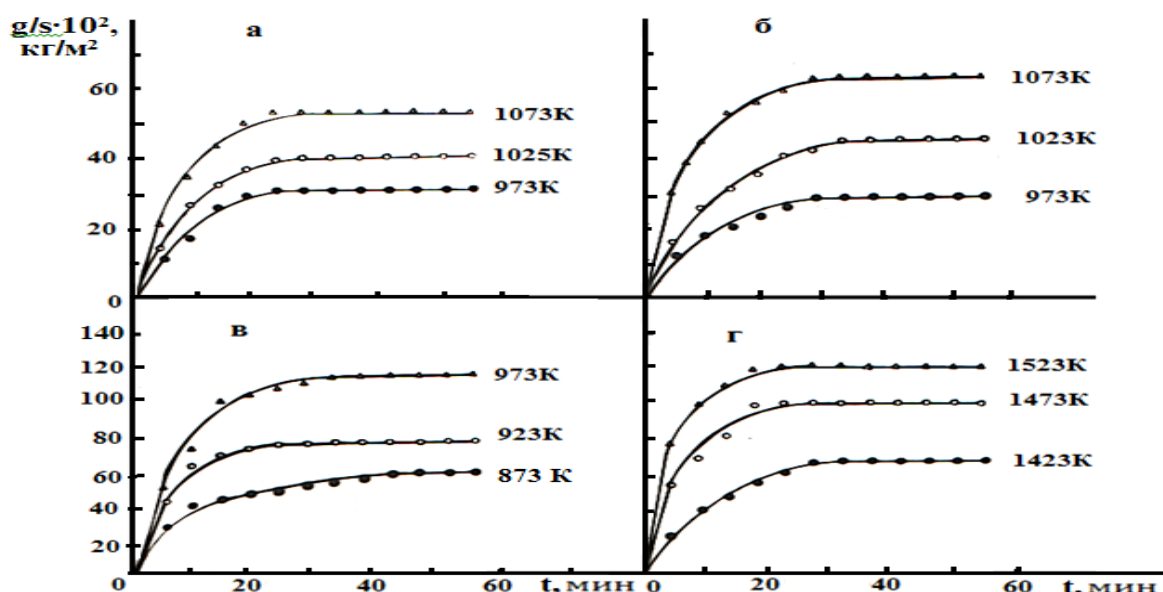


Рисунок 2. Кинетические кривые окисления расплавов системы Al-Si, содержащие кремний, мас. %: 0,0 (а); 2,0 (б); 12,6 (в); 60,0 (г)

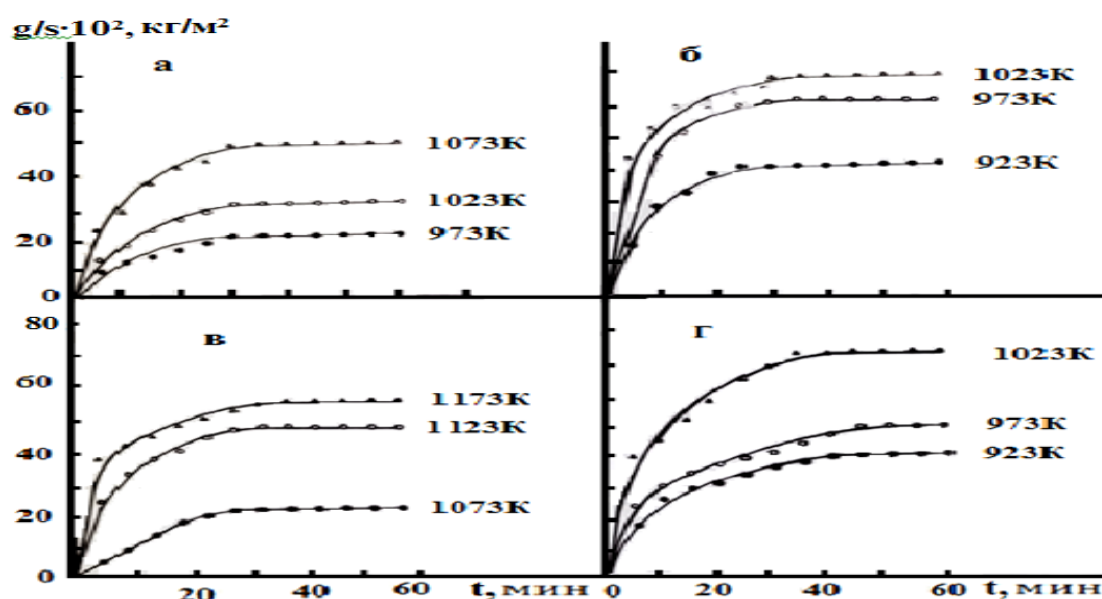


Рисунок 3. Кинетические кривые окисления расплавов системы алюминий-кремний, содержащие кремний, мас. % . 4,0 (а); 10,0 (б); 25,0 (в); 16,0 (г)

С атомистических позиций образование кластеров кремния в расплавах Al-Si объясняется следующим образом. При добавлении кремния к алюминию, между их атомами возникают специфические силы донорно - акцепторного взаимодействия. Независимо от роли партнёров, участвующих в этом взаимодействии, электронное облако, возникающее вблизи некоторого атома кремния и повышенная электронная плотность в данной области, препятствуют размещению “по соседству” других атомов кремния, вследствие чего, при определённой концентрации, атомы кремния выталкиваются из раствора, образуя кластеры. Если принять, что в до эвтектических сплавах Al-Si

происходит делокализация валентных электронов кремния, а в за эвтектических сплавах делокализация уменьшается и возрастает статический вес атомов кремния, обладающих устойчивой SP^3 – конфигурацией валентных электронов, то становится понятным появление в за эвтектических расплавах Al-Si кластеров кремния со структурой, близкой к структуре кристалла, в то время как в до эвтектических расплавах структура кластеров близка к структуре жидкого кремния.

Такое строение расплавов определенным образом влияет на процесс их высокотемпературного окисления кислородом газовой фазы. Так, если в до эвтектических расплавов с увеличением содержания кремния, соответствующего росту доли эвтектической составляющей, наблюдается рост скорости окисления расплавов, то в за эвтектических расплавах с увеличением концентрации кремния (при изотермических температурах) происходит снижение скорости окисления (таблица 2).

Равновесная диаграмма состояния Al_2O_3 - SiO_2 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. Последний плавится с открытым максимумом при $1910^{\circ}C$ и находится в эвтектическом равновесии с SiO_2 и Al_2O_3 . Эвтектическое превращение муллита с SiO_2 протекает при $1585^{\circ}C$, а с Al_2O_3 - при $1850^{\circ}C$, а с Al_2O_3 при $1850^{\circ}C$. Это свидетельствует, что в интервале температур, при которых сплавы подвергались окислению, оксидная плёнка на их поверхности находилась в твёрдом состоянии. Однако, в ранее проведённых исследованиях сообщается об образовании синтетического аналога природного минерала силлиманита, состава $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ или Al_2SiO_5 , плавящегося конгруэнтно при $1860^{\circ}C$. Проведённые нами исследования продуктов окислений сплавов системы Al-Si методом РФА свидетельствуют, что при температурах окисления 923-1853K, в основном, образуются α - Al_2O_3 и силлиманит состава Al_2SiO_5 (табл.3). Несогласие с равновесной диаграммой состояния объясняется на наш взгляд тем, что при высоких скоростях охлаждения, по-видимому, образуется Al_2SiO_5 , а не $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Образование последней фазы при взаимодействии Al_2O_3 с SiO_2 требует, видимо, проведения дополнительного длительного отжига. В неравновесных условиях, в основном, имеет место формирование фазы Al_2SiO_5 . Количественное соотношение формирующихся при окислении сплавов фаз – α - Al_2O_3 и Al_2SiO_5 зависит от исходного состава сплава, подверженного окислению. Как явствует из табл.3, с увеличением доли кремния в составе сплавов увеличивается количество фазы Al_2SiO_5 в составе продуктов окисления.

Исследование продуктов окисления расплавов системы Al-Si методом ИКС подтверждают данные РФА и свидетельствуют, что оксидная плёнка на сплавах, в основном, состоит из α - Al_2O_3 и силлиманита. Только в продуктах окисления расплава, содержащего 80 мас.% кремния, наряду с α - Al_2O_3 и Al_2SiO_5 , обнаружены полосы поглощения, относящиеся к SiO_2 ($465, 1030\text{ см}^{-1}$). Характерные линии на ИК спектрах, относящиеся к продуктам окисления сплавов алюминия с кремнием, приведены в таблице 3.

Таблица 3. Фазовый состав и координаты ИК спектров продуктов окислений расплавов систем алюминий – кремний

Состав расплава до окисления, мас. %		Частоты	
Al	Si	См ⁻¹	относённые к
100,0	0,0	455, 491, 598, 630, 1090	α -Al ₂ O ₃
60	40	460, 610, 650, 1100, 700, 800	α -Al ₂ O ₃
		1025, 1160	Al ₂ SiO ₅
50	50	460, 610, 650, 1100	α -Al ₂ O ₃
		700, 700, 1160	Al ₂ SiO ₅
40	60	460, 610, 1100	α -Al ₂ O ₃
		700, 800, 1160	Al ₂ SiO ₅
20	80	460, 600, 1100	α -Al ₂ O ₃
		435, 470, 700, 800, 1160	Al ₂ SiO ₅
		465, 1030	SiO ₂
0,0	100	470, 590, 730, 960, 1035, 1060	SiO ₂

Окисление расплавов системы алюминий-германий. В отличие от системы, образованной двумя металлами, в системе алюминий-германий 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_(к) (до температуры плавления Ge), и на область с эвтектическими группировками, образованными металлическим германием Ge_(м). Химический состав исследованных расплавов системы Al - Ge приведен в табл.4.

Для последней области эвтектическая концентрация (максимум купола) сдвинута в сторону германия на 10 -12 %. Если полагать, что Al и Ge образуют группировки по типу соединения (Al₂Ge), то легко объяснить смещение эвтектической концентрации с 30 - 40 и до 50% и высокую температуру распада эвтектических группировок с Ge_(м) (1000 град), образованных, возможно, уже не по типу соединения (AlGe), а по типу расслоения. По видимому, протяжённость области развитых эвтектических группировок тем больше, чем сильнее взаимодействие между компонентами, образующими эвтектическую смесь. Смещение эвтектической концентрации и концентрации, отвечающей стехиометрическому соотношению AlGe, связано с изменением взаимодействия между алюминием и германием при разрушении ковалентных связей последнего в точке плавления.

Таблица 4. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплавов системы алюминий –германий

Химический состав расплавов, мас.%		Температура плавления сплавов, К	Температура окисления сплавов, К	Истинная скорость окисления, $\text{К} \cdot 10^4, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль.
Al	Ge				
100,0	0,0	927	973	2,78	74,48
			1023	4,66	
			1073	6,60	
90	10	870	973	4,10	57,9
			1023	6,60	
			1073	8,30	
80	20	720	873	4,72	44,80
			923	8,30	
			973	14,0	
65	35	670	723	7,70	34,54
			873	10,0	
			923	15,0	
50	50	820	973	2,20	157,85
			1023	5,0	
			1073	7,0	
40	60	830	1073	8,0	200,13
			1123	20,0	
			1173	25,0	
20	80	860	1173	5,0	102,16
			1223	17,0	
			1273	23,0	
10	90	890	1223	7,0	76,62
			1253	9,0	
			1273	12,0	
0	100,0	1211	1223	7,0	43,2
			1273	10,0	

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 превращений в жидкой фазе по типу порядок – беспорядок, обусловлены изменением характера связей при плавлении германия. Следует ожидать для других эвтектических систем металл – полупроводник аналогичных отличий от системы металл – металл.

Малая растворимость в твёрдой фазе системы Al-Ge не позволяет сделать определенные выводы о влиянии предела растворимости на ближний порядок. Общим моментом для эвтектических систем, в том числе Al-Ge, является куполообразное построение структурных областей и их постоянное количество. Выполняется правило «соответствие числа структурных областей и областей структурных переходов в жидкой фазе числу структурных составляющих и сумме компонентов твёрдой фазы».

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

Высокую устойчивость алюминиево–германиевых расплавов, содержащих 45-75 мас.% германия можно объяснить образованием устойчивых группировок атомов состава Al_2Ge , существование которых достаточно точно установлено разными независимыми методами.

Образование подобных группировок разноимённых атомов, в сочетании с формирующимися при окислении расплавов оксидов более сложного состава, типа Al_2Ge_5 в структуре продуктов окисления, в значительной степени является причиной высокой устойчивости данных расплавов к высокотемпературному окислению кислородом газовой фазы.

Таблица 5. Частоты в ИК спектрах продуктов окисления алюминиевых расплавов с германием

Химический состав расплавов до окисления, мас.%			
Al	Ge	Частоты, см ⁻¹	Отнесённые к
100	0,0	455, 491, 598, 630, 1090	$\alpha-Al_2O_3$
40	60	455, 598, 1090	$\alpha-Al_2O_3$
		700, 800, 865, 1050, 1100, 1170	Al_2GeO_5
25	75	460, 630, 1090.	$\alpha-Al_2O_3$
		700, 800, 1050, 1100, 1170	Al_2GeO_5
20	80	455, 460, 491, 630.	$\alpha-Al_2O_3$
		700, 800, 865, 1100, 1170	Al_2GeO_5
10	90	460, 1090	$\alpha-Al_2O_3$
		525, 800, 1050, 1100, 1070.	Al_2GeO_5
0,0	100	525, 555, 580, 585, 965, 1050, 1100. 1170, 1325, 1425, 1460	GeO_2

Из изохронны окисления расплавов системы алюминий – германий следует, что добавки алюминия к германию снижают его скорость окисления и наоборот.

Таблица 6. Фазовый состав продуктов окисления расплавов системы Al-Ge

Химический состав расплавов до окисления, мас. %		Фазовый состав продуктов окислений расплавов по данным РФА
Al	Ge	
100	0,0	α -Al ₂ O ₃
40	60	α - Al ₂ O ₃ +Al ₂ GeO ₅
25	75	α - Al ₂ O ₃ +Al ₂ GeO ₅
20	80	α - Al ₂ O ₃ +Al ₂ GeO ₅
10	90	α - Al ₂ O ₃ +Al ₂ GeO ₅
0,0	100	GeO ₂

Окисление расплавов системы алюминий-олово. Олово относится к второстепенным легирующим добавкам алюминиевых расплавов. Вначале его вводили для повышения жидкой текучести литейных расплавов; в настоящее время добавляют в расплавы для изготовления подшипников. Расплавы системы алюминий – олово исследовались в полном концентрационном интервале.

Если проанализировать особенности окисления доэвтектических и эвтектических расплавов системы алюминий-олово при изотермической температуре 973К, то можно заметить, что с увеличением содержания олова в алюминии наблюдается рост истинной скорости окисления, от $4,28 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹. (для сплава, содержащего 2 мас.% олова) до $26,00 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ (для чистого олова). Результаты исследования системы Al-Sn обобщены в таблице 7. Выполненный нами анализ продуктов окисления алюминиево - оловянных расплавов методами РФА и ИКС свидетельствуют, что при температурах 923-1023К, т.е. ниже солидуса системы Al₂O₃ – SnO, имеет место формирование многофазового продукта, состоящего из α -Al₂O₃ и SnAl₂O₄. Следует отметить, что на дифрактограммах продуктов окисления расплавов, линии относящиеся к α -Al₂O₃ значительно преобладают, чем линии SnAl₂O₄. Если проанализировать особенности окисления доэвтектических и эвтектических расплавов системы алюминий-олово при изотермической температуре 973К, то можно заметить, что с увеличением содержания олова, в алюминии наблюдается рост истинной скорости окисления, от $4,28 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹. (для сплава, содержащего 2 мас.% олова) до $26,00 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ (для чистого олова).

Если проанализировать особенности окисления доэвтектических и эвтектических расплавов системы алюминий-олово при изотермической температуре 973К, то можно заметить, что с увеличением содержания олова в алюминии наблюдается рост истинной скорости окисления, от $4,28 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹. (для сплава, содержащего 2 мас.% олова) до $26,00 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ (для чистого олова).

Таблица 7. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплавов системы алюминий-олово

Химический состав расплавов, мас. %		Температура плавления сплавов, К	Температура окисления расплавов, К	Истинная скорость окисления. $K \cdot 10^4 \cdot \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
Al	Sn				
100	0.0	933	973	2,78	74,40
			1023	4,66	
			1073	6,60	
98	2	923	973	4,28	60,46
			1023	7,20	
			1073	10,00	
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	
0,6	99,4	823	873	8,92	35,50
			923	11,60	
			973	15,35	

Результаты исследования системы Al-Sn обобщены в таблице 7. Выполненный нами анализ продуктов окисления алюминиево - оловянных расплавов методами РФА и ИКС свидетельствуют, что при температурах 923-1023К, т.е. ниже солидуса системы Al_2O_3 - SnO, имеет место формирование многофазового продукта, состоящего из α - Al_2O_3 и SnAl_2O_4 . Следует отметить, что на дифрактограммах продуктов окисления расплавов, линии, относящиеся к α - Al_2O_3 , значительно преобладают, чем линии SnAl_2O_4 .

И это имеет место в расплавах, в которых содержание олова значительно превышает содержание алюминия, т.е. при окислении расплавов и формировании защитной оксидной плёнки, атомы алюминия принимают более активное участие, чем атомы олова. Часть оксида алюминия, реагируя с образующимся при окислении оксидом олова, образует оксид более сложного

состава - SnAl_2O_4 . Оксид олова - SnO обнаружен нами только в составе продуктов окисления расплава, содержащего 99,4 мас.% олова, а также чистого олова (табл.8 и 9).

Таким образом, анализ особенностей окисления расплавов Al-Sn при постоянной температуре 973 К показал, что с увеличением содержания олова, в алюминии наблюдается рост истинной скорости окисления, от $4,28 \cdot 10^{-4}$ - $\text{кг.м}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ для сплава, содержащего 2 мас.% Sn, до $26,00 \cdot 10^{-4} \text{кг.м}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ 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). 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 SnAl_2O_4 и SnO_2 , отличающихся плохими защитными свойствами и дефектностью структуры.

Таблица 8. Частоты в ИК спектрах продуктов окисления алюминиевых расплавов с оловом

Химический состав расплавов до окисления, мас. %		Частоты					
Al	Sn	см^{-1}		отнесённые к			
100	0	455	491	598	630	1090	Al_2O_3
65	35	465	600	610	650	1100	Al_2O_3
		785	1050	1175			SnM_2O_4
40	60	470	625	1100			M_2O_3
		800	930	1020	1180	1055	SnAl_2O_4
90	80	470	600	625			Al_2O_3
		800	1050	1110			SnAl_2O_4
0,6	99,4	440	525	545			Sn O_2
		930					SnAl_2O_4

Таблица 9. Фазовый состав продуктов окисления сплавов системы Al- Sn

Химический состав расплавов до окисления, мас. %		Фазовый состав продуктов окисления по данным РФА
Al	Sn	
100	0,0	Al_2O_3
50	50	α - Al_2O_3 + SnAl_2O_4
40	60	α - Al_2O_3 + SnAl_2O_4
20	80	α - Al_2O_3 (основная фаза) + SnAl_2O_4
0,6	99,4	Sn O_2 + SnAl_2O_4
00	100	Sn O_2

Глава 3. Исследования кинетики окисления расплавов систем щелочноземельного метал-кремний (германий)

Окисление расплавов систем ЦЗМ-кремний.

Окисление расплавов системы кальций-кремний. Диаграмма состояния кальций-кремний характеризуется наличием трех интерметаллических соединений – Ca_2Si , CaSi и CaSi_2 , из которых CaSi плавится конгруэнтно. Эвтектика со стороны кальция кристаллизуется при 97,5 мас.% кальция и 1033 К, а со стороны кремния при 31 мас. % кальция и 1253 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. Результаты исследования обобщены в таб.10.

Для расшифровки продуктов окисления расплавов применялись методы ИКС и рентгенофазовый анализ. Фазовый состав оксидных фаз, образующихся при окислении жидких расплавов, приведен в табл.12.

Таблица 10. Параметры процесса окисления расплавов системы кальций-кремний

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

Частоты в ИК-спектрах продуктов окисления, формирующихся на поверхности жидких расплавов, приведены в табл.11. 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 SiO₂ моментально вступает в химическое взаимодействие с CaO и, при этом в зависимости от соотношения компонентов, в расплаве образуются Ca₂SiO₄, CaSi₂O₅ или же CaSi₄O₉. Последний обнаружен нами только в составе продуктов окисления расплава, содержащего 69 мас.% Si (табл.12), что подтверждается ИКС исследованиями (табл.11). Последний обнаружен нами только в составе продуктов окисления расплава, содержащего 69 мас.% Si (табл.12), что подтверждается ИКС исследованиями (табл.11). Доля кремния в продуктах окисления расплавов в какой-то степени коррелируется с его содержанием в расплавах.

Таблица 11. Частоты в ИК-спектрах продуктов окисления расплавов системы Ca-Si

Содержание кремния в расплаве, мас.%	Частота, см ⁻¹						
0,0	815	860	880	1150	1425	1460	1625
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	

Окисление сплавов системы стронций-кремний. Для исследования были получены сплавы, содержащие 12,0; 33,3; 50,0; 56,0; 76,0; 100 мас.%Sr. Результаты исследования приведена в табл.13.

Установлена определенная корреляция между диаграммой состояния Sr-Si и диаграммой окисляемости, т.е. максимум на диаграмме состояния соответствует минимуму на диаграмме окисляемости. Интерметаллические соединения SrSi и SrSi₂ обладают минимальной скоростью окисления. На наш взгляд это объясняется сохранением ближнего порядка для указанных интерметаллидов при температурах 50-100⁰С выше линии ликвидуса. Добавление кремния в жидком стронции увеличивает скорость его окисления.

Таблица 12. Фазовый состав продуктов окисления расплавов системы Ca-Si

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

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, Sr₂SiO₄, SrSiO₃ и SrSi₂O₅.

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. Так, если оксидный слой расплава, содержащего до 12 мас.% кремния, состоит лишь из SrO, то продукт окисления расплава, содержащего 50 мас.% Si включает SrSiO₃ и Sr₂SiO₄. При окислении расплава с 66,7 мас.% кремния, оксидный слой полностью состоит из SrSi₂O₅, т.е. доля атомов кремния в формирующемся оксиде в 2 раза превышает долю атомов стронция. Результаты рентгенофазового анализа подтверждаются ИКС-методом.

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, Sr₂SiO₄, SrSiO₃ и SrSi₂O₅.

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 13. Кинетические и энергетические параметры окисления расплавов системы Sr-Si

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

Таблица 14. Фазовый состав продуктов окисления расплавов системы Sr-Si

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

Таблица 15. Частоты в ИК-спектрах продуктов окисления расплавов системы Sr-Si

Содержание кремния в расплаве, мас. %	Частота, см ⁻¹							
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		

Так, если оксидный слой расплава, содержащего до 12 мас.% кремния состоит лишь из SrO, то продукт окисления расплава, содержащего 50 мас.% Si включает SrSiO₃ и Sr₂SiO₄. При окислении расплава с 66,7 мас.% кремния, оксидный слой полностью состоит из SrSi₂O₅, т.е. доля атомов кремния в формирующемся оксиде в 2 раза превышает долю атомов стронция. Результаты рентгенофазового анализа подтверждаются ИКС-методом.

Окисление расплавов системы барий-кремний. Как видно из таблицы, при добавке бария на кремний увеличивается кажущаяся энергия активации окисления и уменьшается истинная скорость окисления. Идентификация продуктов окисления расплавов системы Ba-Si методами ИКС (табл.18.) и рентгенофазовым анализом (табл.17) показывают, что оксидный слой на расплавах, богатых барием (до 13 мас.% Si), в основном состоит из BaO, а также небольших включений оксида сложного состава – BaSiO₃. Продукты окисления расплава, содержащего 50 мас. % Si, также состоят из BaO+ BaSiO₃. В оксидных пленках расплавов с содержанием бария более 50 мас. %, на дифрактограммах линий, относящихся к BaO, а также поглощениях, относящихся к связям Ba=O, не обнаруживается (табл. 18). Идентификация продуктов окисления расплавов системы Ba-Si методами ИКС (табл.18.) и рентгенофазовым анализом (табл.17) показывают, что оксидный слой на расплавах, богатых барием (до 13 мас.% Si), в основном состоит из BaO, а также небольших включений оксида сложного состава – BaSiO₃. Продукты окисления расплава, содержащего 50 мас.% Si, также состоят из BaO+ BaSiO₃. В оксидных пленках, расплавов с содержанием бария более 50 мас.%, на дифрактограммах линий, относящихся к BaO, а также поглощениях, относящихся к связям Ba=O, не обнаруживается (табл. 18). Продукты

окисления преимущественно состоят из BaSi_2O_5 . 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.

Таблица 16. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплавов системы барий-кремний

Ba	Si	Температура плавления сплавов, К	Температура окисления расплавов, К	Истинная скорость окисления, К·10 ⁴ ,кг·м ² ·сек ⁻¹	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
мас.%					
100,0	0,0	1000	1023 1073 1273	4,8 5,8 16,6	50,2
87,0	13,0	900	1073 1123 1273	12,5 11,0 16,6	19,2
50,0	50,0	1193	1273 13,23 13,73	2,1 2,5 4,5	87,0
33,3	66,7	1453	1523 1573 1623	2,5 3,5 6,0	159,2
22,7	77,3	1293	1373 1423 1523	6,3 8,6 10.0	124,0
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	

В составе сложных оксидов, формирующихся при окислении расплавов, на наш взгляд, при окислении вначале образуются простые оксиды BaO и SiO_2 , а затем, по мере их взаимодействия, формируются оксиды более сложных составов, т.е. BaSiO_3 и BaSi_2O_5 . Первый оксид, в составе которого соотношение атомов бария и кремния равняется единице, преимущественно образуется при окислении расплавов, содержащих до 50 мас.% кремния, а второй оксид, в котором соотношение Si:Ba=2:1, образуется преимущественно при окислении расплавов, содержащих более 50 мас.% кремния. Таким образом, сформировавшиеся сложные оксиды на поверхности расплавов, относящихся к составам интерметаллических соединений, хорошо защищают их от дальнейшего окисления и значительно затормаживают процесс.

Таблица 17. Фазовый состав продуктов окисления расплавов системы Ba-Si

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

Таблица 18. Частоты в ИК- спектрах продуктов окисления расплавов системы Ba-Si

Содержание кремния в расплаве, мас. %	Частота, см ⁻¹
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

Об этом свидетельствуют глубокие минимумы на изохронных окислениях расплавов систем ЩЗМ-Si. Видимо, пленки из сложных оксидов отличаются оплошностью и совершенством, т.е. отсутствием дефектов, характерных для пористых пленок из несложных оксидов.

Окисления расплавов систем ЩЗМ-германий.

Окисление расплавов системы кальций – германий. Кинетика окисления расплавов системы кальций-германий, содержащих 2,6; 33,3; 50,0; 66,7 мас.% Ge исследовалась в атмосфере воздуха. Результаты исследования обобщены в таб.19.

Методами ИКС и РФА нами показано, что при окислении данного расплава образуется сложный оксид состава CaGe₄O₉. Исследования показали, что сплавы, содержащие 10 -70 мас % Ge отличаются высоким значением кажущейся энергии активации.

Таблица 19. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплавов системы кальций-германий

Ca	Ge	Темпера- тура плавления сплавов, К	Температура окисления расплавов, К	Истинная скорость окисления К·10, кг·м ⁻² ·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 1273	7,0 10,0	43,2

Окисление расплавов системы стронций-германий. Нами, методом высокотемпературной термогравиметрии, изучены 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 0,21 атм. Результаты исследования обобщены в табл.20.

Исследование продуктов окисления расплавов системы Sr-Ge методами ИКС и рентгенофазового анализа свидетельствуют, что оксидная пленка на расплавах, содержащих до 5 мас. % Ge, состоит лишь из SrO. При окислении расплавов с более высоким содержанием германия (до 50 мас. %), наряду со SrO образуется также сложный оксид состава Sr_3GeO_5 . При содержании германия в расплавах 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. Примечательно, что соотношение германия к стронцию в продуктах окисления данного расплава соответствует их соотношению в расплаве, т.е. $\text{Ge}:\text{Sr} = 1:1$.

Таблица 20. Кинетические параметры процесса окисления расплавов системы стронций-германий

Sr	Ge	Температура плавления сплавов, К	Температура окисления расплавов, К	Истинная скорость окисления, кг·м ⁻² , сек ⁻¹	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
мас.%					
100,0	0,0	1042	1073 1098 1123	2,7 3,4 4,5	100,9
96,4	3,6	987	1018 1043	2,1 3,3	151,5
66,7	33,3	1333	1358 1383 1408	3,5 4,1 7,2	218,5
50,0	50,0	1438	1453 1508	0,53 2,1	452,1
33,3	66,7	1353	1378 1403 1428	2,8 4,2 6,6	280,0
19,3	80,7	1028	1058 1083	1,7 3,0	208,5
8,4	91,6	1153	1178 1203	1,3 2,0	210,6
0,0	100,0	1211	1223 1273	7,0 10,0	43,2

В дальнейшем, с увеличением доли германия в расплавах в какой-то степени сохраняется соотношение компонентов в продуктах окисления. Например, продукты окисления расплава, в котором соотношение Sr:Ge = 1:4 состоит из SrGe₄O₉ и GeO₂. Среди описанных сложных оксидов, формирующихся при окислении расплавов системы Sr-Ge, высокими защитными свойствами отличается оксид состава SrGeO₃, формирующийся при окислении интерметаллида эквиатомного состава SrGe, кажущаяся энергия активации которого наиболее высокая среди исследованных расплавов и составляет 452 кДж/моль. Оксидная пленка над чистым германием состоит из GeO₂ и характеризуется невысокими защитными свойствами.

Окисление расплавов системы барий-германий. Результаты исследования обобщены в табл.21.

Исследование кинетики окисления расплавов систем ЩЗМ- Si, ЩЗМ-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.

Исследование кинетики окисления расплавов систем ЩЗМ - Si, ЩЗМ-Ge в широком диапазоне составов и при температурах, превышающих линии ликвидуса на 50, 100 и 150°C, давало нам воз-

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.

Таблица 21. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплавов системы барий-германий

Ba	Ge	Температура плавления сплава,К	Температура окисления расплава,К	Истинная скорость окисления К·10 ⁴ , кг·м ⁻² ·сек-1	Кажущаяся энергия активации, 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 1273	7,0 10,0	43,2

В системах ЩЗМ-Si и ЩЗМ-Ge имеет место кристаллизация ряда интерметаллидов, состав и температура плавления (разложения). Общим для этих групп сплавов является наличие интерметаллидов составов ЩЗMSi, ЩЗMGe и ЩЗMSi₂, ЩЗMGe₂. Что касается соединений состава ЩЗM₂Ge, то они кристаллизуются только в системах с участием германия. Другой отличительной чертой является то, что интерметаллические соединения ЩЗМ с германием, в основном, плавятся с разложением (за исключением соединений эквиатомного состава ЩЗMGe). Определенные различия имеются также внутри подгруппы ЩЗМ. 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 ЩЗМ-Si и ЩЗМ-Ge, в определенной степени, проявились также при экспериментальном определении кажущейся энергии активации процесса окисления двойных расплавов, в широком интервале концентрации компонентов. Так, для интерметаллидов состава ЩЗMSi и ЩЗMGe наиболее высокие значения кажущейся энергии активации процесса окисления характерны для соединений с участием стронция - SrSi (SrGe), как наиболее химически устойчивого. Установленная особенность сохраняется также и для групп ЩЗMSi₂ и ЩЗMGe₂.

Для интерметаллидов состава ЩЗM₂Ge, 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.

Таблица 22. Характеристики интерметаллических соединений систем ЩЗМ-Si, ЩЗМ-Ge и продуктов их окислений

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

Высокие значения кажущейся энергии 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 над поверхностью расплавов. Так, анализ продуктов окисления расплавов систем ЩЗМ-кремний и ЩЗМ-германий свидетельствует о существенной роли фазового состава оксидных пленок на кинетику процесса.

Фазовый состав продуктов окисления некоторых интерметаллидов систем ЩЗМ-Si и ЩЗМ-Ge приведён в табл. 22. 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 высокими защитными свойствами, чем простые оксиды, о чем свидетельствуют значения кажущейся энергии активации окисления интерметаллидов (табл.22).

Глава 4. Влияние добавок щелочноземельных металлов на кинетику окисления алюминиевого – кремниевых и алюминиево – германиевых расплавов. Исследование влияния добавок стронция на кинетику окисления расплавов промышленных литейных алюминиевых сплавов АЛ2, АЛ4 и АЛ9.

Результаты исследования для сплавов АЛ-2, АЛ-4 и АЛ-9 свидетельствуют, что добавки стронция, как модификатора литейных алюминиевых расплавов, в некоторой степени увеличивают окисляемость расплавов. Последнее 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.

Результаты исследования, на примере алюминиевого сплаве АЛ-2, представлены в табл.23.

Результаты исследования для сплавов АЛ-2, АЛ-4 и АЛ-9 свидетельствуют, что добавки стронция, как модификатора литейных алюминиевых расплавов, в некоторой степени увеличивают окисляемость расплавов. Последнее 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.

Таблица 23. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплава АЛ2, модифицированного стронцием

Содержание стронция в сплаве мас. %	Температура окисления расплавов, 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	

Влияние добавок стронция на кинетику окисления алюминиево – германиевой эвтектики (промышленные припой).

Таблица 24. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления эвтектического расплава системы Al – Ge, модифицированного стронцием

Содержание стронция в сплаве, мас. %	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
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	

Модифицирование стронцием алюминиево – германиевого эвтектического сплава (Al +51,6%Ge) способствует росту скорости его окисления, о чем свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации окисления сплавов, от 213,28 кДж/моль для не модифицированного сплава до 45,26 кДж/моль для сплава, содержащего 0,1 мас.% стронция (табл.24).

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.

Влияния добавок бериллия на кинетику окисления алюминиево – стронциевой лигатуры и разработка состава оптимальных сплавов

Использование стронций содержащих сплавов вызывает большие сложности в связи с их высоким средством к кислороду атмосферы при температурах металлургического производства. В связи с этим, исследована возможность защиты от окисления стронция путем микролегирования добавками бериллия.

Окисление алюминиево – стронциевых сплавов исследовано на примере сплава, содержащего 3,5 мас.% стронция при температурах 973К, 1023К и 1073К. Окисление расплавов протекает по параболическому закону и характеризует процесс как взаимодействие металлического расплава с кислородом газовой фазы, которое лимитируется диффузионными явлениями, т.е. переносом элементов через оксидную пленку.

Таблица 25. Влияние добавок бериллия на кинетические и энергетические параметры процесса окисления Al–Sr расплава, содержащего 3,5 мас.% стронция

Содержание бериллия в сплаве, мас.%	Температура окисления расплавов, 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	

Энергия активации процесса окисления изменяется от 67,82 кДж/моль для нелегированного сплава до 111,4 кДж / моль для сплава, содержащего 0,05 мас % бериллия (таб. 25).

Таким образом, добавки бериллия в количествах 0,005 -0,05 мас.% могут быть применены для защиты от окисления алюминиево – стронциевой лигатуры, т.к. при модифицировании отмечается рост величины кажущейся энергии активации окисления (табл.25).

Исследование кинетики окисления тройных расплавов системы алюминий-барий-кремний

Окисление расплавов системы Ba-Al-Si. Окисление расплавов системы Ba-Al-Si исследовано на сплавах разрезов $BaAl_4$ - $BaAl_2Si_2$; Al- $BaAl_2Si_2$; $BaSi_2$ - $BaAl_2Si_2$; $BaSi_2$ - $BaAl_2$ и $BaAl_2$ - $BaAl_2Si_2$. 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⁻²·сек⁻¹. Энергия активации, в зависимости от состава, принимает значение 43,5-191,4 кДж/моль.

Так, по разрезу $BaAl_4$ - $BaAl_2Si_2$ 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 дальнейший его рост до 208 кДж/моль, или же уменьшение концентрации бария от 33,3 ат.% до 24,4 ат. % по разрезу $BaSi_2$ - $BaAl_2Si_2$ при увеличении концентрации алюминия до 27 ат.%, способствует снижению энергии активации от 177,5 кДж/моль до 64,4 кДж/моль. Наибольшей энергией активации обладают сплавы, соответствующие составам интерметаллических соединений $BaSi_2$, $BaAl_2Si_2$, $BaAl_4$ и близлежащим к ним составам. Исследованиями установлено, 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 расплавы на основе интерметаллида $BaAl_4$, с 35 моль% $BaAl_2Si_2$.

Тройные сплавы, расположенные на разрезе Al- $BaAl_2Si_2$, по величине энергии активации отличаются незначительно. Легирование алюминия интерметаллидом $BaAl_2Si_2$ несколько увеличивает энергию активации процесса его окисления. Проведенные исследования свидетельствуют, что для получения стабильных сплавов необходимо легировать алюминиево-бариевые сплавы третьим и четвертым компонентом.

Влагоемкость сплавов. Порошковые сплавы «Альба» ($Al_{55}Ba$) также подвергались испытаниям на влагоемкость. Последняя характеризует совокупность процессов, происходящих при контакте сплава 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%.

Таблица 28. Влияние легирующих элементов на сушку порошков сплава "Альба"

Легирующий элемент	Содержание легирующего элемента в $BaAl_4$, ат.%	Относительное изменение массы при предварительной сушке – $B_{c.п.}, \%$	Относительное изменение массы при увлажнении + $B_{y.}, \%$	Относительное изменение массы при окончательной сушке – $B_{c.o.}, \%$
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

Анализ полученных результатов свидетельствует, что наиболее устойчивыми к действию влаги являются сплавы, содержащие 1-10 ат.% кремния или магния. Экспериментальные данные свидетельствуют, 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. Опытная партия порошков из предложенных сплавов отгружена на предприятие п/я А-1928 (Российская Федерация) для промышленного опробования в изделиях для новой техники.

Глава 5. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций, кинетики окисления и электрохимического поведения алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием.

В работе измерение теплоемкости сплавов в режиме «охлаждения» производилось на установке, в основу работы которой положен метод С-калориметра с тепломером и адиабатической оболочкой.

Для измерения удельной теплоемкости металлов использован закон охлаждения Ньютона - Рихмана. Всякое тело, имеющее температуру выше

окружающей среды, будет охлаждаться, причем скорость охлаждения зависит от величины теплоемкости тела и коэффициента теплоотдачи.

Следовательно, зная массы образцов m_1 и m_2 , скорости их охлаждения $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)$ и удельную теплоемкость эталона C_{P1}^0 , можно вычислить теплоёмкость другого вещества C_{P2}^0 по формуле

$$C_{P2} = C_{P1} \frac{m_1}{m_2} \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}. \quad (3)$$

Для оправданности такого допущения, экспериментально были установлены зависимости температуры образцов от времени охлаждения для алюминия и меди. Полученные значения теплоемкости хорошо согласуются с литературными данными. Температурный диапазон измерения - до 800К. Погрешность измерения теплоемкости по данной методике не превышает 4%. В рамках данной работы исследовано влияние кальция, стронция и бария на теплоемкость и изменения термодинамических функций алюминиевого сплава АК9.

Для приготовления сплавов были использованы алюминий марки А7 (ГОСТ 11069-74), кремний – кристаллический КРОО, (ГОСТ 2169-69), кальций металлический марки КМ1 (ТУ 48-40-215-72), стронций металлический марки СтМ1 (ТУ48-4-173-72), барий металлический марки БаМ1 (ТУ 48-4-465-85).

Синтез сплавов осуществлен в лабораторных шахтных печах сопротивления марки СШОЛ при температуре 750-850 °С, с использованием лигатуры алюминий-кремний (9% Si), лигатур алюминия с 10 мас.% ЦЗМ. Из синтезированных сплавов в графитовые изложницы отливали цилиндрические образцы высотой 30 мм и диаметром 16 мм. Шихтовка сплавов проводилась с учётом угара металлов. Дальнейшим исследованиям подвергались сплавы, масса которых отличалась от массы шихты не более чем на 1-2%.

Измерение теплоемкости проводилось на установке, схема которой представлена на рисунке 4. Установка состоит из следующих узлов: электропечь (3) смонтирована на стойке (6), по которой она может перемещаться вверх и вниз (стрелкой показано направление перемещения). Образец (4) и эталон (5) (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндр длиной 30 мм и диаметром 16 мм, с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары (4 и 5). Концы термопар подведены к цифровому многоканальному термометру (7), который подсоединен к компьютеру (8). Включаем электропечь (3) через автотрансформатор (1), установив нужную температуру с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифрового многоканального термометра (7) отмечаем значение начальной температуры. Вдвигаем измеряемый образец (4) и эталон (5) в электропечь (3) и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифрового многоканального

термометра на компьютере (10). Далее измеряемый образец (4) и эталон (5) одновременно выдвигаем из электропечи (3). С этого момента фиксируем снижение температуры. Записываем показания цифровых термометров (7)-(9) на компьютере (10) через фиксированное время (10 с). Охлаждаем образец и эталон ниже 30⁰С.

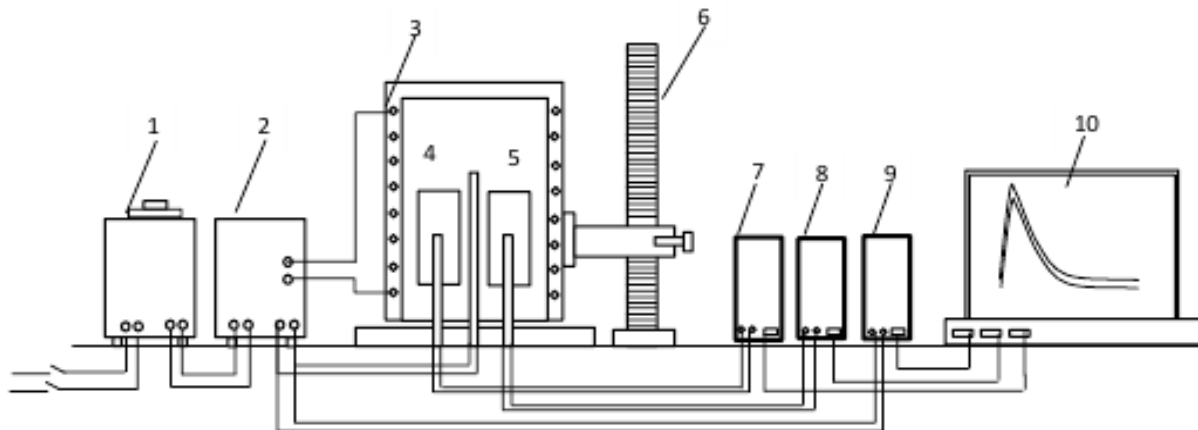


Рисунок 4. Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»

Температурную зависимость теплоемкости алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием, изучали в режиме «охлаждения» в интервале температур 298,15-800К. На рисунке 4 представлены экспериментально полученные зависимости температуры образцов из алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием, которые описываются уравнением:

$$T = T_0 + \frac{1}{2} \left[(T_1 - T_0) e^{-\tau/\tau_1} + (T_2 - T_0) e^{-\tau/\tau_2} \right]. \quad (4)$$

Проводя дифференцирование уравнения (4) по τ , получим уравнение для определения скорости охлаждения сплава АК9 с кальцием, вида:

$$\frac{dT}{d\tau} = -\left(\frac{T_1 - T_0}{\tau_1}\right) e^{-\tau/\tau_1} - \left(\frac{T_2 - T_0}{\tau_2}\right) e^{-\tau/\tau_2}. \quad (5)$$

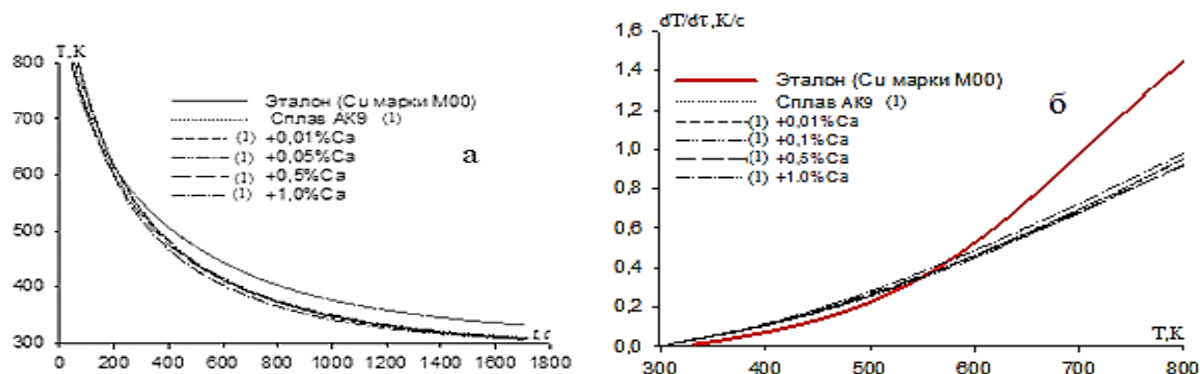


Рисунок 5. Кривые зависимости температуры от времени (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из сплава АК9, модифицированного кальцием

По дифференцированному уравнению (5) были рассчитаны скорости охлаждения образцов сплавов, которые графически приведены на рисунке 5. В таблице 29 для исследованных сплавов представлены экспериментальные значения коэффициентов $\Delta T_{01}, \tau_1$, $\Delta T_{02}, \tau_2$ в уравнении (5). Результаты экспериментов обработаны в программе MS Excel, графики построены с помощью программы Sigma Plot. При этом, коэффициент корреляции составлял не менее 0,998.

Таблица 27. Значения коэффициентов $\Delta T_1, \tau_1$, $\Delta T_2, \tau_2$ в уравнении (5) для алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием и эталона (Cu марки М 00)

Содержание кальция в сплаве, мас. %	$T_1 - T_0$, К	τ_1 , с	$T_2 - T_0$, К	τ_2 , с	$(T_1 - T_0)/\tau_1$, К/с	$(T_2 - T_0)/\tau_2$, К/с	T_0 , К
0,00	387.96	128.89	377.66	465.55	3.01	0.81	293.30
0.01	305.90	147.95	356.59	524.93	2.07	0.68	293.95
0.1	305.00	153.63	345.70	543.60	1.99	0.64	294.52
0.5	306.53	152.87	347.43	540.89	2.01	0.64	295.99
1.0	295.38	150.91	332.50	510.49	1.96	0.65	294.62
Эталон	388.04	129.62	376.28	466.72	2.99	0.81	298.83

Для вычисления удельной теплоемкости алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием, использовали значения скоростей охлаждения эталона (Cu марки М00) и сплавов по уравнению (3).

Температурная зависимость теплоемкости сплава АК9 с кальцием описывается общим уравнением

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (6)$$

Обработкой уравнения (3) были получены нижеследующие коэффициенты уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости (6) для сплава АК9 и сплавов, модифицированных кальцием (таблица 28).

Таблица 28. Значения коэффициентов a, b, c, d уравнения (6) для алюминиевого сплава АК9 с кальцием и эталоном (Cu марки М 00)

Содержание кальция в сплаве, мас. %	a , Дж/(кг·К)	$b \cdot 10^{-2}$, Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-9}$, Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции R
0,00	-1.066	1.07	-1.70	9.78	0.9948
0.01	-0.969	1.01	-1.57	8.82	0.9947
0.1	-1.837	1.49	-2.39	1.36	0.9935
0.5	-1.924	1.56	-2.54	1.48	0.9939
1.0	0.2809	5.07	-7.52	4.80	0.9929
Эталон	0.324	0,02.7	0,2.87	0,1.42	1,00

Рассчитанные значения удельной теплоемкости алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием через 100 К приведены в таблице 29.

Таблица 29. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием и эталоном (Cu марки М 00)

Содержание кальция в сплаве , мас. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
0,0	0.8750	1.1148	1.2490	1.3364	1.4358	1.6065
+0.01	0.8895	1.1296	1.2683	1.3583	1.4527	1.6047
+0.1	0.8523	1.1759	1.3495	1.4549	1.5739	1.7881
+0.5	0.8705	1.2003	1.3767	1.4883	1.6237	1.8715
+1.0	1.2555	1.4141	1.5375	1.6545	1.7940	1.9843
Эталон	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.3850

Далее по рассчитанным данным теплоемкости и экспериментально полученным величинам скоростей охладений образцов из сплавов, была рассчитана температурная зависимость коэффициента теплоотдачи (α , Вт/К·м²). Результаты расчёта представлены в таблице 30.

Таблица 30. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи (Вт/(К·м²)) алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием и эталоном (Cu марки М00)

Содержание кальция в сплаве , мас. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
0,0	0.0003	0.0028	0.0059	0.0095	0.0134	0.0170
+0.01	0.0003	0.0028	0.0059	0.0095	0.0134	0.0170
+0.1	0.0003	0.0027	0.0059	0.0095	0.0134	0.0171
+0.5	0.0003	0.0029	0.0062	0.0105	0.0151	0.0205
+1.0	0.0003	0.0032	0.0067	0.0105	0.0150	0.0191
Эталон	0.0003	0.0019	0.0049	0.0095	0.0152	0.0205

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по (7) - (9) были использованы интегралы от теплоемкости (10) для сплава АК9 с кальцием:

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (7)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (8)$$

$$[G^0(T) - G^0(T^0)] = [H^0(T) - H^0(T^0)] - T[S^0(T) - S^0(T^0)], \quad (9)$$

где $T_0 = 298,15 \text{ К}$.

Таблица 31. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) алюминиевого сплава АК9, модифицированного ЦЗМ и эталона (Cu марки М00)

Содержание ЦЗМ в сплаве, мас. %	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
	0.8750	1.1148	1.2490	1.3364	1.4358	1.6065
0.5Ca	1.2555	1.4141	1.5375	1.6545	1.7940	1.9843
0.5Sr	1.3051	1.5850	1.8048	1.9761	2.1103	2.2192
0.5Ba	0.9562	1.3996	1.7714	2.1130	2.4661	2.8723
Эталон (Cu марки М00)	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.3850

Таблица 32. Зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием

Т, К	Эталон (Cu марки М00)	Сплав АК9(1)	(1)+1.0% Ca	(1)+1.0% Sr	(1)+1.0% Ba
	[[H] ⁰ (Т)-H ⁰ (Т ₀ [*])], кДж/кг для сплавов				
300	0.7120	1.611316	2.3195	2.4088	1.7605
400	39.8686	102.059	136.2135	147.4476	120.3226
500	80.1679	220.571	283.9662	317.3612	279.2952
600	121.4193	349.4634	443.5014	506.7056	473.5893
700	163.5173	486.921	615.6225	711.1928	702.2739
800	206.4419	636.9977	804.0125	927.6908	968.5760
[[S] ⁰ (Т)-S ⁰ (Т ₀ [*])], кДж/кг·К для сплавов					
300	0.0024	0.005388	0.0077	0.0081	0.0059
400	0.1154	0.292712	0.391853	0.4234	0.3439
500	0.2058	0.556617	0.721043	0.8016	0.6971
600	0.2816	0.791382	1.011587	1.1464	1.0504
700	0.3473	1.003086	1.276638	1.4613	1.4022
800	0.4055	1.203241	1.527916	1.7502	1.7572
[[G] ⁰ (Т)-G ⁰ (Т ₀ [*])], кДж/кг для сплавов					
300	-0.0042	-0.00498	-0.0071	-0.0075	-0.0054
400	-6.27802	-15.0258	-20.5275	-21.9022	-17.2427
500	-22.7266	-57.7372	-76.5553	-83.4460	-69.2600
600	-47.5615	-125.366	-163.451	-181.1084	-156.6545
700	-79.5877	-215.239	-278.024	-311.7244	-279.2857
800	-117.957	-325.595	-418.32	-472.5031	-437.2024

Результаты расчёта температурной зависимости изменений теплоемкости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава АК9, модифицированного

кальцием, стронцием и барием на примере сплавов с 1,0 мас.%ЩЗМ через 100К представлены в таблице 31 и 32.

Видно, что с ростом температуры теплоемкость, энтропия и энтальпия сплавов увеличиваются, а величина энергии Гиббса уменьшается. 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 (таблицы 31).

Энтальпия и энтропия сплавов с ростом концентрации ЩЗМ, в целом, растут. Изменения термодинамических функций алюминиевого сплава АК9, в результате модифицирования ЩЗМ, объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов в результате модификации их структуры.

Таким образом, исследована температурная зависимость удельной теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамические функции алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием.

Исследование кинетики окисления алюминиевого сплава АК9 с кальцием, стронцием и барием. Защита жидких металлов и сплавов от окисления, в современных условиях производства, приобретает важное значение, поскольку ею определяется угар, степень загрязнения оксидными включениями, качество поверхности и т.д. Изучение процессов окисления расплавов необходимо также и для рационального использования раскислителей и комплексных лигатур.

Кинетика процесса окисления алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием, в количествах: 0.01; 0.1; 0.5; 1.0 мас.% изучалась термогравиметрическим методом. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления данных сплавов приведены в таблицах 33,35 и на рисунках 6 - 7. Характер кинетических кривых окисления алюминиевого сплава АК9 показывает, что окисление в начальных стадиях протекает интенсивно, о чем свидетельствует рост величины удельной массы образцов. Истинная скорость окисления алюминиевого сплава АК9, в зависимости от температуры, изменяется в пределах $2.45 \cdot 10^{-4}$ до $3.00 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации процесса окисления данного сплава, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости $-\lg K - 1/T$, составляет 124.5 кДж/моль (таблица 33).

Добавки кальция в пределах до 0.1 мас.% незначительно влияют на окисляемость алюминиевого сплава АК9. Дальнейшее увеличение концентрации кальция повышает окисляемость исходного сплава АК9 (таблица 33).

Приведенная на рисунке 6 зависимость $-\lg K - 1/T$ для алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием, показывает, что процесс окисления, при вышеуказанных температурах, с ростом содержания кальция в сплаве растёт.

Таблица 33. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АК9 с кальцием, в твердом состоянии

Содержание кальция в сплаве, масс.%	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	

В таблице 34 приведены результаты обработки квадратичных кинетических кривых окисления сплавов в виде зависимости $(\text{g/s})^2$ - τ (рисунок 7) для алюминиевого сплава АК9, содержащего от 0.01 до 1.0 мас. % кальция. Следует заключить, что характер окисления сплавов подчиняется параболической зависимости.

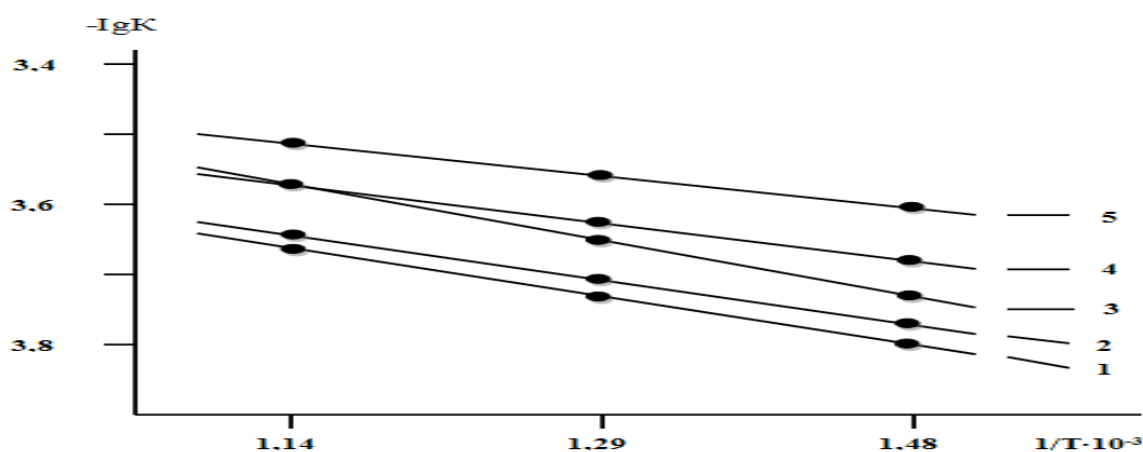


Рисунок 6. Зависимость $-\lg K$ от $1/T$ для алюминиевого сплава АК9(1), модифицированного кальцием, мас. %: 0.01(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0

От Ca и Sr к Ba увеличиваются атомные ($r_{Ca}=1.96$; $r_{Sr}=2.15$; $r_{Ba}=2.17$) и ионные радиусы (1.08; 1.25; 1.44), соответственно уменьшаются ионизационные потенциалы, теплота испарения и образование оксидов. Поэтому можно ожидать, что скорость окисления этих сплавов будет расти при переходе от кальция к барию. Результаты исследования кинетики окисления алюминиевого сплава АК9, модифицированного ЦЗМ, обобщены в таблице 35.

Таблица 34. Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления алюминиевого сплава АК9 с кальцием, в твёрдом состоянии

Содержание кальция в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R
0.01	723	$y = -0,036x^2 + 1,071x$	0,994
	773	$y = -0,035x^2 + 1,170x$	0,996
	823	$y = -0,037x^2 + 1,268x$	0,998
0.5	723	$y = -0,049x^2 + 1,299x$	0,995
	773	$y = -0,055x^2 + 1,537x$	0,991
	823	$y = -0,046x^2 + 1,598x$	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

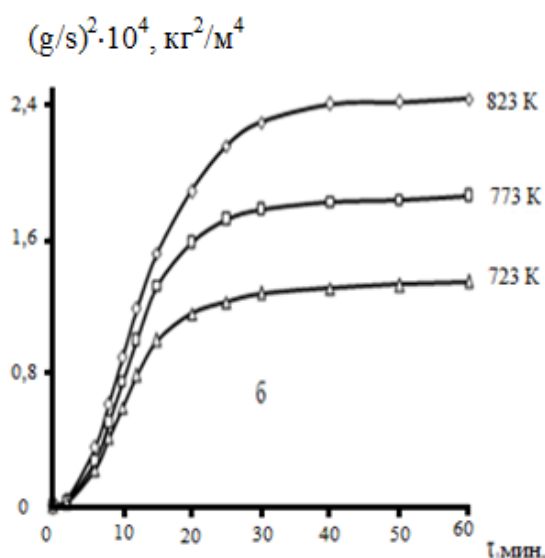
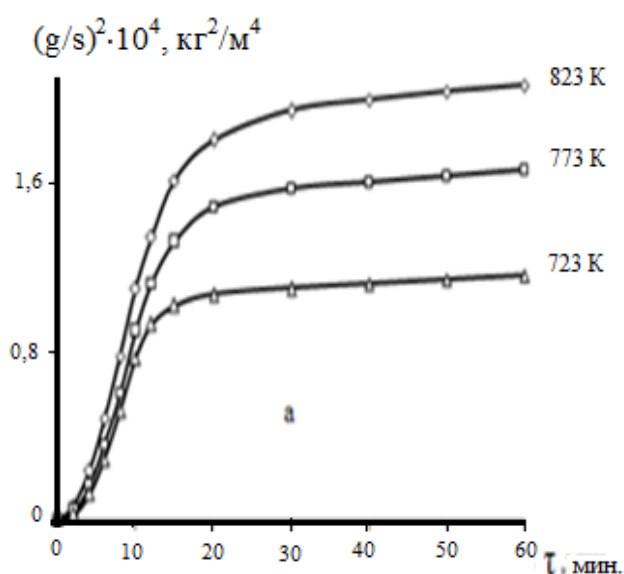


Рисунок 7. Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АК9 (а) с 0.01 мас. % (б) кальцием

Таблица 35. Зависимость кажущейся энергии активации (кДж/моль) процесса окисления алюминиевого сплава АК9, в твердом состоянии от содержания кальция, стронция и бария

Компоненты сплава, мас. %	Содержание добавки в сплаве, мас. %				
	0.0	0.01	0.1	0.5	1.0
Ca	124.5	116.2	109.0	102.8	96.6
Sr	124.5	110.3	100.7	89.4	78.1
Ba	124.5	101.6	92.0	80.3	70.9

Видно, что при переходе от сплавов с кальцием к сплавам с барием окисление сплавов растёт, о чём свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации сплавов.

Электрохимическое поведение алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием

Из полученных сплавов в графитовую изложницу отливали стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Нерабочая часть образцов изолировалась смолой (смесь 50% канифоли и 50% парафина). Рабочей поверхностью служил торец электрода. Перед погружением образца в рабочий раствор, его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжиривали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в раствор электролита NaCl. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянная - 20⁰С, с помощью термостата МЛШ-8.

Для изучения электрохимических свойств сплавов применяли следующий метод исследования. Электрохимические испытания образцов проводили потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме на потенциостате ПИ-50-1.1 со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с, в среде электролита 0,03%; 0,3% и 3,0%-ного NaCl. Электродом сравнения служил хлорид серебряный, вспомогательным - платиновый.

Полная поляризационная кривая алюминиевого сплава АК9, модифицированного барием, приведена на рисунке 10. Образец потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питтингообразования (рисунок 10, кривая I). Затем образец поляризовали в обратном направлении до потенциала – 0, 840 В (рисунок 10, кривая II), в результате чего происходило подщелачивание приэлектродного слоя поверхности сплава. На следующем этапе исследования образцы поляризовали в катодную область (рисунок 10, кривая III), когда оксидная плёнка удалялась с поверхности рабочего электрода, наконец, образцы поляризовали вновь в положительном направлении (рисунок 10, кривая IV), и из анодных кривых определяли основные электрохимические параметры.

На полученных таким образом поляризационных кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: потенциалы свободной коррозии ($E_{св. кор}$) и питтингообразования ($E_{п.о.}$), потенциал и ток коррозии ($E_{кор}$).

и $i_{кор.}$). Потенциал репассивации ($E_{р.п.}$) определялся графически, как первый изгиб на обратном ходе анодной кривой или как точка пересечения прямого и обратного хода. Расчет тока коррозии, как основной электрохимической характеристики процесса коррозии, проводили по катодной кривой с учетом тафеловской наклонной $b_k = 0,12$ В, поскольку в нейтральных средах процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода. Скорость коррозии, в свою очередь, является функцией тока коррозии, находимой по формуле: $K = i_{кор.} \cdot k$, (10) где $k = 0.335$ г/А· час электрохимический эквивалент алюминия.

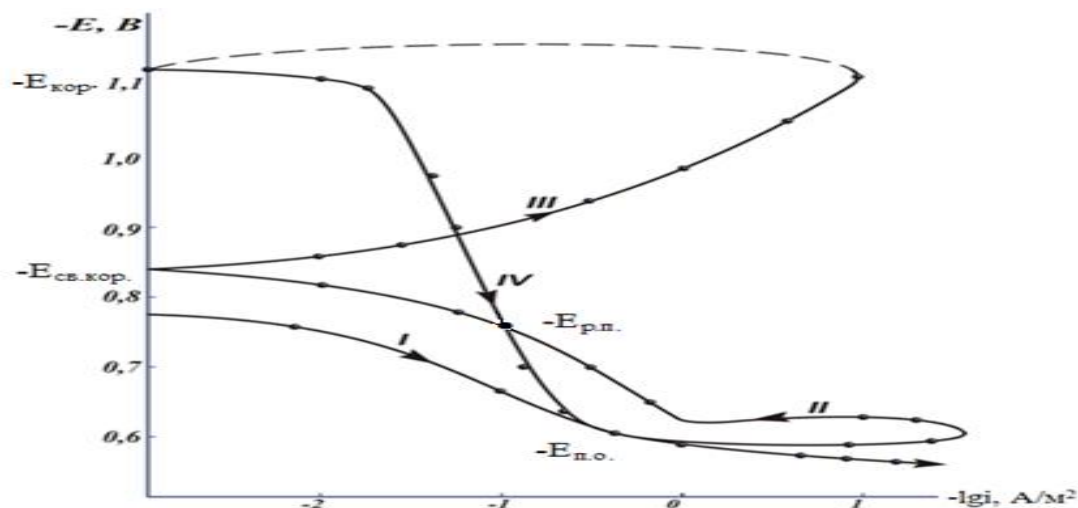


Рисунок 10. Полная поляризационная (2мВ/с) кривая алюминиевого сплава АК9, модифицированного барием, в среде электролита 3%-ного NaCl

Обобщённые результаты коррозионно-электрохимического исследования сплава АК9 с ЦЗМ представлены в таблицах 36-38. Потенциал свободной коррозии сплава АК9 с ЦЗМ с ростом концентрации модифицирующего элемента смещается в положительную область.

С ростом концентрации хлорид-иона, потенциал свободной коррозии исходного сплава смещается в отрицательную область от $-0,524$ В, в среде 0.03%-ного NaCl до $-0,780$ В, в среде 3,0%-ного NaCl (таблица 36).

Такая закономерность наблюдается также для сплава АК9 с кальцием, стронцием и барием, т.к. при переходе от слабого электролита к более сильному электролиту происходит уменьшение величины потенциала свободной коррозии, независимо от содержания модифицирующего компонента. Величины потенциалов питтингообразования и репассивации алюминиевого сплава АК9 и сплавов с ЦЗМ, также по мере роста концентрации хлорид – иона в электролите, смещаются в более отрицательную область. Увеличение концентрации модифицированного компонента способствует росту величины потенциалов питтингообразования и репассивации во всех средах, независимо от концентрации хлорид – иона (таблица 37).

Таблица 36. Изменение потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св. корр. В}}$) алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием, от концентрации электролита NaCl

Модифицирующий элемент	Содержание модифицирующего элемента в сплаве, мас. %	Среда NaCl, мас. %		
		0,03	0,3	3.0
Ca	-	0,524	0,600	0,780
	0.01	0,515	0,444	0,760
	0.10	0,505	0,440	0,746
	0.50	0,485	0,437	0,735
	1.00	0,475	0,430	0,726
Sr	0.01	0,425	0,440	0,755
	0.10	0,420	0,434	0,740
	0.50	0,412	0,430	0,730
	1.00	0,408	0,427	0,720
Ba	0.01	0,410	0,432	0,748
	0.10	0,400	0,428	0,730
	0.50	0,380	0,424	0,724
	1.00	0,385	0,420	0,716

Таблица 37. Зависимость потенциала питтингообразования ($-E_{\text{п.о. В}}$) алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием от концентрации электролита NaCl

Модифицирующий элемент	Содержание модифицирующего элемента в сплаве, мас. %	Среда NaCl, мас. %		
		0,03	0,3	3,0
Ca	-	0,360	0,480	0,580
	0.01	0,350	0,460	0,570
	0.10	0,340	0,450	0,550
	0.50	0,340	0,420	0,520
	1.00	0,320	0,410	0,510
Sr	0.01	0,360	0,460	0,560
	0.10	0,340	0,450	0,540
	0.50	0,330	0,440	0,520
	1.00	0,320	0,400	0,500
Ba	0.01	0,275	0,450	0,535
	0.10	0,250	0,380	0,530
	0.50	0,240	0,340	0,520
	1.00	0,220	0,320	0,510

Таблица 38. Скорость коррозии алюминиевого сплава АК9 от содержания кальция, стронция и бария в среде электролита NaCl

Модифицирующий элемент	Содержание модифицирующего элемента в сплаве, мас. %	Скорость коррозии в среде					
		0.03% NaCl		0.3% NaCl		3.0% NaCl	
		$i_{кор}, \text{А/м}^2$	$K \cdot 10^3, \text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$	$i_{кор}, \text{А/м}^2$	$K \cdot 10^3, \text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$	$i_{кор}, \text{А/м}^2$	$K \cdot 10^3, \text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$
Ca	-	0,019	6,36	0,022	7,37	0,030	10,05
	0.01	0,010	3,35	0,015	5,02	0,019	6,36
	0.10	0,0084	2,81	0,011	3,68	0,016	5,36
	0.50	0,0075	2,51	0,009	3,02	0,010	3,35
	1.00	0,0060	2,01	0,0074	2,48	0,009	3,02
Sr	0.01	0,078	2,61	0,010	3,35	0,012	4,02
	0.10	0,0062	2,08	0,0072	2,41	0,0085	2,84
	0.50	0,0055	1,84	0,0060	2,01	0,0070	2,35
	1.00	0,004	1,34	0,0055	1,84	0,0062	2,07
Ba	0.01	0,0064	2,14	0,090	3,01	0,011	3,68
	0.10	0,0052	1,74	0,0065	2,18	0,0070	2,34
	0.50	0,0050	1,68	0,0054	1,81	0,064	2,14
	1.00	0,0035	1,17	0,0046	1,54	0,0055	1,84

Установленные зависимости характерны для сплава АК9 со всеми ЦЗМ. Это подтверждается расчетом скорости коррозии сплавов из катодной ветви потенциодинамических кривых. Результаты представлены в таблице 38.

Выполненные исследования свидетельствуют, что модифицирование ЦЗМ алюминиевого сплава АК9 значительно повышает его коррозионную устойчивость. Установлено снижение скорости коррозии исходного сплава АК9 при модифицировании его ЦЗМ в 3-4 раза, что объясняется модифицирующим действием ЦЗМ на эвтектику ($\alpha\text{-Al+Si}$).

ВЫВОДЫ

1. Методами массогравиметрии, ИКС 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⁻² · сек⁻¹. 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 расплавов 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 подгруппы.

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, составов $\alpha - Al_2O_3$, $AlSiO_5$, Al_2GeO_5 и Al_2SnO_4 .

3. Показано существование определенной зависимости между фазовым составом сплавов в твердом состоянии, продуктами окислений и кинетическими параметрами их окислений в жидком состоянии. В исследованных системах наибольшей окисляемостью отличаются эвтектические и около эвтектические составы.

4. Методами массо- и термогравиметрии исследована кинетика окисления расплавов систем ЩЗМ-кремний (германий) кислородом газовой фазы. Показано, что процесс окисления расплавов протекает по параболическому закону. Истинная скорость окисления имеет порядок 10^{-4} кг·м⁻² ·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации, в зависимости от состава, составляет для сплавов систем ЩЗМ- Si 19,2-374,7 кДж/моль, для сплавов ЩЗМ- Ge 39,8-526,7кДж/моль.

5. Методами ИКС и РФА идентифицированы продукты окисления расплавов систем ЩЗМ- Si и показано, что формирующийся защитный слой состоит из оксидов сложного состава ЩЗМ Si_2O_5 , Ca_2SiO_4 , Sr_2SiO_4 , $SrSiO_3$, $BaSiO_3$, а также простых ЩЗМО и SiO_2 . Продукты окисления сплавов систем ЩЗМ- Ge состоят из следующих оксидов: ЩЗМ GeO_3 , $CaGe_4O_9$, $Sr_2Ge_2O_5$, $BaGe_4O_9$, ЩЗМО и GeO_2 .

6. Показано, что для интерметаллических соединений составов ЩЗМ Si_2 , ЩЗМ Ge_2 и ЩЗМ $_2Ge$ 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. Установлено, что фазовый состав продуктов окисления существенно влияет на механизм окисления. Так, оксиды сложных составов ЩЗМ GeO_3 , ЩЗМ Si_2O_5 , ЩЗМ Ge_2O_5 более эффективно защищают сплав от окисления, чем простые оксиды ЩЗМО, SiO_2 , GeO_2 , об этом

свидетельствуют высокие значения кажущейся энергии активации окисления расплавов, продукты которых включают сложные оксиды.

8. Определены кинетические и энергетические характеристики процесса окисления расплавов промышленных силуминов марок АЛ2, АЛ9 и АЛ4, модифицированных стронцием. Показано, что при модифицировании стронцием силуминов увеличивается истинная скорость окисления и уменьшается кажущаяся энергия активации процесса.

9. Исследованием влияния добавок бериллия на кинетику окисления алюминиево – стронциевых лигатур показано, что бериллий в количествах 0,005 – 0,05 ат.% эффективно уменьшает скорость окисления расплавов. Для снижения скорости окисления модифицированных стронцием силуминов предложено дополнительное их микролегирование бериллием.

9. Исследовано влияние легирующих добавок кремния, магния и титана на кинетику окисления, стабильность и влагопоглодательную способность порошков алюминиево - бариевого сплава “альба” состава $BaAl_4$. Показано, что наибольшей стабильностью обладают сплавы, содержащие 1-3 мас.% легирующего элемента, что соответствует их предельной растворимости в интерметаллиде $BaAl_4$. Последний отличается также высоким значением кажущейся энергии активации окисления.

На Исфаринском предприятии «Тамохуш» 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 (Российская Федерация) и предназначены в качестве компонента спец изделий.

10. В режиме «охлаждения» исследованы температурные зависимости теплоемкости, коэффициенты теплоотдачи и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия 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 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 600-800К от сплавов с кальцием к сплавам с барием наблюдается рост теплоемкости.

11. 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 модифицирующего компонента в сплаве АК9, энтальпия и энтропия сплавов уменьшаются, энергия Гиббса растёт.

13. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплава АК9, модифицированного щелочноземельными металлами и показано, что в твердом состоянии окисление сплавов подчиняется гиперболической зависимости. Показано, что добавки кальция, стронция, бария уменьшают устойчивость исходного 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 окисления сплавов.

14. Исследованные продукты окисления сплава АК9 методом ИКС подтверждают данные РФА и свидетельствуют, что оксидная плёнка на сплавах, в основном, состоит из α - Al_2O_3 , силлиманита SiO_2 .

16. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение 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 сплава АК9 составляет (-0,580 В), а у 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 NaCl.

17. 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 % ЩЗМ в 2,0-3,0 раза меньше, чем у исходного алюминиевого сплава АК9. Выполненные исследования свидетельствуют, что модифицирование алюминиево - кремниевой эвтектики в сплаве АК9 ЩЗМ значительно повышает коррозионную устойчивость сплава АК9. При этом значительно увеличивается питтингоустойчивость сплавов, о чем свидетельствует сдвиг потенциалов питтингообразования и коррозии в более положительную область значений. На основании выполненных физико-химических исследований, научно обоснован диапазон модифицированного сплава АК9 щелочноземельными металлами.

Выполненные исследования послужили основой для разработки состава новых сплавов, которые защищены малыми патентами Республики Таджикистан № TJ519 от 2012г; № TJ694 от 2015г; № TJ1079 от 2020г; № TJ1081 от 2020г; № TJ1262 от 2022г; № TJ1320 от 2022г;

**Список научных публикаций соискателя ученой
степени по теме диссертации**

Монографии:

- 1.Олимов Н.С. Окисление алюминиевых сплавов с кремнием, германием и оловом: монография /**Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев, Б.Б. Джаббаров. –Душанбе: ТГПУ. – 2021. –153 с.
- 2.Джаббаров Б.Б. Окисление сплавов щелочноземельных металлов с кремнием, германием и алюминием: монография / Б.Б. Джаббаров, И.Н.Ганиев, **Н.С. Олимов**. – Душанбе: ТГПУ. – 2022. –171 с.
- 3.Ганиев И.Н. Окисление расплавов щелочноземельных металлов с кремнием, германием и алюминием: монография / Б.Б. Джаббаров, И.Н. Ганиев, **Н.С. Олимов**. М.Ч. Ширинзода. - Душанбе: ТГПУ. –2024. –368 с.

***Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации:***

- 4.Ганиев И.Н. Кинетика окисления расплавов системы Са – Ge кислородом воздуха/ И.Н. Ганиев, **Н.С. Олимов**, Б.Б. Джаббаров, М.Ч. Ширинов // Расплавы. –2023. –№2. –С. 1-11 (**Scopus-Q3**).
- 5.Олимов Н.С. Влияние добавки стронция на кинетику окисления промышленных литейных алюминиевых сплавов АЛ2, АЛ4 и АЛ9 / **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев, М.Ч. Ширинов // Расплавы. SCOPUS, Web of Science. –2023. –№3. –С. 1-13.
- 6.Олимов Н.С. Кинетика окисления расплавов на основе Ва- Ge кислородам воздуха / **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев // Расплавы. SCOPUS, Web of Science. – 2021. – №5. – С. 450-459.
- 7.Olimov, N.S. Kinetics of Oxidation of Ba-Ge-Based Melts by Atmospheric Oxygen / **N.S. Olimov**, I.N. Ganiev // Russian Metallurgy (Metally). – 2022. –. №2. – P.103-109.
- 8.Олимов Н.С. Окисление сплавов системы Al-Ge в жидком состоянии / **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, М.Ч. Ширинов // Расплавы. SCOPUS, Web of Science. –2015. – №4. – С. 1-8.
- 9.Ганиев И.Н. Окисление жидких сплавов Al-Sn / И.Н. Ганиев, **Н.С. Олимов**, Б.Б. Эшов // Металлы. SCOPUS, Web of Science. – 2001. –№4. – С.33-38.
- 10.Ганиев И.Н. Исследование процесса окисления расплавов Al- Si кислородам воздуха / И.Н. Ганиев, **Н.С. Олимов**, Б.Б. Эшов // Металлы. SCOPUS, Web of Science. –2000. –№2. – С.129-133.
- 11.Ганиев И.Н. Модифицирующее влияние кальция, стронция и бария на температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АК9 / И.Н. Ганиев, М.Ч. Ширинов, **Н.С. Олимов**, Н.Ф. Иброхимов // Вестник Саратовского государственного технического университета.**РИНЦ**. – 2022. – №4 (95). – С. 67-78.
- 12.Олимов Н.С.Влияние добавок стронция на кинетику окисления алюминиево - германиевой эвтектики в жидком состоянии/ **Н.С. Олимов**,

И.Н. Ганиев, М.Ч. Ширинов, Б.Б. Джабборов // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. **РИНЦ**. – 2021. – №2. – С.8-13.

13.Ширинов М.Ч. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АК9 / М.Ч. Ширинов, И.Н. Ганиев, **Н.С. Олимов**, Н.Ф. Иброхимов // Вестник Таджикского технического университета им. М.С. Осими. – 2018. – №3 (43). – С. 27-29.

14.Олимов Н.С. Стабильность сплава «Альба», легированного кремнием / **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев, Б.Б. Джабборов. // Вестник Бохтарского государственного университета имени Носира Хусрав. Серия естественных наук. – 2018. – №2-1 (52). – С.60-64.

15.Ширинов М.Ч. Анодное поведение сплава АК9, легированного кальцием / М.Ч. Ширинов, И.Н. Ганиев, **Н.С. Олимов**, Н.К. Каримов // Доклады Национальной Академии наук Таджикистан. – 2016. – Т.59. – №11-12. – С. 405-408.

16.Олимов Н.С. Окисление сплавов системы барий-кремний в жидком состоянии / **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев, Б.Б. Джабборов, М.Ч. Ширинов // Вестник педагогического университета. - Душанбе. -2012. - №6 (49). - С. 37-40.

17.Сафаров А.М. Влияние РЗМ на механические свойства алюминиево-бериллиевых сплавов / А.М. Сафаров, Х.М. Назаров, **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев // Вестник национального университета. – Душанбе. - 2001. - №1. - С. 84-86.

18.Қурбонова М.З. Кинетика окисления жидких алюминиево-кальциевых сплавов, легированных бериллием/ М.З. Қурбонова, Н.И. Ганиева, Х.М. Назаров, **Н.С. Олимов** // Вестник педагогического университета. - Душанбе. - 1999. - №1. – С. 36-39.

19.Олимов Н.С. Окисление жидких сплавов системы алюминий-кремний/ **Н.С. Олимов**, Х.М. Мухидинов, И.Н. Ганиев // Вестник педагогического университета. - Душанбе. -1998. - №1. - С. 22-23.

20.Олимов Н.С. Коррозия жидких сплавов системы Al-Sn/ **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев, Н.К. Каримов // Вестник педагогического университета. - Душанбе. - 1997. - №10. - С. 43-45.

21.Азимов И.С. Кинетика и энергетика окисления жидких алюминиевом – стронциевых сплавов, легированных бериллием / И.С. Азимов, И.Н. Ганиев, **Н.С. Олимов**, Х.М. Назаров // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. - 1996. - Т.39. - №1-2. -С. 57-63.

22.Олимов Н.С. Коррозия жидких сплавов системы алюминий-кремний/ **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев, А.Д. Шамсиддинов, Б.Б. Эшов // Известия Академии Наук Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических и технических наук. – 1994. - №1(8). - С. 41-47.

23.Олимов Н.С. Окисление жидких щелочноземельных металлов, кремния, германия и олова кислородом газовой фазы / **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев, Б.Б. Джабборов // Доклады Академии наук Таджикистан. - 1994. - Т.37. - №7-8. - С. 60-65.

Изобретения по теме диссертации

24.Малый патент Республики Таджикистан № TJ1320,МПК: С22С 21/00. Алюминиевый протекторный сплав / Ганиев И.Н.; заявитель и патентообладатель: **Н.С. Олимов**, М.Ч. Ширинов, М.Ш. Джураева., У.Ш. Якубов, Б.Б. Джабборов, А.Х. Хакимов, С.Р. Олимшоева / -№2101715; заявл. 19.07.2022. - Бюл.189, - 2022. -2 с.

25.Малый патент Республики Таджикистан № TJ1262,МПК: С22С 11/00. Способ повышения коррозионной стойкости свинца и его сплавов с сурьмой / И.Н. Ганиев; заявитель и патентообладатель: **Н.С. Олимов**, Х.П. Наврузов, М.С. Аминбекова, Н.М. Муллоева, Б.Б. Эшов / - №2101520; заявл.16.03.2021, - Бюл.180, - 2022. -2 с.

26.Малый патент Республики Таджикистан № TJ1079, МПК: С22С 18/04 / Цинк – алюминиевый сплав /; У.Р. Джобиров заявитель и патентообладатель: Фирузи Хамрокул., И.Н. Ганиев, Ф.А. Рахимов, **Н.С. Олимов**, М.Ч. Ширинов, З.Р. Обидов / - №2001387; заявл. 20.01.2020, - Бюл.159, - 2020. -2 с.

27.Малый патент Республики Таджикистан № TJ1081, МПК: С22С 18/04 / Цинк – алюминиевый сплав /; О.Н. Назаров заявитель и патентообладатель: И.Б. Хакимов, У.Р. Джобиров, Фирузи Хамрокул, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, **Н.С. Олимов**, А.В. Амонова, Ч.Х. Джайлоев, М.Ч. Ширинов, Ф.А. Рахимов / - №2001388; заявл. 20.01.2020, - Бюл.159, - 2020. - 2 с.

28.Малый патент Республики Таджикистан № TJ 694, МПК (2011.01) С22С 21/00 / Стабильный сплав бария с алюминием/; И.Н. Ганиев заявитель и патентообладатель: **Н.С. Олимов**, Б.Б. Джабборов, З.Р. Обидов, М.Ч. Ширинов / - №1200702; заявл.17.01.2012, - Бюл.74, - 2012. -2 с.

29.Малый патент Республики Таджикистан № TJ 519, МПК(2011.01) С22С 21/00 / Лигатура/; И.Н. Ганиев заявитель и патентообладатель: **Н.С. Олимов**, З.Р. Обидов, М.Ч. Ширинов, А.Б. Бадалов / - №1200702; заявл.17.01.2012, - Бюл.74, - 2012. -2 с.

Статьи, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций:

30.Ганиев И.Н. Особенности высокотемпературного окисления расплавов системы кальций-германий кислородом воздуха / И.Н. Ганиев, **Н.С. Олимов**, Б.Б. Джабборов, М.Ч. Ширинзода // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Развитие, достижение и проблемы предметов естественно-математического цикла». ТГПУ им. С. Айни, - Душанбе. - 2024. - С. 258-161.

31.Олимов Н.С. Кинетика окисления промышленного литейного алюминиевого сплава АЛ9 со стронцием/ **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев, М.Ч. Ширинзода // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Развитие, достижение и проблемы предметов естественно-математического цикла». ТГПУ им. С. Айни, - Душанбе. - 2024.- С. 261-264.

32.Олимов Н.С. Влияние добавки стронция на кинетику окисления промышленного литейного алюминиевого сплава АЛ2/ **Н.С. Олимов**, И.Н.

Ганиев, М.Ч. Ширинзода // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Развитие предметов естествознаний - факторы интенсивного развития страны». ТГПУ им. С. Айни, - Душанбе. - 2024. - С. 179-183.

33.Олимов Н.С. Кинетика окисления промышленного литейного алюминиевого сплава АЛ4 со стронцием/ **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев, М.Ч. Ширинзода // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Развитие предметов естествознаний - факторы интенсивного развития страны». ТГПУ им. С. Айни, - Душанбе. - 2024. - С. 184-187.

34.Ширинов М.Ч. Исследование температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АК9, модифицированного кальцием, стронцием и барием / М.Ч. Ширинов, И.Н. Ганиев, **Н.С. Олимов**, Н.Ф. Ибрахимов // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Роль преподавания общетехнических дисциплин в развитии индустриализации республики». ТГПУ им. С. Айни, - Душанбе. - 2022. - С. 153-162.

35.Ширинов М.Ч. Влияние стронция на теплоемкость алюминиевого сплава АК9/ М.Ч. Ширинов, И.Н. Ганиев, **Н.С. Олимов**, Н.Ф. Ибрахимов, Б.Б. Джабборов // 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», ГПУ. им. С. Айни, - Душанбе - 2020. - С. 9-11.

36.Ширинов М.Ч. Кинетика окисления сплава АК9, модифицированного кальцием, в твёрдом состоянии/ М.Ч. Ширинов, И.Н. Ганиев, **Н.С. Олимов**, Н.Ф. Ибрахимов //Мат. межд. научной конф. «Современные проблемы естественных и гуманитарных наук и их роль в укреплении научных связей между странами», посвящённой 10-летию Филиала МГУ имени М.В. Ломоносова в - Душанбе. - 2019. – С. 139-142.

37.Ширинов М.Ч. Влияние бария на температурную зависимость удельной теплоемкости алюминиевого сплава АК9 / М.Ч. Ширинов, И.Н. Ганиев, **Н.С. Олимов**, Н.Ф. Ибрахимов // Мат. межд. научно – практической конф. «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан», Институт химии им. В.И. Никитина НАНТ, - Душанбе. - 2018. – С. 51-54.

38.Ширинов М.Ч. Анодное поведение сплава АК9, модифицированного барием в среде 3% NaCl / М.Ч. Ширинов, И.Н. Ганиев, **Н.С. Олимов** // Мат. межд. конф. «Инновационное развитие современной науки: проблемы, закономерности, перспективы» - Пенза, - МЦНС, - 2017. - С. 49-52.

39. Олимов Н.С. Высокотемпературное окисление сплавов системы барий-кремний/ **Н.С. Олимов**, Б.Б. Джабборов, И.Н. Ганиев, М.Ч. Ширинов // Мат. Респ. научно-практическая конф. «Проблемы современной физики». ТГПУ им. С. Айни, - Душанбе. - 2016. - С. 98-101.

40. Джабборов Б.Б. Высокотемпературное окисление жидких сплавов системы кальций-кремний/ Б.Б. Джабборов, **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев //

Респ. Научно-практическая конф. «Проблемы современной физики», - ТГПУ им. С. Айни, - Душанбе. - 2016. - С. 102-105.

41.Ширинов М.Ч. Влияние хлорид-ионов на анодное поведение сплава АК9, легированного кальцием / М.Ч. Ширинов, И.Н. Ганиев, **Н.С. Олимов** // 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.

42.Джаббаров Б.Б. Особенности высокотемпературного окисления жидких сплавов системы кальций-кремний/ Б.Б. Джаббаров, **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев //Мат. Респ. научно-практической конф. «Применение современных технических средств в обучении предмета технологии». ТГПУ им. С. Айни. - Душанбе. - 2015. - С.237-240.

43.Олимов Н.С. Окисление жидких алюминиевых сплавов с элементами подгруппы кремния / **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев, М.Ч. Ширинов // Мат. Респ. научно-практической конф. «Достижение инновационных технологий композиционных материалов и их сплавов для машиностроения». ТГПУ им. С. Айни. - Душанбе. - 2014. - С. 8-9.

44.Олимов Н.С. Особенности высокотемпературного окисления жидких сплавов системы алюминий - олово кислородом газовой фазы/ **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев //Мат. Респ. научно-практической конф. «Достижение инновационных технологий композиционных материалов и их сплавов для машиностроения». ТГПУ им. С. Айни. - Душанбе. - 2014. - С. 10-11.

45.Муллоева Н.М. Потенциодинамическое исследование алюминиево - бариевых сплавов, в зависимости от pH среды/ Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, **Н.С. Олимов**, Н.И. Ганиева //Мат. Респ. научно-практической конф. «Достижение инновационных технологий композиционных материалов и их сплавов для машиностроения». ТГПУ им. С. Айни. - Душанбе. - 2014. - С. 13-15.

46. Джаббаров Б.Б. Кинетика окисления жидких сплавов систем Al- Ва Al_2Si_2 / Б.Б. Джаббаров, **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев, М.Ч. Ширинов // Мат. Респ. научно-практической конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроении и методика их преподавания». ГПУ им. С. Айни. - Душанбе. - 2012. - С. 15-18.

47.Джаббаров Б.Б. Окисление жидких сплавов системы барий-алюминий-кремний / Б.Б. Джаббаров, **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев, М.Ч. Ширинов // Мат. Респ. научно-практической конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроении и методика их преподавания». ГПУ им. С. Айни. - Душанбе. -2012.-С.20-24.

48.Джаббаров Б.Б. Стабильность сплава «Альба», легированного кремнием, вдоль разреза BaAl_4 - BaAl_2Si_2 / Б.Б. Джаббаров, **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев //Мат. Респ. научно-практической конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». ТТУ им. М.С. Осими. - Душанбе. -2011-С.170-173.

49.Джаббаров Б.Б. Кинетика окисления жидких сплавов системы BaAl_2 - BaAl_2Si_2 / Б.Б. Джаббаров, **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев, М.Ч. Ширинов // Мат.

Респ. научно-практической конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». ТТУ им. М.С. Осими, - Душанбе. - 2011. - С. 174-175.

50.Олимов Н.С. Особенности высокотемпературного окисления алюминиево – германиевых сплавов кислородом газовой фазы/ **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов //Мат. Респ. научно-практической конф. «Актуальные проблемы технологического образования в высших, средних специальных и средних учебных заведениях». ТГПУ им. С. Айни. - Душанбе. -2009.-С.22-24

51.Олимов Н.С. Высокотемпературное окисление жидких сплавов системы алюминий - олово/ **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев //Мат. Респ. научно-практической конф. «Актуальные проблемы технологического образования в высших, средних специальных и средних учебных заведениях». ТГПУ им. С. Айни. - Душанбе. - 2009. - С. 20-21.

52.Олимов Н.С. Некоторые закономерности процесса окисления жидких металлов подгруппы кремния и их сплавов с алюминием/ **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев //Мат. Респ. научно-практической конф. «Актуальные проблемы технологического образования в высших, средних специальных и средних учебных заведениях». ТГПУ им. С. Айни. - Душанбе. - 2009. - С. 16-19.

53.Олимов Н.С. Окисление жидких алюминиевых сплавов с элементами подгруппы кремния при соотношении 1:1 / **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев //Мат. Межд. научно-практической конф. «Перспективы развития науки и образования в XXI веке». ТТУ им. М.С. Осими. - Душанбе - 2008. - С. 207-209.

54.Олимов Н.С. Окисление жидкого силумина АК9, модифицированного стронцием / **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев, Х.М. Мухуддинов // Мат. Респ. научно-практической конф. «Новая технология конструкционных материалов и их использование на производстве», ТГПУ им. С. Айни, - Душанбе. - 2002. - С. 12-13.

55.Норова М.Т. Кинетика окисления твёрдых алюминиево-литиевых сплавов, легированных кальцием/ М.Т. Норова, И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров, **Н.С. Олимов** //Мат. Респ. научно-практической конф. «Проблемы профессиональной подготовки учащихся в процессе обучения технологии», посвященной 1100-летию Государства Саманидов. ТГПУ им. С. Айни. - Душанбе. - 1999. - С. 17.

56.Олимов Н.С. Особенности высокотемпературного окисления жидких сплавов системы Al-Sn / **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев // Мат. Респ. научно – практической конф., посвящённой 75-летию со дня рождения академика АН Республики Таджикистан И.У. Нумонова, - Душанбе. - 1994. - С. 26.

57.Олимов Н.С. Коррозия жидких сплавов системы алюминий-стронций-бериллий / **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев, И.С. Азимов // Мат. Респ. Научно – практической конф., посвящённой 75-летию со дня рождения академика АН Республики Таджикистан И.У. Нумонова, - Душанбе. - 1994. - С. 27.

58.Олимов Н.С. Высокотемпературное окисление жидких силуминов/ **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов //Мат. Респ. научно–практической конф., посвящённой 75-летию со дня рождения академика АН Республики Таджикистан И.У. Нумонова, - Душанбе. - 1994. - С. 27.

59.Ганиев И.Н. Окисление жидких сплавов высокочистого алюминия с кремнием и германием кислородом воздуха / И.Н. Ганиев, **Н.С. Олимов**, Б.Б. Джабборов, Б.Б. Эшов, Х.М. Мухуддинов //Мат. Всесоюзной конф. «Высокочистые вещества и металлические материалы на их основе», - Суздаль. - 1993. 4-8 октябрь.

60. Олимов Н.С. Коррозия жидких алюминиево - стронциевых сплавов в присутствии добавок бериллия / **Н.С. Олимов**, И.Н. Ганиев, Б.Б. Джабборов // 1-Конгресс ВАКОР «Защита-92». - Москва. - 1992. - 6-11 сентября.