

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

На правах рукописи

ДЖАЙЛОЕВ Джамшед Хусейнович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО
СПЛАВА АЖ2.18 С ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

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

Душанбе – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
| ГЛАВА 1. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВО – ЖЕЛЕЗОВЫХ СПЛАВОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ (обзор литературы) | 9 |
| 1.1. Теплоёмкость алюминиево-железовых сплавов с различными элементами..... | 9 |
| 1.2. Особенности окисления алюминиево-железовых сплавов с различными металлами..... | 19 |
| 1.3. Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов системы алюминий-железо..... | 22 |
| 1.4. Выводы по обзору литературы и постановка задачи..... | 33 |
| ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЁМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ2.18 | 34 |
| 2.1. Установка и методика измерения теплоёмкости твердых тел..... | 34 |
| 2.2. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18..... | 38 |
| 2.3. Влияние кальция на температурную зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18..... | 43 |
| 2.4. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием..... | 50 |
| 2.5. Влияние бария на температурную зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18..... | 57 |
| 2.6. Заключение к главе 2..... | 64 |

| | |
|---|------------|
| ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВО-ЖЕЛЕЗОВОГО СПЛАВА АЖ2.18..... | 66 |
| 3.1. Химический и микроструктурный анализ сплавов..... | 66 |
| 3.2. Методика исследования кинетики окисления твердых металлов и сплавов и продуктов их окислений..... | 67 |
| 3.3. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ218 с кальцием..... | 69 |
| 3.4. Влияние модифицирования стронцием на кинетику окисления алюминиевого сплава АЖ218 | 80 |
| 3.5. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ218 с барием..... | 89 |
| 3.6. Заключение к главе 3..... | 97 |
| ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АЖ2.18, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ | 98 |
| 4.1. Материалы и методика исследования анодных свойств сплава АЖ2.18 с щелочноземельными металлами..... | 98 |
| 4.2. Потенциодинамическое исследование сплава АЖ2.18, модифицированного кальцием..... | 100 |
| 4.3. Анодное поведение сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием... .. | 106 |
| 4.4. Повышение анодной устойчивости сплава АЖ2.18, модифицированного барием..... | 114 |
| 4.5. Заключение к главе 4..... | 120 |
| ВЫВОДЫ | 123 |
| ЛИТЕРАТУРА | 124 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ | 137 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Алюминиевые сплавы в последнее время как конструкционный материал заняли значительную позицию вместо стальных конструкций. С учётом подробного исследования и анализа диаграмм состояния металлических систем были разработаны легкие сплавы на основе алюминия в качестве конструкционного материала, эквивалентные или превосходящие стальным, например сплавы алюминия с добавками цинка, магния, меди и ряд других металлов.

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

Анализ литературы показывают, что алюминия низкой чистоты с повышенным содержанием железа почти не находит использования, кроме для раскисления и дегазации стали. Также перспективным является разработка алюминиевых сплавов на основе технического алюминия с повышенным содержанием железа. Кроме того, сплавы алюминия с железом и щелочноземельных металлов широко применяют в качестве носителя электрического заряда в электротехнике.

Таким образом, цель работы заключалась в разработке новых сплавов на основе низкосортного алюминия, с тем, чтобы превратить данный металл в сплав, который отличался бы особыми свойствами и мог применяться в промышленности. Для реализации поставленной цели в качестве объекта исследования был выбран сплав эвтектического состава $Al+2.18\%Fe$, где далее подвергался модифицированию с щелочноземельными металлами (Ca, Sr, Ba) в количестве от 0.005 до 0.5 мас.%.

Целью работы является установление термодинамических, кинетических и анодных свойств сплава АЖ2.18 с кальцием, стронцием и барием, предназначенного для нужд отдельных отраслей промышленности.

Задачи исследования. Изучение температурной зависимости теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18 с кальцием, стронцием и барием.

Изучение кинетики окисления тройных сплавов Al-Fe-Ca (Sr, Ba), в твердом состоянии и определение механизма процесса их окисления.

Экспериментальное определение влияния кальция, стронция и бария на анодное поведение сплава АЖ2.18, в среде электролита NaCl.

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

Научная новизна исследований. Установлены основные закономерности изменения теплоемкости и изменение термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) сплава АЖ2.18 с кальцием, стронцием и барием в зависимости от температуры и количества легирующего компонента. Показано, что с ростом температуры теплоемкость, энтропия и энтальпия сплава АЖ2.18 с кальцием, стронцием и барием увеличиваются, а энергия Гиббса сплавов уменьшается. С увеличением доли кальция, стронция и бария в сплаве АЖ2.18 энтропия и энтальпия увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается.

Показано, что с ростом температуры скорость окисления сплава АЖ2.18 с кальцием, стронцием и барием, в твердом состоянии увеличивается. Константа скорости окисления имеет порядок $10^{-4} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Установлено, что окисление сплава АЖ2.18 с кальцием, стронцием и барием подчиняется гиперболическому закону.

Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ/с установлено, что добавки легирующих компонентов до 0,5 мас.% увеличивают коррозионную стойкость исходного сплава АЖ2.18 на 30-40%. При этом отмечается сдвиг потенциала коррозии

исходного сплава в положительную область, а потенциалы питтингообразования и репассивации – в отрицательном направлении оси ординат. При переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием наблюдается рост скорости коррозии, далее к сплавам с барием его уменьшение (для сплавов с 0,05 мас.% добавки).

Практическая значимость работы. Выполненные исследования позволили выявить составы сплавов, отличающихся наименьшей окисляемостью при высоких температурах и подобрать оптимальные концентрации модифицирующих добавок (кальция, стронция и бария) для повышения коррозионной стойкости исходного сплава АЖ2.18.

В целом на основе проведенных исследований отдельные составы сплава АЖ2.18 с кальцием, стронцием и барием защищены малыми патентами Республики Таджикистан.

Методы исследования и использованная аппаратура. Объектом исследования служил сплав алюминия с железом эвтектического состава $Al+2.18\%Fe$ (мас.%), а также металлический кальций, стронций и барий. Исследования проводились измерением теплоемкости в режиме «охлаждения», термогравиметрическим, металлографическим, рентгенофазовым, потенциостатическим методами. Математическая обработка результатов проводилась с использованием стандартного пакета приложения и программы Microsoft Excel.

На защиту выносятся:

- Результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18 с кальцием, стронцием и барием.

- Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АЖ2.18 с кальцием, стронцием и барием, а также механизм окисления сплавов.

Расшифрованы продукты окисления сплавов и установлена их роль в формировании механизма окисления.

- Зависимости анодных характеристик и скорости коррозии сплава АЖ2.18 с кальцием, стронцием и барием от концентрации модифицирующего компонента, в среде электролита NaCl.

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

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

Степень достоверности и апробация результатов. Основные положения диссертации обсуждались на: Респ. научно-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», (ТТУ им. М. Осими, Душанбе, 2011); Респ. конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроении и методика их преподавания», посвященной 20-летию 16-ой Сессии Верховного Совета и 15-летию Дня национального единства (ТГПУ им. С. Айни, Душанбе, 2012); Межд. научно-техн. конф. «Нефть и газ Западной Сибири» (ТИУ, Тюмень, 2013); научно-практ. конф. «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов» (ТНУ, Душанбе, 2013); Межд. конф. «Химия рения» (Душанбе, 2014); XIII Межд. научно.-практ. конф. «Нумановские чтения», посвящ. 70-летию основания Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и достижению химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан (Душанбе, 2016); конф. XIV Нумановские чтения, посвящ. «Году молодежи», «Вклад молодых учёных в развитие химической науки Ин-та химии им. В.И. Никитина АН РТ»

(Душанбе, 2017); Респ. научно-прак. конф. «Наука и техника для устойчивого развития» (Душанбе, 2018); VIII Межд. науч.-прак. конф. «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан», посвященной «Дню химика» (Душанбе, 2018).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 19 научных работ, из них 7 статей в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации и 12 статей в материалах международных и республиканских конференций. Также получено 3 малых патента Республики Таджикистан.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и приложения, изложена на 139 страницах компьютерного набора, включает 82 рисунка, 38 таблиц, 121 библиографических наименований.

ГЛАВА 1. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВО-ЖЕЛЕЗОВЫХ СПЛАВОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ (обзор литературы)

1.1. Теплоёмкость алюминиево-железовых сплавов с различными элементами

При нормальном давлении до $T_{пл}=933,61$ К [1] алюминий имеет ГЦК структуру решетки с периодом $a=0,40496$ нм при 298 К [2]. Температурная зависимость ТКЛР алюминия носит обычный для металлов характер с сильной нелинейностью ниже θ_D и более слабым ростом выше нее. При приближении к температуре плавления вновь наблюдается небольшое возрастание α (рисунок 1.1).

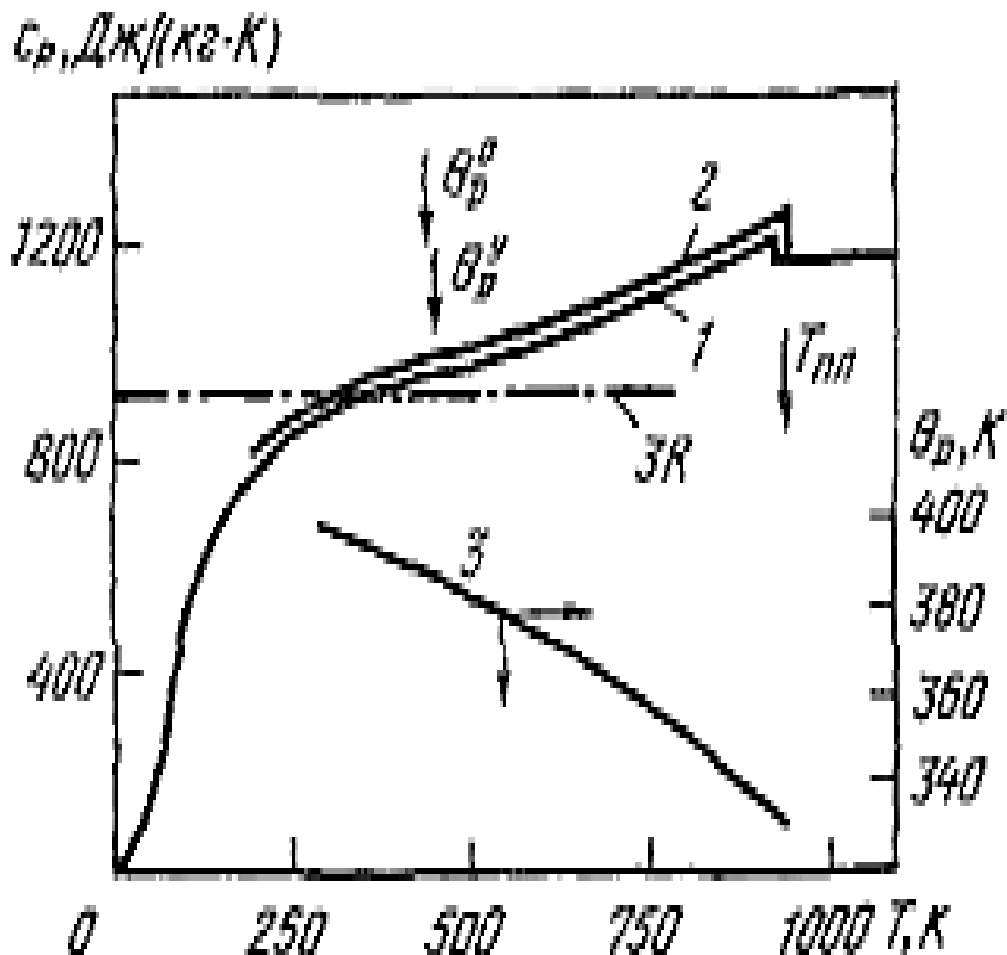


Рисунок 1.1 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) алюминия: 1-[3], 2-[1]; 3- данные [4] о температуре Дебая (θ_D).

Сведения о теплоемкости алюминия [1, 3] приведены на рисунке 1.1 и в таблице 1.1. Пересекая в области θ_D^0 классическое значение $3R$, теплоемкость несколько сильнее, чем у предыдущей подгруппы, растет при приближении температуры к точке плавления, далее имеет небольшой скачок и $C_p^{\text{ж}}/3R=1,23[2]$.

Таблица 1.1 – Теплофизические свойства алюминия [6, 1, 7, 5, 8]

| | | | | | | |
|---------------------|---------------------|--------|--------------------|--|--|-------------------|
| 50 | - | - | 358 [*] | 1350 | 0,0478/0,0476 | - |
| 100 | 2,725 | 483,6 | 228 [*] | 300,4/302 | 0,442/0,440 | - |
| 200 | 2,715 | 800,2 | 109 [*] | 236,8/237 | 1,587/1,584 | 0,77 |
| 300 | 2,697 | 903,7 | 93,8 | 235,9/237 | 2,733/2,733 | 0,88 |
| 400 | 2,675 | 951,3 | 93,6 | 238,2/240 | 3,866/3,875 | 0,94 |
| 500 | 2,665 | 991,8 | 88,8 | 234,7/236 | 4,995/5,020 | 0,96 |
| 600 | 2,652 | 1036,7 | 83,7 | 230,1/230 | 6,130/6,122 | 0,95 |
| 700 | 2,626 | 1090,2 | 78,4 | 224,4/225 | 7,350/7,322 | 0,96 |
| 800 | 2,595 | 1153,8 | 73,6 | 220,4/218 | 8,700/8,614 | 0,97 |
| 900 | 2,560 | 1228,2 | 69,2 | 217,6/210 | 10,18/10,005 | 0,99 |
| 933,61 ₈ | 2,550 ^{*1} | 1255,8 | 68,0 ^{*1} | 217,7 ^{*1} /208 ^{*1} | 10,74 ^{*1} /10,565 [*] | 1,0 ^{*1} |
| 933,61 ₁ | 2,368 | 1176,7 | 35,2 ^{*1} | 98,1- | -24,77 | 1,06 |
| 1000 | 2,350 | 1176,7 | 36,4 ^{*1} | 100,6- | -25,88 | 1,06 |
| 1200 | 2,290 | 1176,7 | 39,5 ^{*1} | 106,4- | -28,95 | 1,04 |
| 1400 | - | 1176,7 | 42,4 ^{*1} | - | -31,77 | - |
| 1600 | - | 1176,7 | 44,8 ^{*1} | - | -34,40 | - |
| 1800 | - | 1176,7 | 46,8 ^{*1} | - | -36,93 | - |

Приведенные в таблице 1.1 данные [5] относятся к алюминию чистотой 99,999% и характеризуются погрешностью в 1% ниже 400 К, 2% в интервале 400 К ÷ $T_{\text{пл}}$ и 3%- в жидком состоянии металла.

Железо. Железо при давлении ниже 1183 К имеет ОЦК- кристаллической решетки ($\alpha = 0,28664$ нм) при 293 К. Принято ($1042 \pm 0,5$ К) [7, 9], что называть

α – Fe модификацию, а до 1183 К β – Fe (парамагнитная область); γ – Fe имея ГЦК решетки ($a = 0,36468$ нм) при 1189 К. При 1667 К происходит переход γ - δ [10]. Сведения о тепловом расширении и плотности железа приведены в таблице 1.2 [10, 11].

Таблица 1.2 – Теплофизические свойства железа [3, 6, 2, 12, 10]

| | | | | | | | |
|-------------------------------------|--------------------|--------------------|----------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| 100 | - | - | 215.1 | - | - | - | - |
| 200 | - | - | 384.0 | 30.8 | - | 4.1 | - |
| 300 | 7.86 | 446 | 449.0 | 22.6 | 78.8 | 9.2 | 1.10 |
| 400 | 7.83 | 488 | 490.1 | 17.1 | 68.3 | 15.4 | 1.15 |
| 500 | 7.80 | 530 | 530.6 | 14.8 | 60.7 | 23.2 | 1.21 |
| 600 | 7.76 | 571 | 572.1 | 11.4 | 54.1 | 32.5 | 1.24 |
| 700 | 7.72 | 617 | 619.8 | 10.1 | 47.7 | 44.7 | 1.26 |
| 800 | 7.69 | 676 | 678.1 | 8.17 | 42.6 | 57.6 | 1.26 |
| 900 | 7.65 | 669 | 772.7 | 5.30 | 36.2 | 73.0 | 1.23 |
| 1000 | 7.61 | 1033 | 974.1 | 3.06 | 31.0 | 90.3 | 1.18 |
| 1042 _{T_c} | 7.60* ¹ | 1235* ¹ | 1408.0* ¹ | 2.70* ¹ | 24.4* ¹ | 101.2 | 1.02* ¹ |
| 1100 | 7.58 | 828 | 793.1 | 4.79 | 30.1 | 105.4 | 1.18 |
| 1183 _{α} | - | 741* ¹ | 715.1 | 5.39* ¹ | 29.0 | 110.0* ¹ | 1.11 |
| 1183 _{β} | - | 606* ¹ | 604.7 | 6.09* ¹ | 28.0 | 108.0* ¹ | 1.08 |
| 1200 | - | 607 | 606.1 | 6.19 | 28.0 | 110.8 | 1.09 |
| 1400 | - | 637 | 639.1 | 6.58 | 30.5 | 116.2 | 1.06 |
| 1600 | - | 666 | 672.7 | 6.89* ¹ | 33.1* ¹ | 120 | 1.05* ¹ |
| 1667 _{β} | - | 678 | 684.1 | 6.89* ¹ | 33.1* ¹ | - | - |
| 1667 _{γ} | - | 736 | 722.3 | 6.49* ¹ | 34.1* ¹ | - | - |
| 1800 | - | 759 | 798.4 | 6.39 | 34.1 | - | - |
| 1810 _s | - | 761 | 804.7 | 6.39* ¹ | 34.1* ¹ | 129 | 1.01 |
| 1810 ₁ | 7.03* ² | 824 | 833.8 | 6.7* ¹ | 38.1* ¹ | 132 | 1.2* ¹ |
| 2000 | - | 824 | 834.0 | - | - | 137 | - |

Сведения о теплоемкости кальция приведены в таблице 1.3 и на рисунке 1.2. Отметим сходство зависимостей $c_p(T)$ и $\alpha(T)$ кальция в α – области. В β – области отмечается аномальный рост теплоемкости при приближении к точке плавления, сопровождающийся большим скачком вниз при переходе в жидкое состояние, так что $C_p^*/3R=1,28$. Как следует из таблиц 1.3, прецизионные исследования [17] указывают на некоторое уменьшение теплоемкости кальция в жидком состоянии с повышением температуры.

Таблица 1.3 – Теплофизические свойства кальция [11, 1, 6, 7, 5, 14, 15, 2, 17]

| | | | | | | |
|------------------------------------|-------|--------|--------|-------|------|-------|
| 50 | - | - | - | - | - | 0.231 |
| 100 | - | 500.1 | - | - | - | 0.867 |
| 200 | 1.551 | 612.7 | - | 229 | - | 2.13 |
| 300 | 1.539 | 646.4 | 646.4 | 198 | 197 | 3.44 |
| 400 | 1.527 | 669.4 | 668.4 | 177* | 181* | 4.72 |
| 500 | 1.516 | 610.7 | 710.7 | 165* | 175* | 6.01 |
| 600 | 1.504 | 757.0 | 757.0 | 151* | 172* | 7.34* |
| 700 | 1.548 | 807.5 | 808.4 | 139* | 172* | 8.69* |
| 715 _{α} | 1.546 | 816.7 | 816.7 | 141* | 178* | 8.91* |
| 715 _{β} | 1.51 | 785.0 | 785.0 | 137* | 164* | - |
| 800 | - | 843.7 | 858.5 | 124* | 159* | 10.1* |
| 900 | - | 915.8 | 927.1 | 94.1* | 130* | 10.4* |
| 1000 | - | 990.6 | 983.4 | 80.0* | 120* | 12.7* |
| 1100 | - | 1066.8 | 1072.7 | - | - | 14.2* |
| 1114 _s | - | 1077.4 | 1136.7 | - | - | 14.4* |
| 1114 _t | - | 773.4 | 814.8 | - | - | 32.0* |
| 1200 | - | 773.4 | 807.4 | - | - | 32.0* |
| 1400 | - | 773.4 | 792.2 | - | - | - |
| 1600 | - | 773.4 | 778.6 | - | - | - |

При нормальном давлении кальций имеет две кристаллографические модификации – г. ц. к. (α – Ca) с периодом решетки $a = 0,55884$ нм при 299 К и о. ц. к. (β – Ca) с периодом $a = 0,448$ нм при 740 К, температура перехода между которыми 716 К по [1], 737 К по [7] и 740 по [13].

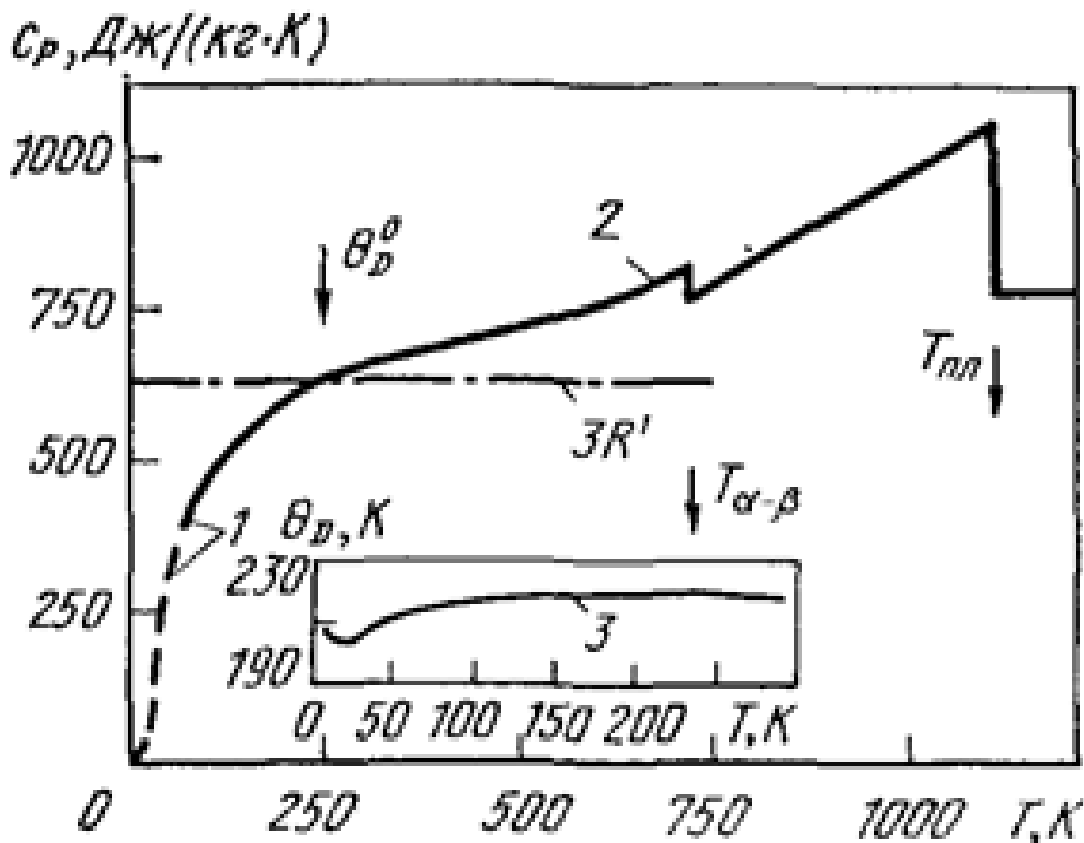


Рисунок 1.2 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (c_p) кальция: 1 - [15], 2 - [1], 3 – данные [18] о температуре Дебая (θ_D).

При нормальном давлении ниже 488 К стронций имеет ГЦК структуру решетки с периодом $a = 0,60849$ нм при 298 К [13]. В ряде справочников [7, 9, 19] указывается, что между 488 и 815-820 К он переходит в ГПУ модификацию, но в работе [13] указывается, что г. ц. к. структура стабильна до 830 К, где она переходит в ОЦК с периодом $a = 0,485$ нм при 887 К. В обзоре [1] приведены иные температуры фазовых переходов: $T_{\alpha-\beta} = 828$ К; $T_{\text{пл}} = 1041$ К, которым и отдано предпочтение в нашей работе.

При комнатных температурах коэффициент линейного термического расширения стронция $\alpha = 23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, в работе [20] для β -области $\alpha = 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Сведения о плотности стронция, полученные расчетным путем из значения при комнатной температуре, приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Теплофизические свойства стронция [11, 1, 6, 14, 15. - 2, 16, 17]

| | | | | | | | |
|------------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| 50 | - | - | - | - | - | - | 2.17 |
| 100 | - | 267.0 | - | - | - | - | 4.56 |
| 200 | - | 292.5 | - | - | - | - | 9.03 |
| 300 | 2.62 | 305.7 | 304.8 | 44.2 | 36.2 | 47.6 | 12.5 |
| 400 | 2.60 | 312.6 | 312.4 | 38.0* | 31.8* | - | 16.8 |
| 500 | 2.58 | 326.1 | 326.0 | 32.5* | 26.6* | - | 22.1 |
| 600 | 2.57 | 342.8 | 342.8 | 30.0* | 26.4* | - | 26.6 |
| 700 | 2.56 | 359.7 | 358.6 | 29.0* | 26.7* | - | 30.2 |
| 800 | 2.54 | 376.2 | 376.1 | 28.6* | 27.5* | - | 35.5 |
| 827 _{α} | 2.53 | 380.2 | 380.2 | 28.4* | 27.6* | - | 36.0* |
| 827 _{β} | - | 412.0 | 436.2 | - | - | - | 47.7 |
| 900 | - | 424.8 | 466.5 | 22.7* | - | - | - |
| 1000 | - | 440.3 | 510.7 | 22.3* | - | - | 62.1* |
| 1040 _s | - | 447.1 | 527.6 | - | - | - | 64.7* |
| 1040 _t | - | 410.8 | 469.1 | - | - | - | 64.7* |
| 1200 | - | 410.8 | 452.1 | - | - | - | - |
| 1400 | - | 410.8 | 435.2 | - | - | - | - |
| 1600 | - | 410.8 | 420.4 | - | - | - | - |

Теплоемкость стронция имеет в α – области такую же температурную зависимость, как у кальция и магния (рисунок 1.3). Ее значения для β – фазы заметно выше, чем для α – фазы и для жидкого состояния. Отмечается, что данные [17] указывают на отрицательный температурный коэффициент

теплоемкости в жидкой фазе. Коэффициент электронной теплоемкости стронция $\gamma_e = 36$ мДж / (моль·К²) [68].

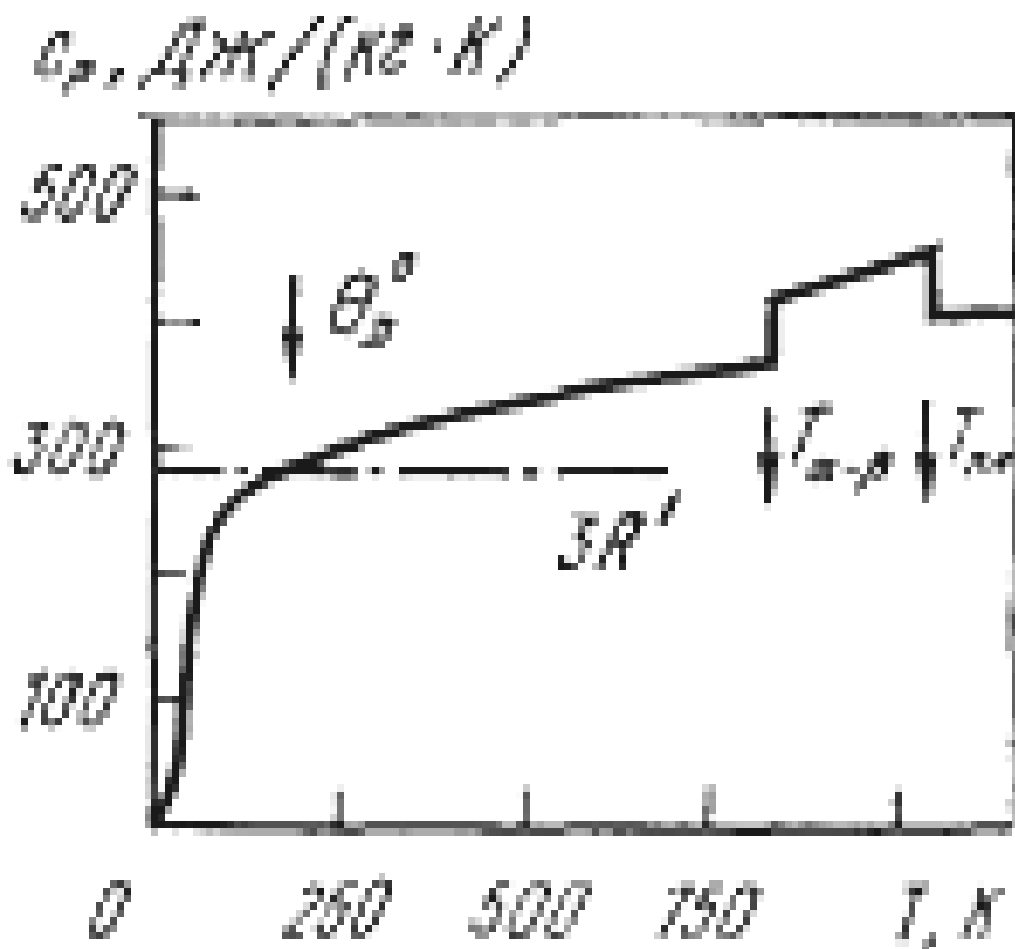


Рисунок 1.3 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (c_p) стронция [1, 15].

Барий имеет ОЦК структуру решетки периодом $a = 0,5013$ нм при 298 К [13]. В работе [6] отмечается, что примеси могут приводить к аномалиям в физических свойствах бария при средних температурах, отождествляемым со структурными превращениями. Температура плавления бария, по данным разных авторов, лежит в интервале от 950 до 1004 К; по данным [17] 995 ± 3 К, при этом отмечается тенденция к ее повышению по мере роста степени чистоты образца. В данной работе принято величина $T_{пл.} = 1001$ К. Результаты исследования по теплофизическим свойствам представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Теплофизические свойства бария [11, 1, 6, 2, 16, 17, 21]

| Т, К | $d, \text{г/см}^3$ | $C_p, \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$ | | $a \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$ | $\lambda, \text{Вт(м}\cdot\text{К)}^{*2}$ | | $\rho \cdot 10^8, \text{Ом}\cdot\text{м}^{*3}$ |
|-------------------|--------------------|------------------------------------|-------|-------------------------------------|---|----------|--|
| | | [1] | [21] | | [6] | Оценки** | |
| 50 | - | - | - | - | - | - | 3.87 |
| 100 | - | 176.8 | - | - | 28.0 | 26.6 | 8.84 |
| 200 | 3.60 | 191.0 | - | 30.4 | 24.4 | 24.1 | 20.1 |
| 300 | 3.58 | 205.1 | 204.3 | 26.4 | 20.1 | 20.3 | 34.2 |
| 400 | 3.56 | 258.6 | 237.3 | - | - | 18.0 | 50.4 |
| 500 | 3.54* | 284.4 | 260.5 | - | - | 16.8 | 72.3 |
| 600 | 3.52* | 298.7 | 280.4 | - | - | 14.8 | 98.1 |
| 700 | 3.49* | 309.0 | 297.4 | - | - | 12.2 | 129* |
| 800 | 3.48* | 317.5 | 314.8 | - | - | 11.5 | 167* |
| 900 | 3.46* | 322.6 | 330.8 | - | - | 9.1 | 215* |
| 1001 _s | 3.43* | 326.7 | 346.2 | - | - | 8.7 | 275* |
| 1001 _t | - | 296.0 | 300.9 | - | - | 7.8 | 306* |
| 1200 | - | 290.6 | 293.3 | - | - | - | - |
| 1400 | - | 283.4 | 284.6 | - | - | - | - |
| 1600 | - | 277.2 | 277.4 | - | - | - | - |

Теплоёмкость сплавов алюминиево-железого сплава АЖ2.18 с редкоземельными металлами. Авторами [22] исследована зависимость теплопроводности и теплоемкости сплава АЖ2.18 с иттрием в зависимости от температуры. Результаты исследования представлены в таблице 1.6. Для измерения теплопроводности и теплоемкости сплавов системы АЖ2.18, модифицированных РЗМ, авторами [22] использованы методы монотонного разогрева на экспериментальных установках ИТ.λ-400, ИТС_p-400, разработанных Платуновым Е.С. (Актюбинский завод).

Таблица 1.6 – Влияние добавок иттрия на удельную теплоемкость (C_p , Дж/(кг*К)) сплава АЖ2.18 в зависимости от температуры [22]

| Температура, К | Содержание иттрия в сплаве АЖ2.18, мас.% | | | | |
|-------------------|--|--------|--------|--------|--------|
| | 0,0 | 0,005 | 0,05 | 0,1 | 0,5 |
| 298 | 971,7 | 990,6 | 1202,8 | 1097,1 | 1035,6 |
| 323 | 1091,7 | 1113,6 | 1252,8 | 1179,1 | 1139,1 |
| 348 | 1212,4 | 1236,6 | 1300,2 | 1260,8 | 1242,4 |
| 373 | 1228,2 | 1250,8 | 1325,0 | 1303,6 | 1259,7 |
| 398 | 1228,7 | 1253,3 | 1339,5 | 1327,0 | 1267,0 |
| 423 | 1066,4 | 1100,0 | 1175,8 | 1177,7 | 1050,4 |
| 448 | 963,3 | 1000,0 | 1175,8 | 1177,7 | 1050,4 |
| 473 | 939,4 | 970,0 | 1156,8 | 1100,8 | 990,4 |
| 498 | 890,2 | 920,4 | 1038,6 | 1025,1 | 939,5 |
| 523 | 873,5 | 880,4 | 1090,1 | 1020,4 | 920,4 |
| 548 | 865,0 | 800,0 | 952,0 | 1015,0 | 916,3 |
| 573 | 873,6 | 892,0 | 1010,0 | 1043,5 | 934,5 |
| 598 | 892,7 | 910,0 | 1175,1 | 994,1 | 976,6 |
| 623 | 947,0 | 980,0 | 1222,7 | 1141,1 | 1027,5 |
| 648 | 1024,0 | 1040,5 | 1261,2 | 1153,9 | 1060,0 |
| 673 | 1080,3 | 1100,7 | 1312,2 | 1208,7 | 1118,0 |

Теплоёмкость сплавов алюминиево - железного сплава АЖ2.18 с галлием, индием и таллием. Авторами [23] исследована зависимость теплоемкости сплава АЖ2.18 с галлием, индием и таллием в зависимости от температуры. Показано, что теплопроводность таллия, меньше чем теплопроводность индия, соответственно теплопроводность сплавов, содержащих индий, больше, чем теплопроводность сплавов с таллием во всем интервале температур [23].

Теплоёмкость сплавов алюминиево - железного сплава АЖ2.18 с оловом, свинцом и висмутом. В работах [22] приведены результаты исследования зависимости теплоемкости сплава АЖ2.18 с висмутом, свинцом и оловом от температуры. Результаты исследования приведены в таблицах 1.7 и 1.8.

Таблица 1.7 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплава АЖ2.18, легированного Sn (Pb, Bi) [22]

| Состав сплавов, мас. % | Теплоемкость Т, К | | | | | |
|---------------------------|-------------------|--------|--------|---------|---------|---------|
| | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
| АЖ2.18 | 890.70 | 932.89 | 973.05 | 1014.98 | 1062.52 | 1119.46 |
| АЖ2.18 +0.5Sn | 887.04 | 929.12 | 969.16 | 1010.97 | 1058.32 | 1115.03 |
| АЖ2.18 +0.5Pb | 809.20 | 874.59 | 896.06 | 940.63 | 995.32 | 1067.15 |
| АЖ2.18 +0.5Bi | 887.01 | 929.11 | 969.16 | 1010.95 | 1058.29 | 1114.98 |

Таблица 1.8 – Зависимость энтальпии (кДж/моль), энтропии (Дж/моль·К) и энергии Гиббса (кДж/моль) от температуры для сплавов систем АЖ2.18 -Sn (Pb, Bi) [22]

| Состав сплавов, мас. % | Энтальпия Т, К | | | | | |
|---------------------------|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
| АЖ2.18 | 1.6474 | 92.8814 | 188.2071 | 287.6117 | 391.464 | 500.5145 |
| АЖ2.18 +0.5Sn | 1.6800 | 95.5682 | 195.2857 | 301.2487 | 414.2529 | 535.4731 |
| АЖ2.18 +0.5Pb | 2.5583 | 85.8099 | 173.3462 | 265.126 | 361.8104 | 464.7624 |
| АЖ2.18 +0.5Bi | 1.6402 | 92.4801 | 187.3955 | 286.3709 | 389.7712 | 498.3416 |
| Энтропия | | | | | | |
| АЖ2.18 | 0.0053 | 0.2674 | 0.4798 | 0.6693 | 0.8208 | 0.9663 |
| АЖ2.18 +0.5Sn | 0.0055 | 0.2753 | 0.4976 | 0.6908 | 0.8650 | 1.0270 |
| АЖ2.18 +0.5Pb | 0.0050 | 0.2442 | 0.4394 | 0.6066 | 0.7555 | 0.8929 |
| АЖ2.18 +0.5Bi | 0.0055 | 0.2665 | 0.4782 | 0.6585 | 0.8178 | 0.9627 |
| Энергия Гиббса | | | | | | |
| АЖ2.18 | -0.0052 | -14.1940 | -51.9154 | -109.215 | -183.509 | -273.039 |
| АЖ2.18 +0.5Sn | -0.0064 | -14.5656 | -53.5217 | -113.140 | -191.054 | -285.726 |
| АЖ2.18 +0.5Pb | -1,0574 | -11,8662 | -46,3288 | -98,8105 | -167,034 | -249,524 |
| АЖ2.18 +0.5Bi | -0,0051 | -14,1299 | -51,6830 | -108,726 | -182,685 | -271,807 |

Показано, что с ростом температуры теплоемкость, энтропия и энтальпия тройных сплавов увеличиваются, значение энергии Гиббса уменьшается. Однако при переходе от сплавов с оловом к сплавам со свинцом, с ростом числа электронных оболочек, и соответственно, количества электронов в атоме, величина теплоемкости от сплавов с оловом к сплавом со свинцом уменьшается, далее к сплавам с висмутом растет (таблица 1.7).

Таким образом, при переходе от сплавов с оловом к сплавам со свинцом величины энтальпии и энтропии уменьшаются, к сплавам с висмутом растут, а значения энергии Гиббса имеют обратную зависимость (таблица 1.8).

1.2. Особенности окисления алюминиево-железовых сплавов с различными металлами

Окисление двойных сплавов алюминия с щелочноземельными металлами [24-27]. Кинетика окисления жидких сплавов алюминия со щелочноземельными металлами исследована авторами [24-27] в широком диапазоне составов интервале температур 1073-1573 К. Исходя из диаграммы состояния [28], для исследования были выбраны составы, соответствующие эвтектическим точкам (7.0; 14.0; 73.0; 86.0) и интерметаллидам (20; 33.3; ат.% ЦЗМ). Полученные результаты в виде зависимости средней скорости окисления и кажущейся энергии активации от состава сплавов при температурах от 873 до 1173 К [27]. Отмечается, что от комнатной температуры до 773 К сплавы имеют незначительную скорость окисления. Начиная с 823 К наблюдается усиление окисляемости сплавов. Эвтектический состав, содержащий 4,6 ат.% бария, имеет в несколько раз меньше окисляемость, чем эвтектика, богатая барием. Увеличение содержания бария в сплавах от 1,0 до 4,6 ат.% приводит к увеличению скорости окисления, а в дальнейшем рост содержания бария вплоть до 33,3 ат.% приводит к увеличению доли тугоплавкого интерметаллида, который способствует уменьшению окисляемости [27].

Таким образом, исследованием показано, что окисление данных сплавов подчиняется параболическому закону. Истинная скорость окисления находится в пределах $3,3 \cdot 10^{-4}$ - $6,6 \cdot 10^{-4}$ кг/м²·с. Удельный привес данных сплавов лежит в

интервале 0,30-0,70 кг/м². Полосы поглощений в ИК- спектрах продуктов окисления показывает наличием частот поглощения при 460, 464, 575, 740 см⁻¹ [27].

Особенности окисления алюминиево – железового сплава АЖ2.18 с редкоземельными металлами. Влияние редкоземельными металлами цериевой подгруппы на кинетику окисления сплава АЖ2.18, в твердом состоянии изучено авторами [30]. Результаты исследования обобщены в таблице 1.9.

Таблица 1.9 - Влияние добавок церием празеодима и неодима на параметры процесса окисления сплава АЖ2.18, в твердом состоянии [30]

| Содержание РЗМ в сплаве мас. % | Температура окисления, К | Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ | Кажущаяся энергия активации, кДж/моль |
|--------------------------------|--------------------------|--|---------------------------------------|
| 0.0 | 673 | 2.00 | 148.0 |
| | 773 | 2.15 | |
| | 873 | 2.41 | |
| 0.05Ce | 673 | 2.17 | 107.4 |
| | 773 | 2.56 | |
| | 873 | 2.20 | |
| 0.10Ce | 673 | 2.37 | 98.7 |
| | 773 | 2.77 | |
| | 873 | 3.39 | |
| 0.50Ce | 673 | 2.58 | 54.2 |
| | 773 | 3.12 | |
| | 873 | 3.68 | |
| 0.05Pr | 673 | 1.97 | 153.4 |
| | 773 | 2.03 | |
| | 873 | 2.36 | |
| 0.50Pr | 673 | 1.38 | 184.2 |
| | 773 | 1.66 | |
| | 873 | 1.92 | |
| 0.01Nd | 673 | 1.98 | 149.2 |
| | 773 | 2.13 | |
| | 873 | 2.39 | |
| 0.10Nd | 673 | 1.88 | 165.8 |
| | 773 | 1.96 | |
| | 873 | 2.15 | |
| 0.50Nd | 673 | 1.42 | 190.7 |
| | 773 | 1.65 | |
| | 873 | 1.87 | |

В результате проведенных исследований установлено, что введение церия в исходный сплав АЖ2.18 несколько снижает его устойчивость к окислению в атмосфере воздуха, а добавки празеодима и неодима, наоборот, увеличивают кажущуюся энергию активации окисления, что свидетельствует о повышении устойчивости модифицированных сплавов к окислению. В сплавах, модифицированных неодимом, также при окислении установлено образование гидратных форм оксидов типа $\text{Nd}(\text{OH})_3$ [30].

Авторами [22] изучена кинетика окисления сплава АЖ2.18 с редкоземельными металлами иттриевой подгруппы. В продуктах окисления всех исследованных сплавов данной системы обнаружены фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeAl}_2\text{O}_4\text{Y}_2\text{O}_3$, доля последнего, по мере увеличения содержания иттрия, в сплавах несколько растет. Ими показано, что добавка иттрия и гадолиния к алюминиево-железовому сплаву эвтектического состава значительно улучшает жаростойкость, о чем свидетельствует величина скорости окисления сплавов, содержащих РЗМ.

Особенности окисления алюминиево – железового сплава АЖ2.18 с галлием, индием и таллием. Авторами [23] изучена кинетика окисления сплава АЖ2.18, легированного галлием, индием и таллием, в твердом состоянии. Показано, что с увеличением содержания индия, как при одинаковой температуре, так и при увеличении температуры наблюдается рост скорости окисления основного сплава. Последнее сопровождается уменьшением кажущейся энергии активации. Установлено, что большие добавки таллия (> 1.0 мас.%) приводят к увеличению скорости окисления исходного сплава АЖ2.18. Дальнейший рост содержания таллия заметно повысит скорость окисления сплава АЖ2.18 [23].

Особенности окисления алюминиево – железового сплава АЖ2.18 с оловом, свинцом и висмутом. В работах [22] изучена кинетика окисления сплава АЖ2.18 с Sn, Pb и Bi. В таблице 1.10 представлены величины кажущейся энергии активации процесса окисления сплава АЖ2.18 с оловом,

свинцом и висмутом. Среди легированных сплавов наибольшее значение кажущейся энергии активации характерно для сплавов с оловом и висмутом.

Таблица 1.10 – Зависимость кажущейся энергии активации (кДж/моль) процесса окисления сплава АЖ2.18, легированного Sn, Pb и Bi, в твердом состоянии

| Содержание Sn, Pb и Bi в сплаве, мас.% | 0,0 | 0,005 | 0,05 | 0,1 | 0,5 |
|--|-------|-------|------|------|------|
| Система | | | | | |
| АЖ2.18+Sn | 149.0 | 57.3 | 59.8 | 61.0 | 63.1 |
| АЖ2.18+Pb | 149.0 | 31.8 | 38.2 | 47.8 | 54.3 |
| АЖ2.18+Bi | 149.0 | 61.4 | 74.8 | 46.4 | 38.2 |

На основе проведенных исследований процесса окисления сплава АЖ2.18 с оловом, свинцом и оловом установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону. Выявлено, что самые минимальные значения скорости окисления имеет сплав АЖ2.18 с висмутом, а максимальные – относятся к сплавам, легированным свинцом [22].

1.3. Коррозионно – электрохимическое поведение сплавов системы алюминий – железо

Химические свойства сплавов системы Al-Fe. Присадка до 0.6% Fe не оказывает заметного влияния на коррозионную стойкость алюминия, а до 0.3% - на способность его подвергаться анодному оксидированию [31].

Повышение содержания железа с 0.1 до 0.5% в алюминии чистотой 99.99% заметно увеличивает скорость растворения алюминия в соляной кислоте. Изменение потерь алюминия, содержащего различные легирующие присадки, в зависимости от длительности испытания в соляной кислоте характеризует кривые на рисунке 1.4 [32].

По данным М.Н. Розова [33], наиболее вредное влияние железо оказывает на коррозионную стойкость алюминия в том случае, когда оно присутствует в структуре сплава в виде химического соединения $AlFe_3$, обладающего более электроположительным электродным потенциалом (-0.200 в), чем алюминий (-0.553 в) и близкий к нему твердый раствор кремния в алюминии.



Рисунок 1.4 – Влияние времени выдержки в соляной кислоте на весовые потери алюминия, содержащего различные примеси: 1- 0.5% Fe; 2- 0.5% Cu; 3-0,1% Fe; 4-0.1% Cu; 5-0.5% Si.

Примеси железа ускоряют коррозию алюминия в щелочах и не влияют на ее скорость в серной и азотной кислотах. Вредное влияние железа сказывается также и в отношении усиления межкристаллитной коррозии алюминия в сильноокислых и сильнощелочных растворах [34]. Влияние Fe на растворения Al в 0.5 N растворах NH_4OH , $Ba(OH)_2$ и NaOH также отмечается образованием им с алюминием микроэлемента, в котором

железа является катодом [35, 36]. Скорость растворения в этих растворах щелочей алюминия, содержащего до 5% Fe, прямо пропорциональна логарифму концентрации железа в весовых процентах.

В противоположность вредному действию железа на коррозионную стойкость алюминия присутствие алюминия в железе является полезным с точки зрения повышения стойкости сплавов против окисления при повышенных температурах. Так, по данным Е.В. Антошина [37], при металлизации стали алюминием путем нагрева до 850-950⁰ последний, диффундируя в сталь, образует на поверхности слой, обладающий более высокой стойкостью против коррозии при повышенных температурах. В случае богатых железом сплавов системы Al-Fe стойкость их против окисления при нагревании на воздухе до высоких температур увеличивается с повышением содержания алюминия от 4 до 9%. Ниже приведены цифры, взятые из кривых, характеризующих изменение веса испытывавшихся образцов железа и сплавов его с алюминием после двух часов выдержки на воздухе при 900 и 1100⁰:

| | | | | | |
|---|------|-------|-------|-------|-------|
| Содержание алюминия, % | 0 | 2.2 | 3.6 | 5.19 | 7.94 |
| Вес после испытания при 900 ⁰ | 88.2 | 97.34 | 98.24 | 98.24 | 98.8 |
| Вес после испытания при 1100 ⁰ | - | 89.1 | 92.4 | 95.14 | 98.24 |

Окисленная поверхность перед повторным взвешиванием удалялась. Вес образцов после испытания приведен в % от веса образцов до испытания [38].

Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов системы Al-Fe. Диаграмме состояния Al-Fe посвящено достаточно большое число работ, она отличается наличием нескольких интерметаллических соединений Fe₃Al, FeAl₂, Fe₂Al₅, FeAl₃ и твердые растворы [40]. Максимальная растворимость железа в алюминии по Мондольфо принято 0.062% вес. (0.04% ат.) Fe при температуре 655⁰C.

Электродный потенциал меняется незначительно, поскольку потенциал FeAl₃ равен -0.4 ÷ -0.5В, а у алюминия -0.8В между алюминием (матрицей) и

частицами FeAl_3 снижает коррозионную стойкость сплавов [39]. Влияние фазы FeAl_3 достаточно велико, т.к. несколько сотых долей % железа входят в состав твердого раствора, сегрегируя по границам зерен и субзерен, что может привести к МКК [42]. Последующие добавки, которые образуют дисперсные частицы FeAl_3 меняют характер коррозии от межкристаллитной до питтинговой [43].

В таблице 1.11 представлены результаты электрохимических исследований алюминия, легированных железом, полученных по методике, описанной в работе [44]. Все значения потенциалов пересчитаны на н.в.э. Рост содержания железа в алюминии закономерно сдвигает потенциал свободной коррозии, питтингообразования, коррозии и репассивации в положительную область значений.

Таблица 1.11 – Влияние железа на коррозионно-электрохимические характеристики алюминия, в среде электролита 3%-ного раствора NaCl

| Fe, мас. % | $-E_{\text{св.кор}}$ | $-E_{\text{кор}}$ | $-E_{\text{рп}}$ | $-E_{\text{п.о}}$ | $-E'_{\text{п.о}}$ | $\Delta E_{\text{пас}}$ | A/m^2 | $г/м^2 \cdot \text{час}$ |
|---------------------|----------------------|-------------------|------------------|-------------------|--------------------|-------------------------|------------------|--------------------------|
| | В | | | | | | $i_{\text{кор}}$ | $K \cdot 10^{-3}$ |
| $1.0 \cdot 10^{-3}$ | 0.78 | 0.76 | 0.55 | 0.48 | 0.46 | 0.38 | 0.0030 | 1.00 |
| $1.5 \cdot 10^{-3}$ | 0.76 | 0.76 | 0.55 | 0.48 | 0.46 | 0.36 | 0.0033 | 1.11 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 0.75 | 0.76 | 0.55 | 0.48 | 0.46 | 0.36 | 0.0035 | 1.17 |
| 0.01 | 0.70 | 0.73 | 0.54 | 0.46 | 0.45 | 0.35 | 0.0040 | 1.34 |
| 0.15 | 0.54 | 0.57 | - | 0.40 | 0.45 | 0.35 | 0.0050 | 1.67 |
| 0.20 | 0.53 | 0.56 | 0.50 | 0.36 | 0.42 | 0.35 | 0.010 | 3.35 |
| 0.3 | 0.52 | 0.55 | - | 0.37 | 0.41 | 0.35 | 0.012 | 4.69 |
| 1.0 | 0.53 | 0.50 | - | 0.42 | 0.42 | 0.33 | 0.020 | 8.04 |
| 1.5 | 0.50 | 0.55 | 0.52 | 0.40 | 0.40 | 0.30 | 0.027 | 26.8 |
| 2.18 | 0.57 | 0.55 | 0.54 | - | 0.41 | 0.44 | 0.008 | 13.4 |
| 3.00 | 0.51 | 0.50 | 0.52 | 0.42 | 0.40 | 0.35 | 0.050 | 16.7 |

Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов систем Al-Ca(Sr, Ba). В литературе отсутствуют систематические данные по коррозионно-электрохимическому поведению сплавов алюминия с щелочноземельными металлами (ЩЗМ).

Предварительно сотрудниками лаборатории “Коррозионностойкие материалы” Института химии АН РТ исследовано воздействие рН- среды на анодное поведение сплавов Al-Sr (на алюминии марки А5). Электрод сравнения служил хлорсеребряный, а вспомогательным - платиновый электрод. Исследования проводили в электролите 0,5 Н NaCl, рН которого регулировали добавлением 0,1 Н HCl и 0,1 Н NaOH. После предварительной подготовки (шлифование, полировка, обезжиривание, промывка, сушка) образцы помещали в электрохимическую ячейку и снимали анодные поляризационные кривые в непрерывном режиме от $-1,8$ В в положительную область значений потенциалов до достижения потенциала питтингообразования. Запись кривых $E=f(i)$ осуществляли при скорости развёртки 5 мВ/с [45]. Результаты исследований показаны в таблице 1.12.

Изменение стационарного потенциала во времени для сплавов алюминий-кальций приведено в таблице 1.13. Для сплавов алюминий-стронций и алюминий-барий постоянное значение потенциалов коррозии устанавливается в первые часы опыта.

Сопоставление величины установившихся потенциалов коррозии в зависимости от содержания данного компонента приведено в таблице 1.14. Наибольшее смещение стационарного потенциала в отрицательную сторону наблюдается при введении стронция, для которого характерно наименьшее значение эвтектической точки (0,93 ат.% Sr).

Характер изменения потенциалов в зависимости от плотности анодного тока показан на поляризационных кривых (рисунок 1.5). Поведение сплавов с кальцием (рисунок 1.5а) практически аналогично поведению чистого алюминия.

Таблица 1.12 – Влияние рН-среды на электрохимические параметры сплавов системы Al-Sr [45]

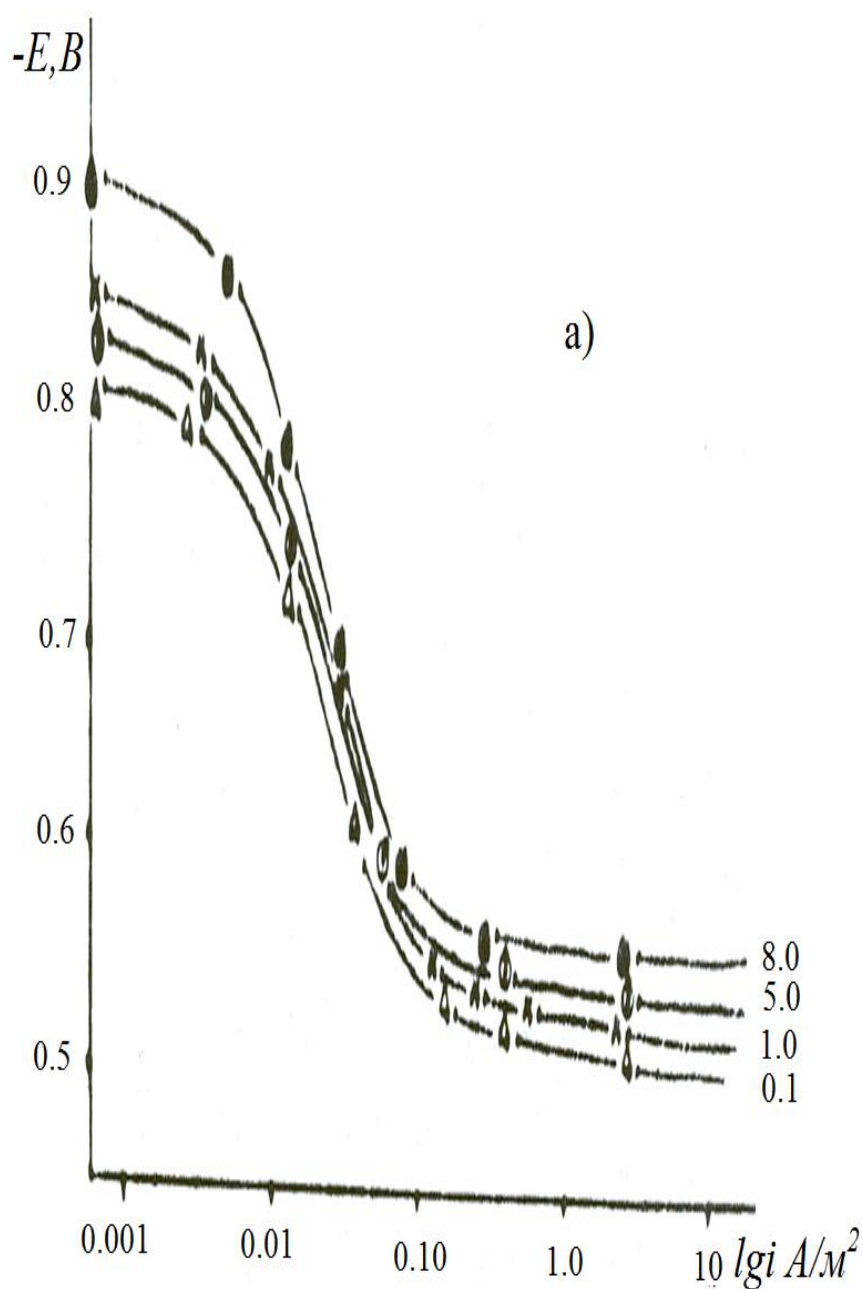
| Sr, мас. % | -E, В | рН | | | | | | | | |
|---------------|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 2 | 3 | 4 | 5 | 6,8 | 8 | 10 | 11 | 12 |
| 0,1 | E _{н.п.} | 1,10 | 1,10 | 1,10 | 1,10 | 1,17 | 1,18 | 1,20 | 1,20 | 1,12 |
| | E _{п.п.} | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,10 | 1,10 | 1,00 | 1,10 |
| | E _{п.о.} | 0,62 | 0,63 | 0,64 | 0,62 | 0,63 | 0,62 | 0,63 | 0,63 | 0,63 |
| | i _{н.п.} | 0,18 | 0,18 | 0,10 | 0,16 | 0,16 | 0,32 | 0,12 | 0,28 | 0,06 |
| | i _{нн} | 0,16 | 0,16 | 0,08 | 0,14 | 0,14 | 0,28 | 0,10 | 0,24 | 0,04 |
| 1.0 | E _{н.п.} | 1,10 | 1,10 | 1,10 | 1,10 | 1,20 | 1,10 | 1,20 | 1,20 | 1,12 |
| | E _{п.п.} | 1,00 | 1,10 | 1,10 | 1,10 | 1,10 | 1,10 | 1,10 | 1,00 | 1,00 |
| | E _{п.о.} | 0,63 | 0,63 | 0,64 | 0,63 | 0,64 | 0,63 | 0,65 | 0,63 | 0,64 |
| | i _{н.п.} | 0,14 | 0,14 | 0,10 | 0,16 | 0,20 | 0,10 | 0,16 | 0,30 | 0,10 |
| | i _{нн} | 0,10 | 0,12 | 0,08 | 0,14 | 0,18 | 0,08 | 0,14 | 0,28 | 0,08 |
| 8,0 | E _{н.п.} | 1,10 | 1,10 | 1,10 | 1,10 | 1,10 | 1,10 | 1,20 | 1,20 | 1,12 |
| | E _{п.п.} | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,10 |
| | E _{п.о.} | 0,70 | 0,70 | 0,70 | 0,69 | 0,69 | 0,70 | 0,69 | 0,70 | 0,70 |

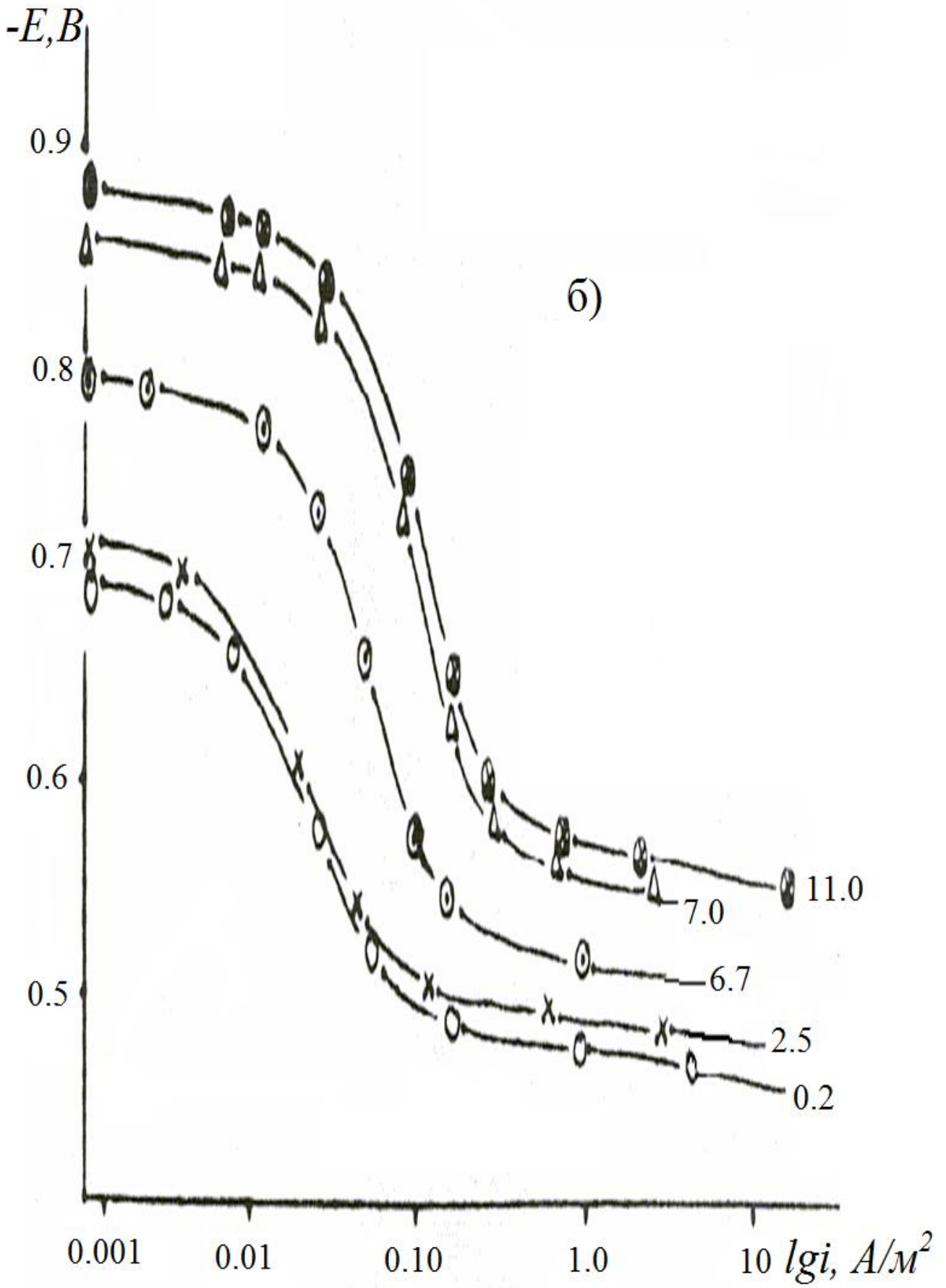
Таблица 1.13 – Изменение потенциала (В) коррозии (х.с.э.) во времени сплавов алюминия с кальцием [45, 46]

| Время выдержки, час | Содержание кальция, мас. % | | | |
|------------------------|----------------------------|-------|-------|-------|
| | 0.1 | 0.5 | 1.0 | 8.0 |
| 0 | -0.99 | -1.02 | -1.05 | -1.09 |
| 96 | -1.01 | -1.05 | -1.10 | -1.16 |
| 144 | -1.02 | -1.06 | -1.15 | -1.20 |
| 196 | -1.03 | -1.07 | -1.18 | -1.23 |
| 240 | -1.04 | -1.08 | -1.20 | -1.27 |
| 336 | -1.04 | -1.09 | -1.21 | -1.29 |
| 384 | -1.04 | -1.09 | -1.23 | -1.30 |

Таблица 1.14 – Зависимость стационарных потенциалов (В) коррозии (х.с.э.) от содержания в сплаве ЦЗМ [46]

| ЦЗМ | Содержание ЦЗМ, мас. % | | | |
|-----|------------------------|--------|--------|--------|
| | 0.3 | 2.5 | 4.0 | 8.0 |
| Ca | -1.160 | -1.170 | -1.190 | -1.210 |
| Sr | -0.830 | -0.900 | -0.950 | -1.040 |
| Ba | -0.800 | -0.810 | -0.820 | -0.820 |





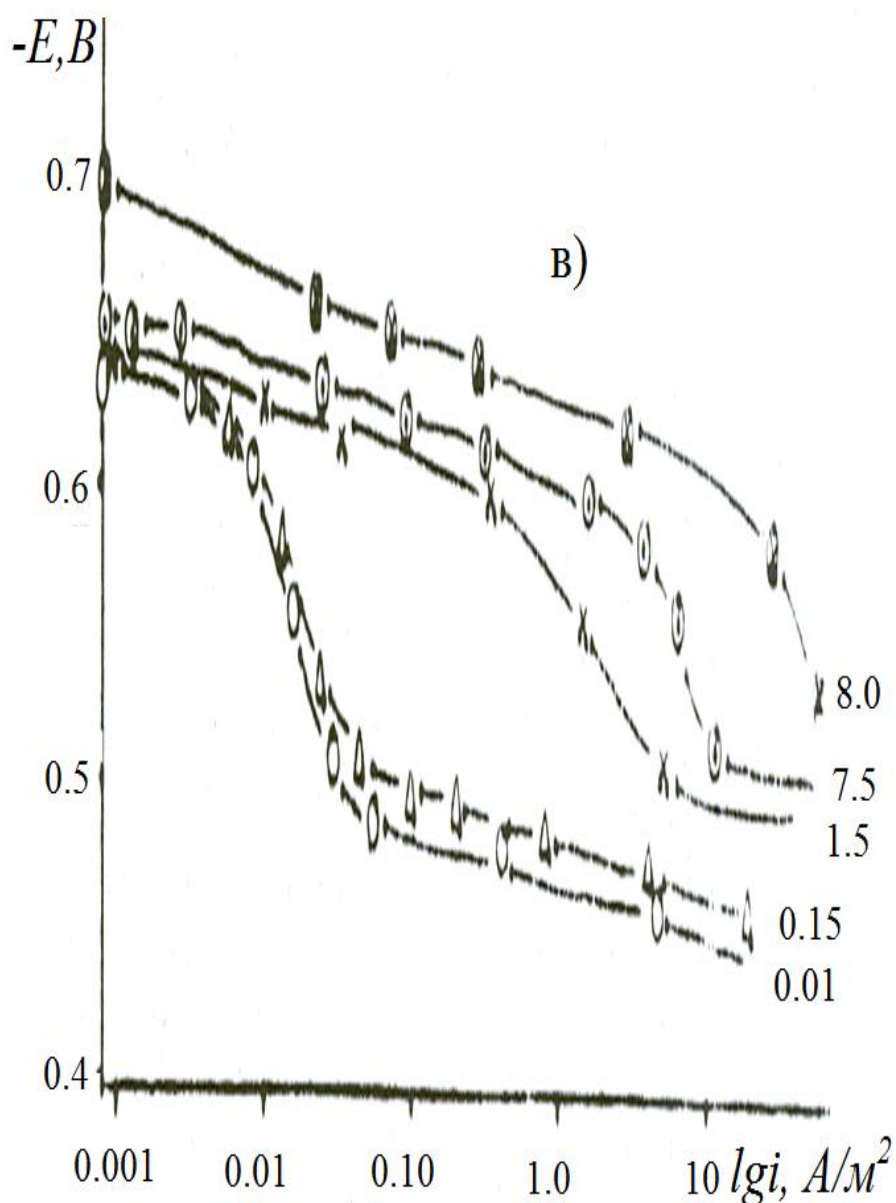


Рисунок 1.5 – Анодные поляризационные кривые сплавов алюминия с кальцием (а), стронцием (б) и барием (в) [46].

Потенциал питтингообразования сменяется от -726 мВ (0,1% Са) до -761 мВ (8% Са). В случае введения в сплав стронция (рисунок 1.5б), по мере увеличения его концентрации, ток пассивации увеличивается от $0,02$ А/м² (0,2% Sr) до $0,1$ А/м² (11% Sr) (рисунок 1.5в) [46].

Установившиеся значения потенциалов в зависимости от плотности анодного тока приведены в таблице 1.15. Рост потенциала в отрицательном направлении наиболее заметен в случае легирования алюминия кальцием. Наиболее эффективными протекторами можно считать сплавы с кальцием.

Таблица 1.15 – Изменение во времени потенциала ($-E$, В) алюминиево-кальциевого сплава при гальваностатической поляризации плотности тока 1.5 A/m^2 [46]

| Время выдержки, час. | кальций, мас. % | | |
|----------------------|-----------------|-------|-------|
| | 1.0 | 3.0 | 8.0 |
| 0 | 0.730 | 0.730 | 0.750 |
| 24 | 0.790 | 0.820 | 0.850 |
| 48 | 0.810 | 0.850 | 0.880 |
| 72 | 0.830 | 0.865 | 0.900 |
| 96 | 0.840 | 0.885 | 0.905 |

На рисунке 1.6 даны изменения коэффициентов полезного действия алюминиевых сплавов с щёлочноземельными металлами в зависимости от содержания компонентов.

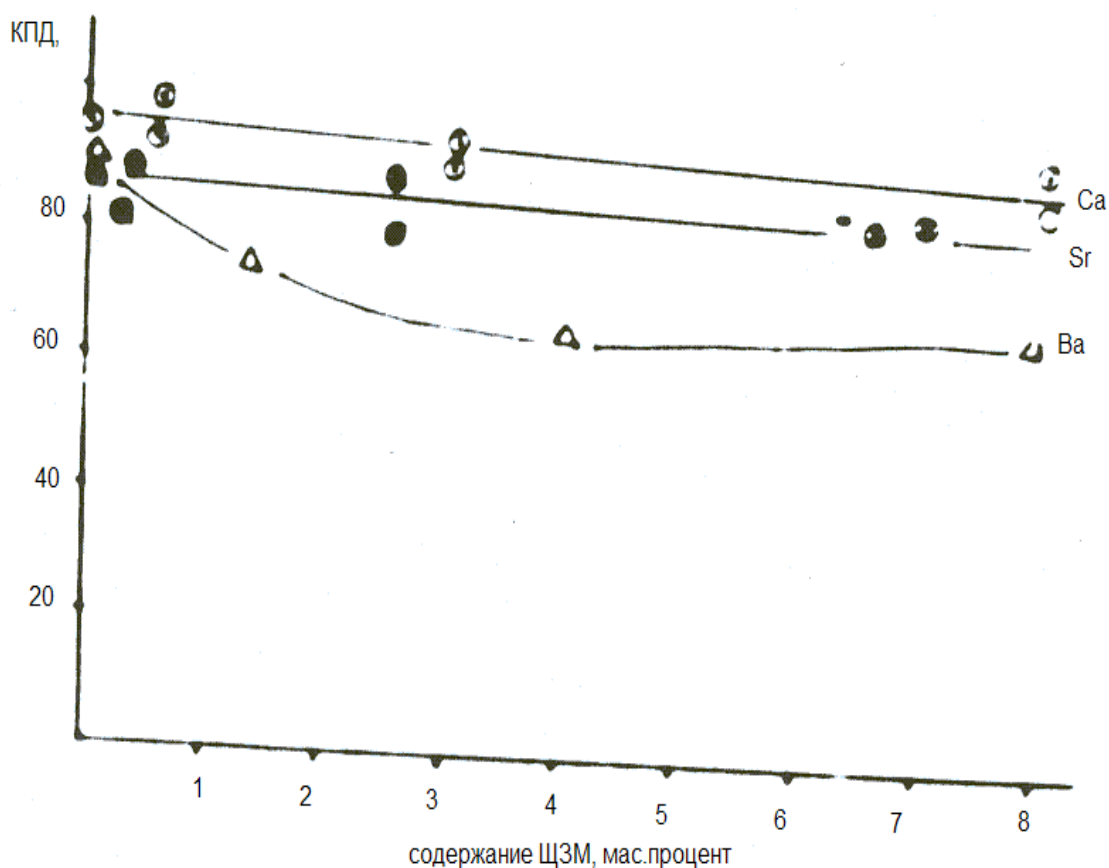


Рисунок 1.6 – Изменение КПД сплавов алюминия с кальцием, стронцием и барием (поочередно) [46].

Коррозионно – электрохимическое поведение алюминиево - железозового сплава АЖ2.18 с редкоземельными металлами. В работе [22] представлены результаты коррозионно – электрохимического исследования сплава АЖ2.18 с редкоземельными металлами иттриевой подгруппы. Обобщенные результаты исследования представлены в таблице 1.16. Видно, что добавка РЗМ к алюминиево-железовым сплавам незначительно сдвигает потенциалы свободной коррозии в положительную область.

Таблица 1.16 – Электрохимические характеристики сплава АЖ2.18, модифицированного РЗМ, в среде электролита 3%-ного NaCl. Скорость развёртки потенциала - 2 мВ/с [22]

| Содержание РЗМ в сплаве, мас. % | Электрохимические параметры | | | | | | | |
|---------------------------------|-----------------------------|-------------|--------------|-------------|-------------|---------------------|---------------------------|-----------------------|
| | $-E_{св.к.}$ | $-E_{реп.}$ | $-E_{корр.}$ | $-E_{н.п.}$ | $-E_{п.о.}$ | $-\Delta E_{пасс.}$ | $i_{корр.} \cdot 10^{-2}$ | $K \cdot 10^{-3}$ |
| | В | | | | | | А/м ² | г/м ² ·час |
| 0.0 | 0.780 | 0.720 | 0.730 | 0.980 | 0.610 | 0.360 | 4.0 | 13.4 |
| 0.005Y | 0.760 | - | 0.660 | 0.825 | 0.650 | 0.300 | 3.0 | 10.1 |
| 0.05Y | 0.750 | 0.650 | 0.650 | 0.825 | 0.650 | 0.300 | 2.5 | 8.4 |
| 0.10Y | 0.720 | 0.650 | 0.670 | 0.825 | 0.620 | 0.500 | 2.5 | 8.4 |
| 0.50Y | 0.710 | 0.650 | 0.650 | 0.825 | - | - | 3.5 | 11.7 |

Таким образом, составы сплавов АЖ2.18 - Y (0.05%) и АЖ2.18 - Y(0.1%), т.е. добавка иттрия в пределах (0.05÷0.1) является оптимальной [22]. Эффект модифицирования проявляется в интервале концентрации 0.005 ÷ 0.5% эрбия, и это позволяет считать, что данные составы являются наиболее коррозионностойкими в системе Al-Fe-Er [22].

Сравнение результатов показывает, что оптимальная концентрация РЗМ соответствует 0.005% РЗМ (Gd, Er, Y), поскольку данному составу соответствует минимальное значение плотности тока коррозии.

Коррозионно – электрохимическое поведение алюминиево –железового

сплава АЖ2.18 с галлием, индием и таллием. Авторами [23] изучены коррозионно-электрохимические свойства сплава АЖ2.18, легированного галлием, индием и таллием, в количествах: 0.005; 0.01; 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас.%. Исследования проводились в среде электролита 0.03, 0.3 и 3%-ного NaCl. Установлено, что легирование алюминиево-железowego сплава галлием, индием и таллием позволяет получить как анодные сплавы для протекторной защиты в пределах концентрации 0.005-0.01% Ga, In и Tl, так и коррозионностойкие сплавы (скорость коррозии которых в 1.5-2 раза ниже, чем у исходных сплав) с оптимальным содержанием 0.1÷ 1.0 мас.% Ga, In и Tl [23].

1.4. Выводы по обзору литературы и постановка задачи

Проведенный обзор литературы [47-50] по части структурообразования и физико-химических свойств двойных алюминиево-железовых сплавов с различными металлами показал перспективность использования их для авиационной техники, автомобильной промышленности и различных отраслей техники. Изучение коррозионной стойкости двойных и тройных алюминиевых сплавов в агрессивных средах остаётся актуальным вопросом. Это связано с тем, что сплавы подвергаются разным видам коррозии в металлургических процессах, при термообработке, эксплуатации изделий из них. Анализ литературы свидетельствует, что по данному направлению исследования проведены недостаточно, в частности для сплавов, которые планируется исследовать в данной работе. Литературные данные показывают, что нет сведений о физико-химических свойствах сплава АЖ2.18 с кальцием, стронцием и барием. Следовательно, систематизация данных сплавов требуют провести цикл исследований.

Таким образом, необходимо синтезировать сплав АЖ2.18 с кальцием, стронцием и барием различной концентрации с использованием диаграмм состояния данных систем, провести испытание различных свойств синтезированных сплавов и установить их физико-химические свойства от состава, температуры и характера среды.

ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЁМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ2.18

2.1. Установка и методика измерения теплоёмкости твердых тел

Исследования теплоемкости синтезированных нами сплавов проводились на установке, схема которой представлена на рисунке 2.1, включающая узлы: 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 цифровым термометрам «Digital Multimeter DI9208L» (7, 8 и 9). Электропечь (3) запускается через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) (1), установив нужную температуру с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифровых термометров «Digital Multimeter DI9208L» (7, 8 и 9) фиксируется значение начальной температуры. Вдвигаем образец (4) и эталон (5) в электропечь (3) и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифровых термометров «Digital Multimeter DI9208L» на компьютере (10). Образец (4) и эталон (5) одновременно выдвигаем из электропечи (3) и с этого момента фиксируем температуру. Записываем показания цифрового термометра «Digital Multimeter DI9208L» (7, 8 и 9) на компьютер (10) через каждые (5, 10, 20с) до охлаждения температуры образца и эталона ниже 35 °С. Таким образом, подобрана такая зависимость, при которой коэффициент регрессии был не ниже 0,998.

Экспериментальное измерение теплоемкости при различных интервалах температур является основным методом [51-53] определения термодинамических свойств веществ. При расчетах изменения энтропии и энтальпии вещества в интервале 0-Т используют интегралы от теплоёмкости:

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

$$S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0) = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3) \quad (2.1)$$

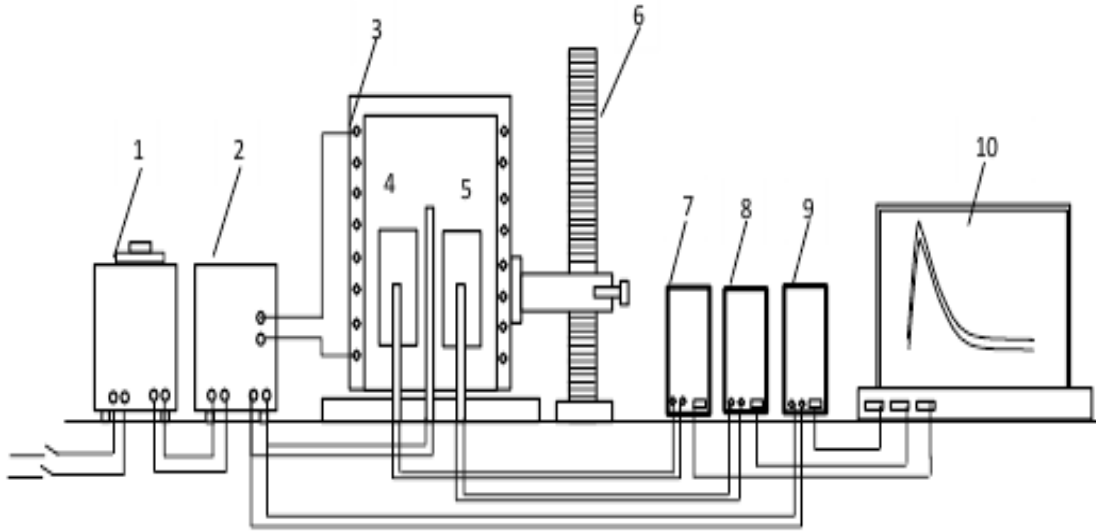


Рисунок 2.1 – Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»: 1-автотрансформатор; 2-терморегулятор; 3-электродпечь; 4-образец измеряемый; 5-эталон 6-стойка электродпечи; 7-цифровой термометр измеряемого образца; 8-цифровой термометр эталона; 9-цифровой термометр общего назначения; 10-регистрационный прибор [48, 50].

Энергия Гиббса равна:

$$[G^{\circ}(T) - G^{\circ}(298.15K)] = [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298.15K)] - [S^{\circ}(T) - S^{\circ}(298.15K)] \quad (2.2)$$

Измерения теплоемкости основываются на том, что проходящий через серединное сечение тепломера тепловой поток направлен на разогрев ампулы с испытуемым образцом. Оценивается значение теплового потока, поступающего через тепломер, которое рассчитывается по тепловой проводимости тепломера и разнице температур на тепломере, которые определены по независимым градуировочным экспериментам с использованием медного образца. Температурный диапазон до 400 °С. В методике погрешность не превышает 6%.

Для измерения удельной теплоемкости металлов мы применяли закон охлаждения Ньютона. Любой предмет, имея температуру выше окружающей среды, охлаждается, и скорость его охлаждения зависит от коэффициента теплоотдачи величины теплоемкости тела [51-53].

При сравнении кривых охлаждения двух металлических стержней определенной формы (температуры, как функции времени), из которых один является эталоном (известны его скорость охлаждения и теплоемкость), можно рассчитать теплоемкость другого стержня при расчете скорости его охлаждения.

Теряемое ранее разогретым телом массой m при его охлаждении на dT градусов количество теплоты δQ рассчитано по формуле:

$$\delta Q = C_p^0 m dT, \quad (2.3)$$

где C_p^0 – удельная теплоемкость вещества, из которого состоит тело.

Допуская, что через поверхность тела происходит потеря энергии, считают, что теряемое через поверхность тела за промежуток времени dt количество теплоты δQ_s будет пропорционально разности температур тела T и окружающей среды T_0 , площади поверхности S и времени:

$$\delta Q_s = -\alpha(T - T_0) \cdot S dt. \quad (2.4)$$

Коэффициент теплоотдачи α при перепаде температур на 1 К в Вт/(м²·К) не всегда является постоянным и зависит от разности температур, вследствие чего закон является приблизительным. При рассмотрении теплового потока, как вектора, следует учесть, что он перпендикулярно направлен к площади поверхности, через которую при единичном температурном напоре проходит α -количество теплоты, отдаваемое за единицу времени с 1 м² поверхности. На тепловой поток влияет ряд факторов: геометрия тела, состояние поверхности и направление обтекания; режим течения и вид конвекции; температура напора; вид теплоносителя и его температура. Следовательно, α -функция процесса теплоотдачи не является табличной величиной, а определяется экспериментально, являясь расчетной величиной.

Если тело выделяет тепло так, что температура всех его точек изменяется одинаково, то будет справедливо равенство:

$$\delta Q = \delta Q_s \text{ и } C_p^0 m dT = -\alpha(T - T_0) \cdot S d\tau \quad (2.5)$$

Выражение (4.5) можно представить в виде:

$$C_p^0 m \frac{dT}{d\tau} = -\alpha(T - T_0) S. \quad (2.6)$$

Полагая, что C_p^0 , α , T и T_0 в малых интервалах температур не зависят от координат точек поверхности образца, разогретых до равной температуры окружающей среды, для двух образцов соотношение (2.6) будет следующим:

$$C_{p_1}^0 m_1 S_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 S_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2. \quad (2.7)$$

Применение данного равенства для двух образцов, один из которых является эталоном, имеющих равные состояния поверхностей размеры ($S_1=S_2$), можно предположить, что их коэффициенты теплоотдачи будут равны $\alpha_1=\alpha_2$ и выражаться уравнением:

$$C_{p_1}^0 = C_{p_2}^0 \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2}{\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1} = C_{p_2}^0 \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_2}{\left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_1}, \quad (2.8)$$

Из этого уравнения, зная удельную теплоемкость $C_{p_1}^0$ скорости охлаждения $\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1$ образцов и массы образцов m_1 и m_2 , можно рассчитать скорость охлаждения другого образца $\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2$ и теплоёмкость вещества $C_{p_2}^0$:

$$C_{p_2}^0 = C_{p_1}^0 \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2}, \quad (2.9)$$

где: m_1 и m_2 , соответственно, массы эталона и образца, S_1 и S_2 - их площади поверхности, α_1 и α_2 - их коэффициенты теплоотдачи. При использовании формулы (2.5) можно допустить, что $\alpha_1 = \alpha_2$.

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

Авторами [54-67] вышеприведённой методики исследованы температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций для алюминиевых сплавов различного состава и при этом получены результаты, хорошо совпадающие с литературными данными.

2.2. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18

Исследования температурной зависимости теплоёмкости и термодинамических функций сплава марки АЖ2.18 провели по вышеописанной в разделе 2.1 методике [48, 50].

Полученная в ходе эксперимента кривая зависимости температуры от времени охлаждения образца сплава АЖ2.18 представлена на рисунке 2.2 и описывается уравнением вида:

$$T = T_0 + \frac{1}{2} [(T_1 - T_0) e^{-\tau/\tau_1} + (T_2 - T_0) e^{-\tau/\tau_2}]. \quad (2.10)$$

При дифференциации уравнения (2.10) по τ для скорости охлаждения сплава АЖ2.18 имеем:

$$\frac{dT}{d\tau} = -\left(\frac{T_1 - T_0}{\tau_1}\right) e^{-\tau/\tau_1} + \left(\frac{T_2 - T_0}{\tau_2}\right) e^{-\tau/\tau_2}. \quad (2.11)$$

Из уравнения (2.11) нами рассчитана скорость охлаждения образцов из сплава АЖ2.18, которая графически представлена на рисунке 2.3.

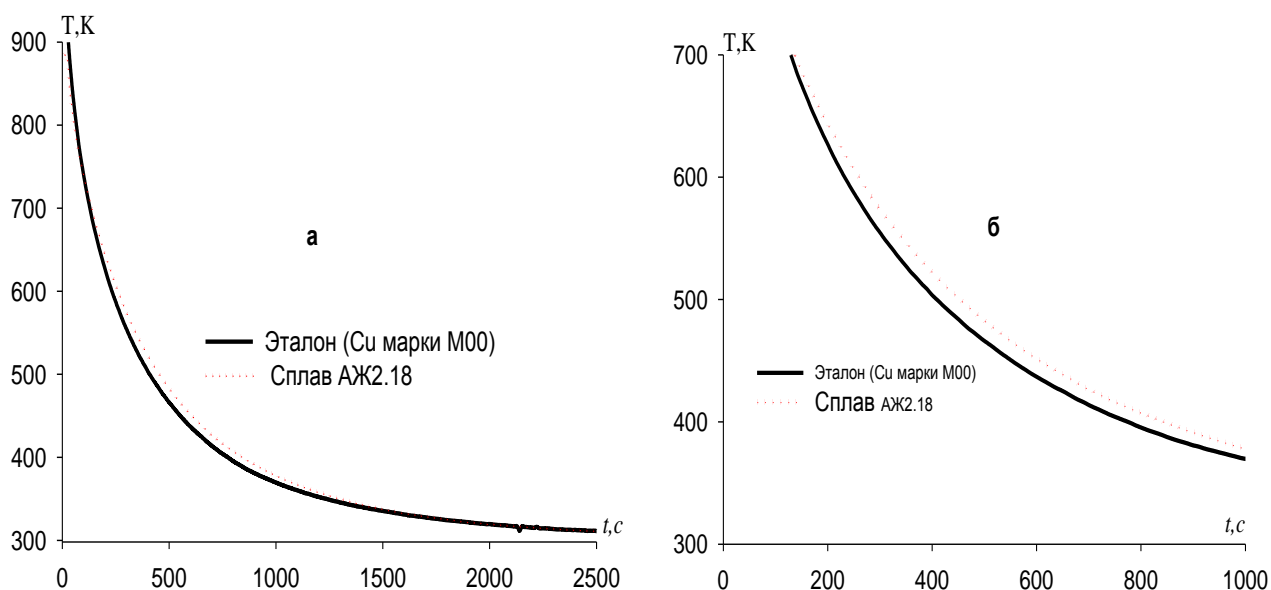


Рисунок 2.2 – График зависимости изменения температуры эталона и образца (Т) сплава АЖ2.18 от времени охлаждения в обычном (а) и в увеличенном масштабе (б).

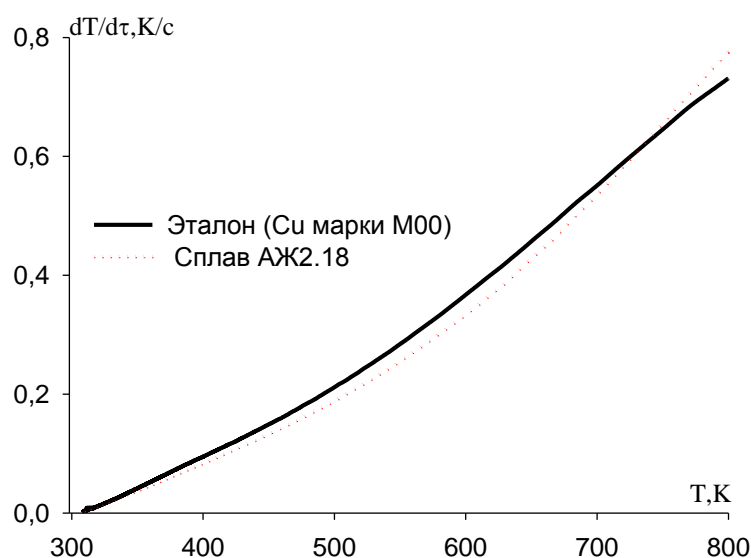


Рисунок 2.3 – Температурная зависимость скорости охлаждения образцов сплава АЖ2.18.

С учетом скорости охлаждения образцов, используя (2.9) для температурной зависимости удельной теплоемкости сплава АЖ2.18 в интервале температур 300-800 К, получено уравнение:

$$C_p^{0\text{AJ2.18}} = 0.902 + 8.24 \cdot 10^{-4} T - 740 \cdot 10^{-7} T^2 + 3.10 \cdot 10^{-10} T^3 \quad (R = 99.99) \quad (2.12)$$

Зависимость удельной теплоемкости от температуры для сплава АЖ2.18 описывается кривой, приведенной на рисунке 2.4.

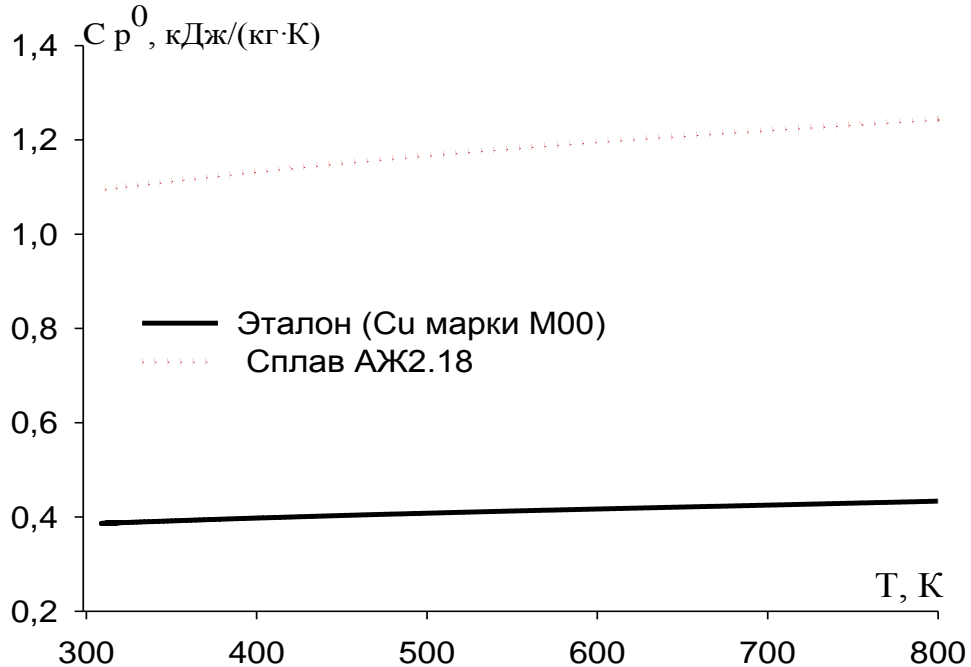


Рисунок 2.4 – Зависимость удельной теплоемкости от температуры для эталона Cu марки M00 и сплава АЖ2.18.

Используя значения теплоемкости сплава АЖ2.18 и экспериментально полученные величины скорости охлаждения, был рассчитан коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ для сплава АЖ2.18 по формуле:

$$\alpha = \frac{C_m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}, \quad (2.13)$$

где: T и T_0 – температура образца и окружающей среды, S и m – площадь поверхности масса образца, соответственно.

Кривая зависимости коэффициента теплоотдачи от температуры для сплава АЖ2.18 имеет вид (рисунок 2.5).

При вычислении температурной зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для эталона (Cu марки M00) и сплава АЖ2.18 применяли интеграл от удельной теплоемкости (кДж/кг·К):

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0) = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (2.14)$$

$$S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0) = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (2.15)$$

$$G(T) = H(T - T_0) - TS(T - T_0). \quad (2.16)$$

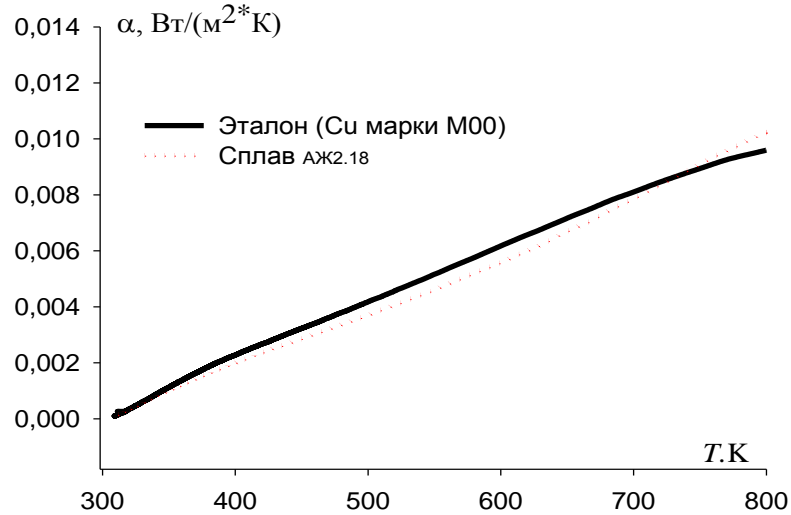


Рисунок 2.5 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи эталона (Cu марки М00) и сплава АЖ2.18.

На рисунках 2.6-2.8 представлены графики температурных зависимостей изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса (кДж/кг) сплава АЖ2.18.

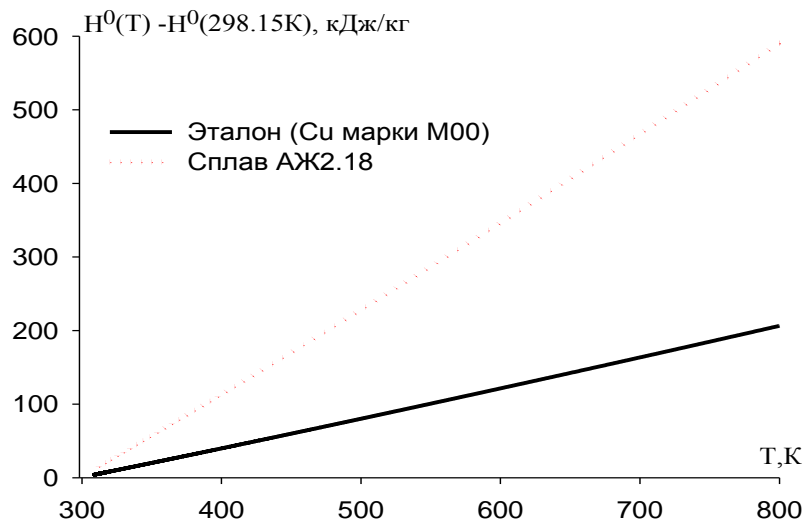


Рисунок 2.6 – Температурная зависимость изменения энтальпии эталона (Cu марки М00) и сплава АЖ2.18.

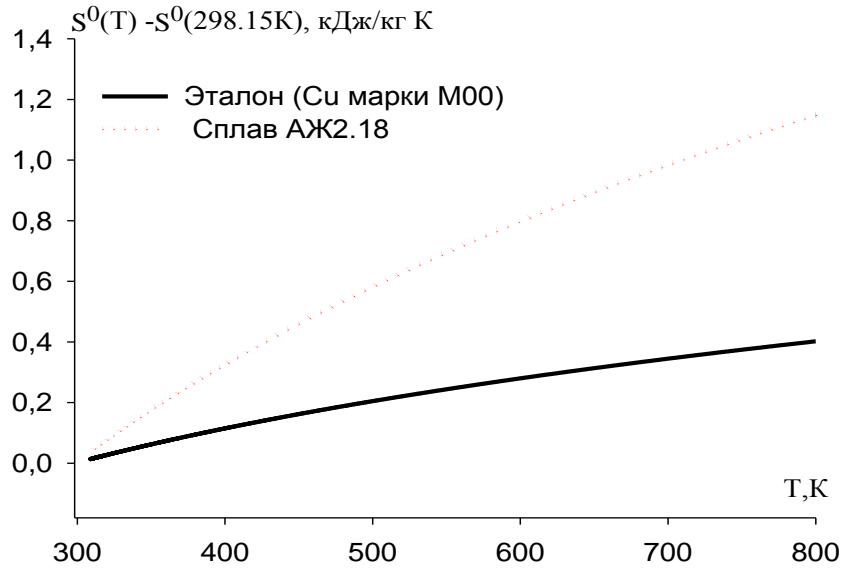


Рисунок 2.7 – Температурная зависимость изменения энтропии эталона (Cu марки M00) и сплава АЖ2.18.

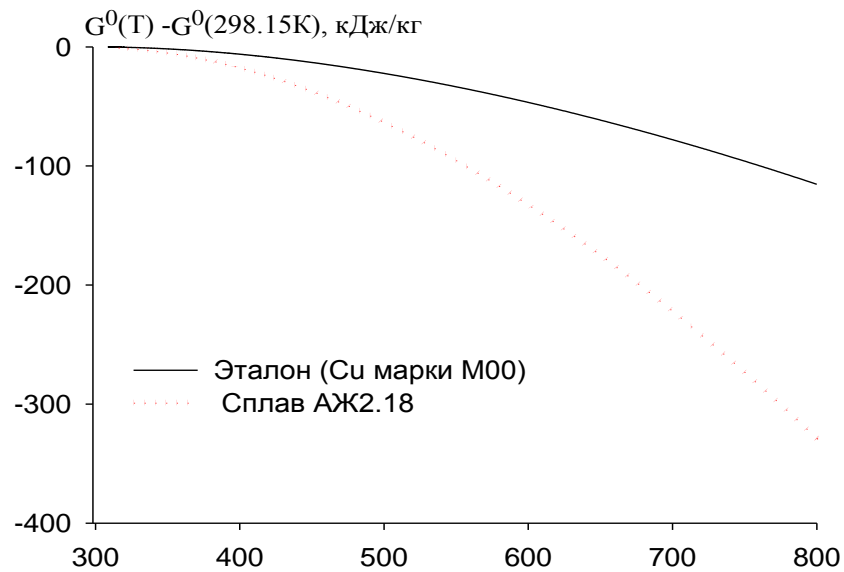


Рисунок 2.8 – Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для эталона (Cu марки M00) и сплава АЖ2.18.

При повышении температуры удельная теплоёмкость и коэффициент теплоотдачи, изменение энтальпии, энтропии сплава АЖ2.18 увеличиваются, а изменение энергии Гиббса снижается (рисунки 2.4-2.8).

2.3. Влияние кальция на температурную зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18

На рисунке 2.9 представлена зависимость температуры охлаждения образцов сплава АЖ2.18, модифицированного кальцием, от времени.

Проводя дифференцирование уравнения (2.10) по τ , получим уравнение для определения скорости охлаждения сплава АЖ2.18, модифицированного кальцием, в виде (2.11):

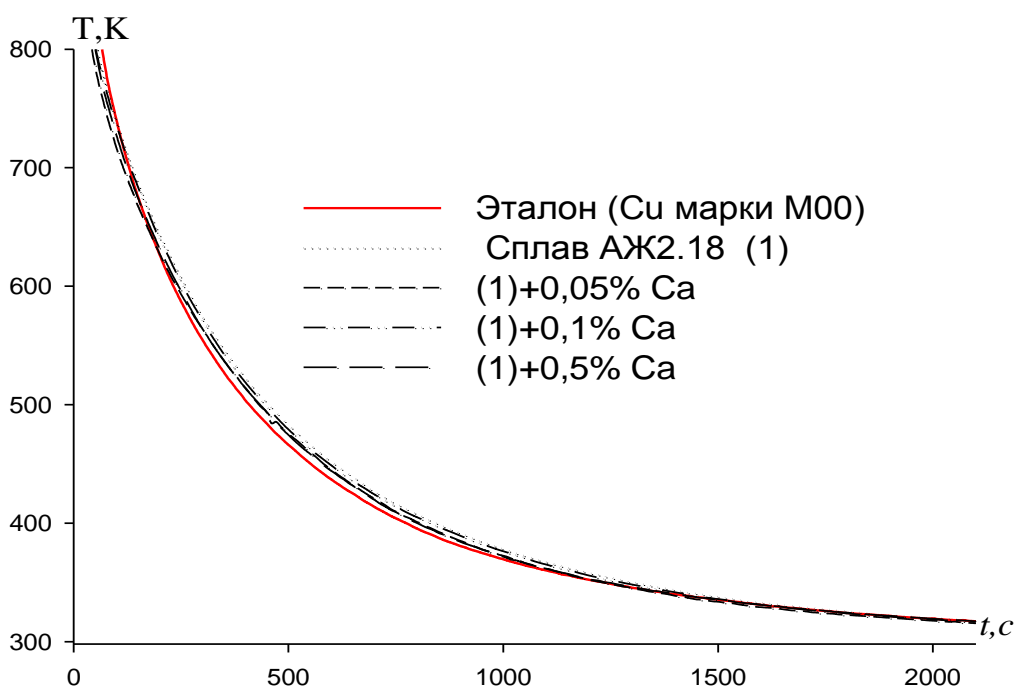


Рисунок 2.9 – Зависимость температуры охлаждения образцов сплава АЖ2.18, модифицированного кальцием, от температуры.

Используя данное дифференцированное уравнение, была рассчитана скорость охлаждения образцов из сплавов, которые графически приведены на рисунке 2.10. В таблице 2.1 для исследованных сплавов представлены результаты экспериментальных значений коэффициентов ΔT_{01} , τ_1 , ΔT_{02} , τ_2 и уравнения (2.11).

Таблица 2.1 – Значения коэффициентов ΔT_{01} , τ_1 , ΔT_{02} , τ_2 уравнений (2.11) сплава АЖ2.18, модифицированного кальцием

| Содержание кальция в сплаве АЖ2.18, мас. % | $\Delta T_1, K$ | τ_1, c | $\Delta T_2, K$ | τ_2, c | $\Delta T_1/\tau_1, K/c$ | $\Delta T_2/\tau_2, K/c$ | $\Delta T_0, K$ |
|--|-----------------|-------------|-----------------|-------------|--------------------------|--------------------------|-----------------|
| сплаве АЖ2.18(1) | 185.68 | 139.39 | 411.15 | 569.25 | 1.33 | 0.72 | 307.41 |
| (1)+ 0.05 | 185.68 | 139.39 | 411.15 | 569.25 | 1.33 | 0.72 | 307.41 |
| (1)+ 0.1 | 185.31 | 139.67 | 410.33 | 570.39 | 1.33 | 0.72 | 306.80 |
| (1)+ 0.5 | 181.96 | 142.24 | 402.93 | 580.86 | 1.28 | 0.69 | 301.26 |
| Эталон (Cu M00) | 277.41 | 109.73 | 390.83 | 543.51 | 2.53 | 0.72 | 308.35 |

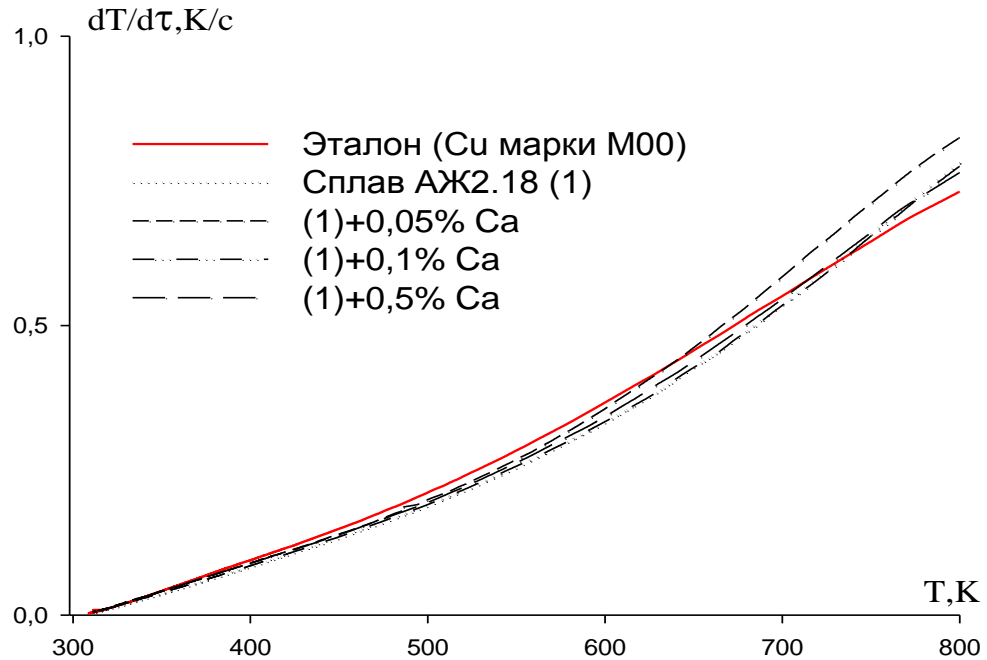


Рисунок 2.10 – Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплава АЖ2.18, модифицированного кальцием.

Для вычисления удельной теплоемкости сплава АЖ2.18, модифицированного кальцием, использовали значения скорости охлаждения эталона (Cu M00) по уравнению (2.9).

Применяя программу Sigma Plot и с помощью уравнения (2.9), были получены нижеследующие коэффициенты температурной зависимости удельной теплоемкости сплава АЖ2.18 и сплавов, модифицированных кальцием (2.4). Температурная зависимость теплоемкости сплава АЖ2.18 с кальцием описывается уравнением (2.17, таблица 2.2).

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (2.17)$$

Таблица 2.2 – Значения коэффициентов a, b, c, d в уравнении (2.17) для эталона и сплава АЖ2.18 с кальцием

| Содержание кальция в сплаве АЖ2.18, мас.% | a | b | c | d | Коэффициент корреляции R ² , % |
|---|--------|-----------------------|------------------------|-------------------------|---|
| сплав АЖ2.18(1) | 0.9020 | 8.24·10 ⁻⁴ | -7.40·10 ⁻⁷ | 3.05·10 ⁻¹⁰ | 0.9999 |
| (1)+ 0.01 | 0.8967 | 7.52·10 ⁻⁴ | -5.55·10 ⁻⁷ | 1.75·10 ⁻¹⁰ | 0.9995 |
| (1)+ 0.1 | 0.8385 | 1.04·10 ⁻⁴ | -9.89·10 ⁻⁷ | 4.13·10 ⁻¹⁰ | 0.9998 |
| (1)+ 0.5 | 0.9940 | 1.70·10 ⁻⁴ | 6.05·10 ⁻⁷ | -4.98·10 ⁻¹⁰ | 0.994 |
| Эталон (Cu марки M00) | 0.3245 | 2.75·10 ⁻⁴ | -2.87·10 ⁻⁷ | 1.42·10 ⁻¹⁰ | 100 |

Рассчитанные значения удельной теплоемкости (C_p⁰) для сплава АЖ2.18, модифицированного кальцием, через 100 К приведены в таблице 2.3 и на рисунке 2.11.

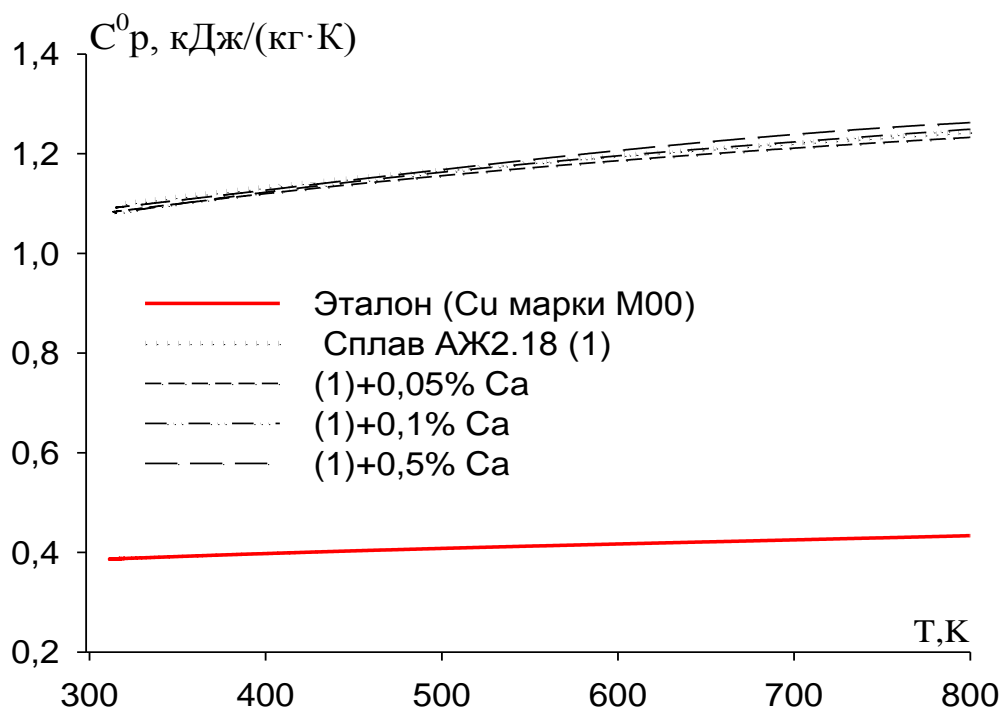


Рисунок 2.11 – Удельная теплоемкость сплава АЖ2.18, модифицированного кальцием, в зависимости от температуры.

Таблица 2.3 – Удельная теплоёмкость (кДж/кг·К) сплава АЖ2.18, модифицированного кальцием, в зависимости от температуры сплава

| Содержание кальция в сплаве АЖ2.18, мас.% | Т, К | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
| сплава АЖ2.18(1) | 1.0908 | 1.1327 | 1.1671 | 1.1959 | 1.2208 | 1.2438 |
| (1)+ 0.05 | 1.0771 | 1.1199 | 1.1558 | 1.1859 | 1.2112 | 1.2327 |
| (1)+ 0.1 | 1.0726 | 1.1227 | 1.1629 | 1.1957 | 1.2235 | 1.2490 |
| (1)+ 0.5 | 1.0860 | 1.1269 | 1.1680 | 1.2062 | 1.2386 | 1.2622 |
| Эталон (Си марки М00) | 0.3850 | 0.3977 | 0.4080 | 0.4169 | 0.4251 | 0.4336 |

По экспериментально полученным значениям скорости охлаждения и по рассчитанным результатам теплоемкости модифицированного кальцием сплавов провели расчет коэффициента теплоотдачи сплава АЖ2.18 с кальцием ($\text{Вт/К}\cdot\text{м}^2$). В таблице 2.4 и на рисунке 2.12 приведены результаты расчетов.

Таблица 2.4 – Зависимость коэффициента теплоотдачи ($\text{Вт}/\text{К}\cdot\text{м}^2$) от температуры для сплава АЖ2.18, модифицированного кальцием

| Содержание кальция в сплаве АЖ2.18, мас.% | Т, К | | | | | |
|---|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
| сплава АЖ2.18(1) | -0.000118 | 0.0019 | 0.0038 | 0.0056 | 0.0077 | 0.0104 |
| (1)+ 0.05 | -0.000064 | 0.0020 | 0.0040 | 0.0060 | 0.0083 | 0.0111 |
| (1)+ 0.1 | -0.000121 | 0.0020 | 0.0038 | 0.0057 | 0.0078 | 0.0106 |
| (1)+ 0.5 | -0.000061 | 0.0022 | 0.0041 | 0.0060 | 0.0082 | 0.0109 |
| Эталон (Cu маркиМ00) | -0.000080 | 0.0023 | 0.0044 | 0.0062 | 0.0080 | 0.0099 |

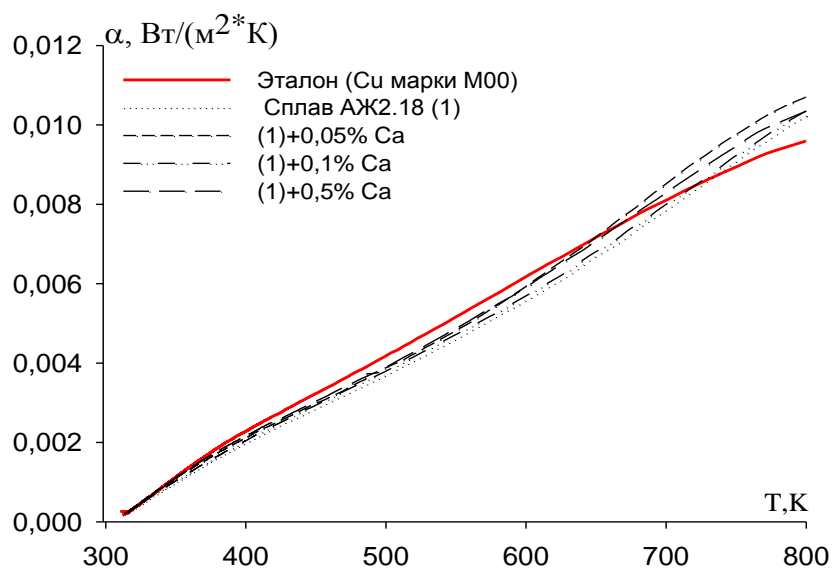


Рисунок 2.12 – Зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АЖ2.18, модифицированного кальцием, от температуры.

При вычислении температурной зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса были применены интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (2.14-2.16).

Результаты расчёта изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава АЖ2.18, модифицированного кальцием, через 100 К представлены на

рисунках 2.13-2.15 и в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Температурная зависимость изменения термодинамических функций сплава АЖ2.18, модифицированного кальцием

| Т, К | Эталон (Cu марки МОО) | Сплав АЖ2.18 | Сплав АЖ2.18 +0.05% Ca | Сплав АЖ2.18 +0.1% Ca | Сплав АЖ2.18 +0.5% Ca |
|---|--|-----------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | $[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$ для сплавов | | | | |
| 300 | 0.7120 | 2.0173 | 1.9918 | 2.0787 | 2.0577 |
| 400 | 39.8686 | 113.2685 | 111.9024 | 119.0420 | 117.0481 |
| 500 | 80.1679 | 228.3200 | 225.7418 | 245.1042 | 240.9939 |
| 600 | 121.4193 | 346.5152 | 342.8724 | 380.5546 | 376.4495 |
| 700 | 163.5173 | 467.3806 | 462.7618 | 525.9301 | 526.2684 |
| 800 | 206.4419 | 590.6258 | 584.9824 | 682.0153 | 693.6028 |
| $[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/кг} \cdot \text{K}$ для сплавов | | | | | |
| 300 | 0.0024 | 0.0067 | 0.0067 | 0.0066 | 0.0067 |
| 400 | 0.1154 | 0.3265 | 0.3226 | 0.3223 | 0.3247 |
| 500 | 0.2058 | 0.5831 | 0.5764 | 0.5773 | 0.5806 |
| 600 | 0.2816 | 0.7985 | 0.7899 | 0.7923 | 0.7970 |
| 700 | 0.3473 | 0.9847 | 0.9747 | 0.9788 | 0.9855 |
| 800 | 0.4055 | 1.1493 | 1.1378 | 1.1439 | 1.1525 |
| $[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$ для сплавов | | | | | |
| 300 | -0.0042 | -0.0062 | -0.0062 | 0.0892 | 0.0431 |
| 400 | -6.27802 | -17.3298 | -17.1207 | -9.8908 | -12.8336 |
| 500 | -22.7266 | -63.2165 | -62.4751 | -43.5610 | -49.3102 |
| 600 | -47.5615 | -132.5721 | -131.0705 | -94.8493 | -101.7534 |
| 700 | -79.5877 | -221.9334 | -219.5038 | -159.2256 | -163.5631 |
| 800 | -117.957 | -328.7832 | -325.2865 | -233.0652 | -228.4170 |

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

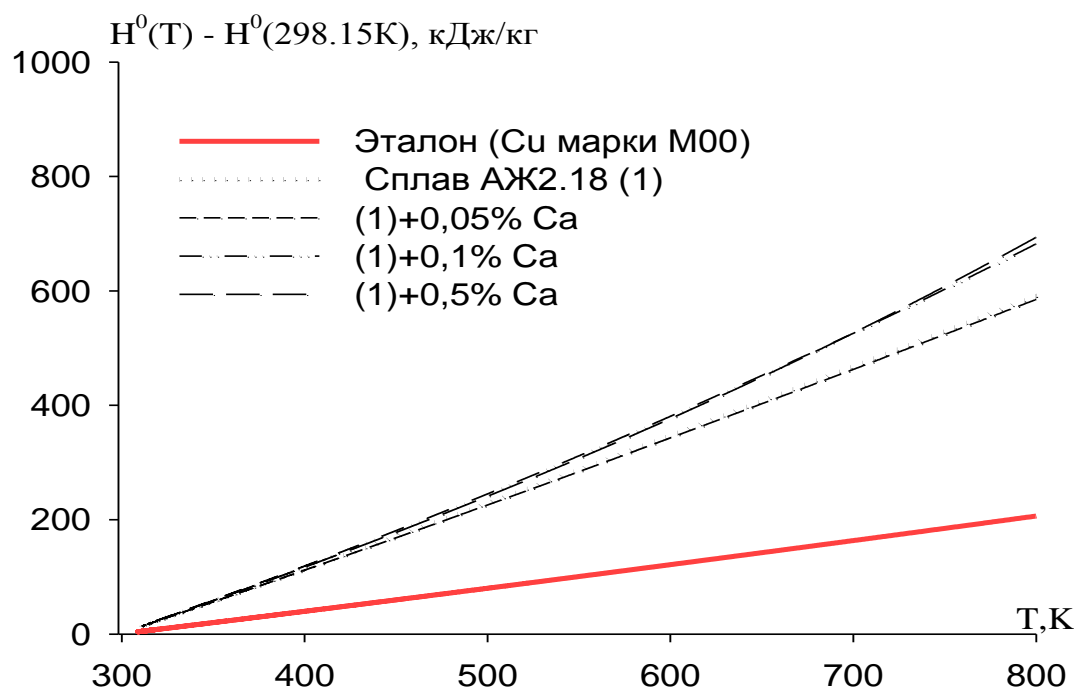


Рисунок 2.13 – Температурная зависимость изменения энтальпии сплава АЖ2.18, модифицированного кальцием.

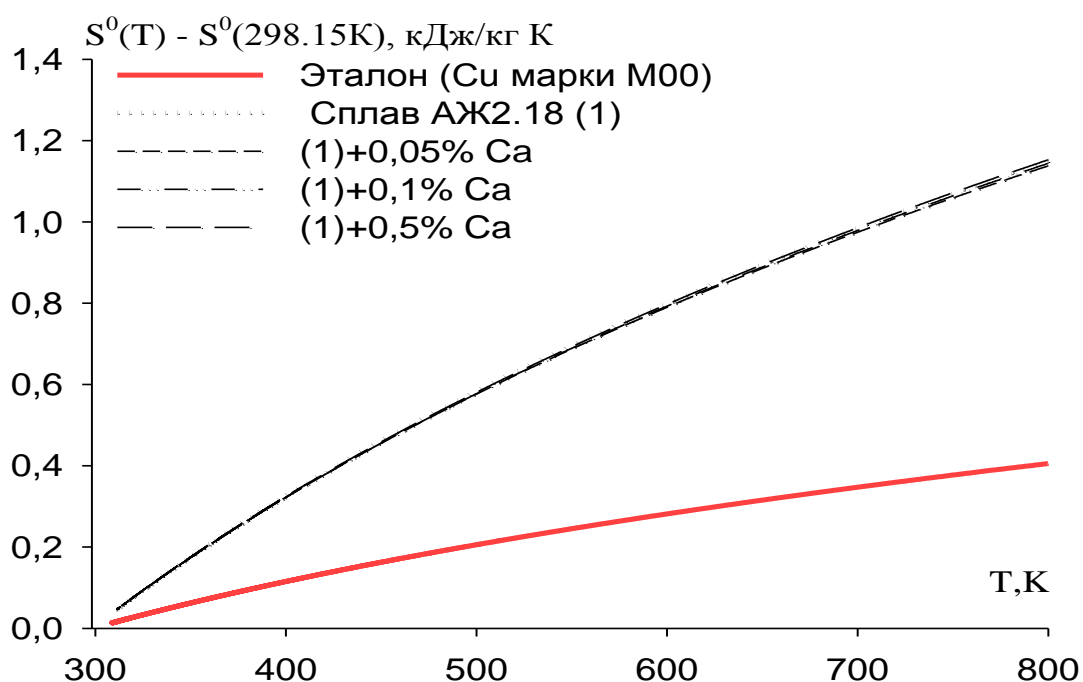


Рисунок 2.14 – Температурная зависимость изменения энтропии для сплава АЖ2.18, модифицированного кальцием.

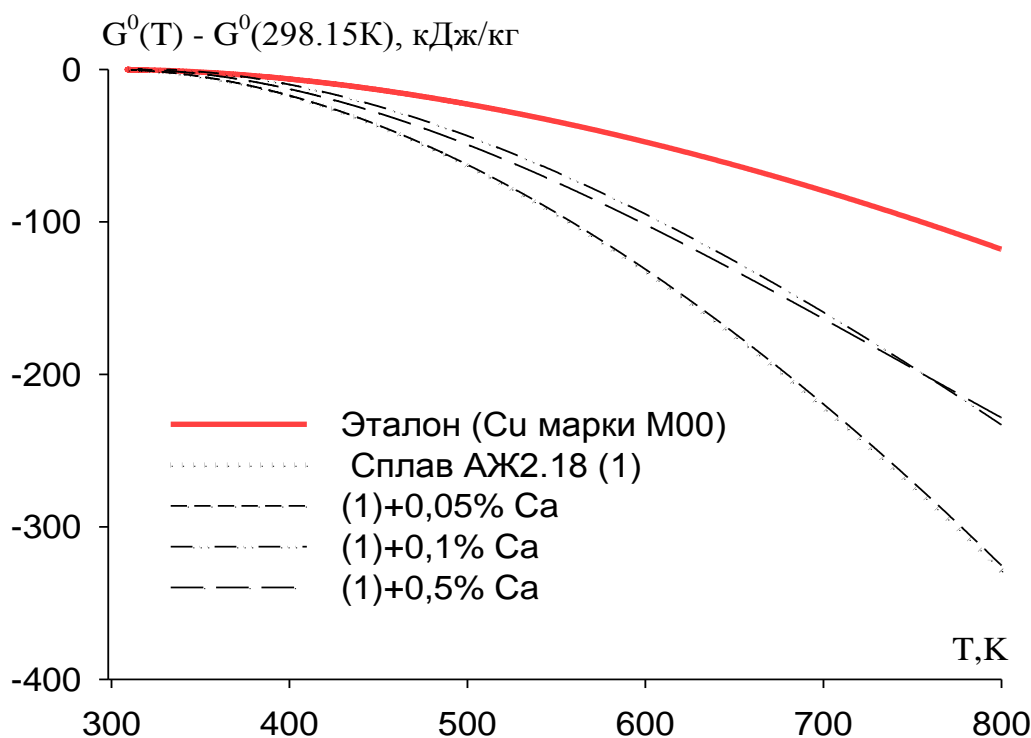


Рисунок 2.15 – Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для сплава АЖ2.18, модифицированного кальцием.

Проведенные исследования показали, что с ростом температуры удельная теплоемкость, энтальпия, энтропия увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается.

2.4. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием

По вышеописанной методике сняты кривые зависимости скорости охлаждения сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием, от времени, которые представлены на рисунке 2.16.

Скорости охлаждения образцов эталона и сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием, рассчитаны по уравнению (2.11).

Температурная зависимость скорости охлаждения модифицированного стронцием сплава АЖ2.18 представлена на рисунке 2.17.

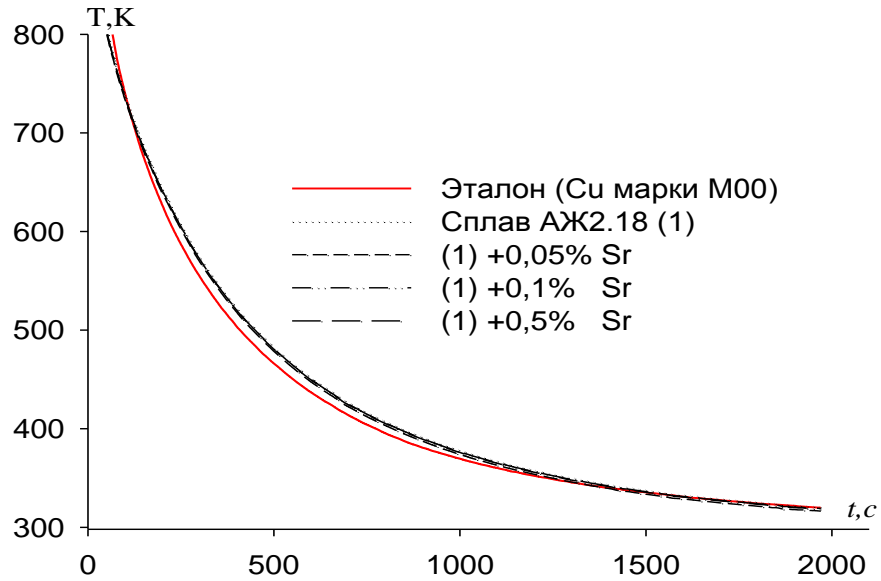


Рисунок 2.16 – Зависимость температуры охлаждения образцов сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием, от температуры.

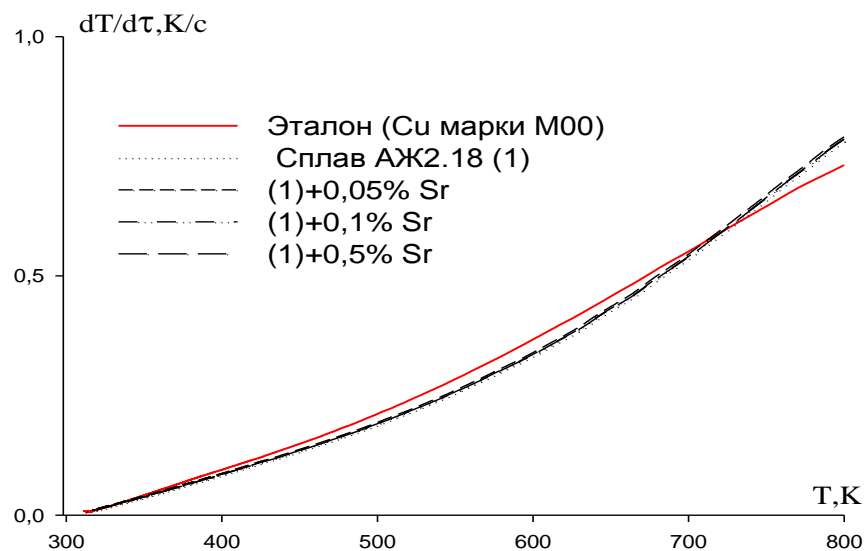


Рисунок 2.17 – Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием.

Скорости охлаждения образцов нами были рассчитаны по уравнению (2.11) и в таблице 2.6 для исследованных сплавов представлены значения коэффициентов $\Delta T_{01}, \tau_1, \Delta T_{02}, \tau_2$.

Таблица 2.6 – Значения коэффициентов $\Delta T_1, \tau_1, \Delta T_2, \tau_2$ уравнения (4.11) для модифицированного стронцием сплава АЖ2.18

| Содержание стронция в сплаве АЖ2.18 мас. % | $\Delta T_1, K$ | τ_1, c | $\Delta T_2, K$ | τ_2, c | $\Delta T_1/\tau_1, K/c$ | $\Delta T_2/\tau_2, K/c$ | $\Delta T_0, K$ |
|--|-----------------|-------------|-----------------|-------------|--------------------------|--------------------------|-----------------|
| сплава АЖ2.18(1) | 185.68 | 139.39 | 411.15 | 569.25 | 1.33 | 0.72 | 307.41 |
| (1)+ 0.05 | 185.68 | 139.39 | 411.15 | 569.25 | 1.33 | 0.72 | 303.19 |
| (1)+ 0.1 | 185.68 | 139.39 | 411.15 | 569.25 | 1.33 | 0.72 | 305.19 |
| (1)+ 0.5 | 185.68 | 139.39 | 411.15 | 569.25 | 1.33 | 0.72 | 305.75 |
| Эталон (Cu марки М00) | 277.41 | 109.73 | 390.83 | 543.51 | 2.53 | 0.72 | 308.35 |

Для определения удельной теплоемкости при влиянии температуры и стронция в сплаве АЖ2.18 использовано уравнение (2.9).

Графическое изображение температурной зависимости удельной теплоемкости показан на рисунке 2.18 и в таблице 2.7.

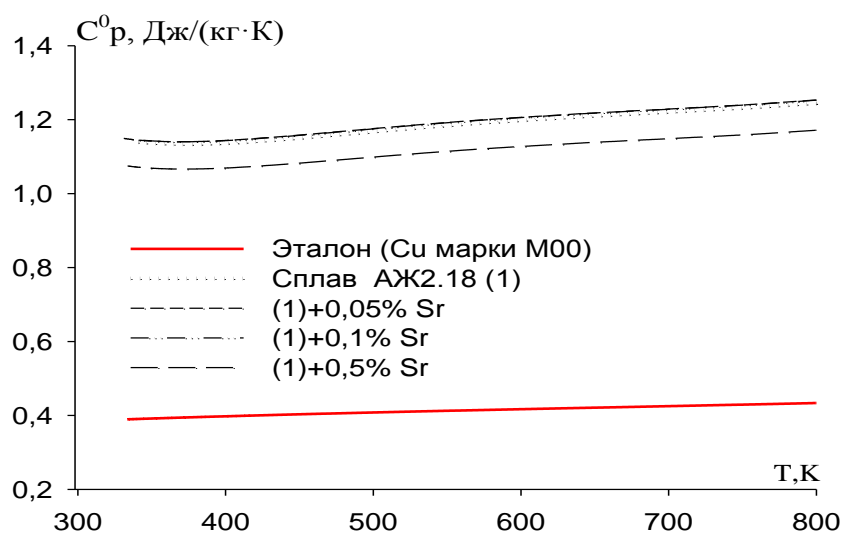


Рисунок 2.18 – Теплоемкость удельная в зависимости от температуры для сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием.

Применяя программу Sigma Plot и с помощью уравнения (2.18), были получены нижеследующие коэффициенты температурной зависимости

удельной теплоемкости сплава АЖ2.18 и сплавов, модифицированных стронцием (2.18, таблица 2.8). Температурная зависимость теплоемкости сплава АЖ2.18 со стронцием описывается уравнением (2.13).

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (2.18)$$

Таблица 2.7 – Удельная теплоёмкость (кДж/кг·К), модифицированного стронцием сплава АЖ2.18 в зависимости от температуры

| Содержание стронция в сплаве АЖ2.18, мас. % | Т, К | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
| сплава АЖ2.18(1) | 1.0908 | 1.1327 | 1.1671 | 1.1959 | 1.2208 | 1.2438 |
| (1)+ 0.05 | 1.1088 | 1.1442 | 1.1757 | 1.2041 | 1.2302 | 1.2549 |
| (1)+ 0.1 | 1.1111 | 1.1441 | 1.1747 | 1.2032 | 1.2297 | 1.2544 |
| (1)+ 0.5 | 1.0452 | 1.0794 | 1.1143 | 1.1499 | 1.1866 | 1.2244 |
| Эталон (Cu маркиМ00) | 0.3850 | 0.3977 | 0.4080 | 0.4169 | 0.4251 | 0.4336 |

Таблица 2.8 – Значения коэффициентов а, b, с, d в уравнении (2.18) для эталона и сплава АЖ2.18 со стронцием

| Содержание Sr в сплаве АЖ2.18, мас. % | a | b | c | d | Коэффициент корреляции R, % |
|---------------------------------------|--------|----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|
| сплава АЖ2.18(1) | 0.9020 | $8.24 \cdot 10^{-4}$ | $-7.40 \cdot 10^{-7}$ | $3.05 \cdot 10^{-10}$ | 0.9999 |
| (1)+ 0.05 | 0.9711 | $5.54 \cdot 10^{-4}$ | $-3.58E \cdot 10^{-7}$ | $1.36 \cdot 10^{-10}$ | 0.9987 |
| (1)+ 0.1 | 0.9972 | $4.21 \cdot 10^{-4}$ | $-1.45E \cdot 10^{-7}$ | $2.58 \cdot 10^{-11}$ | 0.9998 |
| (1)+ 0.5 | 0.9449 | $3.32 \cdot 10^{-4}$ | $-3.67E \cdot 10^{-8}$ | $-2.71 \cdot 10^{-11}$ | 0.9983 |
| Эталон (Cu маркиМ00) | 0.3245 | $2.75 \cdot 10^{-4}$ | $-2.87 \cdot 10^{-7}$ | $1.42 \cdot 10^{-10}$ | 1.00 |

С использованием рассчитанных данных по теплоемкости сплава АЖ2.18 и экспериментально полученных величин скорости охлаждения был рассчитан коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ для сплава АЖ2.18 по формуле 2.13.

Результаты расчёта изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса

сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием, через 100 К приведены в таблице 2.9 и на рисунках 2.19-2.22.

При вычислении температурной зависимости изменения энтропии, энтальпии и энергии Гиббса применяли интегралы от C_p (таблица 2.10).

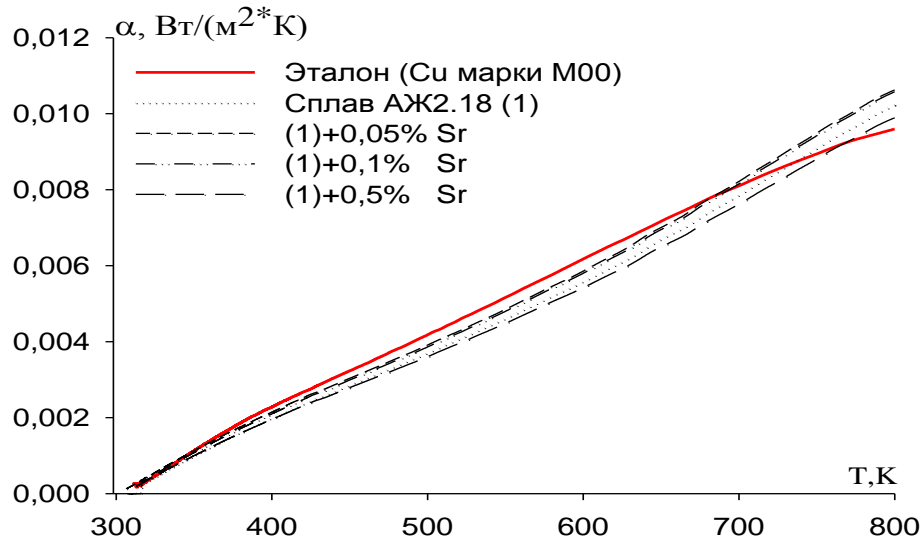


Рисунок 2.19 – Зависимость коэффициента теплоотдачи для сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием, от температуры.

Таблица 2.9 – Зависимость коэффициента теплоотдачи ($\text{Вт}/\text{К}\cdot\text{м}^2$) от температуры для сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием

| Содержание Sr в сплаве АЖ2.18, мас. % | T, К | | | | | |
|---------------------------------------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
| Сплав АЖ2.18(1) | $-1.18 \cdot 10^{-4}$ | 0.0019 | 0.0038 | 0.0056 | 0.0077 | 0.0104 |
| (1)+ 0.05 | $-1.7 \cdot 10^{-5}$ | 0.0021 | 0.0040 | 0.0058 | 0.0082 | 0.0113 |
| (1)+ 0.1 | $-1.1 \cdot 10^{-5}$ | 0.0065 | 0.0109 | 0.0158 | 0.0217 | 0.0289 |
| (1)+ 0.5 | $-9.2 \cdot 10^{-5}$ | 0.0019 | 0.0037 | 0.0054 | 0.0075 | 0.0103 |
| Эталон (Cu марки М00) | $-8 \cdot 10^{-5}$ | 0.0023 | 0.0044 | 0.0062 | 0.0080 | 0.0099 |

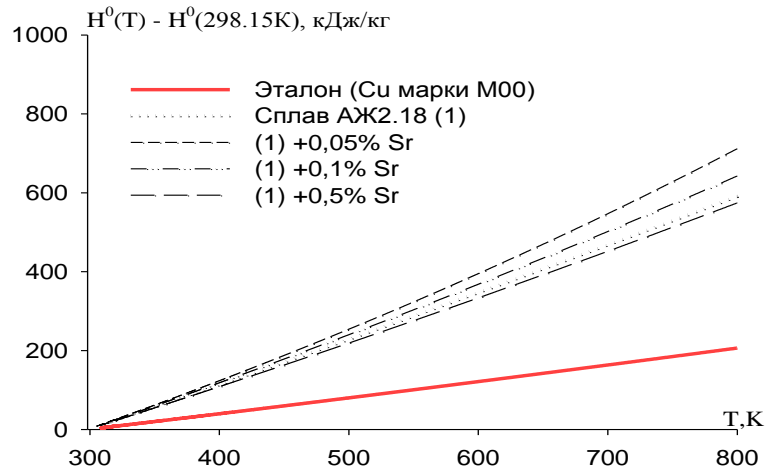


Рисунок 2.20 – Температурная зависимость изменения энтальпии для сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием.

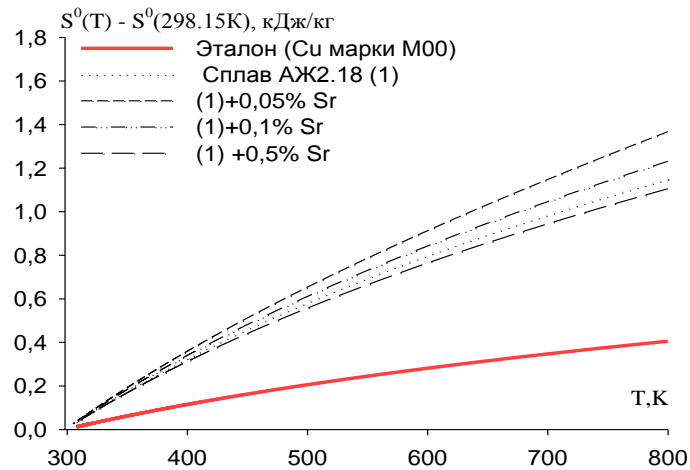


Рисунок 2.21 – Температурная зависимость изменения энтропии для сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием.

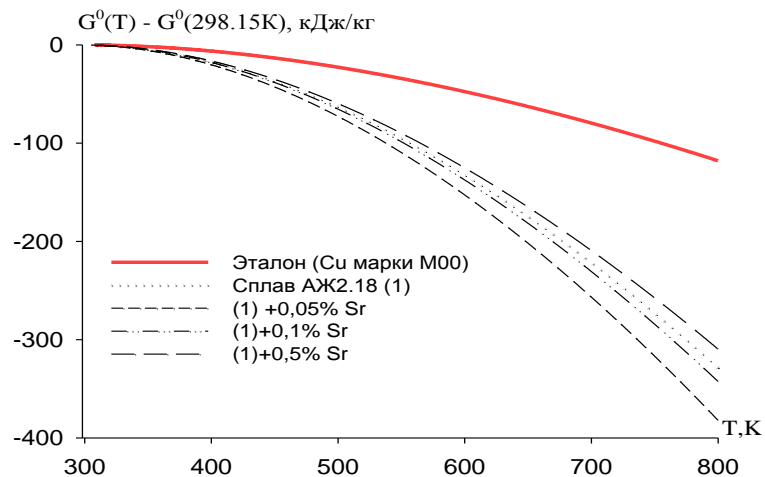


Рисунок 2.22 – Температурная зависимость изменений энергии Гиббса для сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием, мас. %.

Таблица 2.10 – Температурная зависимость изменения термодинамических функций сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием

| Т, К | Эталон (Cu марки МОО) | Сплав АЖ2.18 | Сплав АЖ2.18 +0.05% Sr | Сплав АЖ2.18 +0.1% Sr | Сплав АЖ2.18 +0.5% Sr |
|---|--|-----------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | $[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг для сплавов}$ | | | | |
| 300 | 0.7120 | 2.0173 | 2.1690 | 2.1030 | 1.9392 |
| 400 | 39.8686 | 113.2685 | 123.6794 | 118.4592 | 108.6204 |
| 500 | 80.1679 | 228.3200 | 254.2533 | 240.3106 | 219.0466 |
| 600 | 121.4193 | 346.5152 | 394.9740 | 368.0167 | 333.3644 |
| 700 | 163.5173 | 467.3806 | 547.0064 | 501.9528 | 451.7367 |
| 800 | 206.4419 | 590.6258 | 711.5967 | 642.5094 | 574.3425 |
| $[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/кг} \cdot \text{K для сплавов}$ | | | | | |
| 300 | 0.0024 | 0.0067 | 0.007316 | 0.007023 | 0.006475 |
| 400 | 0.1154 | 0.3265 | 0.359797 | 0.340757 | 0.312456 |
| 500 | 0.2058 | 0.5831 | 0.654056 | 0.611376 | 0.557605 |
| 600 | 0.2816 | 0.7985 | 0.912853 | 0.842479 | 0.764277 |
| 700 | 0.3473 | 0.9847 | 1.148202 | 1.046631 | 0.944372 |
| 800 | 0.4055 | 1.1493 | 1.367163 | 1.23131 | 1.104972 |
| $[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг для сплавов}$ | | | | | |
| 300 | -0.0042 | -0,0062 | -0.02574 | -0.00395 | -0.00331 |
| 400 | -6,27802 | -17,3298 | -20.2393 | -17.8434 | -16.362 |
| 500 | -22,7266 | -63,2165 | -72.7747 | -65.3773 | -59.7558 |
| 600 | -47,5615 | -132,5721 | -152.738 | -137.471 | -125.202 |
| 700 | -79,5877 | -221,9334 | -256.735 | -230.689 | -209.324 |
| 800 | -117,957 | -328,7832 | -382.133 | -342.539 | -309.635 |

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

Как видно из рисунков 2.20-2.22, с увеличением доли стронция в сплаве АЖ2.18 энтропия и энтальпия растут, а значение энергии Гиббса уменьшается.

2.5. Влияние бария на температурную зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов сплава АЖ2.18, модифицированного барием, от времени представлены на рисунке 2.23.

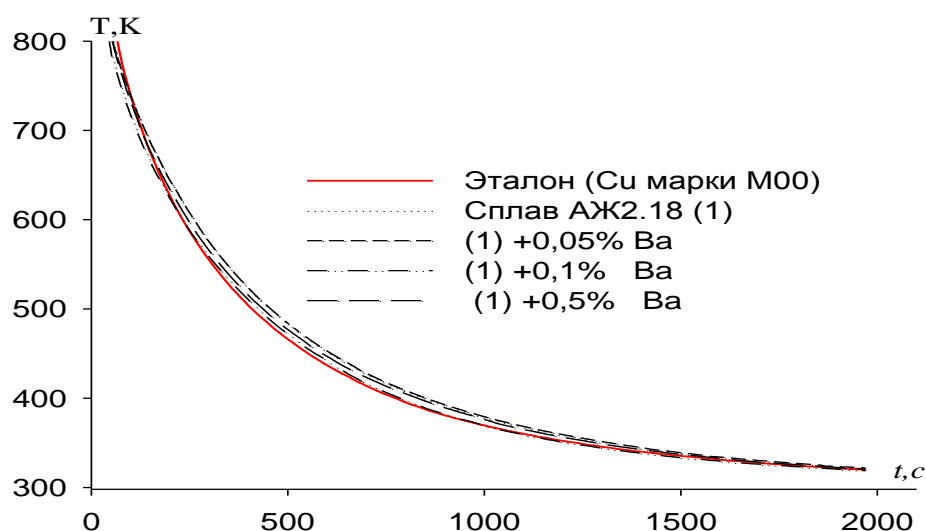


Рисунок 2.23 – Графическая зависимость температуры от времени охлаждения, модифицированного барием сплава АЖ2.18.

При дифференциации уравнения (2.10) по τ , для скорости охлаждения сплава АЖ2.18 (рисунок 2.24) имеем:

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

В таблице 2.11 представлены значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk для исследованных сплавов по уравнению (2.11).

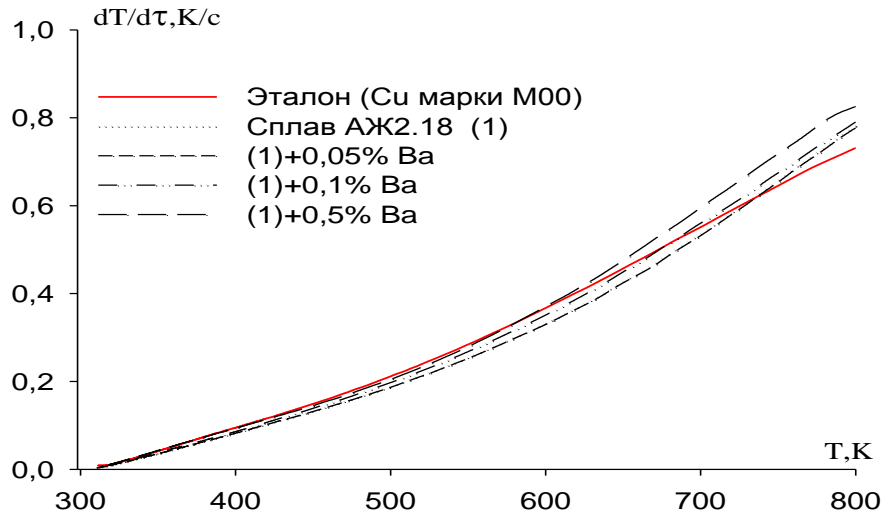


Рисунок 2.24 – Зависимость температуры и скорости охлаждения образцов сплава АЖ2.18, модифицированного барием.

Таблица 2.11 – Значения коэффициентов ΔT_1 , τ_1 , ΔT_2 , τ_2 уравнения 2.11 для модифицированного барием сплава АЖ2.18

| Содержание бария в сплаве АЖ2.18, мас. % | ΔT_1 , К | τ_1 , с | ΔT_2 , К | τ_2 , с | $\Delta T_1/\tau_1$, К/с | $\Delta T_2/\tau_2$, К/с | ΔT_0 , К |
|--|------------------|--------------|------------------|--------------|---------------------------|---------------------------|------------------|
| Сплав АЖ2.18(1) | 185.68 | 139.39 | 411.15 | 569.25 | 1.33 | 0.72 | 307.41 |
| (1)+0.05 | 187.53 | 138.01 | 415.26 | 563.60 | 1.36 | 0.74 | 310.49 |
| (1)+0.1 | 185.66 | 139.40 | 411.11 | 569.31 | 1.33 | 0.72 | 307.38 |
| (1)+0.5 | 186.61 | 138.70 | 413.20 | 566.41 | 1.35 | 0.73 | 308.95 |
| Эталон (Симарки М00) | 277.41 | 109.73 | 390.83 | 543.51 | 2.53 | 0.72 | 308.35 |

Используя скорость охлаждения образцов и теплоемкость эталонного образца, была определена удельная теплоемкость сплава АЖ2.18, модифицированного барием, в интервале температур 300-800 К.

Температурная зависимость удельной теплоемкости модифицированного барием сплава АЖ2.18 представлена на рисунке 2.25 и в таблице 2.12.

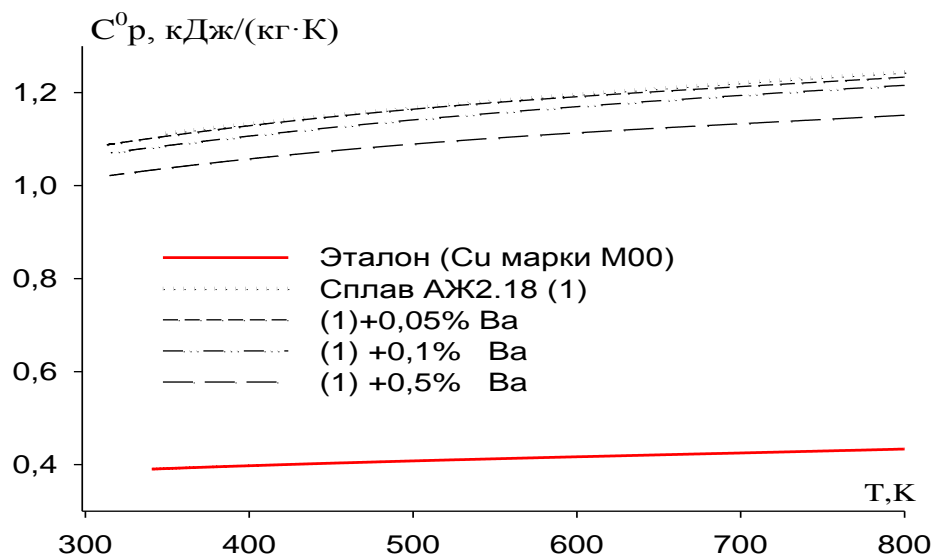


Рисунок 2.25 – Зависимость температуры и удельной теплоёмкости сплава АЖ2.18, модифицированного барием.

Таблица 2.12 – Удельная теплоёмкость (кДж/кг К), модифицированного барием сплава АЖ2.18 в зависимости от температуры

| Содержание бария в сплаве АЖ2.18, мас.% | Т, К | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
| Сплав АЖ2.18(1) | 1.0908 | 1.1327 | 1.1671 | 1.1959 | 1.2208 | 1.2438 |
| (1)+0.05 | 1.0807 | 1.1287 | 1.1643 | 1.1911 | 1.2128 | 1.2331 |
| (1)+0.1 | 1.0633 | 1.1072 | 1.1426 | 1.1716 | 1.1963 | 1.2189 |
| (1)+0.5 | 1.0144 | 1.0574 | 1.0893 | 1.1134 | 1.1330 | 1.1513 |
| Эталон (Cu марки М00) | 0.3850 | 0.3977 | 0.4080 | 0.4169 | 0.4251 | 0.4336 |

С помощью программы Sigma Plot, обрабатывая полученные результаты эксперимента по формуле (2.9), были определены коэффициенты

температурной зависимости удельной теплоемкости, которые описываются уравнением вида

$$C^0_P = a + bT + cT^2 + dT^3.$$

Для определения коэффициента теплоотдачи тройных сплавов были использованы экспериментальные результаты скорости охлаждения и теплоемкости медного эталона и сплава АЖ2.18, модифицированного барием (таблицы 2.13, 2.14, рисунок 2.26).

Таблица 2.13 – Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.17) для эталона и сплава АЖ2.18 с барием

| Содержание бария в сплаве АЖ2.18, мас.% | a | b | c | d | Коэффициент корреляции R , % |
|---|--------|----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|
| Сплав АЖ2.18(1) | 0.902 | $8.24 \cdot 10^{-4}$ | $-7.40 \cdot 10^{-7}$ | $3.05 \cdot 10^{-10}$ | 0.9999 |
| (1)+0.05 | 0.7868 | $1.07 \cdot 10^{-3}$ | $-1.20 \cdot 10^{-6}$ | $5.40 \cdot 10^{-10}$ | 0.9990 |
| (1)+0.1 | 0.8593 | $9.03 \cdot 10^{-4}$ | $-8.50 \cdot 10^{-7}$ | $3.54 \cdot 10^{-10}$ | 0.9994 |
| (1)+0.5 | 0.8258 | $1.20 \cdot 10^{-3}$ | $-1.35 \cdot 10^{-6}$ | $6.08 \cdot 10^{-10}$ | 0.9996 |
| Эталон (Cu марки М00) | 0.3245 | $2.75 \cdot 10^{-4}$ | $-2.87 \cdot 10^{-7}$ | $1.42 \cdot 10^{-10}$ | 100 |

Таблица 2.14 – Зависимость коэффициента теплоотдачи ($Вт/К \cdot м^2$) от температуры для модифицированного барием сплава АЖ2.18

| Содержание бария в сплаве АЖ2.18, мас.% | Т, К | | | | | |
|---|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
| Сплав АЖ2.18(1) | -0.000118 | 0.0019 | 0.0038 | 0.0056 | 0.0077 | 0.0104 |
| (1)+0.05 | 0.000193 | 0.002259 | 0.004138 | 0.006363 | 0.00902 | 0.010875 |
| (1)+0.1 | 0.0000913 | 0.001966 | 0.003653 | 0.00556 | 0.007999 | 0.010017 |
| (1)+0.5 | 0.000171 | 0.001955 | 0.003681 | 0.005544 | 0.007742 | 0.009888 |
| Эталон (Cu марки М00) | -0.000080 | 0.0023 | 0.0044 | 0.0062 | 0.0080 | 0.0099 |

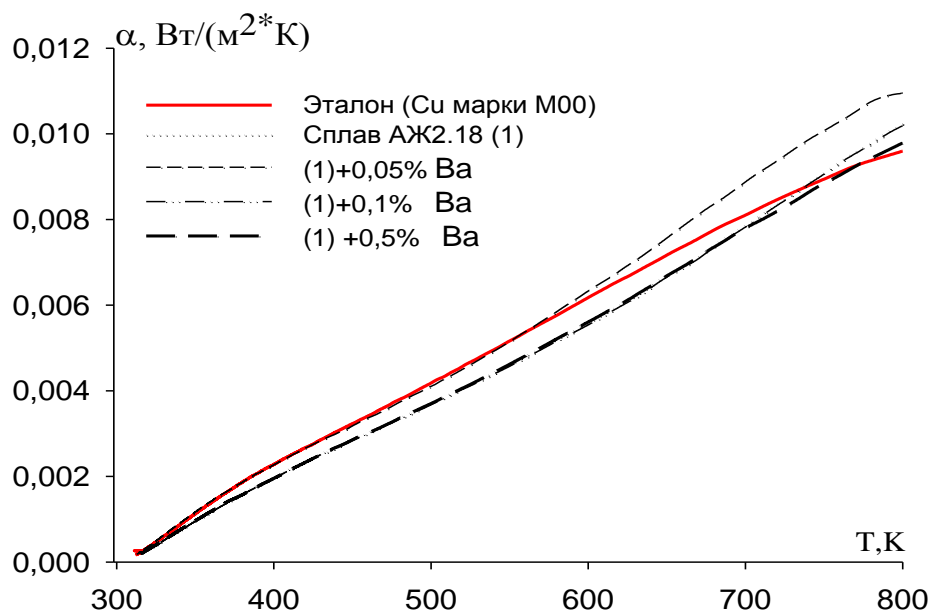


Рисунок 2.26 – Коэффициент теплоотдачи сплава АЖ2.18, ($\text{Вт}/\text{К} \cdot \text{м}^2$) от температуры для сплава, модифицированного барием.

При вычислении температурной зависимости изменения энтропии энтальпии и энергии Гиббса применялись интегралы от удельной теплоёмкости по уравнения (2.14-2.16) (рисунки 2.27-2.29, таблица 2.15).

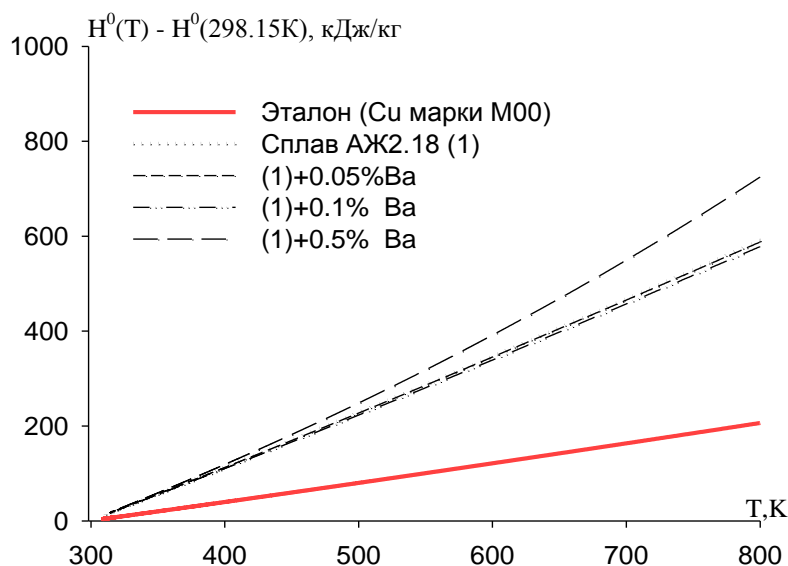


Рисунок 2.27 – Температурная зависимость энтальпии сплава АЖ2.18, модифицированного барием.

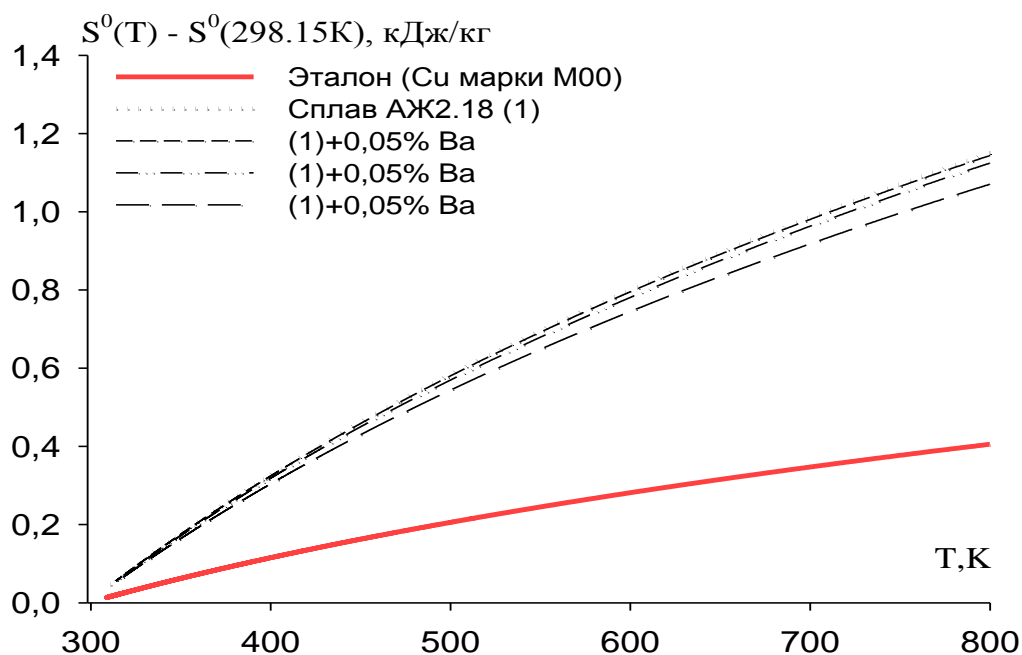


Рисунок 2.28 – Температурная зависимость энтропии модифицированного барием сплава АЖ2.18.

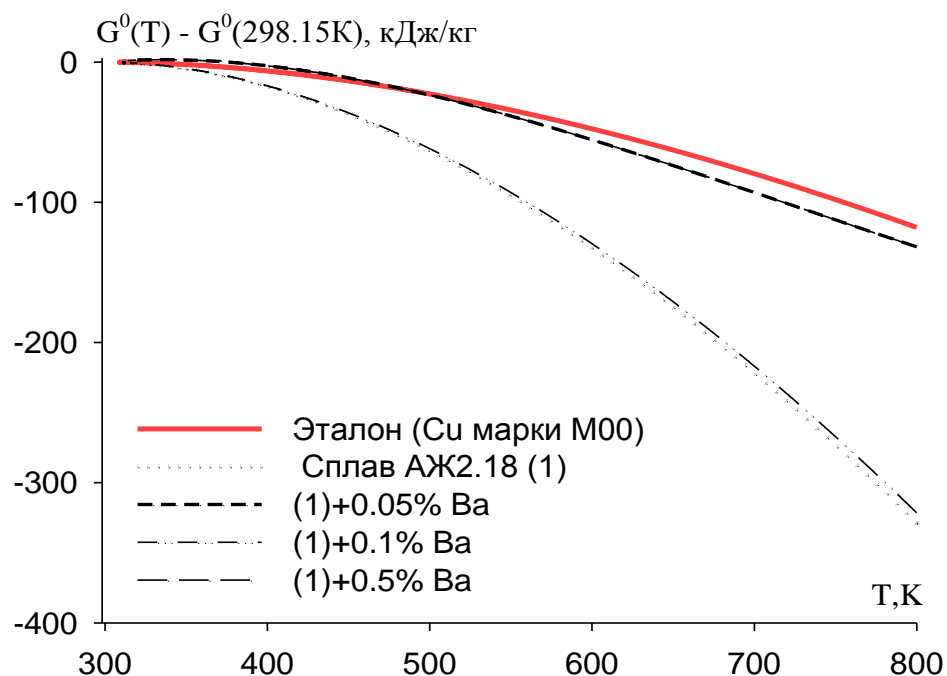


Рисунок 2.29 – Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для модифицированного барием сплава АЖ2.18.

Таблица 2.15 – Температурная зависимость изменения термодинамических функций сплава АЖ2.18, модифицированного барием

| T, К | Эталон (Cu марки МОО) | Сплав АЖ2.18 | Сплав АЖ2.18+0.0 5% Ва | Сплав АЖ2.18+0.1 % Ва | Сплав АЖ2.18+0.5 % Ва |
|---|-----------------------------|-----------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг для сплавов}$ | | | | | |
| 300 | 0.7120 | 2.0173 | 1.9984 | 1.9662 | 2.0545 |
| 400 | 39.8686 | 113.2685 | 112.5884 | 110.5666 | 119.0670 |
| 500 | 80.1679 | 228.3200 | 227.3272 | 223.1139 | 248.4385 |
| 600 | 121.4193 | 346.5152 | 345.1564 | 338.8639 | 391.3870 |
| 700 | 163.5173 | 467.3806 | 465.3824 | 457.2849 | 549.4545 |
| 800 | 206.4419 | 590.6258 | 587.6764 | 578.0573 | 724.5070 |
| $[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/кг} \cdot \text{К для сплавов}$ | | | | | |
| 300 | 0.0024 | 0.0067 | 0.0067 | 0.0066 | 0.0063 |
| 400 | 0.1154 | 0.3265 | 0.3245 | 0.3187 | 0.3043 |
| 500 | 0.2058 | 0.5831 | 0.5804 | 0.5697 | 0.5438 |
| 600 | 0.2816 | 0.7985 | 0.7951 | 0.7806 | 0.7447 |
| 700 | 0.3473 | 0.9847 | 0.9804 | 0.9631 | 0.9178 |
| 800 | 0.4055 | 1.1493 | 1.1437 | 1.1244 | 1.0703 |
| $[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг для сплавов}$ | | | | | |
| 300 | -0.0042 | -0.0062 | -0.0062 | -0.0061 | 0.1729 |
| 400 | -6.27802 | -17.3298 | -17.2110 | -16.9116 | -2.6451 |
| 500 | -22.7266 | -63.2165 | -62.8643 | -61.7314 | -23.4763 |
| 600 | -47.5615 | -132.5721 | -131.9257 | -129.5246 | -55.4091 |
| 700 | -79.5877 | -221.9334 | -220.9138 | -216.9169 | -93.0096 |
| 800 | -117.957 | -328.7832 | -327.2788 | -321.4474 | -131.7237 |

* $T_0 = 298,15\text{К}$.

Как видно из рисунков 2.27-2.29, с увеличением доли бария в сплаве АЖ2.18 энтропия и энтальпия растут, а значение энергии Гиббса уменьшается.

2.6. Заключение к главе 2 [68-71]

В таблицах 2.16, 2.17 обобщены результаты исследования теплофизических свойств и термодинамических функций сплава АЖ2.18, модифицированного кальцием, стронцием и барием, на примере сплавов, содержащих 0,5 мас.% модифицирующего компонента. Видно, что с ростом температуры теплоемкость, энтропия и энтальпия увеличиваются, а величины энергии Гиббса сплавов уменьшаются.

Таблица 2.16 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплава АЖ2.18, модифицированного кальцием, стронцием и барием

| Теплоемкость | Т,К | | | | | |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
| Сплав АЖ2.18(1) | 1.0908 | 1.1327 | 1.1671 | 1.1959 | 1.2208 | 1.2438 |
| (1)+0.5Ca | 1.0860 | 1.1269 | 1.1680 | 1.2062 | 1.2386 | 1.2622 |
| (1)+0.5Sr | 1.0452 | 1.0794 | 1.1143 | 1.1499 | 1.1866 | 1.2244 |
| (1)+0.5Ba | 1.0144 | 1.0574 | 1.0893 | 1.1134 | 1.1330 | 1.1513 |
| Эталон (Cu марки МОО) | 0.3850 | 0.3977 | 0.4080 | 0.4169 | 0.4251 | 0.4336 |

Таким образом, исследована зависимость от температуры удельной теплоемкости и коэффициента теплоотдачи сплавов систем АЖ2.18, модифицированных кальцием, стронцием и барием.

Таблица 2.17 – Зависимость энтальпии (кДж/кг), энтропии (кДж/кг·К) и энергии Гиббса (кДж/кг) от температуры для сплавов систем АЖ2.18, модифицированных кальцием, стронцием и барием

| Сплав АЖ2.18 с щзм, мас.% | Энтальпия | | | | | |
|------------------------------|-----------|----------|----------|-----------|----------|-----------|
| | Т, К | | | | | |
| | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
| Сплав АЖ2.18(1) | 2.0173 | 113.2685 | 228.3200 | 346.5152 | 467.3806 | 590.6258 |
| (1)+0.5Ca | 2.0577 | 117.0481 | 240.9939 | 376.4495 | 526.2684 | 693.6028 |
| (1)+0.5Sr | 1.9392 | 108.6204 | 219.0466 | 333.3644 | 451.7367 | 574.3425 |
| (1)+0.5Ba | 2.0545 | 119.0670 | 248.4385 | 391.3870 | 549.4545 | 724.5070 |
| Эталон (Cu марки МОО) | 0.7120 | 39.8686 | 80.1679 | 121.419 | 163.5173 | 206.4419 |
| Энтропия | | | | | | |
| Сплав АЖ2.18(1) | 0.00670 | 0.3265 | 0.5831 | 0.7985 | 0.9847 | 1.1493 |
| (1)+0.5Ca | 0.00670 | 0.3247 | 0.5806 | 0.7970 | 0.9855 | 1.1525 |
| (1)+0.5Sr | 0.00647 | 0.312456 | 0.557605 | 0.764277 | 0.944372 | 1.104972 |
| (1)+0.5Ba | 0.00630 | 0.3043 | 0.5438 | 0.7447 | 0.9178 | 1.0703 |
| Эталон (Cu марки МОО) | 0.00240 | 0.1154 | 0.2058 | 0.2816 | 0.3473 | 0.4055 |
| Энергия Гиббса | | | | | | |
| Сплав АЖ2.18(1) | -0.0062 | -17.3298 | -63.2165 | -132.5721 | -221.933 | -328.7832 |
| (1)+0.5Ca | 0.0431 | -12.8336 | -49.3102 | -101.7534 | -163.563 | -228.4170 |
| (1)+0.5Sr | -0.00331 | -16.362 | -59.7558 | -125.202 | -209.324 | -309.635 |
| (1)+0.5Ba | 0.1729 | -2.6451 | -23.4763 | -55.4091 | -93.0096 | -131.7237 |
| Эталон (Cu марки МОО) | -0.0042 | -6.27802 | -22.7266 | -47.5615 | -79.5877 | -117.957 |

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ

АЛЮМИНИЕВО-ЖЕЛЕЗОВОГО СПЛАВА АЖ2.18

3.1. Химический и микроструктурный анализ сплавов

Синтез сплавов. Для получения сплавов были использованы металлический алюминий марки АО (ГОСТ 11069-74), алюминиево-железная лигатура (2.18 мас.% Fe) и кальций металлический марки КаМ-1 (ТУ 48-40-215-72), промышленная лигатура на основе алюминия, содержащая 2.5 мас.% стронция марки СтМ-1 (48-4-173-72), барий металлический - БМ-1(ТУ 48-4-465-85). Алюминиевые лигатуры были получены в вакуумной печи сопротивления типа с СНВЭ-1.3.1/16ИЗ под давлением 0.5 мПа в атмосфере гелия. Учитывался угар металлов при заготовке шихты. Модифицирование сплавов лигатурой осуществляли в открытых шахтных печах типа СШОЛ. Химический анализ сплавов проводился в центральной заводской лаборатории ГУП «ТалКо» (г. Турсунзаде).

Микроструктурный анализ (МА) сплавов. При изготовлении микрошлифов образцы помещались в цилиндрические формы и заливались полистиролом. Шлифовку поверхности шлифов осуществляли на наждачной бумаге с крупнозернистой 50Н до завершающей стадии на мелкодисперсной М20/Н-1 (ГОСТ 3647-80). В связи с достаточно высокой чувствительностью щелочноземельных металлов на воздухе и в воде, во избежание переноса частиц абразивного материала при работе с мелкодисперсной наждачной бумагой в качестве шлифовальной жидкости использовали керосин.

Полировка поверхности шлифа осуществлялась механически на вращающем круге с использованием полировального материала - наждачной бумаги марки М10/Н-0, затем на сукне с применением оксида хрома (0.3 мкм), заведомо смешанном в керосине. Затем темплет полировали вручную на хлопчатобумажной ткани с алмазной пастой. По завершении данного вида обработки поверхность шлифа очищалась спиртом.

3.2. Методика исследования кинетики окислений твердых металлов и сплавов и продуктов их окисления [72-87]

При введении комплексных сплавов или металлов-раскислителей в жидкую сталь наблюдается их угар или, точнее, окисление газовой фазой печи. Для выбора оптимального состава комплексных раскислителей необходимо знание физико-химических закономерностей этого процесса, которые мало изучены.

В данном разделе работы приводится методика изучения кинетики окисления сплавов, а также двойных и тройных композиций на их основе. Подобный выбор обусловлен тем, что они являются основой многих комплексных раскислителей.

Для изучения кинетики окисления металлов использовался метод непрерывного взвешивания образца, применяемый обычно при изучении высокотемпературной коррозии твердых металлов. Схема установки показана на рисунке 3.1. В нее входит печь угольного сопротивления 9 с алундовым чехлом 10 для создания контролируемой атмосферы. Выходящий из печи верхний торец чехла закрывали уплотнительными водоохлаждаемыми крышками 4, имеющими отверстия для газоподводящей трубки 6, термопары 7 и тигля 8 с исследуемым сплавом, подвешиваемым на платиновой нити 5 к молибденовой пружине 1. Предварительно рассчитанную и откалиброванную пружину помещали в баллон из молибденового стекла 3 с притертой крышкой. Чехол укрепляли на независимой от печи подставке. Изменение веса фиксировали по растяжению или сжатию пружины при помощи микроскопа 2 (катетометр КМ-8).

Авторами [72-87] по вышеприведенной методике исследована кинетика окисления алюминиево-железовых сплавов с различными металлами и при этом получены результаты, хорошо совпадающие с литературными данными.

Предварительно прокаленный до постоянного веса алундовый тигель с исследуемой навеской подвешивали в изотермической зоне печи. Расплавление металла проводили в атмосфере гелия. При достижении заданной температуры

через трубку 6 подавали воздух, расход которого регулировали по реометру. Изменение веса регистрировали через каждые 30-60 сек. Вычисленная погрешность измерений на данной установке составляет $\pm 10\%$.

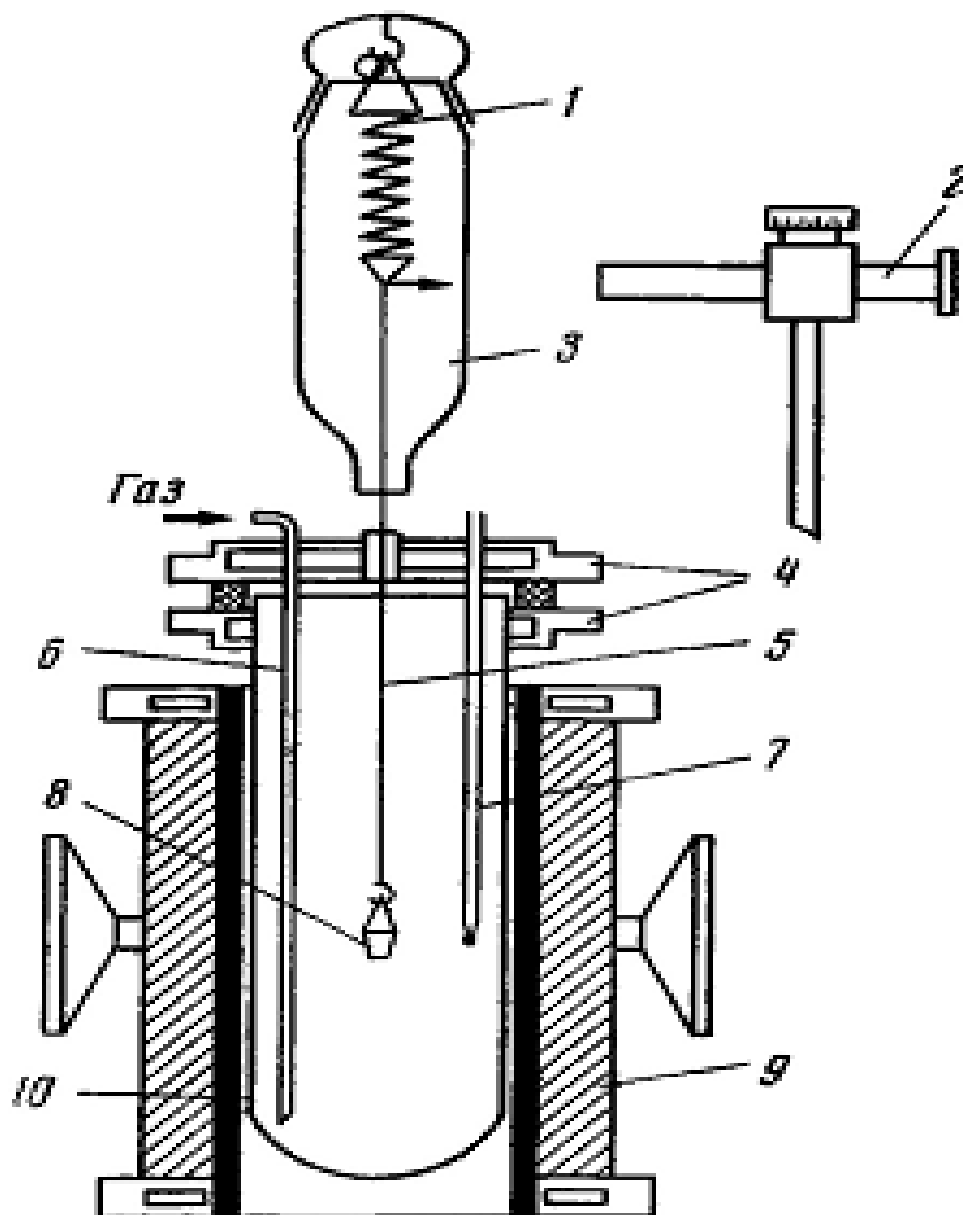


Рисунок 3.1 – Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов: 1- пружина из молибденовой проволоки, 2- микроскоп для отсчета показаний; 3- чехол из молибденового стекла; 4- водоохлаждаемые крышки; 5- подвеска из платиновой проволоки; 6- трубка для подвода газов; 7- термопара; 8- алундовый тигель с расплавом; 9- печь угольного сопротивления; 10- алундовый чехол.

3.3. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ218 с кальцием

Нами изучена кинетика окисления сплава АЖ2.18, модифицированного кальцием, в количествах: 0.005; 0.01; 0.05; 0.1; 0.5 мас.%. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления данных сплавов (результаты исследования) приведены на рисунках 3.2-3.10 и в таблицах 3.1, 3.2.

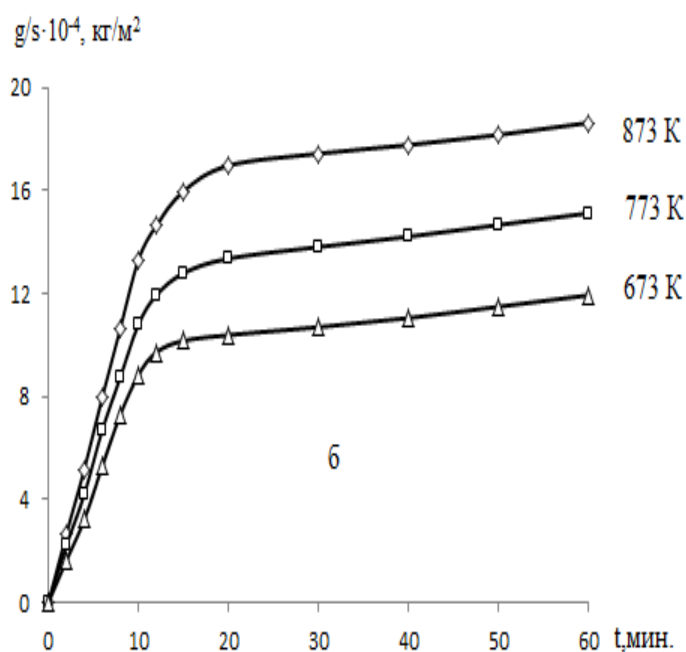
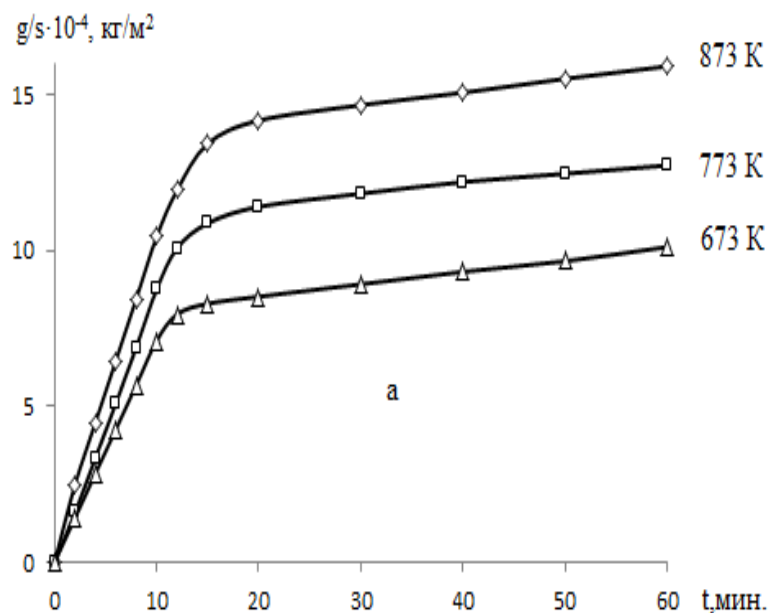


Рисунок 3.2 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ2.18(а) с 0.005 мас.% кальцием (б).

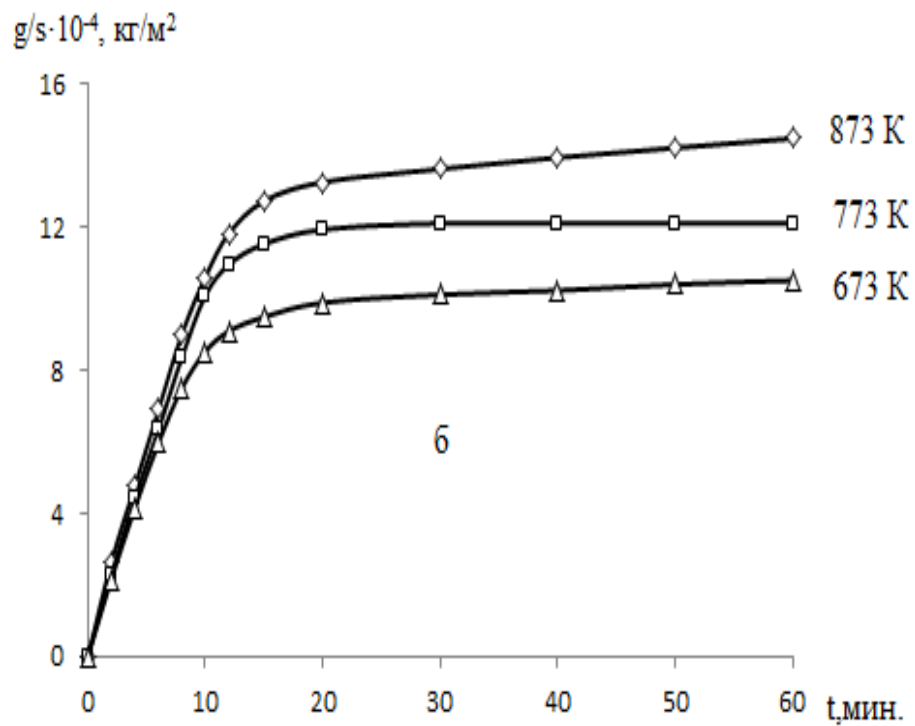
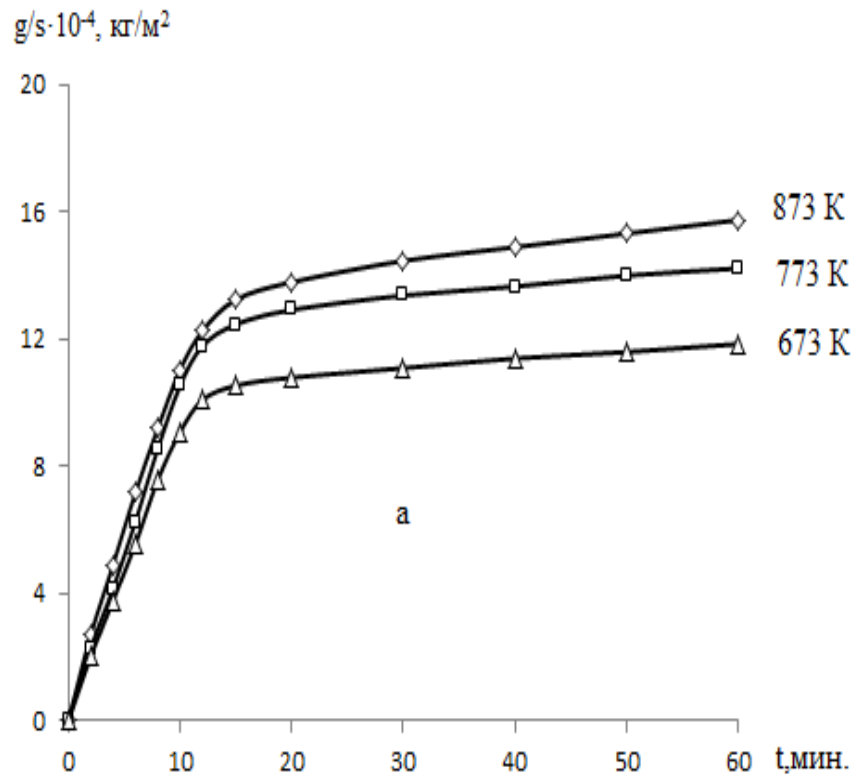


Рисунок 3.3 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с кальцием, мас. %: 0.01(а); 0.05(б).

Окисление сплава АЖ2.18, содержащего 0.005 мас.% кальция, в твёрдом состоянии проводили при температурах 673К, 773К и 873К. Кинетические кривые окисления сплава приведены на рисунке 3.2б. Скорость окисления сплава в зависимости от времени и температуры незначительно увеличивается. Однако рост величины удельной массы образца к 20 минутам приобретает постоянное значение равное $15.92 \cdot 10^{-4}$ кг/м² при 873К. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 146.3 кДж/моль (таблица 3.1).

Модифицирование алюминиевого сплава АЖ2.18 0.01 и 0.05 мас.% кальцием способствует некоторому увеличению истинной скорости окисления (рисунок 3.3а, б) и соответственно уменьшению энергии активации окисления по сравнению со сплавом, содержащим 0.005 мас.% кальция. Так, если при температурах 673К и 873К значение истинной скорости окисления сплава, содержащего 0.005 мас.% кальция, изменяется от $2.00 \cdot 10^{-4}$ до $2.50 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ с энергией активации 146.3 кДж/моль, то при этих же температурах скорость окисления сплава АЖ2.18, содержащего 0.01 и 0.05 мас.% кальция, характеризуется величинами $2.09 \cdot 10^{-4}$; $2.55 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ и $2.19 \cdot 10^{-4}$; $2.66 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ и при этом значение кажущейся энергии активации составляет 140.4 и 130.6 кДж/моль (таблица 3.1).

На рисунке 3.4а, б приведены кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, содержащего 0.1 и 0.5 мас.% кальция, которые характеризуются интенсивным увеличением величины удельной массы образцов в первые 5-10 минут. Это, по-видимому, объясняется тем, что образующаяся оксидная плёнка не обладает достаточными и защитными свойствами в начальной стадии.

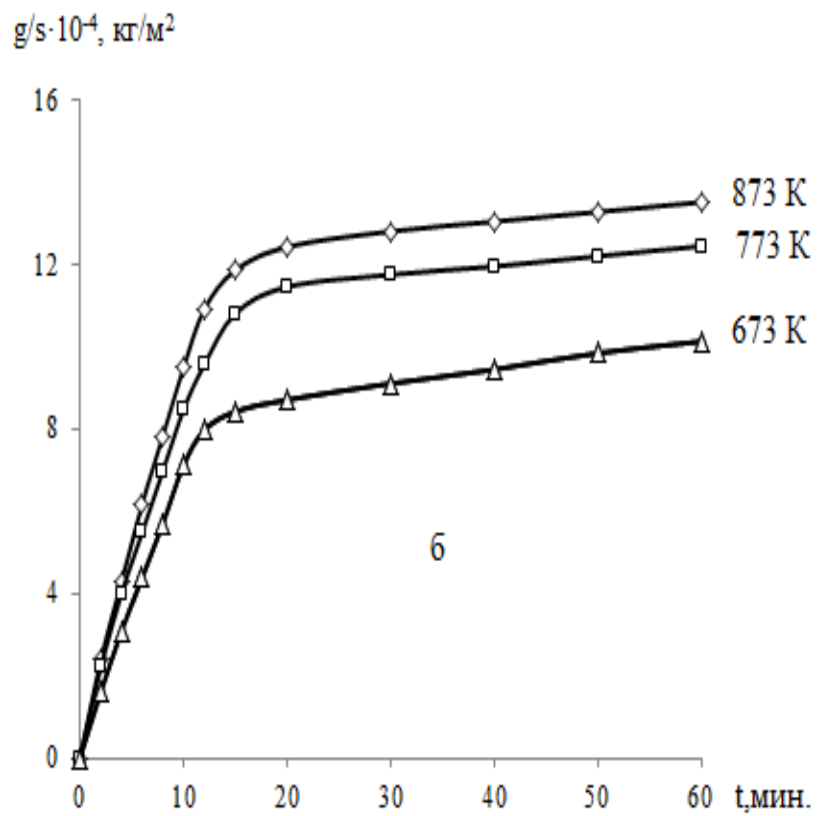
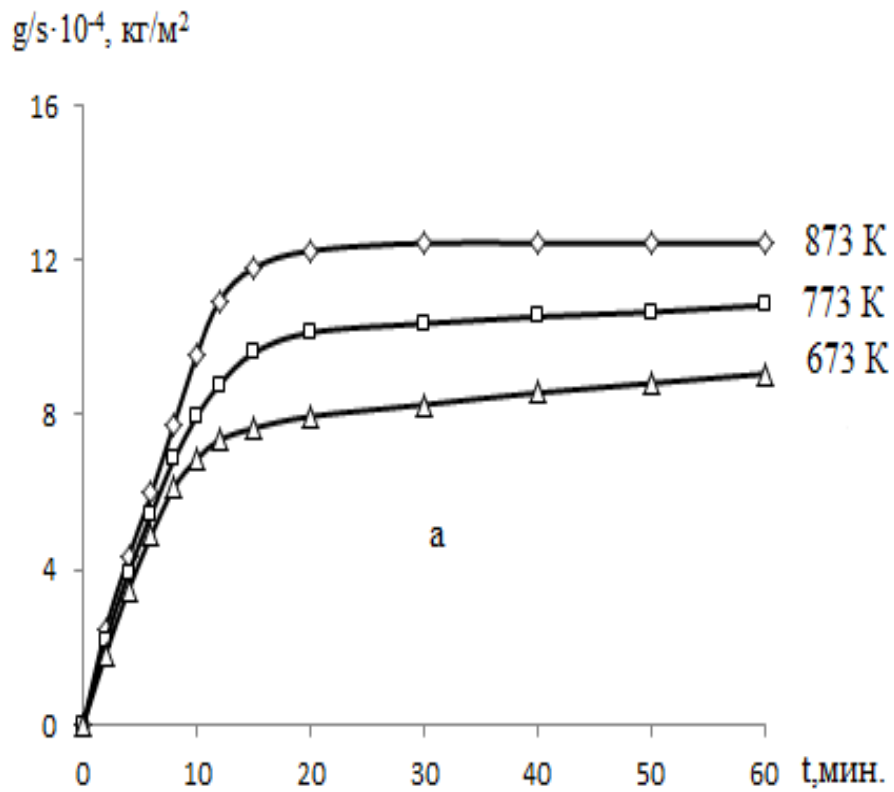


Рисунок 3.4 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с 0.1(а); 0.5(б) мас.% кальция.

Таблица 3.1 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АЖ2.18 с кальцием, в твердом состоянии

| Содержание кальция в сплаве АЖ2.18, мас.% | Температура окисления, К | Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ | Кажущаяся энергия активации, кДж/моль |
|---|--------------------------|---|---------------------------------------|
| 0.0 | 673 | 1.96 | 149.0 |
| | 773 | 2.10 | |
| | 873 | 2.40 | |
| 0.005 | 673 | 2.00 | 146.3 |
| | 773 | 2.20 | |
| | 873 | 2.50 | |
| 0.01 | 673 | 2.09 | 140.4 |
| | 773 | 2.32 | |
| | 873 | 2.55 | |
| 0.05 | 673 | 2.19 | 130.6 |
| | 773 | 2.53 | |
| | 873 | 2.66 | |
| 0.1 | 673 | 2.65 | 116.7 |
| | 773 | 2.78 | |
| | 873 | 2.93 | |
| 0.5 | 673 | 2.79 | 80.0 |
| | 773 | 3.21 | |
| | 873 | 3.30 | |

Характер кинетических кривых окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 показывает, что окисление в начальных стадиях протекает интенсивно, о чем свидетельствует рост величины удельной массы образцов. Истинная скорость окисления сплава АЖ2.18 в зависимости от температуры изменяется в пределах $1.96 \cdot 10^{-4}$ до $2.40 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ (рисунок 3.2а). Кажущаяся энергия активации процесса окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой

зависимости $\ell gK-1/T$, составляет 149.0 кДж/моль (таблица 3.1).

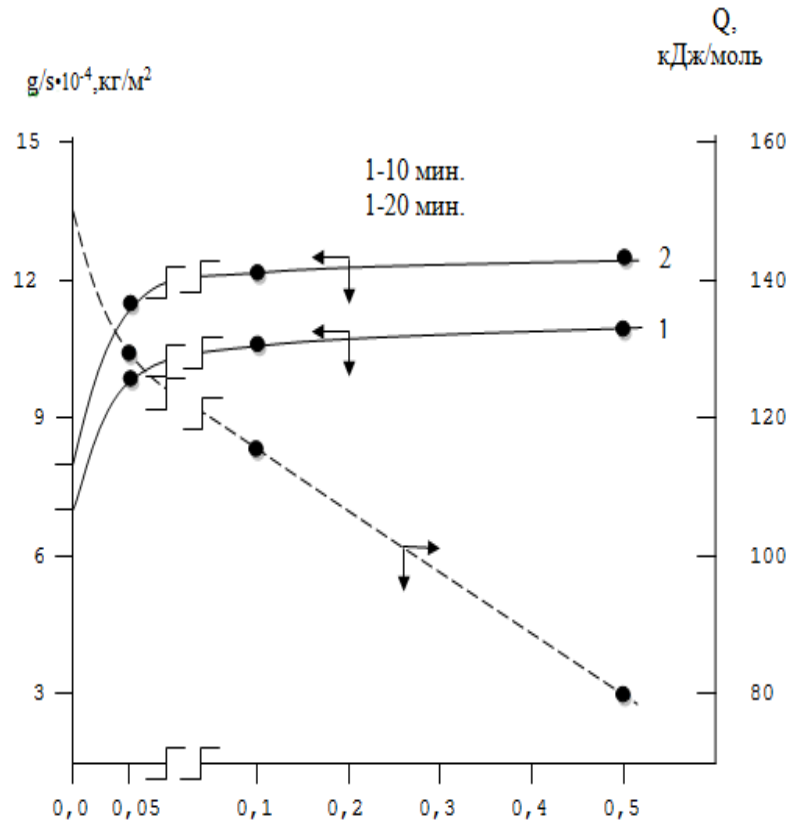


Рисунок 3.5 – Изохроны окисления сплава АЖ2.18 с кальцием при 673 К.

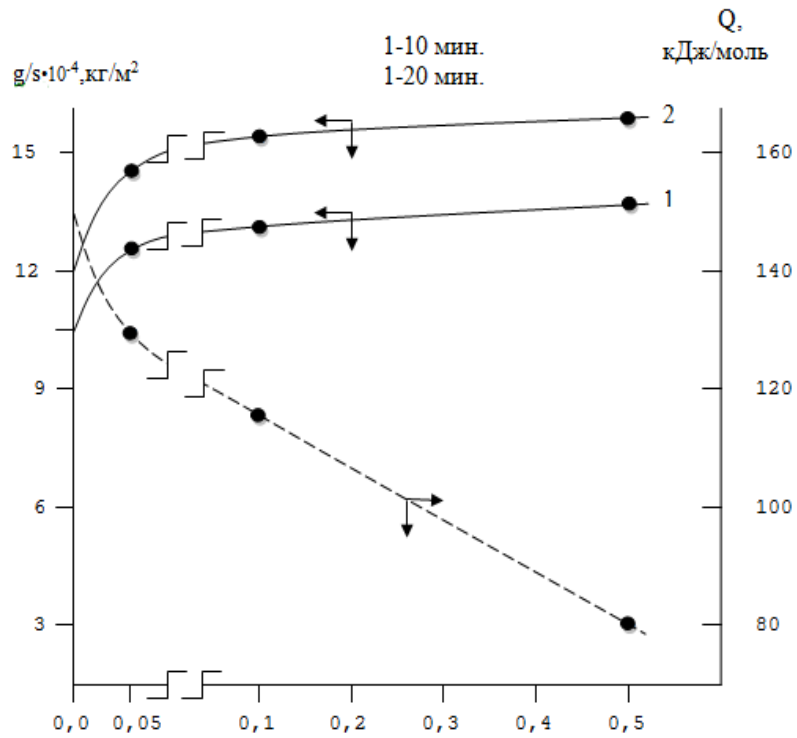


Рисунок 3.6 – Изохроны окисления сплава АЖ2.18 с кальцием при 873 К.

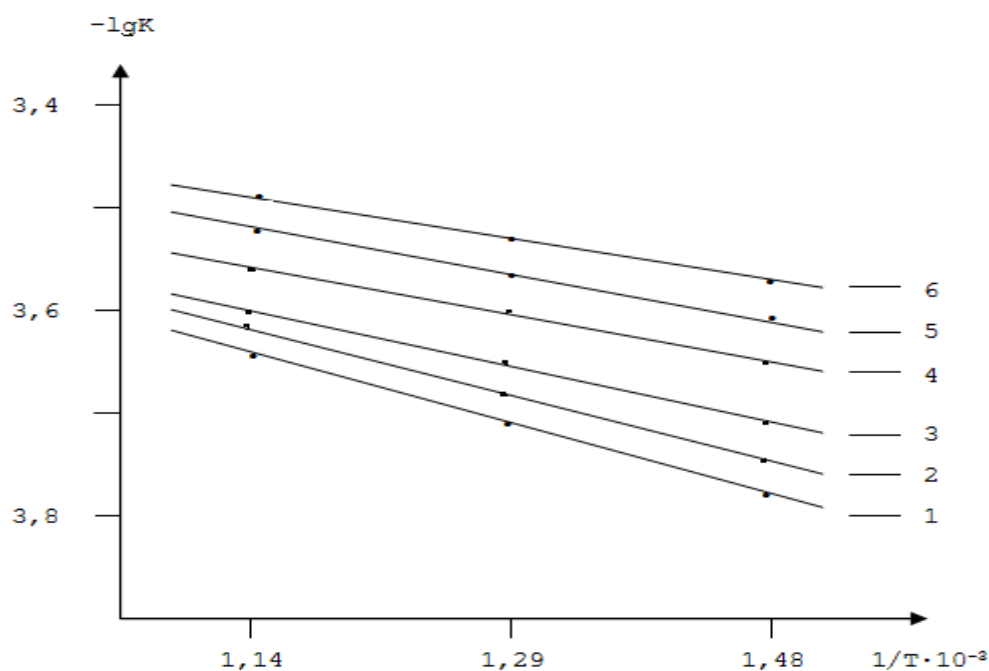


Рисунок 3.7 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для алюминиевого сплава АЖ2.18(1), модифицированного кальцием, мас. %: 0.005(2); 0.01(3); 0.05(4); 0.1(5); 0.5(6).

Наблюдается медленное, но плавное нарастание толщины оксидной плёнки, которая при 20 минутах полностью предотвращает процесс окисления. По мере роста толщины оксидной плёнки скорость процесса окисления резко затормаживается, а с увеличением температуры растёт. Если при температуре 673К она составляет $2.79 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, то при 873К увеличивается до $3.30 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, соответственно при содержании 0.5 мас. % кальция. Кажущаяся энергия активации при этом имеет величину 80.0 кДж/моль (таблица 3.1).

Добавки кальция в пределах до 0.01 мас. % незначительно влияют на окисляемость алюминиевого сплава АЖ2.18. Дальнейшее увеличение концентрации кальция повышает окисляемость исходного сплава АЖ2.18 (рисунки 3.5 и 3.6).

Приведенная на рисунке 3.7 зависимость $\lg K - 1/T$ для алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного кальцием, показывает, что процесс окисления при вышеуказанных температурах протекает по параболическому закону.

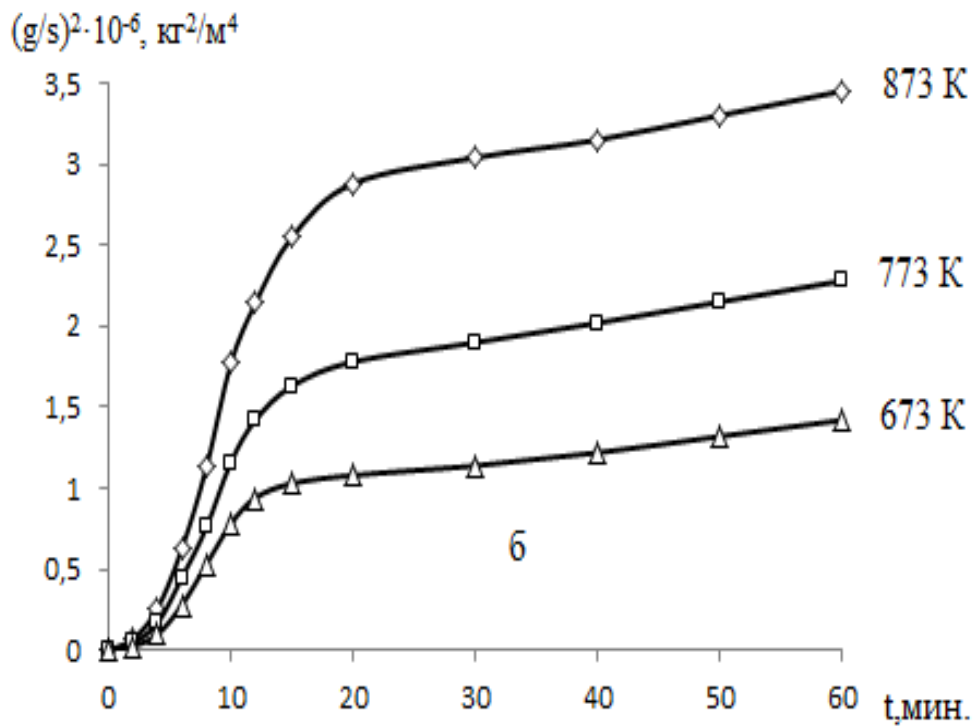
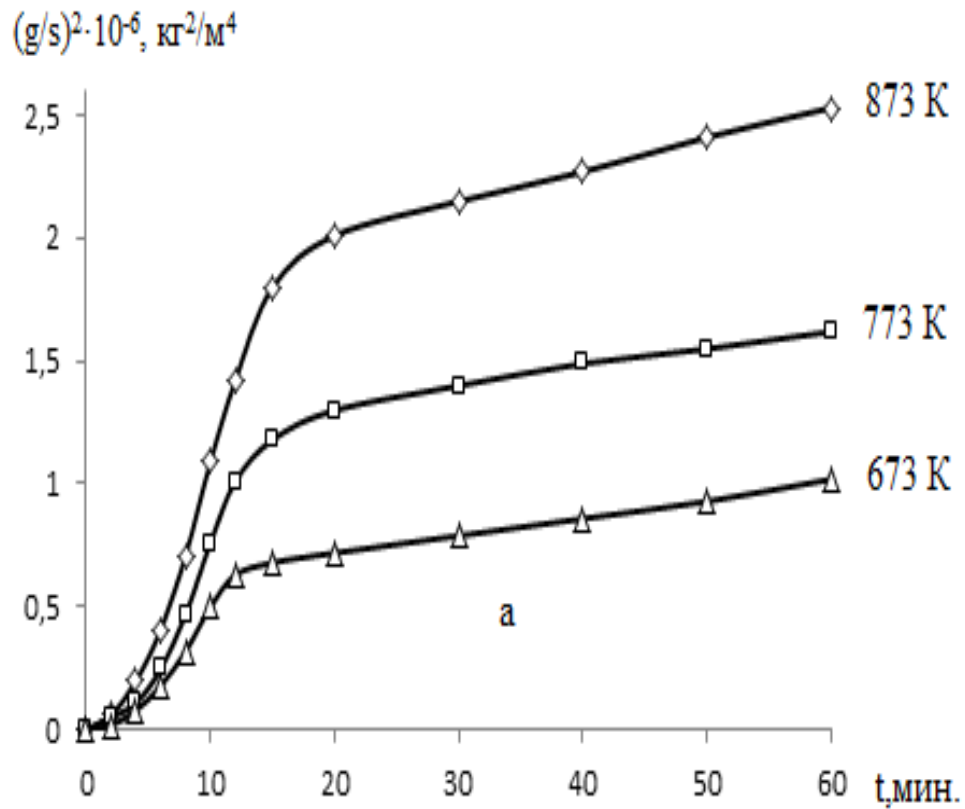


Рисунок 3.8 – Квадратические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ2.18(а) с 0.005(б) мас.% кальция.

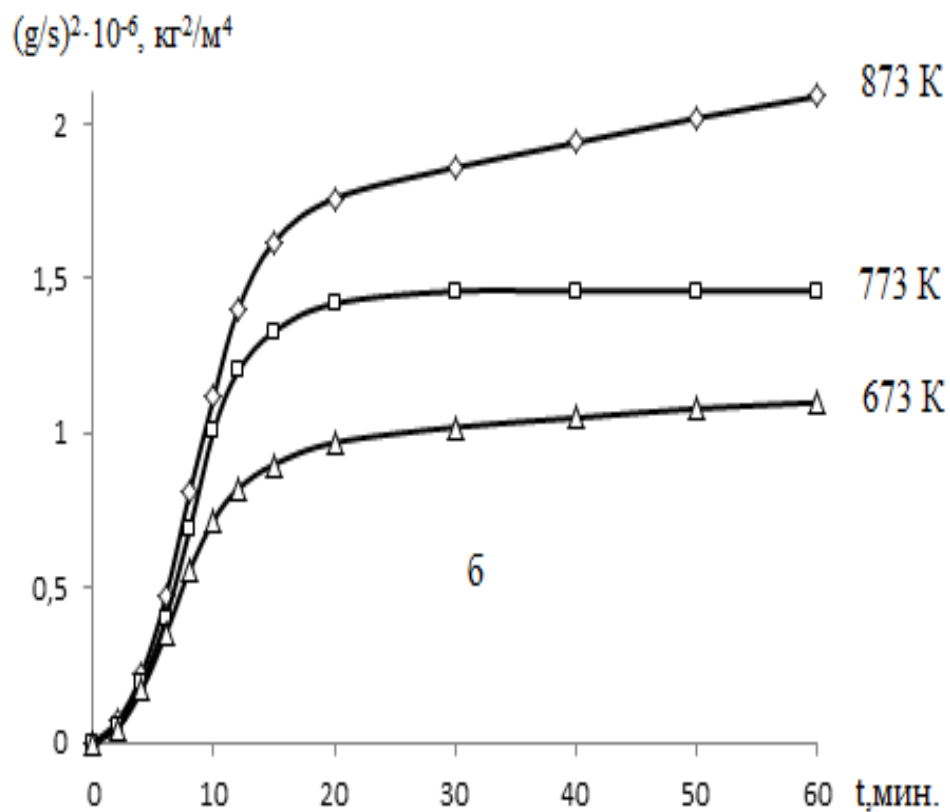
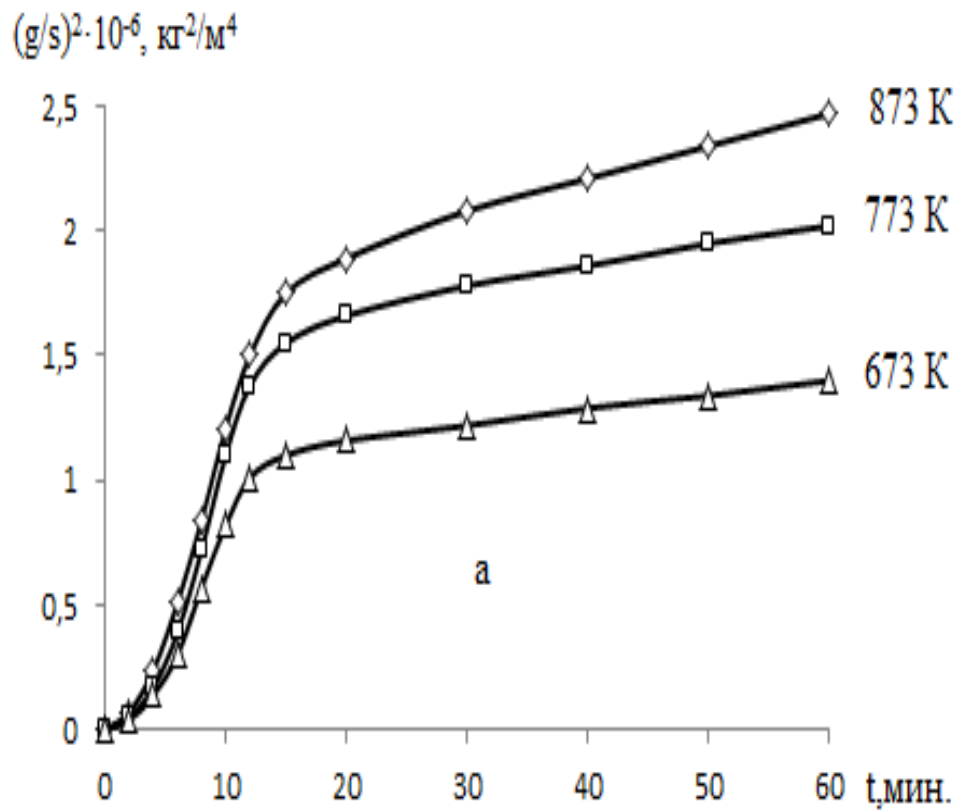


Рисунок 3.9 – Квадратические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с 0.01(а); 0.05(б) мас.% кальция.

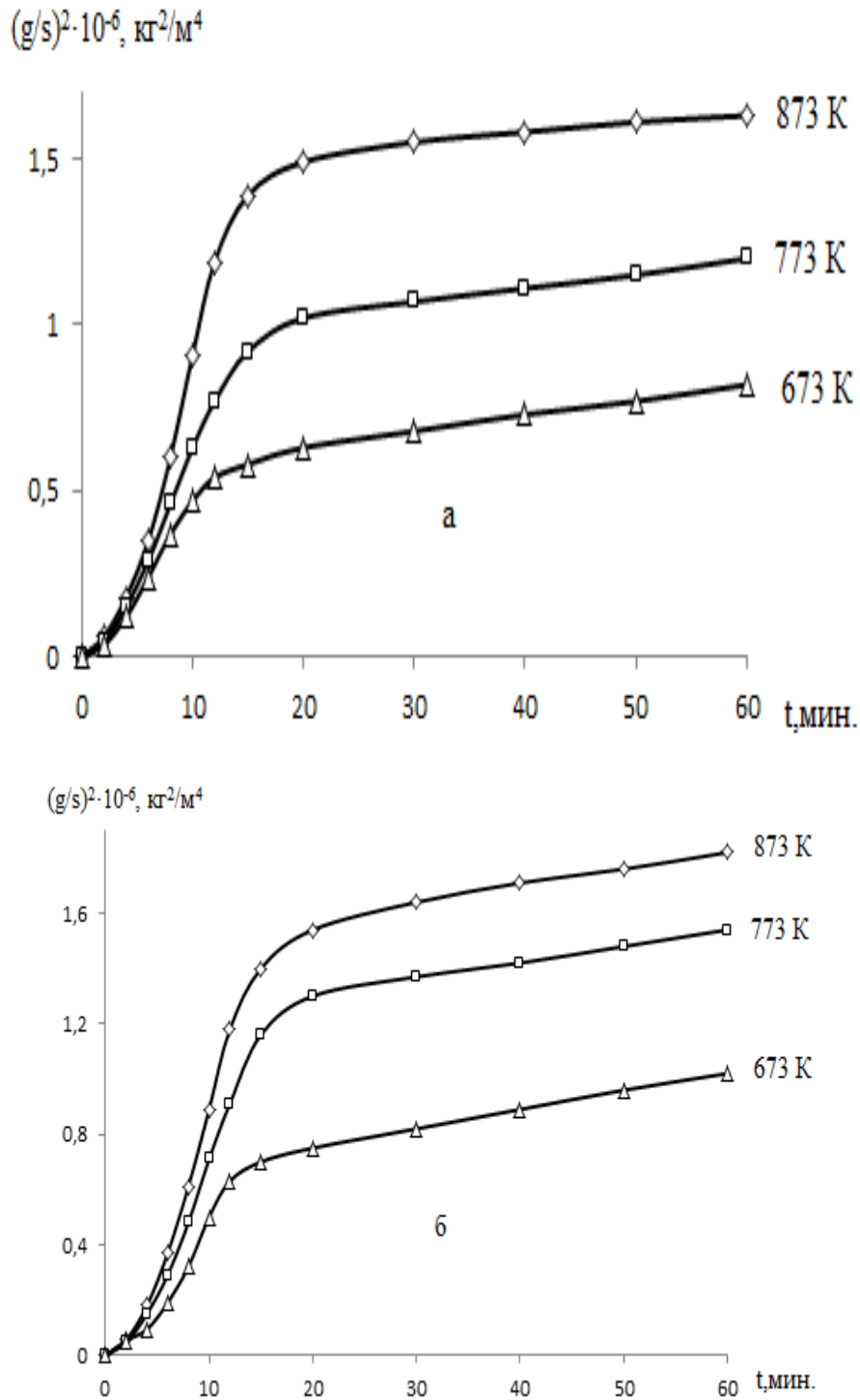


Рисунок 3.10 – Квадратические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с 0.1(а); 0.5(б) мас.% кальция.

В таблице 3.2 приведены результаты обработки кривых окисления в виде зависимости $(g/s)^2$ - τ (рис. 3.8; 3.9 и 3.10) для алюминиевого сплава АЖ2.18, содержащего от 0.005 до 0.5 мас.% кальция. Следует заключить, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости.

Таблица 3.2 – Полиномы кривых окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с кальцием, в твёрдом состоянии

| Содержание кальция в сплаве АЖ2.18, мас.% | Температура окисления, К | Полиномы кривых окисления сплавов | Коэффициент регрессии, R ² |
|---|--------------------------|---|---------------------------------------|
| 0.0 | 673 | $y = -4E-06x^4 + 0,0007x^3 - 0,0396x^2 + 0,9982x$ | 0,989 |
| | 773 | $y = -3E-06x^4 + 0,0006x^3 - 0,0406x^2 + 1,1812x$ | 0,987 |
| | 873 | $y = -4E-06x^4 + 0,0007x^3 - 0,0505x^2 + 1,4563x$ | 0,994 |
| 0.005 | 673 | $y=1E-07x^6-2E-05x^5+0,001x^4-0,0217x^3 + 0,1877x^2 + 0,385x$ | 0,998 |
| | 773 | $y=1E-07x^6-1E-05x^5+0,0008x^4-0,0182x^3+0,151x^2 + 0,7302x$ | 0,999 |
| | 873 | $y=1E-07x^6-1E-05x^5+0,0008x^4-0,0195x^3+0,1668x^2+ ,9131x$ | 0,999 |
| 0.01 | 673 | $y=1E-07x^6-1E-05x^5+0,0007x^4 - 0,0156x^3+0,1208x^2+ ,6781x$ | 0,998 |
| | 773 | $y=1E-07x^6-1E-05x^5+0,0007x^4-0,0168x^3+0,1394x^2 +0,7257x$ | 0,997 |
| | 873 | $y=6E-08x^6-9E-06x^5+0,0004x^4-0,01x^3 + 0,0582x^2 + 1,1426x$ | 0,999 |
| 0.05 | 673 | $y=8E-08x^6-1E-05x^5+0,0005x^4-0,0095x^3+0,0381x^2+1,0224x$ | 0,999 |
| | 773 | $y=1E-07x^6-1E-05x^5+0,0006x^4-0,0137x^3+0,092x^2 + 0,9214x$ | 0,996 |
| | 873 | $y=6E-08x^6-8E-06x^5+0,0004x^4-0,0098x^3+0,0563x^2+1,1158x$ | 0,992 |
| 0.1 | 673 | $y=6E-08x^6-8E-06x^5+0,0003x^4-0,0062x^3+0,0118x^2+0,9107x$ | 0,995 |
| | 773 | $y = -3E-06x^4 + 0,0007x^3 - 0,0478x^2 + 1,1946x$ | 0,998 |
| | 873 | $y=8E-09x^6-2E-06x^5+0,0002x^4-0,0048x^3+0,0241x^2+1,0397x$ | 0,997 |
| 0.5 | 673 | $y = -5E-08x^5 + 3E-06x^4 + 0,0004x^3 - 0,0357x^2 + 0,9898x$ | 0,991 |
| | 773 | $y = -4E-06x^4 + 0,0007x^3 - 0,0449x^2 + 1,2172x$ | 0,997 |
| | 873 | $y=1E-08x^6-2E-06x^5+0,0001x^4-0,0032x^3+0,0027x^2 +1,1238x$ | 0,998 |

3.4. Влияние модифицирования стронцием на кинетику окисления алюминиевого сплава АЖ218

Для исследования процесса окисления алюминиевого сплава со стронцием были получены сплавы в широком интервале концентрации. Состав сплавов и результаты исследования представлены в таблицах 3.3, 3.4 и на рисунках 3.11-3.17.

Таблица 3.3 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АЖ2.18 со стронцием, в твердом состоянии

| Содержание стронция в сплаве АЖ2.18, мас.% | Температура окисления, К | Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ | Кажущаяся энергия активации, кДж/моль |
|--|--------------------------|---|---------------------------------------|
| 0.0 | 673 | 1.96 | 149.0 |
| | 773 | 2.10 | |
| | 873 | 2.40 | |
| 0.005 | 673 | 2.19 | 139.4 |
| | 773 | 2.41 | |
| | 873 | 2.60 | |
| 0.01 | 673 | 2.38 | 126.7 |
| | 773 | 2.50 | |
| | 873 | 2.72 | |
| 0.05 | 673 | 2.61 | 115.0 |
| | 773 | 2.70 | |
| | 873 | 2.91 | |
| 0.1 | 673 | 2.74 | 105.5 |
| | 773 | 2.89 | |
| | 873 | 3.04 | |
| 0.5 | 673 | 2.88 | 69.7 |
| | 773 | 3.23 | |
| | 873 | 3.43 | |

Кинетика окисления исходного сплава АЖ2.18, в твердом состоянии исследована при температурах 673, 773 и 873К. Сформированная оксидная плёнка в начальных стадиях процесса, по-видимому, не обладает достаточными

защитными свойствами, о чем свидетельствует рост скорости окисления от температуры (таблица 3.3).

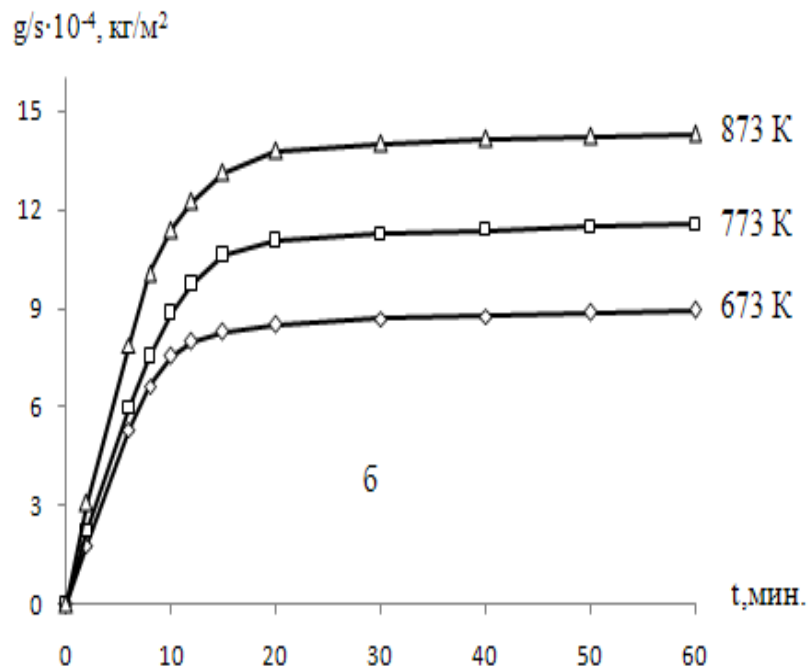
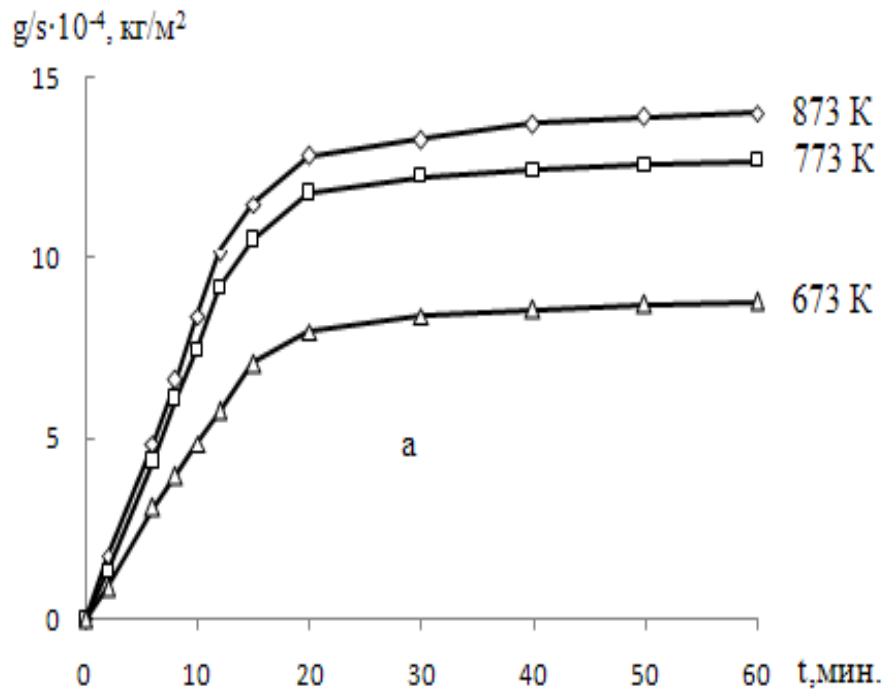
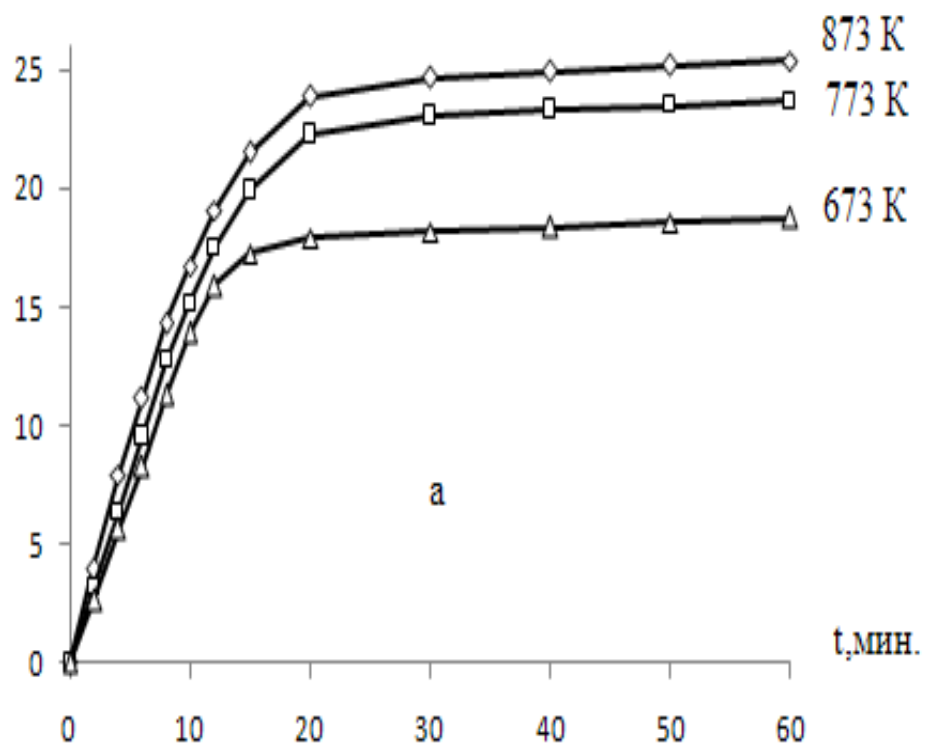
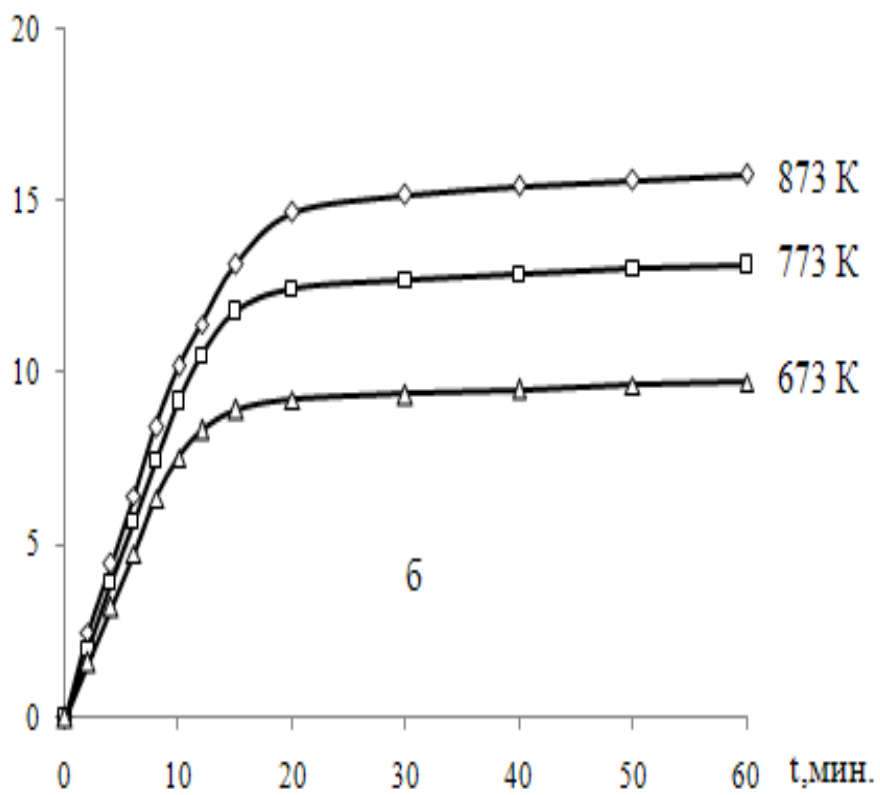


Рисунок 3.11 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с 0.005(а); 0.01(б) мас.% стронция.

$g/s \cdot 10^{-4}, \text{ кг/м}^2$  $g/s \cdot 10^{-4}, \text{ кг/м}^2$ 

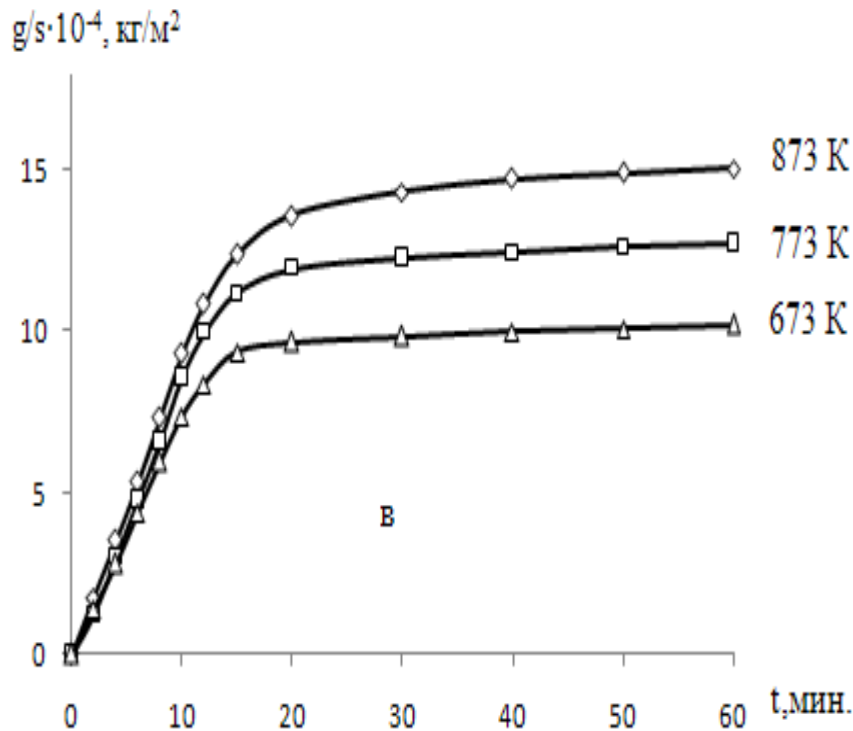


Рисунок 3.12 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 со стронцием, мас. %: 0.05(а); 0.1(б); 0.5(в).

Окисление алюминиевого сплава АЖ2.18, содержащего 0.005 (рисунок 3.11а) и 0.01 (рисунок 3.11б) мас. % стронция, характеризуется более растянутым процессом формирования оксидной плёнки на начальном этапе окисления. Скорость окисления данных сплавов в зависимости от времени и температуры незначительно увеличивается. Истинная скорость окисления, вычисленная по касательным, проведённым от начала координат к кривым, и рассчитанная по формуле: $K = g/s \cdot \Delta t$, составляет $2.19 \cdot 10^{-4}$ и $2.38 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Кажущаяся энергия активации окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K - 1/T$, составляет 139.4 и 126.7 кДж/моль, соответственно при температуре 673К (таблица 3.3).

Приведенные на рисунке 3.12а, б кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, содержащего 0.05 и 0.1 мас. % стронция, исследовали при температурах 673, 773 и 873К, которые в течение 15 минут развивались практически по линейному закону, а затем переходили на

параболический. Таким образом, первоначально окисление происходило с образованием несплошной плёнки, затем по мере образования плотного оксида процесс окисления протекал с диффузионными затруднениями.

Из рисунка 3.12 видно, что процесс окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с 0.5 мас.% стронция нарастает. Наибольшее его значение равно $15.03 \cdot 10^{-4}$ кг/м² достигается при температуре 873К, а наименьшее $10.19 \cdot 10^{-4}$ кг/м² при 673К, соответственно при 10 мин процесса окисления. Данный сплав имеет минимальное значение кажущейся энергии активации 69.7 кДж/моль (таблица 3.3).

На рисунке 3.13 изображена логарифмическая зависимость $\lg K - 1/T$ для сплава АЖ2.18, содержащего стронций различной концентрации, которая имеет прямолинейный характер. Видно, что кривые, относящиеся к сплавам со стронцием, располагаются выше кривой для исходного сплава.

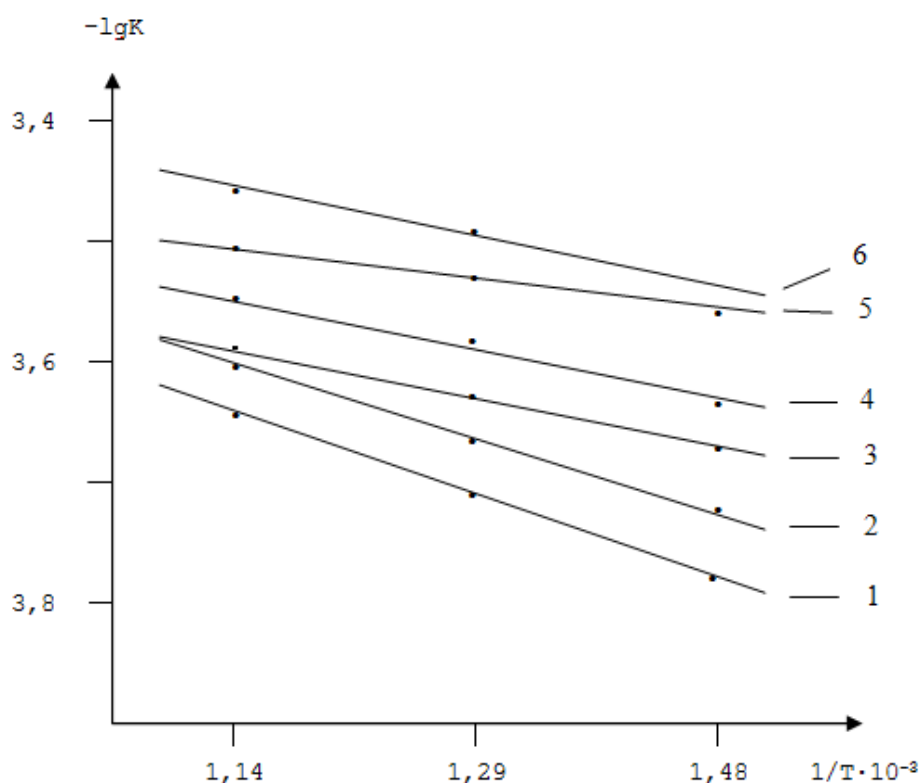


Рисунок 3.13 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для алюминиевого сплава АЖ2.18(1), модифицированного стронцием, мас. %: 0.005(2); 0.01(3); 0.05(4); 0.1(5); 0.5(6).

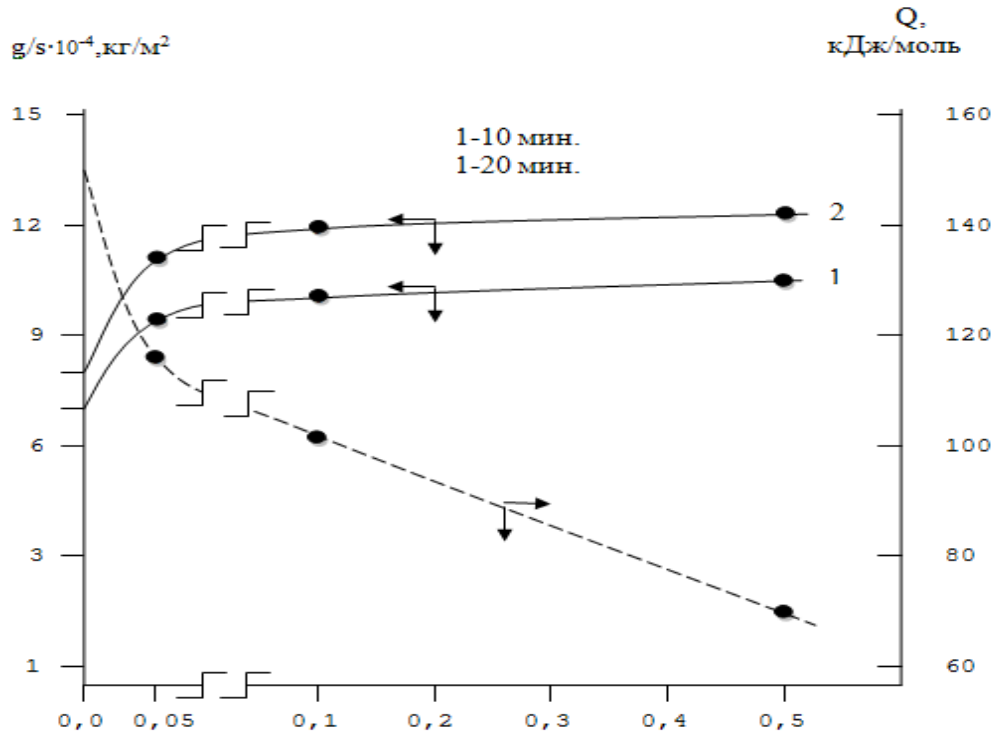


Рисунок 3.14 – Изохроны окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 со стронцием при 673 К.

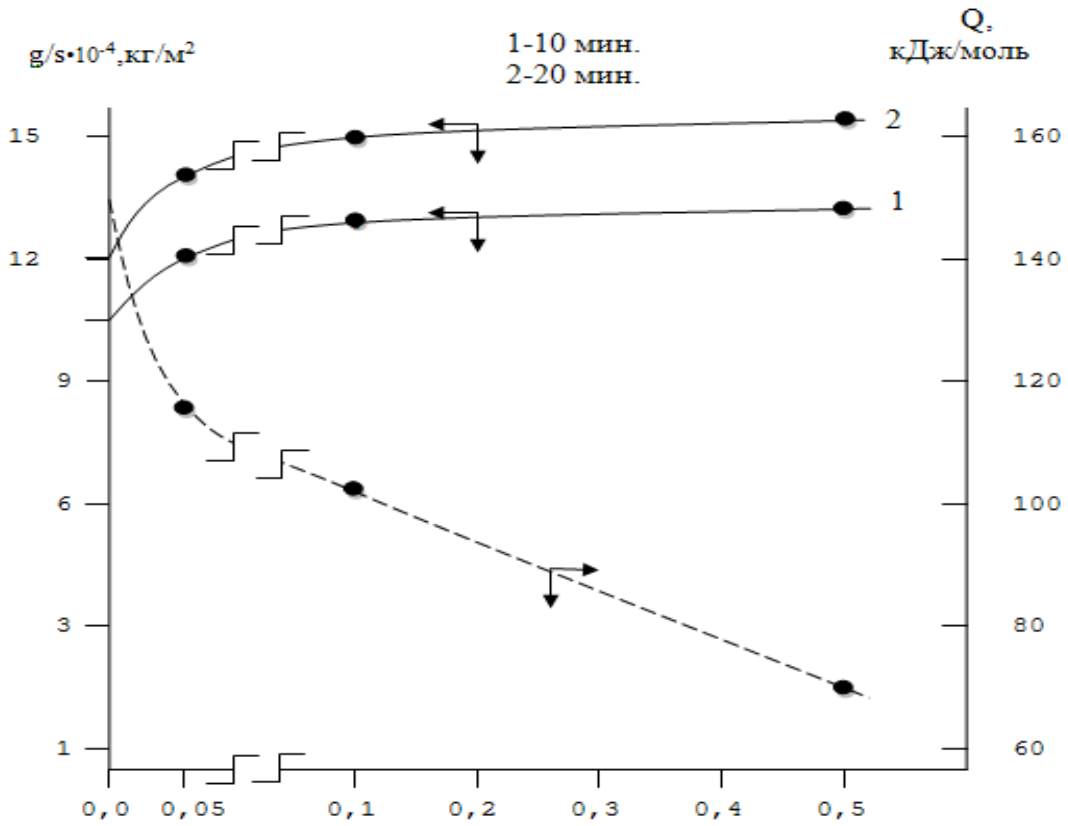


Рисунок 3.15 – Изохроны окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 со стронцием при 873 К.

По результатам исследования построены изохроны окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, содержащего различную концентрацию стронция, которые представлены на рисунках 3.14 и 3.15. Кривые характеризуются монотонным увеличением скорости окисления с ростом температуры и увеличением содержания стронция как при 10-минутной выдержке сплавов в окислительной атмосфере (кривая 1), так и при 20-минутной выдержке (кривая 2). Эта закономерность более четко выражается при исследованных температурах, о чем также свидетельствует уменьшение кажущейся энергии активации с ростом концентрации стронция.

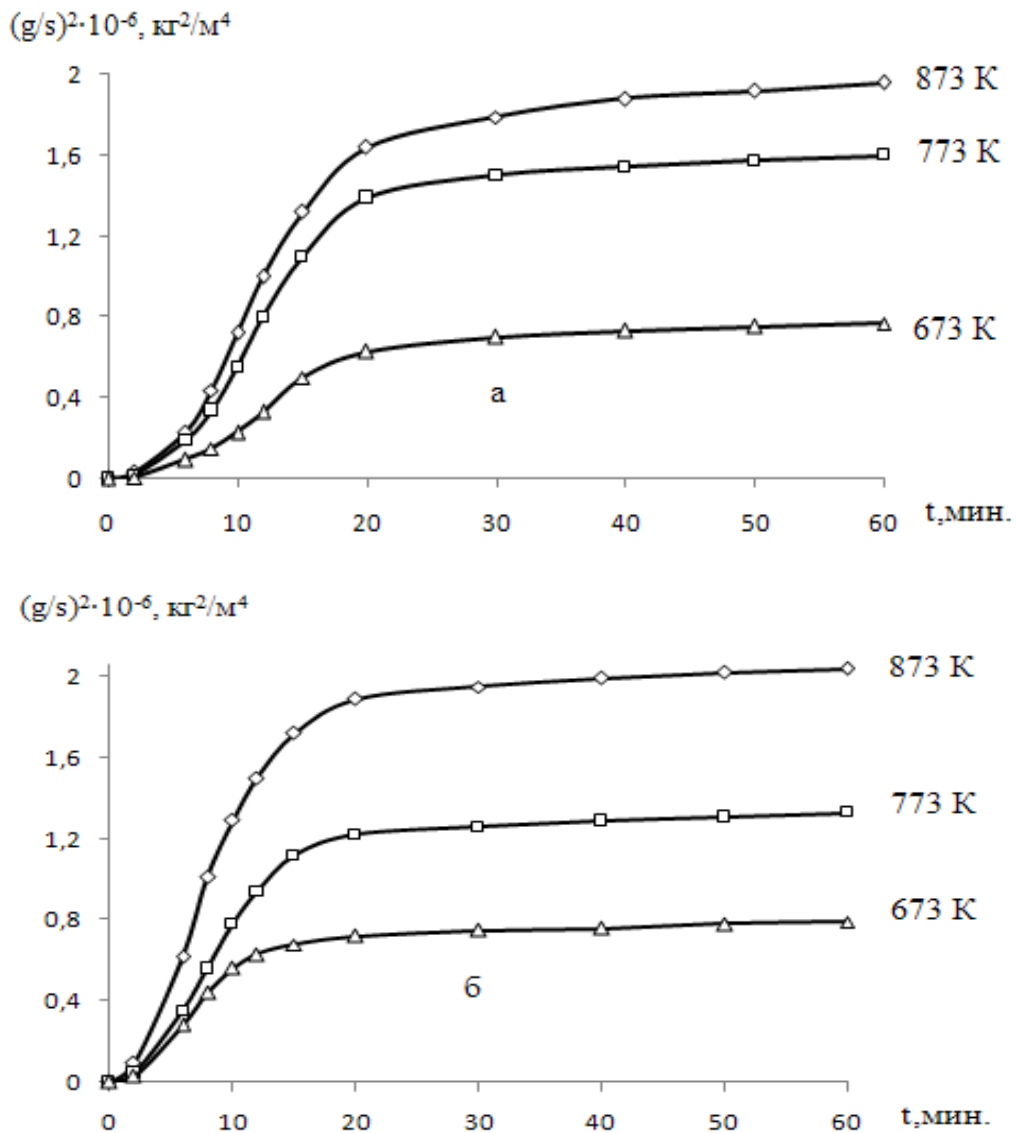


Рисунок 3.16 – Квадратические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с 0.005(а); 0.01(б) мас.% стронция.

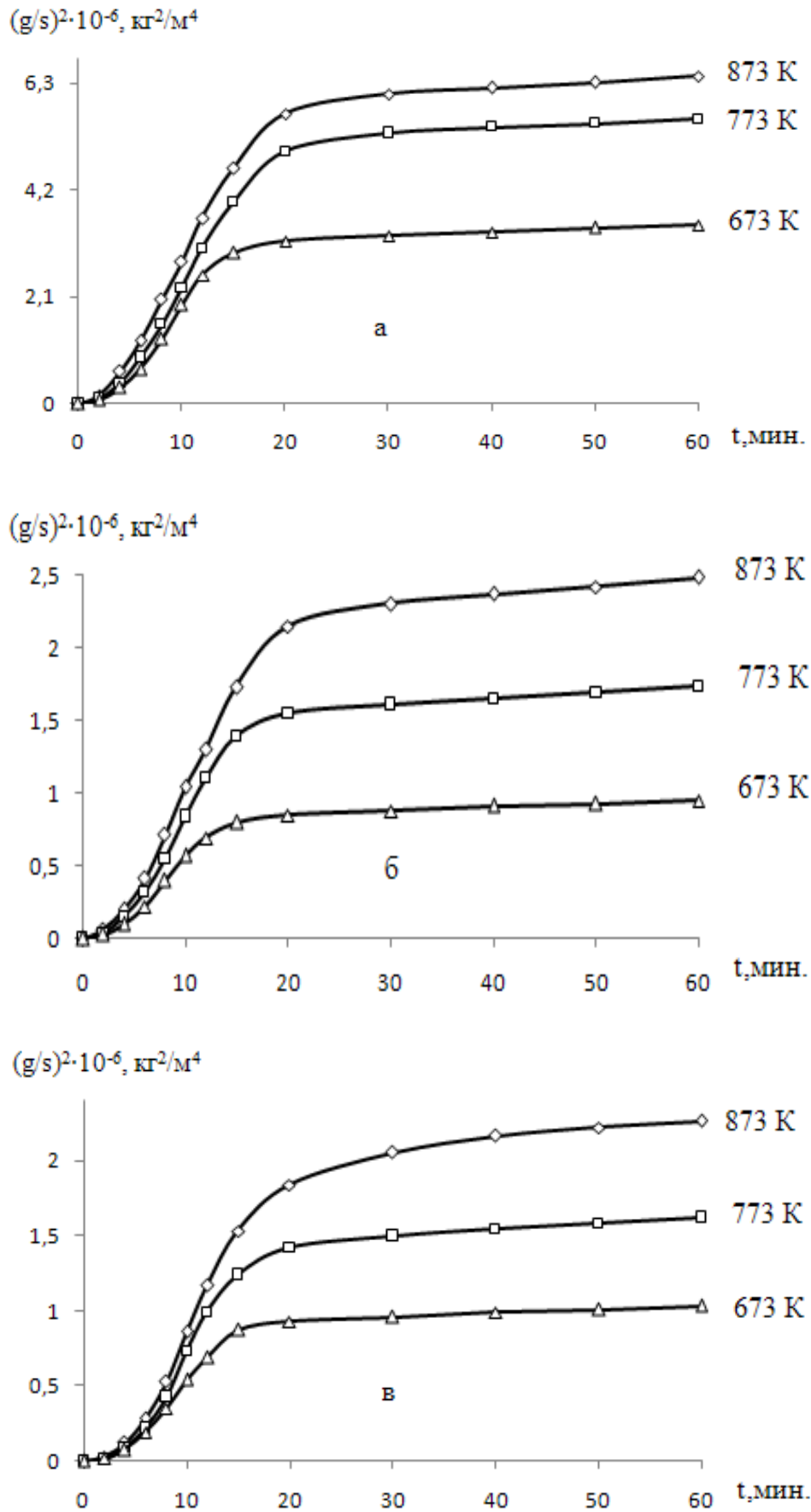


Рисунок 3.17 – Квадратические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 со стронцием, мас. %: 0.05(а); 0.1(б); 0.5(в).

Судя по нелинейной зависимости $(g/s)^2$ - t (рисунки 3.16 и 3.17) и данным таблицы 3.4, следует заключить, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости.

Таблица 3.4 – Полиномы кривых окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 со стронцием, в твёрдом состоянии

| Содержание стронция в сплаве АЖ2.18, | Температура окисления, К | Полиномы кривых окисления сплавов | Коэффициент регрессии, R^2 |
|--------------------------------------|--------------------------|--|------------------------------|
| 0.0 | 673 | $y = -4E-06x^4 + 0,0007x^3 - 0,0396x^2 + 0,9982x$ | 0,989 |
| | 773 | $y = -3E-06x^4 + 0,0006x^3 - 0,0406x^2 + 1,1812x$ | 0,987 |
| | 873 | $y = -4E-06x^4 + 0,0007x^3 - 0,0505x^2 + 1,4563x$ | 0,994 |
| 0.005 | 673 | $y = -1E-06x^5 + 9E-05x^4 - 0,003x^3 + 0,035x^2 +$ | 0,999 |
| | 773 | $0,377x$ | 0,999 |
| | 873 | $y = -3E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,006x^3 + 0,079x^2 +$ | 0,998 |
| 0.01 | 673 | $y = -1E-06x^5 - 2E-05x^4 + 0,001x^3 - 0,069x^2 +$ | 0,995 |
| | 773 | $1,266x$ | 0,998 |
| | 873 | $y = -1E-06x^4 + 0,001x^3 - 0,055x^2 + 1,336x$ | 0,998 |
| 0.05 | 673 | $y = 5E-05x^4 + 0,001x^3 - 0,070x^2 + 1,939x$ | 0,988 |
| | 773 | $y = -4E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,007x^3 + 0,057x^2 +$ | 0,999 |
| | 873 | $1,482x$ | 0,999 |
| 0.1 | 673 | $y = 1E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,044x^2 + 1,100x$ | 0,991 |
| | 773 | $y = -3E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,005x^3 + 0,044x^2 +$ | 0,999 |
| | 873 | $0,870x$ | 0,999 |
| 0.5 | 673 | $y = 3E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,035x^2 + 1,014x$ | 0,986 |
| | 773 | $y = -5E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,009x^3 + 0,109x^2 +$ | 0,998 |
| | 873 | $0,447x$ | 0,999 |

3.5. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ218 с барием

Исследования процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с барием от 0.005 до 0.5 мас.%, проводились при температурах 673, 773 и 873К. Химический состав сплавов и результаты исследования представлены в таблицах 3.5, 3.6 и на рисунках 3.18-3.24.

Таблица 3.5 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АЖ2.18 с барием, в твердом состоянии

| Содержание бария в сплаве АЖ2.18, мас.% | Температура окисления, К | Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$ | Кажущаяся энергия активации, кДж/моль |
|---|--------------------------|--|---------------------------------------|
| 0.0 | 673 | 1.96 | 149.0 |
| | 773 | 2.10 | |
| | 873 | 2.40 | |
| 0.005 | 673 | 2.02 | 132.0 |
| | 773 | 2.17 | |
| | 873 | 2.46 | |
| 0.01 | 673 | 2.13 | 123.1 |
| | 773 | 2.24 | |
| | 873 | 2.57 | |
| 0.05 | 673 | 2.37 | 111.5 |
| | 773 | 2.73 | |
| | 873 | 2.86 | |
| 0.1 | 673 | 2.86 | 97.6 |
| | 773 | 2.98 | |
| | 873 | 3.13 | |
| 0.5 | 673 | 3.00 | 53.9 |
| | 773 | 3.46 | |
| | 873 | 3.52 | |

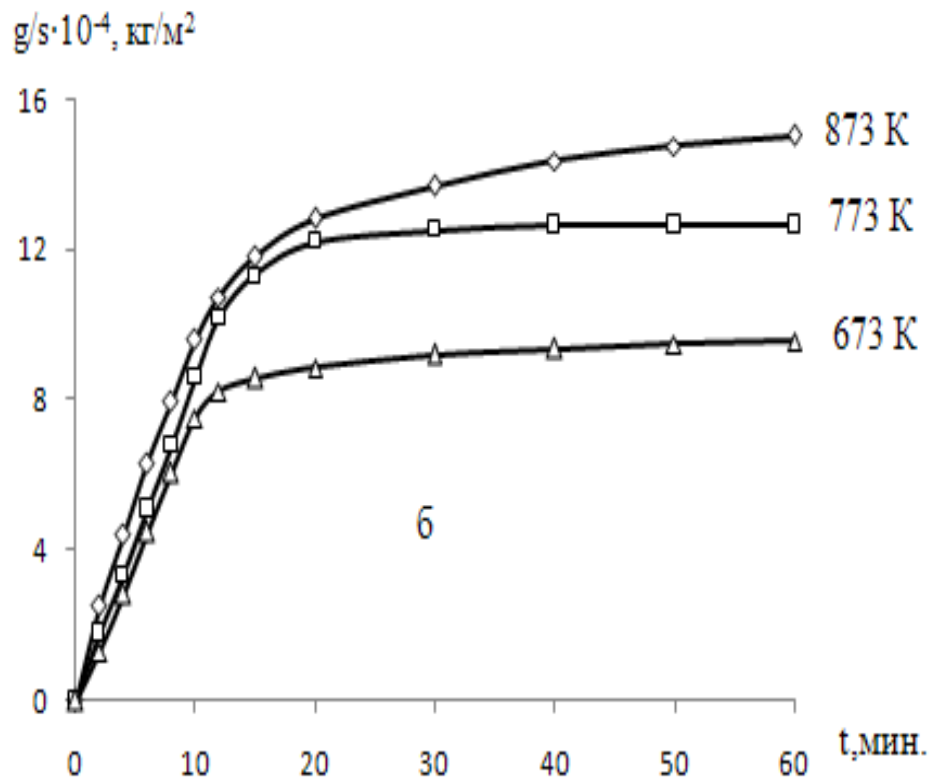
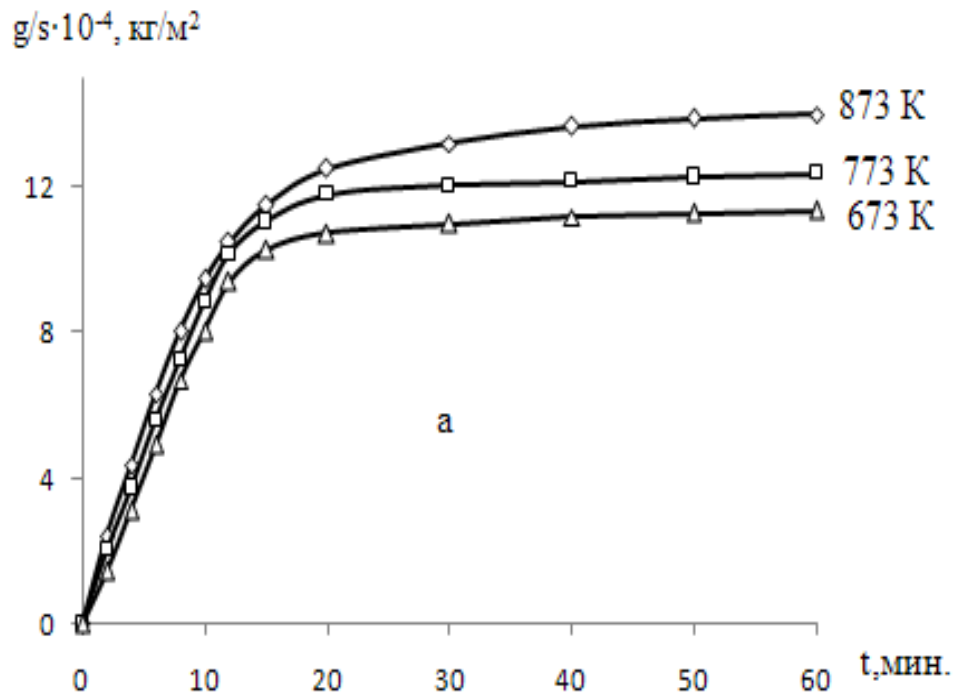


Рисунок 3.18 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с 0.005(а); 0.01(б) мас.% бария.

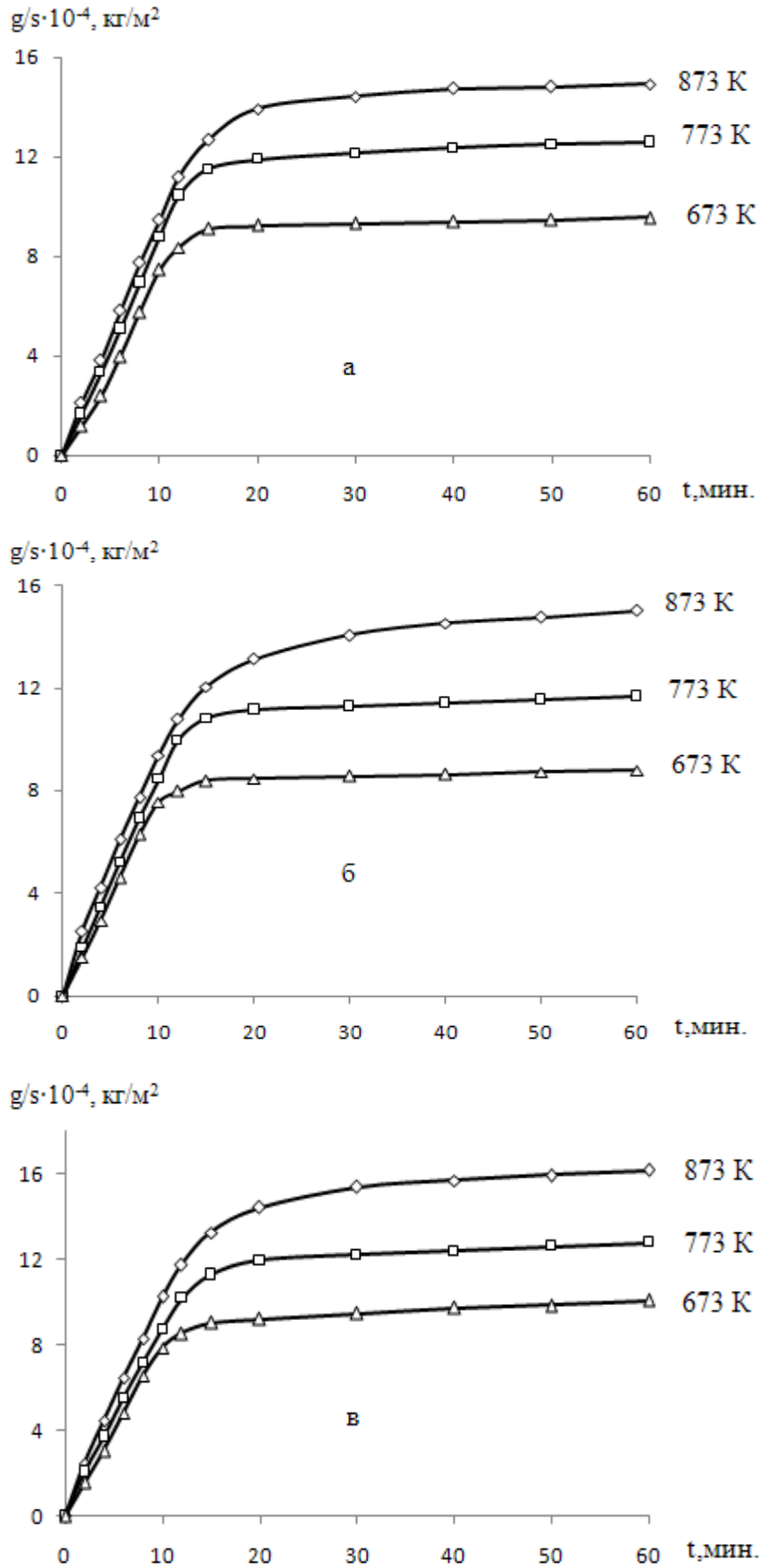


Рисунок 3.19 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с барием, мас. %: 0.05(а); 0.1(б); 0.5(в).

Динамика роста удельной массы образцов в зависимости от времени и температуры для алюминиевого сплава АЖ2.18 с барием (рисунок 3.18а, б) показывает, что с повышением температуры увеличивается скорость окисления. Сплав, содержащий более высокие концентрации бария, т.е. 0.05 мас.%, характеризуется относительно растянутым процессом формирования оксидной плёнки по сравнению с малолегированными сплавами (таблица 3.5). Такой механизм окисления объясняется образованием оксидов сложного состава на поверхности сплавов, которые характеризуются более высокими защитными свойствами.

Приведенные на рисунке 3.19 кинетические кривые окисления твердого алюминиевого сплава АЖ2.18 с барием способствуют некоторому увеличению истинной скорости окисления и соответственно уменьшению кажущейся энергии активации (таблица 3.5).

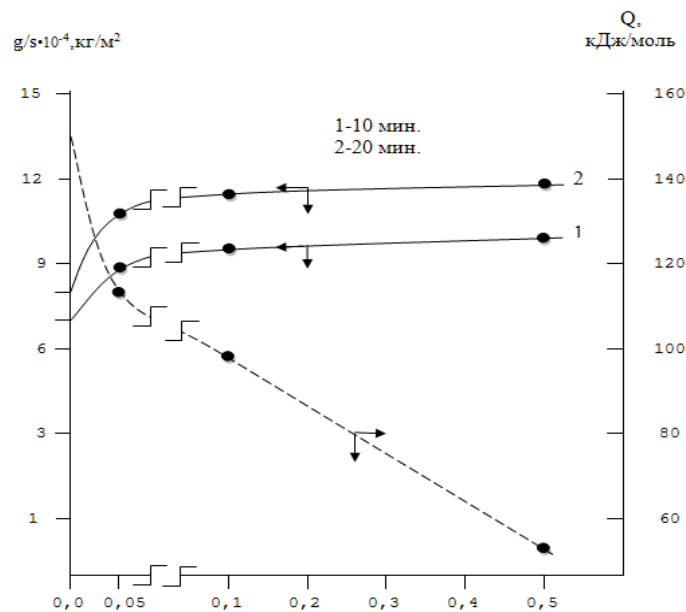


Рисунок 3.20 – Изохроны окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с барием при 673 К.

В обобщённом виде изохроны окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного барием, при 10 и 20 мин., приведены на рисунках 3.20 и 3.21. Добавка бария несколько увеличивает скорость окисления исходного сплава АЖ2.18, о чём свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации (таблица 3.5).

Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного барием, представлена на рисунке 3.22, которая показывает, что процесс окисления имеет прямолинейный характер.

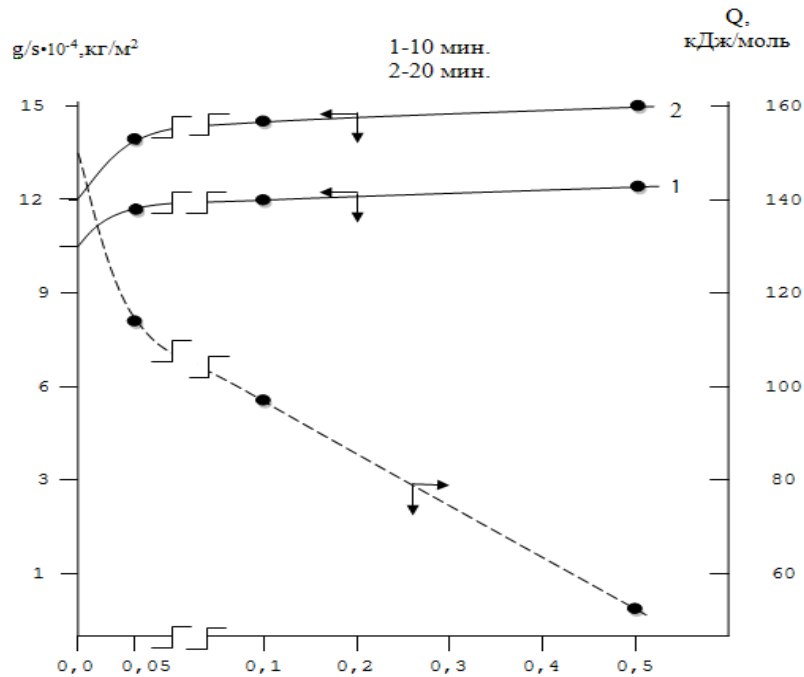


Рисунок 3.21 – Изохроны окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с барием при 873 К.

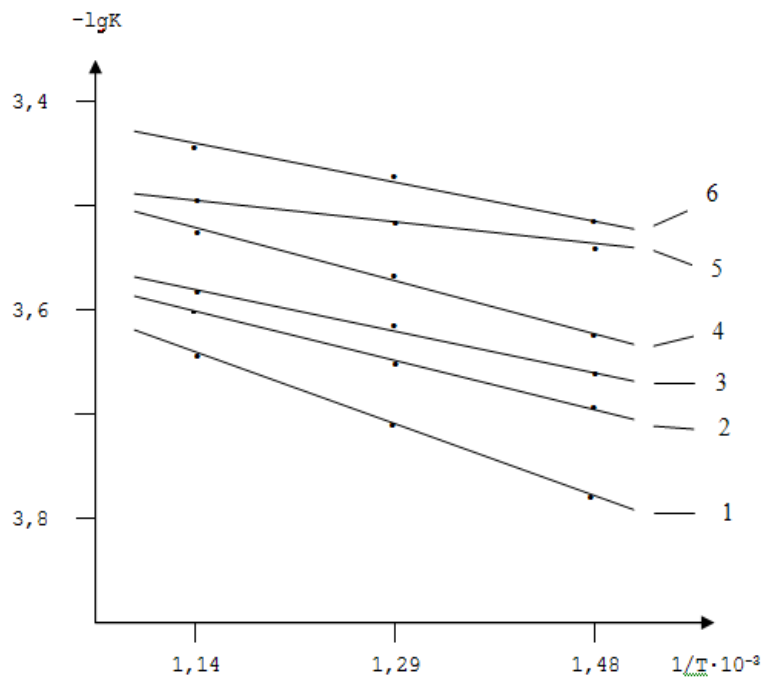


Рисунок 3.22 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для алюминиевого сплава АЖ2.18(1), модифицированного барием, мас. %: 0.005(2); 0.01(3); 0.05(4); 0.1(5); 0.5(6).

Таблица 3.6 – Полиномы кривых окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с барием, в твёрдом состоянии

| Содержание бария в сплаве АЖ2.18, мас.% | Температура окисления, К | Полиномы кривых окисления сплавов | Коэффициент регрессии, R ² |
|---|--------------------------|---|---------------------------------------|
| 0.0 | 673 | $y = -4E-06x^4 + 0,0007x^3 - 0,0396x^2 + 0,9982x$ | 0,989 |
| | 773 | $y = -3E-06x^4 + 0,0006x^3 - 0,0406x^2 + 1,1812x$ | 0,987 |
| | 873 | $y = -4E-06x^4 + 0,0007x^3 - 0,0505x^2 + 1,4563x$ | 0,994 |
| 0.005 | 673 | $y = -4E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,007x^3 + 0,069x^2 + 0,635x$ | 0,998 |
| | 773 | $y = -2E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,045x^2 + 1,249x$ | 0,994 |
| | 873 | $y = -2E-06x^5 + 1E-04x^4 - 0,002x^3 - 0,014x^2 + 1,209x$ | 0,999 |
| 0.01 | 673 | $y = -4E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,006x^3 + 0,048x^2 + 0,653x$ | 0,995 |
| | 773 | $y = -3E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,007x^3 + 0,070x^2 + 0,663x$ | 0,998 |
| | 873 | $y = -2E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,002x^3 - 0,010x^2 + 1,195x$ | 0,999 |
| 0.05 | 673 | $y = -5E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,009x^3 + 0,099x^2 + 0,384x$ | 0,995 |
| | 773 | $y = -5E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,009x^3 + 0,094x^2 + 0,587x$ | 0,998 |
| | 873 | $y = -3E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,006x^3 + 0,059x^2 + 0,819x$ | 0,999 |
| 0.1 | 673 | $y = -3E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,005x^3 + 0,031x^2 + 0,754x$ | 0,994 |
| | 773 | $y = -4E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,006x^3 + 0,058x^2 + 0,742x$ | 0,998 |
| | 873 | $y = -2E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,002x^3 + 0,001x^2 + 1,101x$ | 0,999 |
| 0.5 | 673 | $y = -4E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,006x^3 + 0,039x^2 + 0,758x$ | 0,996 |
| | 773 | $y = -3E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,005x^3 + 0,037x^2 + 0,865x$ | 0,999 |
| | 873 | $y = -2E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,004x^3 + 0,020x^2 + 1,097x$ | 0,999 |

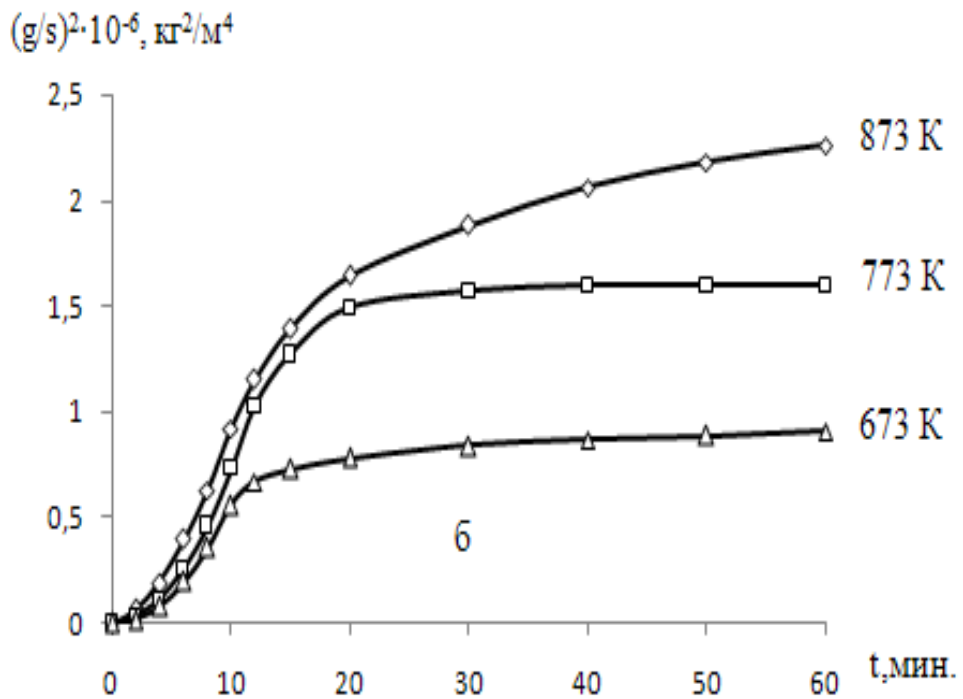
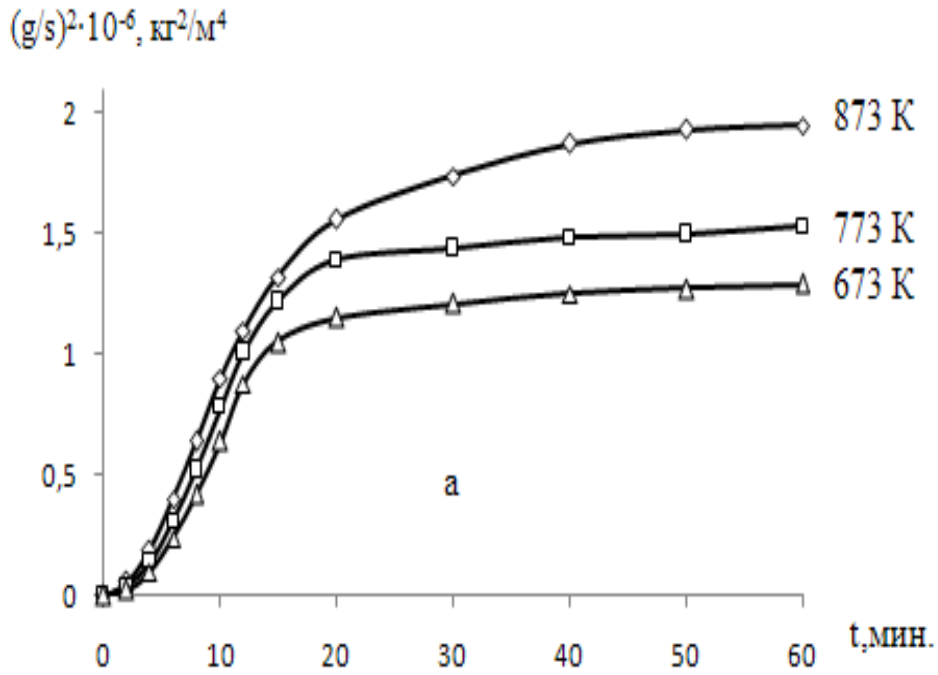


Рисунок 3.23 – Квадратические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с 0.005(а); 0.01(б) мас.% бария.

В таблице 3.6 приведены результаты обработки кривых окисления в виде зависимости $(g/s)^2$ - τ (рисунок 3.23 и 3.24) для алюминиевого сплава АЖ2.18, содержащего от 0.005 до 0.5 мас.% бария. Следует заключить, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости.

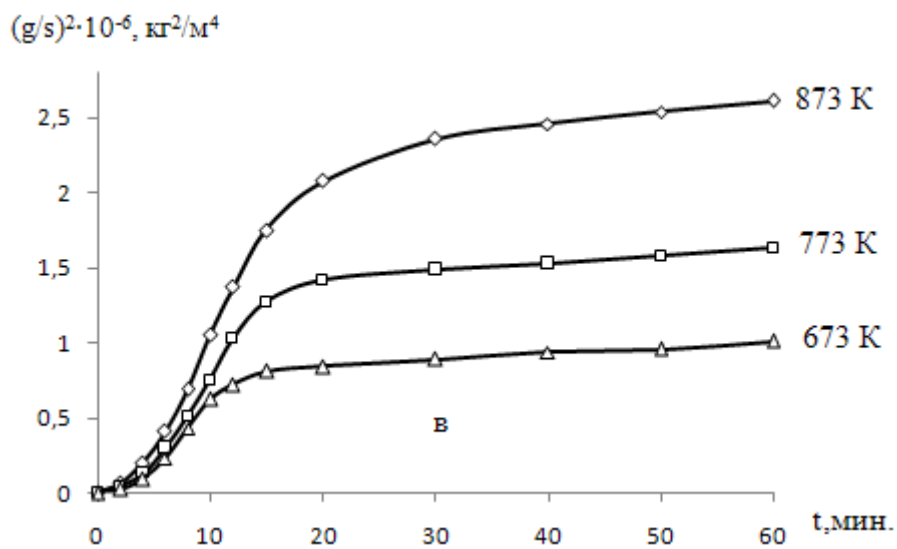
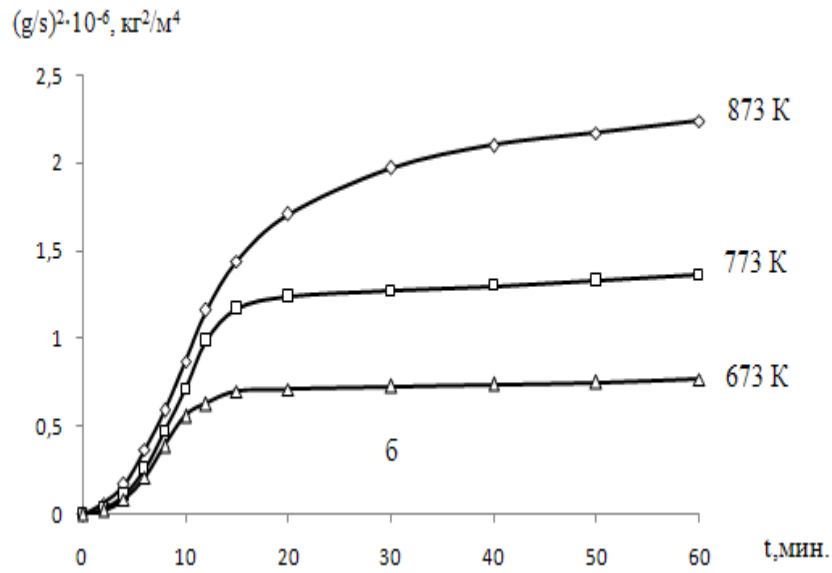
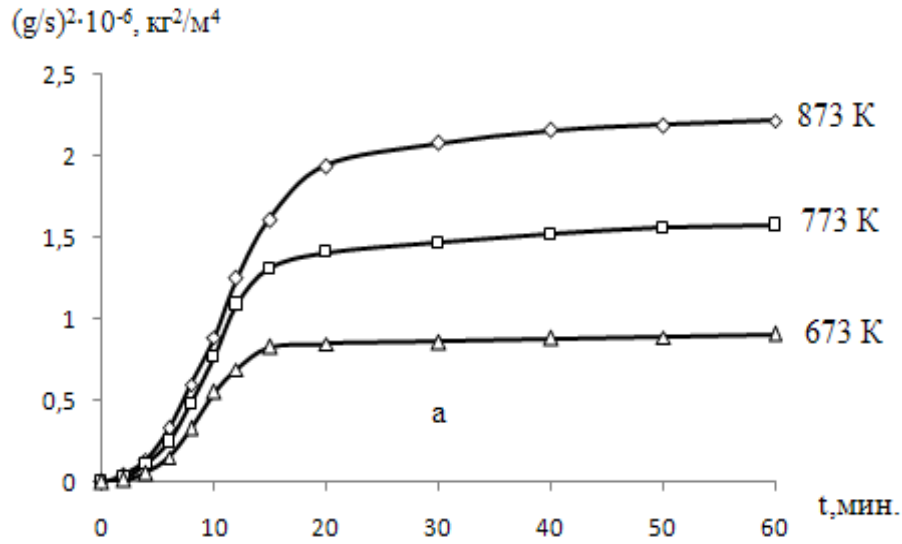


Рисунок 3.24 – Квадратические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с барием, мас. %: 0.05(а); 0.1(б); 0.5(в).

3.6. Заключение к главе 3 [88-90]

Исследование кинетики окисления твердых металлов и сплавов с кислородом газовой фазы представляет научный и практический интерес.

Результаты исследования кинетики окисления сплава АЖ2.18, модифицированного ЩЗМ, приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, в твердом состоянии от содержания кальция, стронция и бария

| Содержание компонентов в сплаве АЖ2.18, масс.% | Кажущаяся энергия активации, кДж/моль | | | | | |
|--|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|
| | Добавка, масс.% | | | | | |
| | 0.0 | 0.005 | 0.01 | 0.05 | 0.1 | 0.5 |
| Ca | 149.0 | 146.3 | 140.4 | 130.6 | 116.7 | 80.0 |
| Sr | 149.0 | 139.4 | 126.7 | 115.0 | 105.5 | 69.7 |
| Ba | 149.0 | 132.0 | 123.1 | 111.5 | 97.6 | 53.9 |

Видно, что при переходе от сплавов с кальцием к сплавам с барием окисление сплавов растёт, о чём свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации сплавов. Важную информацию о процессе окисления сплавов можно получить, исследуя продукты их окисления. Изучение продуктов окисления сплавов ИК-спектроскопическим методом показало, что они в основном состоят из оксида алюминия (410, 435, 455-470, 520-600 см^{-1}). В сплавах с высоким содержанием ЩЗМ (0.5 мас.%) обнаружены полосы поглощения, относящийся к оксидам щелочноземельных металлов, так CaO (858 см^{-1}); SrO (400, 425, 700-705, 860-1070 $^{-1}$); BaO (402, 693, 860, 1060 см^{-1}). На ИК спектрах сплавов встречаются полосы поглощения, относящиеся к оксиду железа FeO, Fe₂O₃. Также встречаются отдельные полосы поглощения при 840, 875, 1080, 1440 см^{-1} , и при 677, 850, 826 и т.д., которые относятся к оксидам сложного состава типа 3SrO. Al₂O₃; SrO. Al₂O₃. 3CaO. Al₂O₃; CaO. Al₂O₃.

ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АЖ2.18, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

4.1. Материалы и методика исследования анодных свойств сплава АЖ2.18 с щелочноземельными металлами [91-109]

Сплавы для исследования получали из лигатуры АЖ2.18 и кальция металлического марки КМ1(ТУ 48-40-215-72), стронция металлического марки СтМ1(ту 48-4-173-72), бария металлического марки БаМ1(ТК 48-4-465-85). Предварительно синтезировали лигатуры АЖ2.18 в шахтных лабораторных печах типа СШОЛ. Шихтовку сплавов проводили с учётом угара АЖ2.18 и щелочноземельных металлов в электрических шахтных печах. Дальнейшим исследованиям подвергали сплавы, вес которых отличался от веса шихты не более чем на 0.5мас. %. Из полученных сплавов в графитовой изложнице отливали цилиндрические образцы диаметром 8 мм и длиной 140мм, торцевая часть которых служила рабочим электродом.

Электрохимические испытания образцов проводили в потенциодинамическом режиме на потенциостате ПИ-50-1.1 со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с, с программаторов ПР-8 и самозаписью на ЛКД-4, в среде электролита NaCl. Температуру раствора поддерживали постоянно 20⁰С с помощью термостата МЛШ-8 [91-109].

Расчет тока коррозии как основной электрохимической характеристики процесса коррозии проводили по катодной кривой с учетом таффеловской наклонной $vk = 0.12$ 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:

$$K = i_{кор.} \cdot k,$$

где $k = 0.335$ г/А · час для алюминия. Подробная методика снятия поляризационных кривых представлена в работах [105].

Для электрохимических исследований образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питингообразования (рисунок 4.1, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении (рисунок 4.1, кривая II) и по пересечению кривых I и II определяли величину потенциала репассивации. Далее шли в катодную область до значения потенциала $-1,1$ В для удаления оксидных плёнок с поверхности электрода (рисунок 4.1, кривая III) в результате подщелачивания при электродной поверхности. Наконец, образцы поляризовали вновь в положительном направлении и из анодных кривых определяли основные электрохимические параметры (рисунок 4.1, кривая IV).

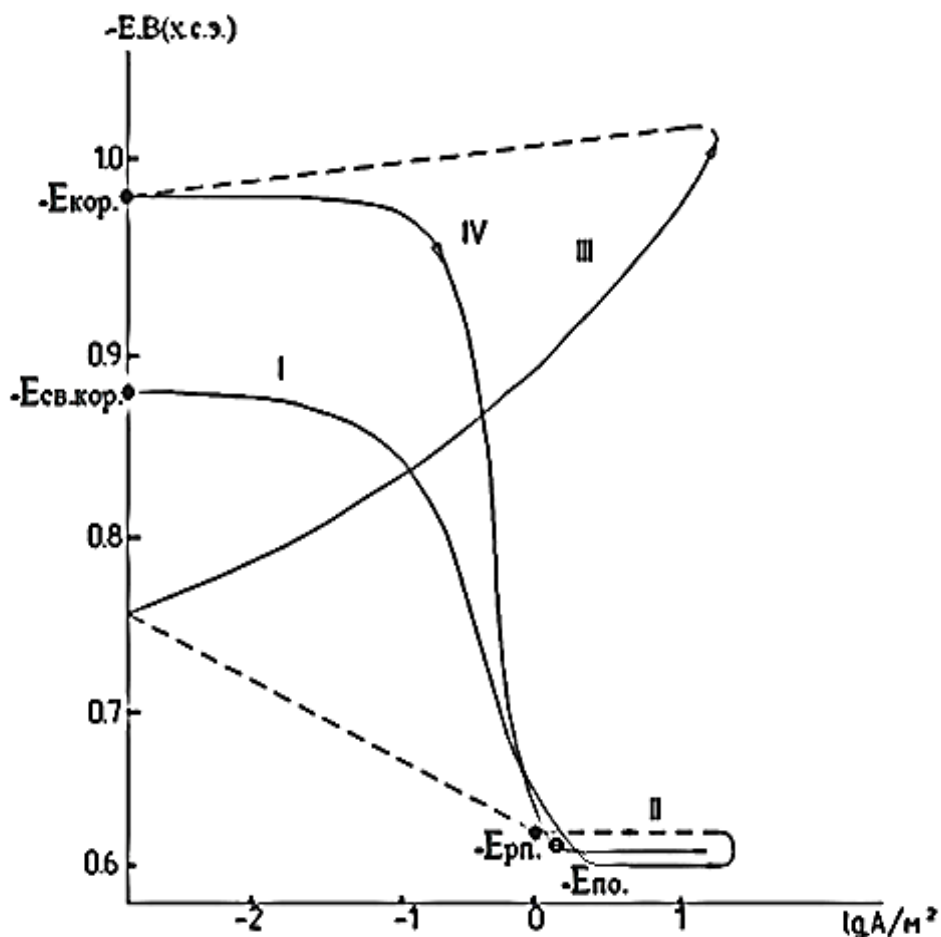


Рисунок 4.1 – Полная поляризационная 2мВ/с кривая сплава АЖ2.18, в среде электролита 3%-ного NaCl.

4.2. Потенциодинамическое исследование сплава АЖ2.18, модифицированного кальцием

Результаты проведенные исследования свидетельствуют, что в первые минуты погружения сплава в раствор электролита NaCl происходит резкое смещение потенциала в положительную область. У сплавов с кальцием стабилизация потенциала коррозии наблюдается в течение 30-40 мин. Динамика изменения потенциала свободной коррозии в среде электролита NaCl разной концентрации похожа (таблица 4.1, рисунок 4.2).

Таблица 4.1 - Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Е_{св.кор.},В) сплава АЖ2.18 от содержания кальция, в среде 3%- ного NaCl

| Время выдержки, минут | Содержание кальция, мас. % | | | | | |
|-----------------------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0.0 | 0.005 | 0.01 | 0.05 | 0.1 | 0.5 |
| 0 | 0.950 | 0.940 | 0.900 | 0.890 | 0.886 | 0.870 |
| 1/8 | 0.920 | 0.910 | 0.897 | 0.888 | 0.880 | 0.864 |
| 1/4 | 0.910 | 0.900 | 0.895 | 0.882 | 0.874 | 0.860 |
| 1/2 | 0.900 | 0.895 | 0.890 | 0.876 | 0.870 | 0.857 |
| 1 | 0.896 | 0.890 | 0.888 | 0.870 | 0.860 | 0.852 |
| 2 | 0.892 | 0.888 | 0.884 | 0.864 | 0.854 | 0.846 |
| 3 | 0.886 | 0.884 | 0.880 | 0.860 | 0.850 | 0.842 |
| 4 | 0.880 | 0.880 | 0.874 | 0.857 | 0.845 | 0.836 |
| 5 | 0.878 | 0.874 | 0.870 | 0.855 | 0.843 | 0.835 |
| 10 | 0.872 | 0.870 | 0.868 | 0.854 | 0.840 | 0.833 |
| 15 | 0.868 | 0.867 | 0.865 | 0.850 | 0.838 | 0.830 |
| 20 | 0.864 | 0.862 | 0.860 | 0.847 | 0.835 | 0.826 |
| 30 | 0.862 | 0.860 | 0.858 | 0.844 | 0.830 | 0.824 |
| 40 | 0.860 | 0.860 | 0.856 | 0.844 | 0.830 | 0.820 |
| 50 | 0.860 | 0.860 | 0.856 | 0.844 | 0.830 | 0.820 |
| 60 | 0.860 | 0.860 | 0.856 | 0.844 | 0.830 | 0.820 |

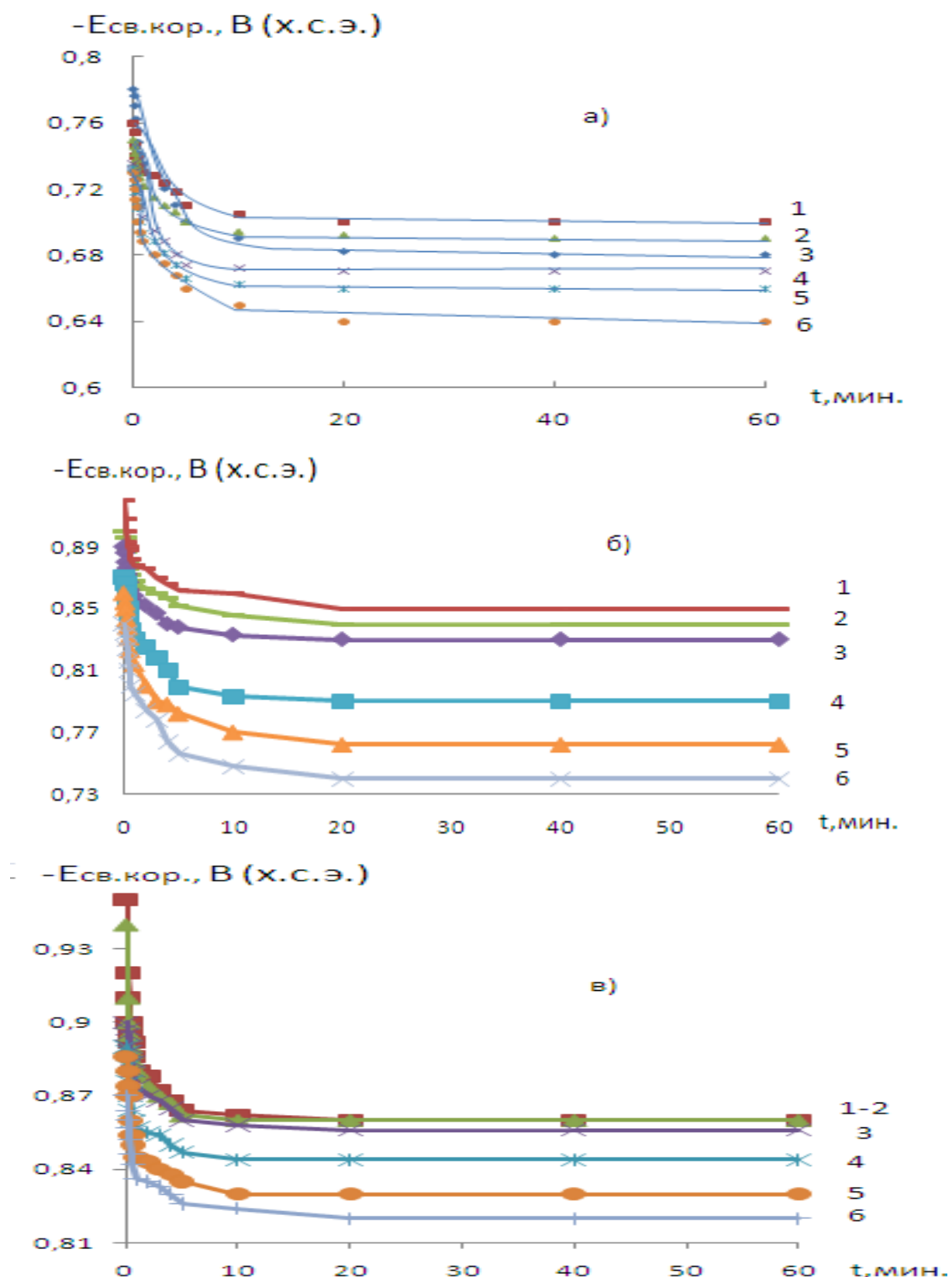


Рисунок 4.2 – Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава АЖ2.18, содержащего кальций, мас. %: 0 (1), 0.005(2), 0.01(3), 0.05(4), 0.1(5), 0.5(6), в среде электролита: 0.03% (а); 0.3% (б) и 3% - ного (в) NaCl.

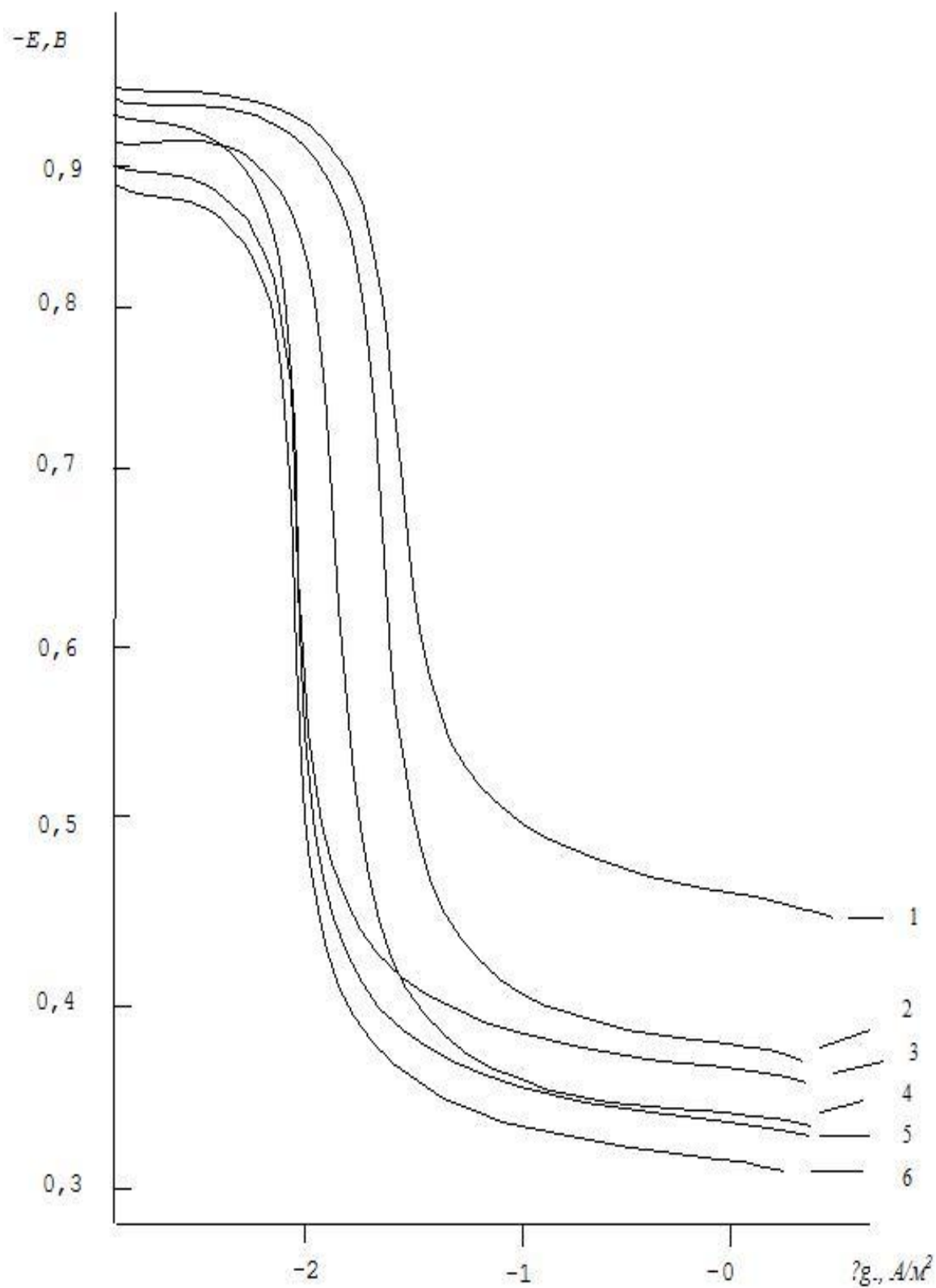


Рисунок 4.3 – Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплава АЖ2.18, содержащего кальций, мас.‰: 0(1), 0.005(2), 0.01(3), 0.05(4), 0.1(5), 0.5(6), в среде электролита 0.03% - ного NaCl.

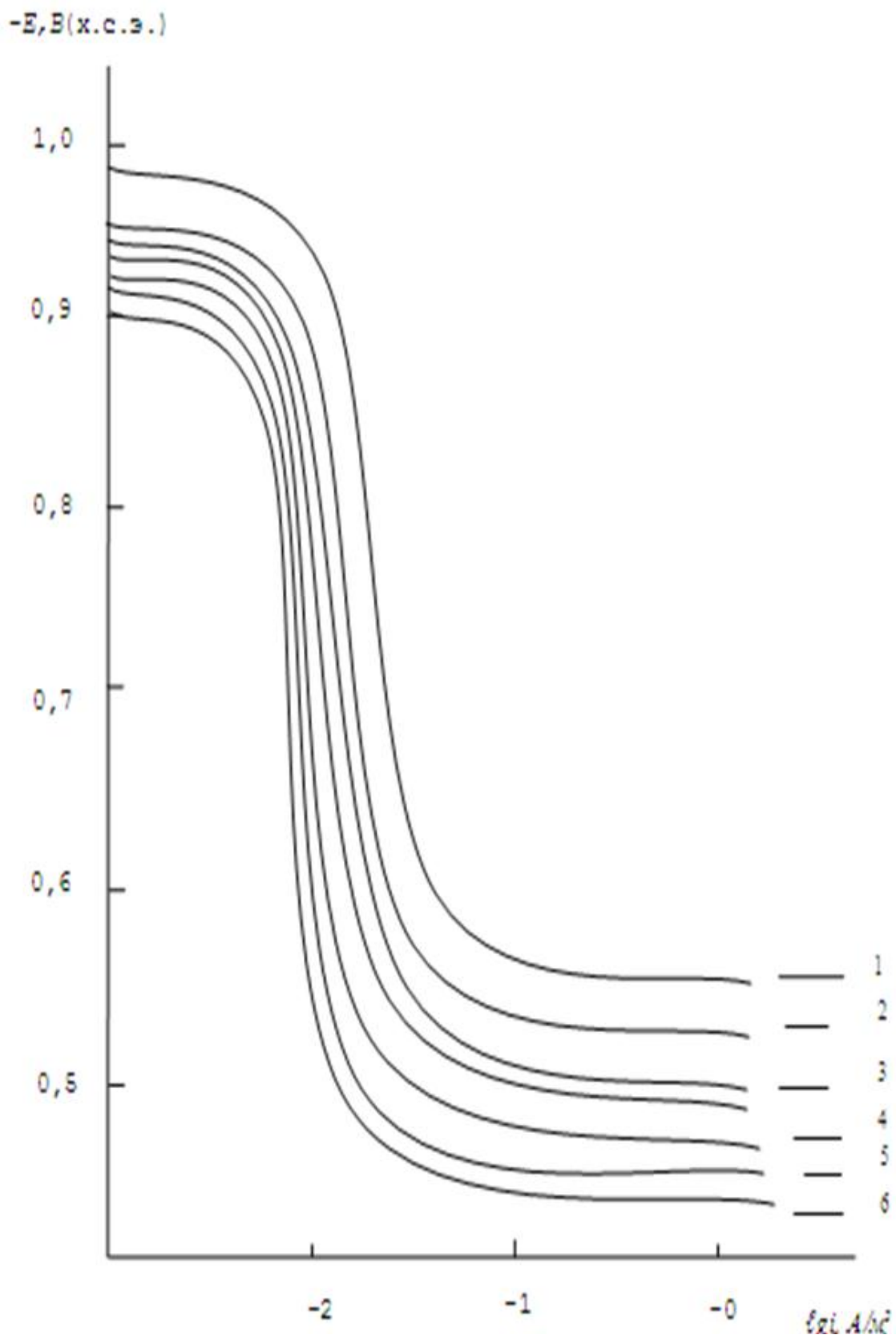


Рисунок 4.4 – Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплава АЖ2.18, содержащего кальций, мас. %: 0(1), 0.005(2), 0.01(3), 0.05(4), 0.1(5), 0.5(6), в среде электролита 0.3% - ного NaCl.

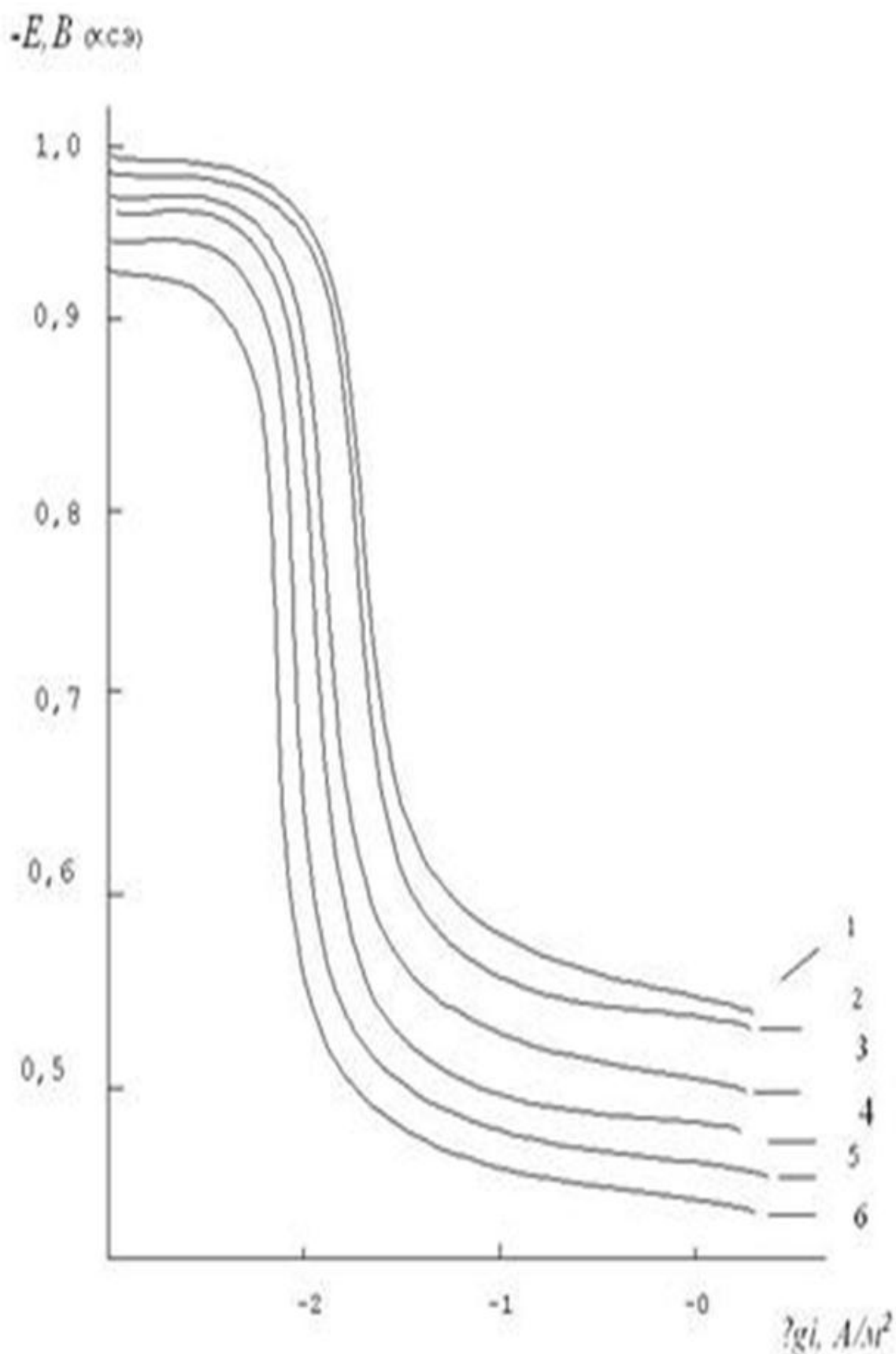


Рисунок 4.5 – Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплава АЖ2.18, содержащего кальций, мас. %: 0(1), 0.005(2), 0.01(3), 0.05(4), 0.1(5), 0.5(6), в среде электролита 3% - ного NaCl.

Скорость коррозии сплавов, содержащих 0.005-0.5% кальция, почти в 1.5 раза меньше, чем у исходного алюминиевого сплава АЖ2.18 (таблица 4.2). Добавки кальция к сплаву АЖ2.18 способствуют снижению скорости анодной коррозии, о чём свидетельствует смещение анодных кривых легированных сплавов в более положительную область потенциалов (рисунок 4.3-4.5). При этом по мере увеличения концентрации хлорид – иона в электролите NaCl скорость коррозии сплавов увеличивается независимо от содержания модифицирующего компонента, что сопровождается смещением потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации в положительную область.

Применительно к настоящим исследованиям следует отметить, что в целом с ростом концентрации хлорид – иона в 10 (0.03% и 0.3% NaCl) и 100 (0.03% и 3% NaCl) раз потенциал питтингообразования исходного сплава АЖ2.18 и сплавов с кальцием смещаются в отрицательную область значений. Так, для исходного сплава АЖ2.18 при перехода от концентрации 0.03%, к 0.3% и 3% - ного NaCl $E_{п.о.}$ составляет соответственно -0.484 В, -0.560 В и -0,600 В. Аналогичным образом изменяются потенциалы свободной коррозии (стационарный потенциал) и коррозии. Таким образом, увеличение концентрации хлорид – ион способствует росту питтинговой коррозии сплавов, о чём свидетельствует величина скорости анодной коррозии сплавов. Так, если скорость коррозии исходного сплава в среде 0.03%- ного NaCl составляет -0.130 А/м^2 , то в среде 3%- ного NaCl -0.170 А/м^2 (таблица 4.2).

4.3. Анодное поведение сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием

Результаты исследований представлены в таблице 4.3, 4.4 и на рисунке 4.6, где обобщены временная зависимость потенциала свободной коррозии (стационарного потенциала) сплава АЖ2.18, модифицированного различным количеством стронция, в средах 0.03%, 0.3 и 3%-ного NaCl. Результаты исследования свидетельствуют, что в первые минуты погружения сплава в раствор электролита NaCl происходит резкое смещение потенциала в положительную область. У сплавов со стронцием стабилизация потенциала коррозии наблюдается в течение 30-40 мин. Динамика изменения потенциала

свободной коррозии в среде электролита NaCl различной концентрации имеет одинаковый характер.

Исследования показывают, что добавки стронция в пределах 0.005-0.5 мас.% способствуют смещению потенциала свободной коррозии в положительную область во всех исследованных средах электролита NaCl. При этом потенциалы питингообразования и репассивации также смещаются в положительную область значений (таблица 4.4).

Таблица 4.3 – Временная зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава АЖ2.18 от содержания стронция, в среде электролита 3%- ного NaCl

| Время выдержки, минут | Содержание стронция, мас. % | | | | | |
|-----------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0.0 | 0.005 | 0.01 | 0.05 | 0.1 | 0.5 |
| 0 | 0.950 | 0.900 | 0.895 | 0.890 | 0.884 | 0.876 |
| 1/8 | 0.920 | 0.896 | 0.890 | 0.886 | 0.880 | 0.870 |
| 1/4 | 0.910 | 0.890 | 0.888 | 0.880 | 0.876 | 0.864 |
| 1/2 | 0.900 | 0.886 | 0.884 | 0.877 | 0.870 | 0.860 |
| 1 | 0.896 | 0.883 | 0.880 | 0.870 | 0.865 | 0.855 |
| 2 | 0.892 | 0.880 | 0.877 | 0.865 | 0.858 | 0.848 |
| 3 | 0.886 | 0.876 | 0.872 | 0.860 | 0.853 | 0.843 |
| 4 | 0.880 | 0.870 | 0.867 | 0.856 | 0.847 | 0.839 |
| 5 | 0.878 | 0.868 | 0.865 | 0.852 | 0.842 | 0.833 |
| 10 | 0.872 | 0.864 | 0.860 | 0.848 | 0.835 | 0.827 |
| 15 | 0.868 | 0.862 | 0.856 | 0.844 | 0.830 | 0.820 |
| 20 | 0.864 | 0.860 | 0.852 | 0.840 | 0.824 | 0.814 |
| 30 | 0.862 | 0.860 | 0.850 | 0.838 | 0.820 | 0.808 |
| 40 | 0.860 | 0.860 | 0.848 | 0.836 | 0.818 | 0.805 |
| 50 | 0.860 | 0.860 | 0.848 | 0.832 | 0.818 | 0.800 |
| 60 | 0.860 | 0.860 | 0.848 | 0.832 | 0.818 | 0.800 |

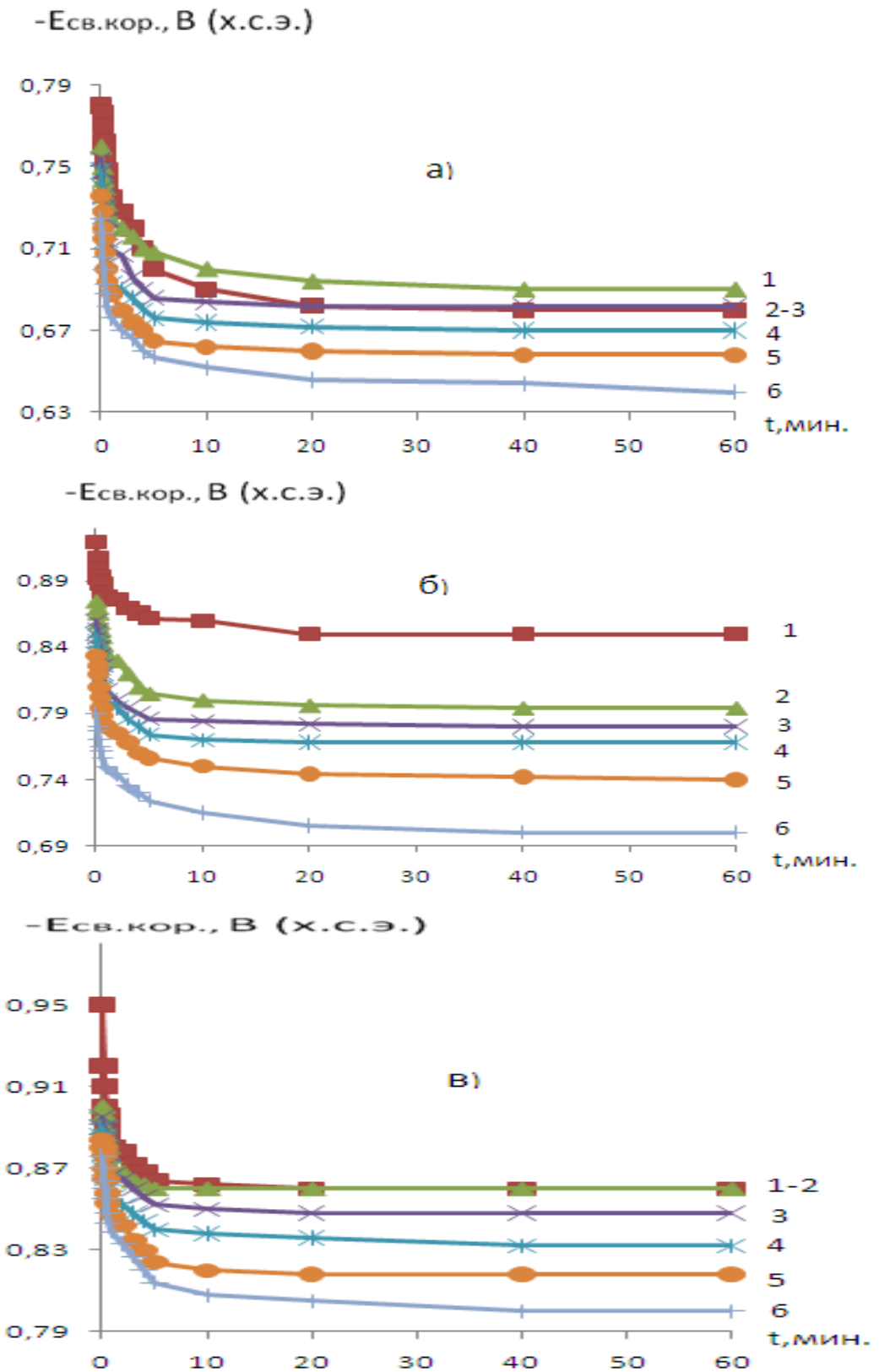


Рисунок 4.6 – Временная зависимость потенциала(х.с.э.) свободной коррозии сплава АЖ2.18, содержащего стронций, мас.% : 0 (1), 0.005(2), 0.01(3), 0.05(4), 0.1(5), 0.5(6), в среде электролита: 0.03% (а); 0.3% (б) и 3% - ного (в) NaCl.

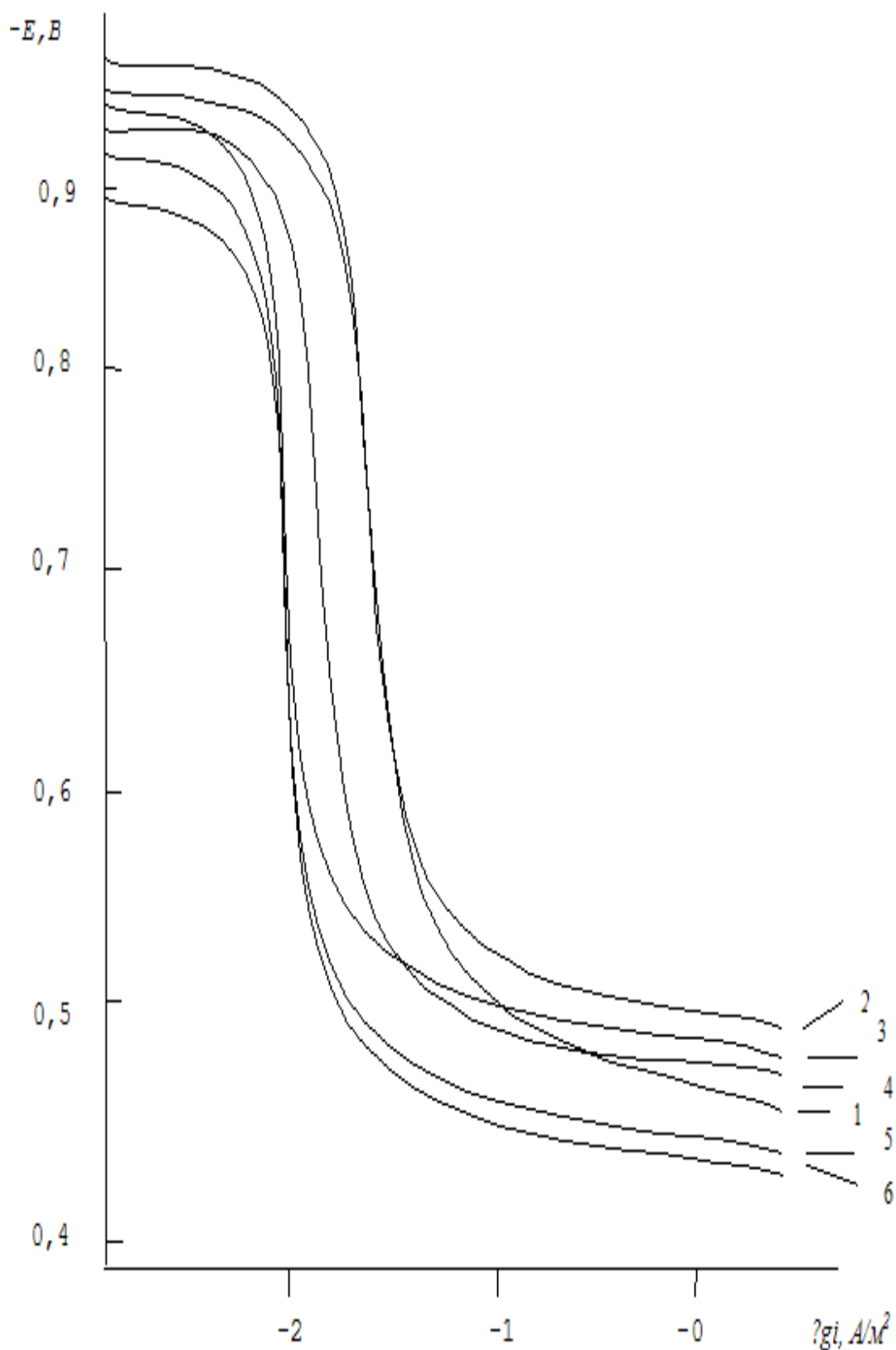


Рисунок 4.7 – Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплава АЖ2.18, содержащего стронций, мас. %: 0(1), 0.005(2), 0.01(3), 0.05(4), 0.1(5), 0.5(6), в среде электролита 0.03% -ного (б) NaCl.

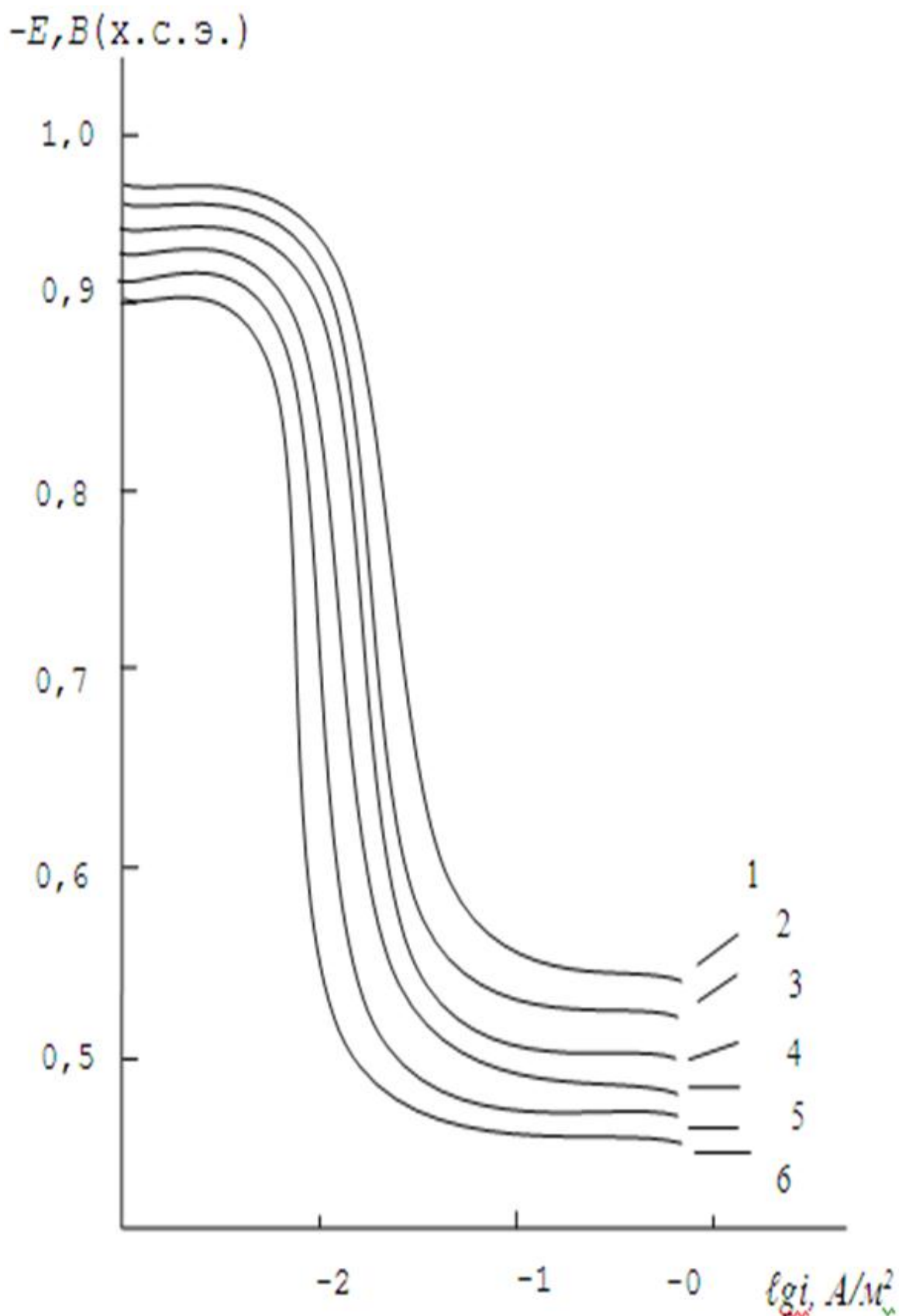


Рисунок 4.8 – Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплава АЖ2.18, содержащего стронций, мас. %: 0(1), 0.005(2), 0.01(3), 0.05(4), 0.1(5), 0.5(6), в среде электролита 0.3% -ного (б) NaCl.

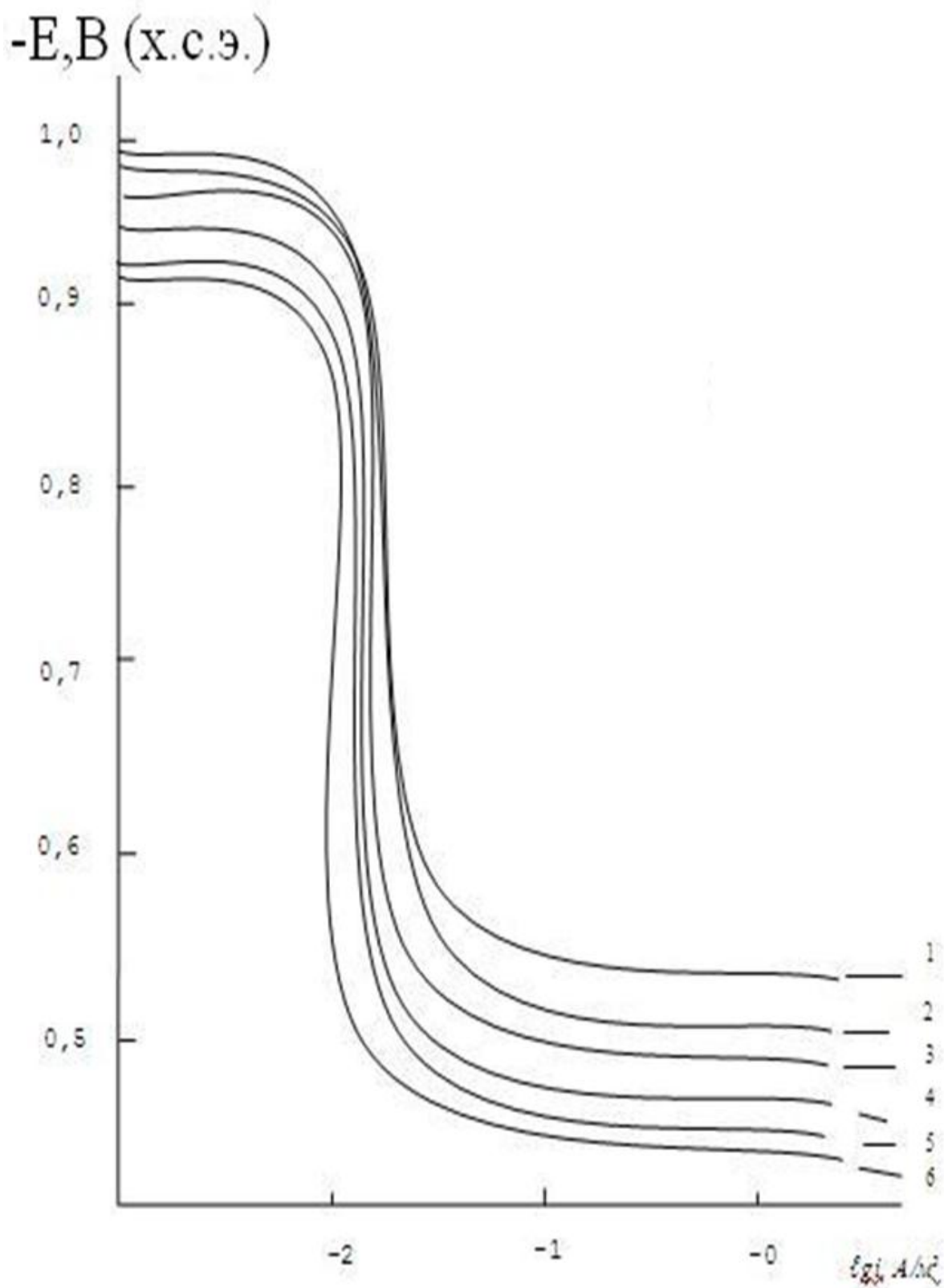


Рисунок 4.9 – Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплава АЖ2.18, содержащего стронций, мас. %: 0(1), 0.005(2), 0.01(3), 0.05(4), 0.1(5), 0.5(6), в среде электролита 3% -ного (б) NaCl.

При этом по мере увеличения концентрации хлорид – иона в электролите NaCl скорость коррозии сплавов увеличивается независимо от содержания легирующего компонента – стронция, что сопровождается смещением в положительную область потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации.

Как известно, алюминий в хлоридсодержащих растворах подвергается питтинговой коррозии. При этом адсорбционный Cl^- ион образует растворимый комплекс с металлом, который диффундирует в раствор. При этом адсорбция хлорида идёт в тех местах, которые в последующем являются зародышами питтингов. По данным [105], адсорбция хлорида зависит от потенциала электрода. Отмечен рост концентрации хлорид – иона в оксидной пленке при потенциале коррозии вблизи потенциала питтингообразования. Хлорид-ион находился на внешней поверхности плёнки толщиной 15-20 Å⁰.

Применительно к настоящей работе следует отметить, что с увеличением концентрации хлорид - ионов потенциал питтингообразования уменьшается (таблица 4.4). Скорость инициирования питтингов увеличивается с ростом концентрации хлорид – иона. Показано, что в нейтральных хлоридных электролитах pH среды внутри питтингов, щелей, коррозионных трещин поверхности алюминия достигает значения 3.2-3.5, когда в основном растворе pH=7,0-7,8 [105]. Снижение pH раствора сокращает продолжительность инкубационного периода питтингов и щелевой коррозии и ускоряет её развитие.

Модифицирование сплава АЖ2.18 стронцием способствует облагораживанию электрохимических потенциалов исходного сплава, что способствует снижению скорости коррозии в исследованной среде электролита NaCl различной концентрации. Как выше отмечалось, сплав АЖ2.18 является эвтектическим составом и состоит из включений $\alpha\text{-Al}$ -го твердого раствора и кристаллов FeAl_3 . Модифицирование стронцием способствует измельчению кристаллов эвтектики, следствием которого является повышение коррозионной устойчивости тройных сплавов в агрессивной среде электролита NaCl.

4.4. Повышение анодной устойчивости сплава АЖ2.18, модифицированием барием

Результаты исследования свидетельствуют, что впервые минуты погружения сплава в раствор электролита NaCl происходит резкое смещение потенциала в положительную область. У сплавов с барием стабилизация потенциала коррозии наблюдается в течение 30-40 мин. Добавки бария в пределах 0.005-0.5 мас.% способствуют смещению потенциала свободной коррозии в положительную область, в среде 3%-ного NaCl (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии (-Е_{св.кор.},В) сплава АЖ2.18 от содержания бария, в среде 3%- ногоNaCl.

| Время выдержки, минут | Содержание бария, мас. % | | | | | |
|-----------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0.0 | 0.005 | 0.01 | 0.05 | 0.1 | 0.5 |
| 0 | 0.950 | 0.900 | 0.890 | 0.885 | 0.862 | 0.850 |
| 1/8 | 0.920 | 0.898 | 0.888 | 0.880 | 0.855 | 0.846 |
| 1/4 | 0.910 | 0.896 | 0.882 | 0.875 | 0.850 | 0.840 |
| 1/2 | 0.900 | 0.894 | 0.878 | 0.870 | 0.846 | 0.837 |
| 1 | 0.896 | 0.890 | 0.875 | 0.867 | 0.842 | 0.833 |
| 2 | 0.892 | 0.888 | 0.870 | 0.863 | 0.840 | 0.830 |
| 3 | 0.886 | 0.884 | 0.868 | 0.860 | 0.837 | 0.827 |
| 4 | 0.880 | 0.880 | 0.866 | 0.855 | 0.834 | 0.824 |
| 5 | 0.878 | 0.877 | 0.864 | 0.852 | 0.832 | 0.820 |
| 10 | 0.872 | 0.873 | 0.860 | 0.848 | 0.830 | 0.816 |
| 15 | 0.868 | 0.869 | 0.855 | 0.844 | 0.824 | 0.810 |
| 20 | 0.864 | 0.865 | 0.850 | 0.840 | 0.820 | 0.804 |
| 30 | 0.862 | 0.862 | 0.848 | 0.838 | 0.816 | 0.800 |
| 40 | 0.860 | 0.860 | 0.845 | 0.835 | 0.813 | 0.800 |
| 50 | 0.860 | 0.858 | 0.840 | 0.832 | 0.810 | 0.798 |
| 60 | 0.860 | 0.858 | 0.840 | 0.832 | 0.810 | 0.798 |

Динамика изменения потенциала свободной коррозии в среде электролита NaCl представлена на рисунке 4.10.

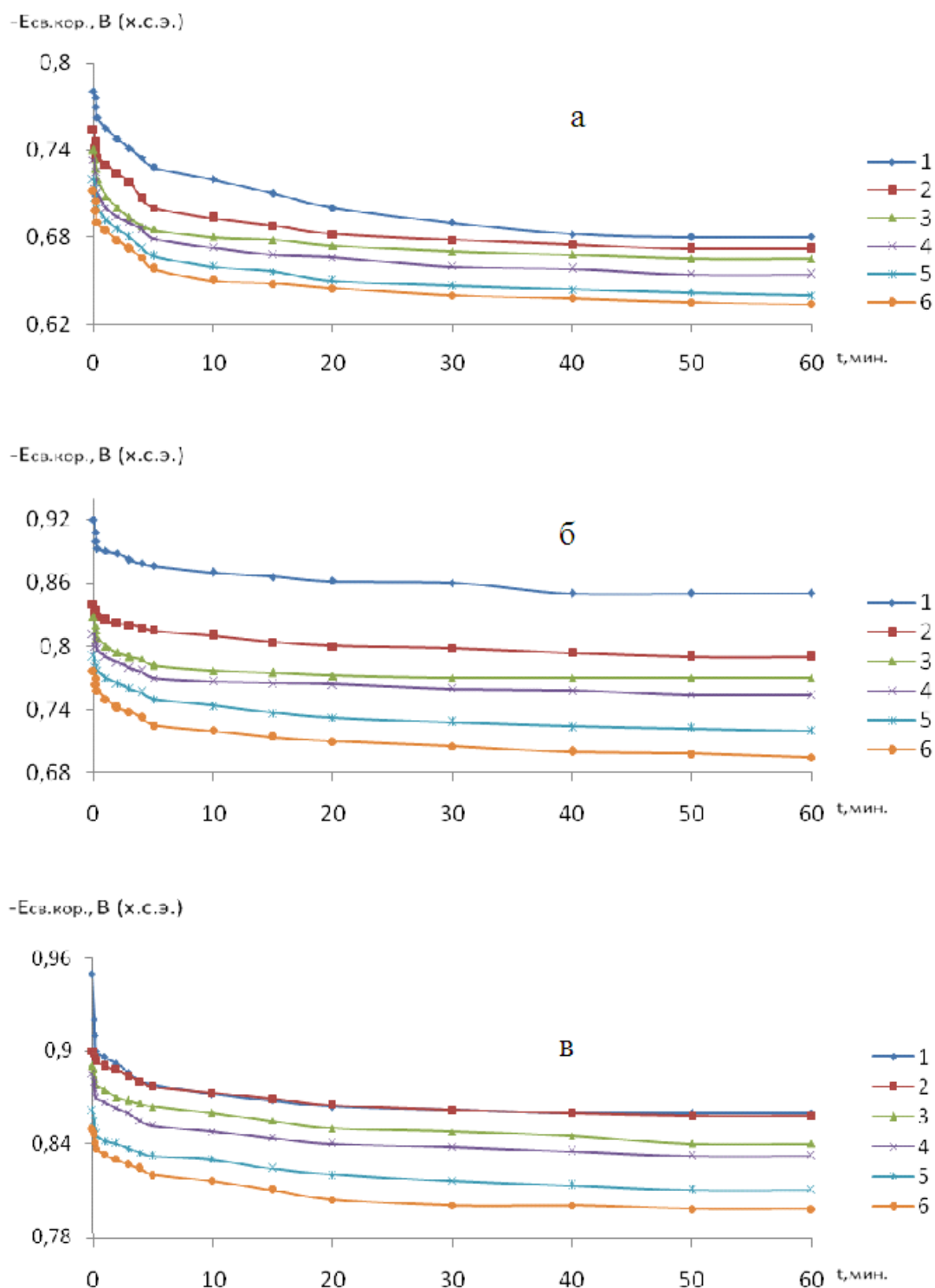


Рисунок 4.10 – Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии сплава АЖ2.18, содержащего барий, мас.% : 0 (1), 0.005(2), 0.01(3), 0.05(4), 0.1(5), 0.5(6), в среде электролита: 0.03% (а); 0.3% (б) и 3% - ного (в) NaCl.

Добавки бария к сплаву АЖ2.18 способствуют снижению скорости анодной коррозии, о чём свидетельствует смещение в более положительную область электрохимических потенциалов на анодных кривых модифицированных сплавов (рисунок 4.11-4.13.).

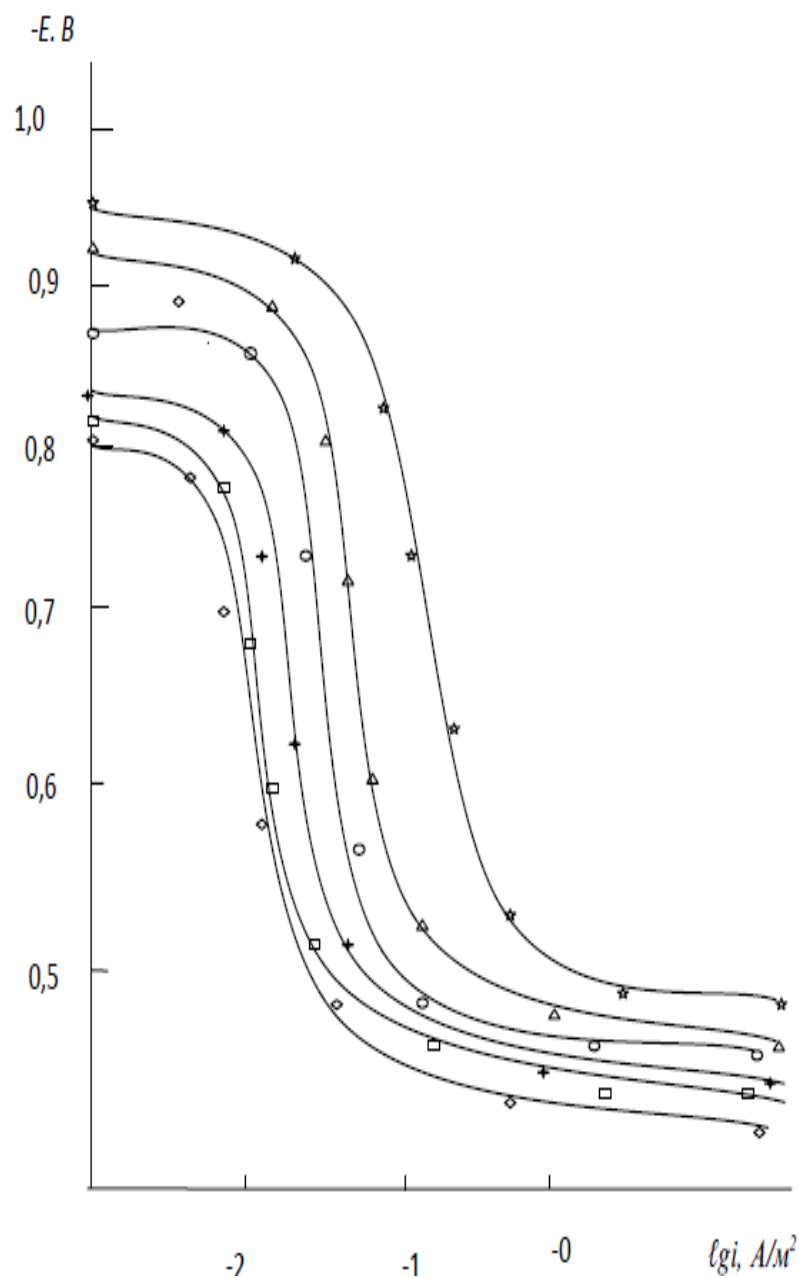


Рисунок 4.11 – Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплава АЖ2.18, содержащего барий, мас. %: 0(1), 0.005(2), 0.01(3), 0.05(4), 0.1(5), 0.5(6), в среде 0.03%-ного NaCl.

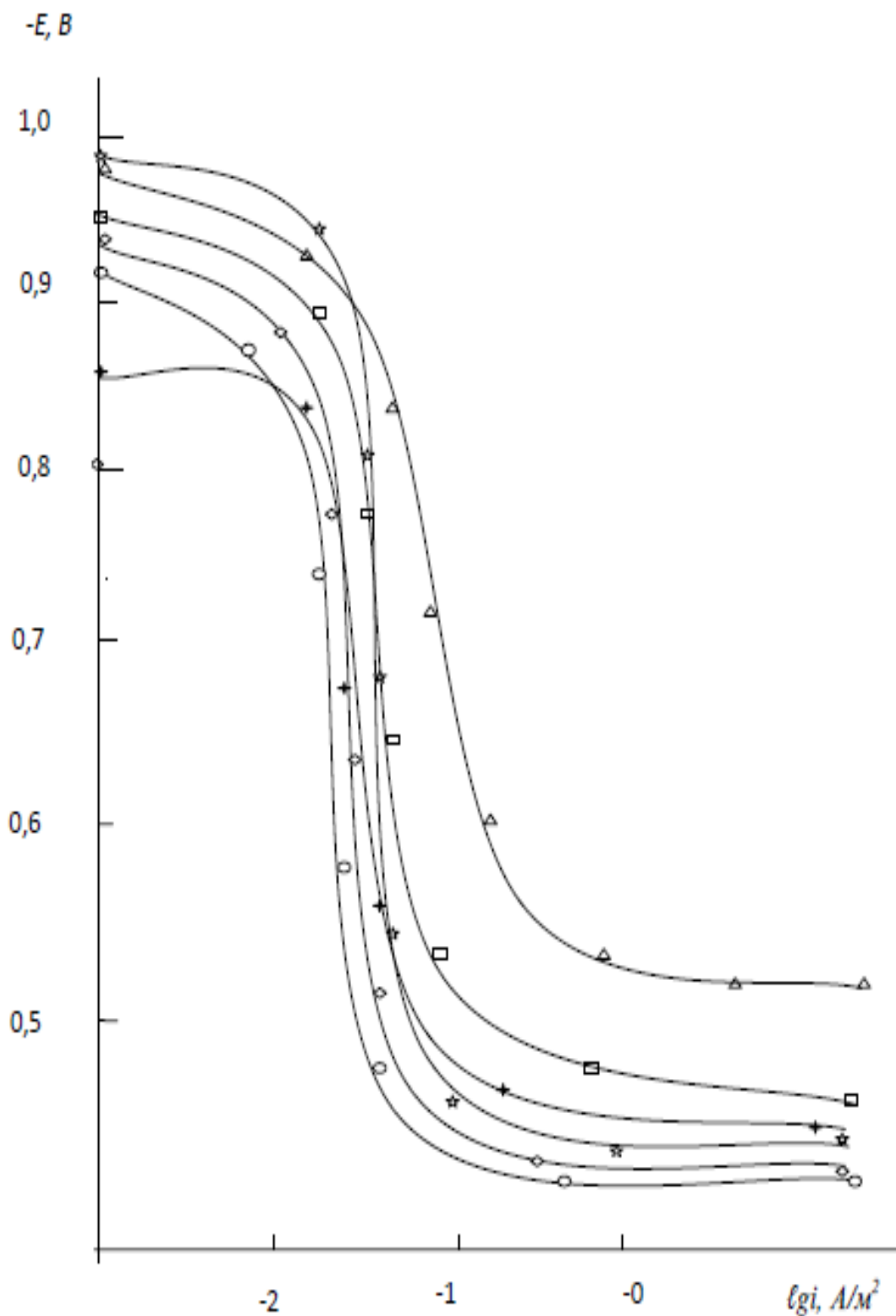


Рисунок 4.12 – Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплава АЖ2.18, содержащего барий, мас. %: 0(1), 0.005(2), 0.01(3), 0.05(4), 0.1(5), 0.5(6), в среде 0.3%-ного NaCl.

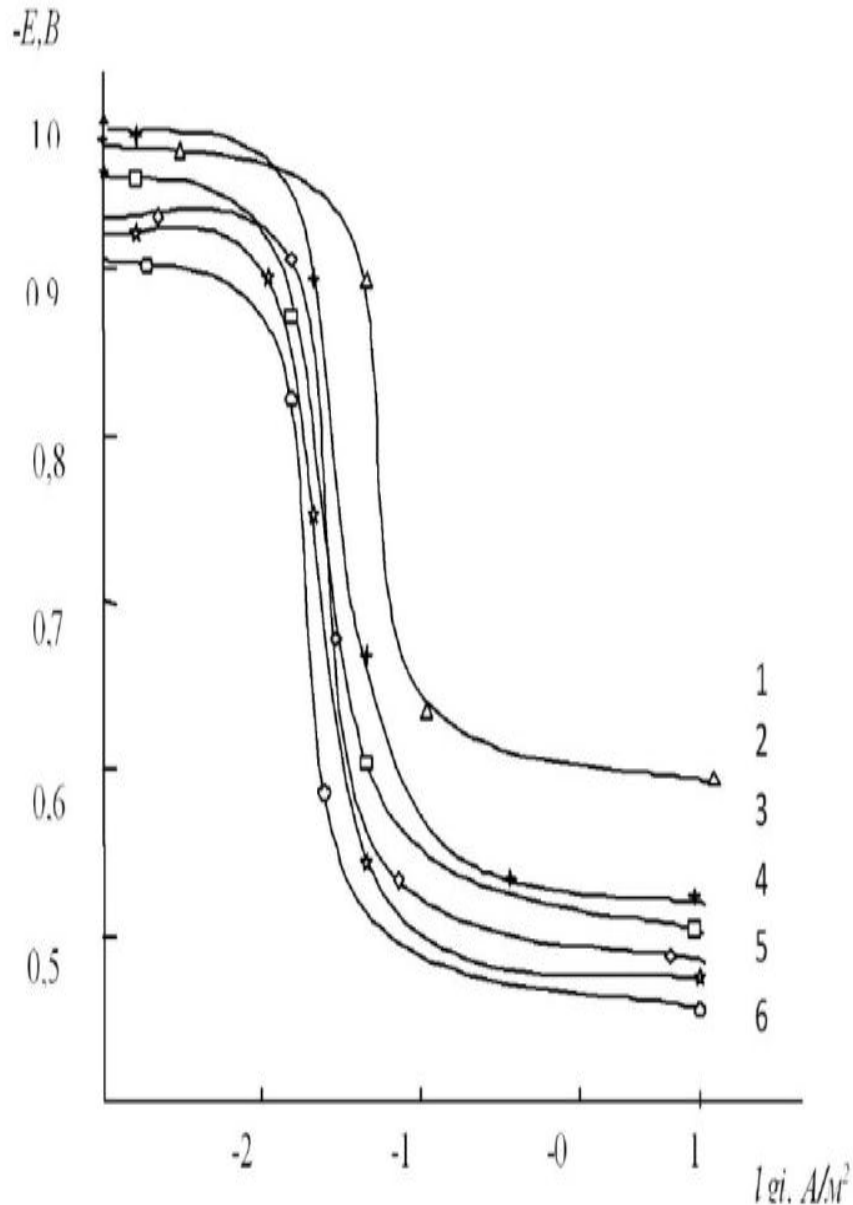


Рисунок 4.13 – Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплава АЖ2.18, содержащего барий, мас.‰: 0(1), 0.005(2), 0.01(3), 0.05(4), 0.1(5), 0.5(6), в среде 0.03%-ного NaCl.

По мере увеличения концентрации хлорид – иона, в электролите NaCl скорость коррозии сплавов увеличивается независимо от содержания модифицирующего компонента – бария, что сопровождается смещением в положительную область потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации (таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АЖ2.18, модифицированного барием, в среде электролита NaCl

| Среда NaCl, мас.% | Содержание бария, мас.%. | Электрохимические потенциалы (х.с.э), В | | | | Скорость коррозии | |
|-------------------------|------------------------------------|--|------------|------------|-----------|---|--|
| | | $-E_{св.кор}$ | $-E_{кор}$ | $-E_{п.о}$ | $-E_{рп}$ | $i_{кор} \cdot 10^{-2}$, А/м ² | $K \cdot 10^{-3}$, г/м ² .час |
| 0.03 | - | 0.680 | 0.960 | 0.484 | 0.580 | 0.130 | 4.35 |
| | 0.005 | 0.672 | 0.946 | 0.450 | 0.560 | 0.118 | 3.95 |
| | 0.01 | 0.665 | 0.860 | 0.440 | 0.550 | 0.115 | 3.85 |
| | 0.05 | 0.654 | 0.850 | 0.440 | 0.530 | 0.112 | 3.75 |
| | 0.1 | 0.640 | 0.820 | 0.430 | 0.520 | 0.090 | 3.01 |
| | 0.5 | 0.634 | 0.800 | 0.415 | 0.510 | 0.080 | 2.69 |
| 0.3 | - | 0.850 | 0.978 | 0.560 | 0.600 | 0.160 | 5.36 |
| | 0.005 | 0.790 | 0.960 | 0.480 | 0.580 | 0.140 | 4.69 |
| | 0.01 | 0.770 | 0.860 | 0.450 | 0.560 | 0.133 | 4.45 |
| | 0.05 | 0.754 | 0.998 | 0.440 | 0.540 | 0.129 | 4.32 |
| | 0.1 | 0.720 | 0.960 | 0.440 | 0.534 | 0.124 | 4.15 |
| | 0.5 | 0.695 | 0.914 | 0.418 | 0.515 | 0.110 | 3.68 |
| 3.0 | - | 0.860 | 0.994 | 0.600 | 0.620 | 0.170 | 5.70 |
| | 0.005 | 0.858 | 1.000 | 0.500 | 0.600 | 0.160 | 5.36 |
| | 0.01 | 0.840 | 0.998 | 0.484 | 0.580 | 0.148 | 4.96 |
| | 0.05 | 0.832 | 0.950 | 0.460 | 0.550 | 0.140 | 4.69 |
| | 0.1 | 0.810 | 0.930 | 0.446 | 0.544 | 0.135 | 4.52 |
| | 0.5 | 0.798 | 0.920 | 0.420 | 0.520 | 0.128 | 4.29 |

Таким образом, потенциалы питтингообразования и репассивации также смещаются в положительную область значений. Скорость коррозии сплавов, содержащих 0.005-0.5% бария, в 1.5 раза меньше, чем у исходного алюминиевого сплава АЖ2.18 (таблица 4.6).

4.5. Заключение к главе 4 [110-121]

Обобщённые результаты исследования сплавов систем АЖ2.18 - Ca (Sr, Ba) представлены в таблицах 4.7 и 4.8. Потенциал свободной коррозии сплавов систем АЖ2.18с кальцием, стронцием и барием с ростом концентрации щелочноземельного металла изменяется в положительном направлении оси ординат. С увеличением концентрации хлорид-иона потенциал свободной коррозии сплава АЖ2.18 уменьшается от -0.680 В, в среде 0.03 % NaCl до -0.860 В в среде 3 %- ного NaCl (таблица 4.7).

При переходе от слабого электролита к более сильному электролиту наблюдается уменьшение величины потенциала свободной коррозии независимо от содержания модифицирующего компонента. Величины потенциалов питтингообразования и репассивации сплава АЖ2.18 с ЦЗМ также по мере роста концентрации хлорид-иона в электролите изменяются в более отрицательном направлении оси ординат. Увеличение концентрации модифицирующего компонента способствует росту величины потенциалов питтингообразования и репассивации во всех средах независимо от концентрации хлорид-иона. Установленные зависимости характерны для сплавов АЖ2.18 со всеми щелочноземельными металлами. При переходе от сплавов АЖ2.18 с кальцием к сплавам со стронцием и барием потенциал свободной коррозии уменьшается, т.е. изменяется в отрицательном направлении оси ординат, потенциал питтингообразования также уменьшается (таблица 4.8).

Плотность тока коррозии и соответственно скорость коррозии сплава АЖ2.18 с кальцием, стронцием и барием с ростом концентрации хлорид-иона увеличивается. Данная зависимость характерна для всех сплавов независимо от их состава и особенностей физико-химических свойств легирующего компонента. При переходе от сплава АЖ2.18 с кальцием к сплавам со стронцием и барием наблюдается рост скорости коррозии, что коррелирует со свойствами самых щелочноземельных металлов. Для сплава АЖ2.18 также характерен рост скорости коррозии с увеличением концентрации хлорид-иона в

электролите (таблица 4.8).

Таблица 4.7 – Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплава АЖ2.18 с кальцием, стронцием, барием, в среде электролита NaCl.

| Среда NaCl, мас. % | Содержание ЩЗМ, мас. % | Сплавы с Са | | Сплавы со Sr | | Сплавы с Ва | |
|--------------------------|------------------------------|-----------------------|--------------------|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|
| | | $-E_{\text{св.корр}}$ | $-E_{\text{п.о.}}$ | $-E_{\text{св.корр.}}$ | $-E_{\text{п.о.}}$ | $-E_{\text{св.корр.}}$ | $-E_{\text{п.о.}}$ |
| 0.03 | - | 0.680 | 0.484 | 0.680 | 0.484 | 0.680 | 0.484 |
| | 0.005 | 0.700 | 0.350 | 0.690 | 0.518 | 0.672 | 0.450 |
| | 0.01 | 0.690 | 0.340 | 0.682 | 0.500 | 0.665 | 0.440 |
| | 0.05 | 0.670 | 0.320 | 0.670 | 0.487 | 0.654 | 0.440 |
| | 0.1 | 0.660 | 0.320 | 0.658 | 0.460 | 0.640 | 0.430 |
| | 0.5 | 0.640 | 0.300 | 0.640 | 0.450 | 0.634 | 0.415 |
| 0.3 | - | 0.850 | 0.560 | 0.850 | 0.560 | 0.850 | 0.560 |
| | 0.005 | 0.840 | 0.520 | 0.794 | 0.530 | 0.790 | 0.480 |
| | 0.01 | 0.830 | 0.520 | 0.780 | 0.510 | 0.770 | 0.450 |
| | 0.05 | 0.790 | 0.480 | 0.768 | 0.500 | 0.754 | 0.440 |
| | 0.1 | 0.770 | 0.460 | 0.740 | 0.480 | 0.720 | 0.440 |
| | 0.5 | 0.762 | 0.450 | 0.700 | 0.464 | 0.695 | 0.418 |
| 3.0 | - | 0.860 | 0.600 | 0.860 | 0.600 | 0.860 | 0.600 |
| | 0.005 | 0.860 | 0.560 | 0.860 | 0.550 | 0.858 | 0.500 |
| | 0.01 | 0.856 | 0.520 | 0.848 | 0.534 | 0.840 | 0.484 |
| | 0.05 | 0.844 | 0.500 | 0.832 | 0.518 | 0.832 | 0.460 |
| | 0.1 | 0.830 | 0.470 | 0.818 | 0.500 | 0.810 | 0.446 |
| | 0.5 | 0.820 | 0.460 | 0.800 | 0.480 | 0.798 | 0.420 |

С ростом концентрации модифицирующего компонента отмечается изменение в положительном направлении оси ординат потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации. С увеличением концентрации хлорид-иона в электролите потенциалы свободной коррозии,

питтингообразования и репассивации сплавов уменьшаются, скорость коррозии увеличивается (таблицы 4.7, 4.8).

Таблица 4.8 – Зависимость скорости коррозии сплавов систем АЖ2.18-Са (Sr, Ва) от содержания ЩЗМ, в среде электролита NaCl

| Среда NaCl, мас. % | Содержание ЩЗМ, мас. % | Скорость коррозии | | | | | |
|--------------------------|------------------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------|
| | | сплавов с Са | | сплавов со Sr | | сплавов с Ва | |
| | | $i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$ | $K \cdot 10^{-3}$ | $i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$ | $K \cdot 10^{-3}$ | $i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$ | $K \cdot 10^{-3}$ |
| | | А/м ² | г/м ² ·час | А/м ² | г/м ² ·час | А/м ² | г/м ² ·час |
| 0.03 | - | 0.130 | 4.35 | 0.130 | 4.35 | 0.130 | 4.35 |
| | 0.005 | 0.125 | 4.19 | 0.122 | 4.09 | 0.118 | 3.95 |
| | 0.01 | 0.120 | 4.02 | 0.118 | 3.95 | 0.115 | 3.85 |
| | 0.05 | 0.115 | 3.85 | 0.115 | 3.85 | 0.112 | 3.75 |
| | 0.1 | 0.113 | 3.79 | 0.112 | 3.75 | 0.090 | 3.01 |
| | 0.5 | 0.110 | 3.69 | 0.100 | 3.35 | 0.080 | 2.69 |
| 0.3 | - | 0.160 | 5.36 | 0.160 | 5.36 | 0.160 | 5.36 |
| | 0.005 | 0.148 | 4.96 | 0.145 | 4.86 | 0.140 | 4.69 |
| | 0.01 | 0.135 | 4.52 | 0.130 | 4.35 | 0.133 | 4.45 |
| | 0.05 | 0.130 | 4.35 | 0.124 | 4.15 | 0.129 | 4.32 |
| | 0.1 | 0.127 | 4.25 | 0.120 | 4.02 | 0.124 | 4.15 |
| | 0.5 | 0.122 | 4.08 | 0.118 | 3.95 | 0.110 | 3.68 |
| 3.0 | - | 0.170 | 5.70 | 0.170 | 5.70 | 0.170 | 5.70 |
| | 0.005 | 0.165 | 5.53 | 0.162 | 5.42 | 0.160 | 5.36 |
| | 0.01 | 0.156 | 5.22 | 0.150 | 5.03 | 0.148 | 4.96 |
| | 0.05 | 0.150 | 5.02 | 0.146 | 4.89 | 0.140 | 4.69 |
| | 0.1 | 0.145 | 4.86 | 0.134 | 4.48 | 0.135 | 4.52 |
| | 0.5 | 0.130 | 4.35 | 0.131 | 4.38 | 0.128 | 4.29 |

Таким образом, установлено, что модифицирование сплава АЖ2.18 до 0.5 мас. % щелочноземельными металлами повышает его анодную устойчивость в 1.5-2 раза в среде электролита NaCl.

ВЫВОДЫ

1. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоемкости сплава АЖ2.18 с кальцием, стронцием и барием. Показано, что с ростом концентрации модифицирующего компонента и температуры теплоемкость сплавов увеличивается. При переходе от сплавов с кальцием к сплавам со стронцием и барием величина теплоемкости и коэффициента теплоотдачи сплавов уменьшается.

2. Исследованиями температурных зависимостей изменения термодинамических функций сплава АЖ2.18 с элементами подгруппы кальция показано, что при переходе от сплавов с кальцием к сплаву со стронцием величины энтальпии и энтропии уменьшаются, а к сплаву с барием растут. С ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов растёт, значение энергии Гиббса уменьшается.

3. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплава АЖ2.18 с кальцием, стронцием и барием. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹. Выявлено, что самые минимальные значения скорости окисления относятся к сплаву АЖ2.18 с кальцием, а максимальные к сплавам со стронцием.

4. Методом ИК-спектроскопии исследованы продукты окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с кальцием, стронцием и барием. Показано, что продукты окисления сплавов в основном состоят из оксидов Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

5. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2мВ/с исследовано анодное поведение сплава АЖ2.18, модифицирующего кальцием, стронцием и барием. Показано, что добавки модифицирующего компонента в пределах 0.005-0.5 мас.%, несколько повышают коррозионную стойкость сплава АЖ2.18, в среде электролита NaCl.

На основании выполненных исследований разработан и защищен тремя малыми патентами Республики Таджикистан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бергман, Г.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Г.А. Бергман, И.В. Вейц, В.А. Медведов, Г.А. Хачкурузов, В.С. Юнгман -М.: Наука, 1981 -472 с.
2. Дриц, М.Е. Свойства элементов. Справочник под редакцией Дрица М.Е. / М.Е. Дриц, П.Б. Будберг, Г.С. Бурханов, А.М. Дриц, В.М. Пановко -М.: Metallurgy, 1981 -672 с.
3. Hultgren, P. Selected values of the thermodynamic properties of the elements // P. Hultgren, All Ohio, Metals park, 1973 -342 p.
4. Pathak, P.D. Debye temperatures of silver and aluminium of high temperatures some new correlations / P.D. Pathak, N.P. Shah // Phys. Stat. Sol., 1979. -V. 55, - No.2, -P.159-162.
5. Ho, C.Y. Thermal conductivity of the elements a comprehensive review / C.Y. Ho, R.W. Powell, P.E. Liley // J. Phys. Chem. Rev. data, 1974. V.3, suppl No.1.
6. Kammer, E. W. The elastic constant for single crystals bismuth and tin from temperature to the melting point / E.W. Kammer, L.C. Cardinal, C.V. Vold, M.E. Glicksman // J. Phys. Chem. Sol., 1972. V. 33, -P.1891-1898.
7. Thermal properties of matter, V.10. Thermal diffusivity ed by Touloukian / Plenum, 1973. -649 p.
8. P.D. Desal, Electrical resistivity of aluminium and manganese / P.D. Desal, H.M. James, C.Y. Ho // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1984. -V.13, -No.4, -P.1131-1172.
9. Свойства элементов. Справочник под редакцией Глазукова С.Г. / - М.: Metallurgy, -1980. -446 с.
10. Desal, D.J. Thermodynamic properties of iron and silicon / D.J. Desal // J. Appl. Phys. Chem. Ref. Data, 1986. -V.15, No.3, -P.967-983.
11. Новикова, С.И. Теплое расширение твердых тел / С.И. Новикова -М.: Наука, 1974. -291 с.
12. Зиновьев, В.Е. Теплопроводность и температуропроводность переходных металлов при высоких температурах / В.Е. Зиновьев, И.Г. Коршунов // Обзоры

по теплофизическим свойствам веществ, Ч.1 Обзор экспериментальных данных -М.: ИВТАН СССР. 1978. -№4, -С.121.

13. Танков, Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Е.Ю. Танков -М.: Наука, 1979. -192 с.

14. Теплопроводность твердых тел. Справочник под редакцией Охотина А.С. / -М.: Энергоатомиздат, 1984 -321 с.

15. Таблицы физических величин. Справочник под редакцией Кикоина И.К. / -М.: Атомиздат, 1976. -1006 с.

16. Chi, T.C. Electrical resistivity of alkaline earths elements / T.C. Chi //J. Phys. Chem. Ref. data, 1979. -V.8, -P.439-497.

17. Шпильрайн, Э.Э. Теплоемкость магния в твердой и жидкой фазах / Э.Э. Шпильрайн, Д.Н. Каган, Т.П. Садыков, С.Н. Ульянов // ТВТ, 1984. -Т.22, -№3, -С.619-621.

18. Landolt, B. Numerical data and functional relationships in science and technology Metals, phonon states, electron states and Fermi surfaces / B. Landolt - Berlin Springer, 1983. -683 p.

19. Mitchell, M.H. Electrical resistivity of beryllium / M.H. Mitchell // J. Appl. Phys. Chem. Ref. data, 1979. -V.8 -P.439-497.

20. Toulourian, M.V. The thermoelectric power of transition metals at high temperatures / M.V. Toulourian // Adv. in Phys., 1969. -V.18. -P.337-370.

21. Шпильрайн, Э.Э. Измерение теплоемкости и теплоты фазовых переходов бария импульсно дифференциальным методом / Э.Э. Шпильрайн, Д.Н. Каган, С.П. Ульянов // ТВТ, 1980. -Т.18, -С.1184-1190.

22. Рахмонов, К.А. Синтез и свойства сплавов алюминия с железом и редкоземельными металлами иттриевой подгруппы: автореферат дис. кандидата технических наук: 02.00.04 / Ин-т химии им. В.И. Никитина АН Респ. Таджикистан. -Душанбе, 2006. -22 с.

23. Обидов, З.Р. Коррозия алюминиево-железовых сплавов, легированных галлием, индием и таллием: автореферат дис. кандидата технических наук:

02.00.04 / Ин-т химии им. В.И. Никитина АН Респ. Таджикистан. -Душанбе, 2009. -22 с.

24. Джураева, Л.Т. Высокотемпературное окисление сплавов системы алюминий-стронций из твёрдого состояния / Л.Т. Джураева, И.Н. Ганиев, А.В. Вахобов // Изв. АН Тадж. ССРС Отдел физ.-матем., хим. и геол. наук, 1985. -№4, -С.76-78.

25. Джураева, Л.Т. Окисление алюминиево-бариевых сплавов в неизотермических условиях / Л.Т. Джураева, И.Н. Ганиев // Доклады АН Тадж. ССРС, 1988. -№11, -С.728-730.

26. Ганиев, И.Н. О выборе алюминиевых лигатур со щелочноземельными металлами, обладающими наименьшей окисляемостью / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева, В.Г. Морозов // Тез. докл. Западно-Сибирской научно-технической конференции "Совершенствование технологических процессов при производстве отливок". -Омск, 1987. -С.20 - 21.

27. Ганиев, И.Н. Синтез, физико-химические свойства и применение алюминиевых сплавов с редкоземельными и щелочноземельными металлами: диссертация доктора химических наук: 02.00.01 Неорганическая химия / Ин-т химии им. В. И. Никитина Акад. наук Таджикской ССР. -Душанбе, 1991. -540 с.

28. Вахобов А.В., Ганиев И.Н. Диаграммы состояния двойных и тройных систем с участием бария и стронция -С.291. Деп. ТадНИНТИ -21.08.90 -№44, (729) Та-90.

29. Чистяков, Ю.Л. Электрографическое изучение процессов окисления алюминиевых сплавов / Ю.Л. Чистяков, И.В. Мальцев // Кристаллография, 1967. -Т.2, -Вып.5, -С.628-633.

30. Хакимов, А.Х. Кинетика окисления и анодное поведение алюминиево-железовых сплавов с редкоземельными металлами: автореферат дис. кандидата химических наук: 02.00.04 Физическая химия / Ин-т химии им. В. И. Никитина Акад. наук Республики Таджикистан. -Душанбе, 2015. -22 с.

31. Schnell, R. Leichtmetall information / R. Schnell // Dinst, 1949. -Vol.2, -No.1-2, P.1003.

32. Janecke E. Kurzgefastes Handbuch aller Legierungen, Heidelberg, Kart Winter Universitetsverlag, 1949.
33. Розов, М.Н. Труды ВАМИ, 1937. -№16, С.109.
34. E. Franke Werkstoffe und Korrosion, 1953. -Vol.4, -No.1, -4 p.
35. Straumanis M.E., Brakss N. // Journ. Electrochem. Soc., 1949. -Vol.96, -No.5, 310 p.
36. Н. Бракш // Изв. АН Латв. ССРС, 1948. -№2, -С.119.
37. Антошин, Е.В. Атмосферная коррозия металлов / Е.В. Антошин -М.: Metallurgizdat, 1951, -142 с.
38. Bradley A.J., Bregg C. // Journ. Iron. Steel Inst., 1940. -Vol.141, -P.63.
39. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л.Ф. Мондольфо -М.: Metallurgiya, 1979. -46 с.
40. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов / Р.П. Эллиот -М.: Metallurgiya, 1970. -Т.1. -455 с.
41. Bteaknev Н.Н., ЛММА 31, 349
42. Алюминиевые сплавы. Свойства, обработка, применение. Под ред. Дриц М.Е. -М.: Metallurgiya, 1979. -679 с.
43. Murray G.W., etc., Met. A1, 350276
44. Умарова, Т.М. Исследование коррозионно-электрохимического поведения алюминиево-марганцевых сплавов в нейтральных средах / Т.М. Умарова, И.Н. Ганиев, В.В. Красноярский // ЖПХ., 1988. -№1, -С.51-54.
45. Ганиев, И.Н. Влияние рН среды на анодные поляризационные характеристики сплавов системы Al-Sr / И.Н. Ганиев, М.Ш. Шукроев // Изв. АН Тадж. ССР. Отд. Физ-мат, хим. и геол. наук. 1986. -№1, -С.79-81.
46. Ганиев, И.Н. Коррозия алюминиевых сплавов с кальцием, стронцием и барием в морской воде / И.Н. Ганиев, В.В. Красноярский, Т.И. Жукова // ЖПХ., 1995. -Т.68, -№7, -С.1146-1149.
47. Раджабалиев, С.С. Физико-химические свойства сплава Al+2,18%, легированного оловом, свинцом и висмутом: Автореф. дис. канд. тех. наук / ТТУ им. М.С. Осими. -Душанбе, 2018. -56с.

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

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

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

51. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / В.Е. Зиновьев. - М.: Metallurgy, 1989. -384 с.

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

53. Гурвич, Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание под редакцией В.П. Глушко. -Т.1. -Кн.1 / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, С.П. Медведев -М.: Наука, 1978. -496 с.

54. Умаров, М.А. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинца марки С2 / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев // Известия Самарского научного центра РАН, 2018. -Т.20, -№1, -С.23-29.

55. Зокиров, Ф.Ш. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплава АК12М2, модифицированного стронцием / Ф.Ш. Зокиров, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, Н.Ф. Иброхимов // Известия СПбГТИ(ТУ), 2017. -№41 (67), -С.22-26.

56. Муллоева, Н.М. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплавов системы Рb-Ва / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, М.С. Аминбекова // Вестник СПГУТД, 2018. -№2, -С.69-75.

57. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АК1, модифицированного кальцием / И.Н.

Ганиев, С.Э. Отаджонов, Н.Ф. Иброхимов, М. Махмудов, М.М. Сангов // Политехнический вестник. Серия Интеллект. Инновации. Инвестиции. 2018. - №2 (42), -С.17-21.

58. Обидов, З.Р. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава Zn-55Al, легированного бериллием, магнием и празеодимом / З.Р. Обидов // Теплофизика высоких температур. 2017. -Т.55, -№1, -С.146-149.

59. Низомов, З. Температурная зависимость теплофизических свойств сплава АК1М2, легированного скандием и иттрием / З. Низомов, Р.Х. Саидов, Б.Н. Гулов, Х.Х. Ниёзов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук, 2016. -№3 (164), -С.79-83.

60. Иброхимов, Н.Ф. Влияние иттрия на теплофизические свойства сплава АМГ2 / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева // Научный вестник НовГУ, 2017. -№2, -С.177–187.

61. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплава АК1М2, легированного празеодимом и неодимом / И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов, Б.Н. Гулов, З. Низомов, А.Э. Бердиев // Вестник СибГИУ, 2017. -№3, -С.32-39.

62. Иброхимов, Н.Ф. Влияние церия на теплофизические свойства сплава АМг2 / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, З. Низомов, Н.И. Ганиева, С.Ж. Иброхимов // Физика металлов и металловедение, 2016. -Т.117, -№1, -С.53-58.

63. Иброхимов, С.Ж. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава АМг4, легированного лантаном / С.Ж. Иброхимов, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев, З.В. Кобулиев, Н.Ф. Иброхимов // Доклады АН Республики Таджикистан, 2015. -Т.58, -№11, -С.1029-1035.

64. Алиханова, С.Д. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава Zn55Al, легированного церием / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Р.Х. Саидов // Вестник ТГУ, 2014. -№4(28), -С.82-87.

65. Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Ибрагимов Н.Ф. Бердиев А.Э. Температурная зависимость теплоемкости и коэффициента теплоотдачи сплава АК12М2 /

Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Ибрагимов Н.Ф., Бердиев А.Э. // Вестник Технологического университета Таджикистана, 2014. -Т.1 (22), -С.22-25.

66. Азимов, Х.Х. Влияние лития на теплоёмкость и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2,18 / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Н.Ф. Иброхимов // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова, 2018. -Т16, -№1, -С.37-44.

67. Раджабалиев, С.С. Теплофизические свойства алюминия марки А7 и сплава Al+2.18 % Fe / С.С. Раджабалиев, И.Н. Ганиев, Н.Ф. Иброхимов // Новая наука: От идеи к результату, 2016. -№2-3 (66). -С.44-46.

68. Джайлоев Дж.Х. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функций сплава АЖ2.18 / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Азимов, Н.Р. Эсанов // Конф. XIV Нумановские чтения.- Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, 2017. - С.134-138.

69. Джайлоев, Дж.Х. Влияние кальция на температурную зависимость теплоемкости сплава АЖ2.18 / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонзода Хахимов А.Х. // Мат. Респ. науч.-практ. конф. «Наука и техника для устойчивого развития». Технологический университет Таджикистана, 2018. - С.184-187.

70. Джайлоев, Дж.Х. Влияние стронция на температурную зависимость теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ2.18 / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, А.Х. Хахимов, Н.Ф. Иброхимов, Ф.А. Рахимов // Матер. Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан». Душанбе, 2018. -С.39-43.

71. Джайлоев Дж.Х. Влияние бария на температурную зависимость удельной теплоемкости и на изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18 / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, А.Х. Хахимов, Н.Ф. Ибрахимов, Х.Х. Азимов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук, 2018. -----

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

73. Назаров, Ш.А. Кинетика окисления сплава $Al+6\%Li$, модифицированного лантаном, в твердом состоянии / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Irene Calliari., А.Э. Бердиев, Н.И. Ганиева // *Металлы*. 2018. -№1, -С.34-40.

74. Назаров, Ш.А. Кинетика окисления сплава $Al+6\%Li$, модифицированного церием / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Н.И. Ганиева // *Металлы*. 2018. -№3, -С.33-38.

75. Ганиев, И.Н. Особенности окисления алюминиевых расплавов с редкоземельными металлами / И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева, Д.Б. Эшова // *Металлы*. 2018. -№3, -С.39-47.

76. Ганиев, И.Н. Особенности взаимодействия лития с редкоземельными металлами / И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров, М.Д. Бадалов // *Металлы*. 2018. -№6. -С.113-116.

77. Норова, М.Т. Кинетика окисления сплава $AMg0.2$ с лантаном, празеодимом и неодимом, в твёрдом состоянии / М.Т. Норова, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. 2018. -№44 (70). -С.35-39.

78. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления сплава $AK9M2$, легированного скандием / И.Н. Ганиев, Дж.Т. Ашурматов, С.С. Гулов, А.Э. Бердиев // *Доклады АН Республики Таджикистан*, 2017. -Т.60. -№10, -С.552-556.

79. Вазиров, Н.Ш. Влияние церия на кинетику окисления сплава $AMg6$, в твёрдом состоянии / Н.Ш. Вазиров, М.Т. Норова, И.Н. Ганиев, М.З. Курбонова // *Вестник ТНУ. Серия естественных наук*, 2018. -№2, -С.156-162.

80. Умаров, М.А. Кинетика окисления сплавов свинца с магнием, в твердом состоянии / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев // *Известия СПбГТИ(ТУ)*, 2016. -№ 35(61). -С.34-38.

81. Назаров, Ш.А. Кинетика окисления сплава $Al+6\%Li$, модифицированного иттрием / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева // *Вестник СибГИУ*, 2016. -№4 (8). -С.13-19.

82. Бердиев А.Э. Кинетика окисления сплава $AK1M2$, легированного иттрием, в твердом состоянии / А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов // *Металлы*, 2017. -№2. -С.47-52.

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

84. Хахимов, А.Х. Влияние церия на кинетику окисления твердого сплава $Al+2,18\%Fe$ / А.Х. Хахимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, А.Э. Бердиев // Известия АН Республики Таджикистан, 2012. -№3 (148). -С.87-91.

85. Азимов, Х.Х. Кинетика окисления сплава $Al+2,18\%Fe$, модифицированного литием, в твердом состоянии / Х.Х. Азимов, И.Т. Амонов, А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев // Доклады Академии наук Республики Таджикистан, 2015. - Т.58. -№1. -С.67-71.

86. Азимов, Х.Х. Влияние лития на кинетику окисления сплава $Al+2,18\%Fe$, модифицированного литием, в твердом состоянии / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, Дж.Х. Джайлоев, М.Ш. Джураева, Л.А. Бокиев // Мат. Респ. конф. «Состояние химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях Республики Таджикистан». -ТГПУ, 2015. -С.18-21.

87. Азимов, Х.Х. Высокотемпературное окисление сплава $Al+2,18\%Fe$ с литием / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, А.Э. Бердиев, Дж.Х. Джайлоев // Сб. мат. Респ. науч.-практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан».- Институт химии АН Республики Таджикистан, 2016. -С.93-96.

88. Джайлоев, Дж.Х. Кинетика окисления алюминиево-железовых сплавов, легированных кальцием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, Амонов И.Т. // Межд. научно-техн. конф. «Нефть и газ Западной Сибири». -Тюмень, 2013. -С.96-99.

89. Джайлоев, Дж.Х. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с кальцием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, А.Х. Хахимов, Х.Х. Азимов // Вестник ГНУ. Серия естественных наук, 2018. -----

90. Джайлоев, Дж.Х. Окисление алюминиево-железового сплава $Al+2,18\%Fe$, легированного барием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, А.Э.

Бердиев // Мат. научно-практ. конф. «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов». -Душанбе. -ТНУ, 2013. -С.20-23.

91. Луц, А.Р. Аллюминий и его сплавы / А.Р. Луц, А.А. Суслина -Самара: Самарск. гос. техн. ун-т, 2013. -81 с.

92. Белецкий, В.М. Аллюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применение). Справочник под редакцией И.Н. Фридляндера / В.М. Белецкий, Г.А. Кривов - К.: КОМИТЕХ, 2005. -365 с.

93. Фрейман, Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Под ред. акад. Я.М. Колотыркина / Л.И. Фрейман, В.А. Макаров, И.Е. Брыксин. -Л.: Химия. 1972. -240 с.

94. Красноярский, В.В. Коррозионно-электрохимические свойства сплавов алюминия с железом в нейтральных растворах / В.В. Красноярский, Н.Р. Сайдалиев // Защита от коррозии и окружающей среды, 1991. -Вып.3, -С.14-19.

95. Якубов, У.Ш. О коррозионном потенциале сплава АЖ5К10, модифицированного щелочноземельными металлами, в среде электролита NaCl / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, М.М. Сангов, Н.И. Ганиева // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова, 2018. -Т16, -№3. -С.109-119.

96. Азимов, Х.Х. Изменение потенциала коррозии сплава Al+2,18 Fe, легированного литием, в среде 0,3%-ного NaCl / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Дж.Х. Джайлоев // Международная конференция: «Комплексные соединения и аспекты их применения». -Душанбе. -ТНУ, 2013. -С.32-34.

97. Азимов, Х.Х. Влияние хлорид - ионов на изменение потенциала коррозии сплава Al+2,18 Fe, легированного литием / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Дж.Х. Джайлоев // Мат. Респ. науч.-практ. конф. «Внедрение наукоёмкой техники и технологий в производство». ТУТ, 2013. С.19-22.

98. Азимов, Х.Х. Потенциодинамическое исследование сплава Al+2.18%Fe, модифицированного литием в среде электролита NaCl / Х.Х. Азимов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Дж.Х. Джайлоев // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 2016. -Т.59. -№2. -С.74-79.

99. Норова, М.Т. Потенциодинамическое исследование коррозионно-электрохимического поведения сплава АМг0.2, легированного скандием, иттрием и лантаном, в среде электролита NaCl / М.Т. Норова, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Б.Ш. Нарзиев // Известия Самарского научного центра РАН, 2018. -Т.20, -№1, -С.30-36.

100. Норова, М.Т. Влияние церия, празеодима и неодима на электрохимические характеристики алюминиевого сплава АМг6, в нейтральной среде NaCl / М.Т. Норова, Н.Ш. Вазиров, И.Н. Ганиев // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова, 2018. -Т16. -№2. -С.41-47.

101. Исмонов, Р.Д. Повышение анодной устойчивости алюминиевого сплава АБ1 (Al+1%Be), легированного индием / Р.Д. Исмонов, И.Н. Ганиев, Х.О.Одиназода, А.М. Сафаров // Вестник Иркутского ГТУ, 2018. -Т22, -№8, -С.123-130.

102. Якубов, У.Ш. Электрохимическая коррозия сплава АЖ5К10, модифицированного барием, в среде электролита NaCl / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, М.М. Сангов, // Известия СПбГТИ(ТУ), 2018. -№43 (69), -С.23-27.

103. Ганиев, И.Н. Влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение сплава ССуЗ, в нейтральной среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, О.Х. Ниёзов, Н.М. Муллоева, Б.Б. Эшов // Литье и металлургия, 2018. -№1, -С.84-89.

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

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

106. Ганиев, И.Н. Анодное поведение сплава АЖ5К10, модифицированного стронцием, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, У.Ш. Якубов, М.М. Сангов, А.Х. Хакимов // Вестник СибГИУ, 2017. -№4 (22). -С.57-62.

107. Раджабалиев, С.С. Влияние свинца на анодное поведение сплава Al+2.18%Fe / С.С. Раджабалиев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов // Вопросы материаловедения, 2016. -№2 (86), -С.147-151.

108. Раджабалиев, С.С. Потенциодинамическое исследование сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом и висмутом / С.С. Раджабалиев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, М.Т. Норова // Известия СПбГТИ (ТУ), 2016. -№35(61), - С.22-25.

109. Раджабалиев, С.С. Анодное поведение сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом / С.С. Раджабалиев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, М.Т. Норова // Вестник Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими, 2013. -№2 (22), С.60-63.

110. Джайлоев, Дж.Х. Влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение сплава Al+2.18%Fe в нейтральной среде / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Н.Р. Эсанов // Вестник СибГИУ, 2017. -№3, -С.40-44.

111. Ганиев, И.Н., Влияние железа на потенциал коррозии алюминия в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Дж.Х. Джайлоев, Л.А. Бокиев, У.Ш. Якубов, М.Ш. Джураева // Мат. XIII Межд. науч.-практ. конф. «Нумановские чтения». Институт химии АН Республики Таджикистан.- 2016. - С.121-124.

112. Джайлоев, Дж.Х. Об анодном поведении алюминиево-железовых сплавов с некоторыми щелочноземельными металлами. / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов // Межд. науч.-техн. конф. «Нефть и газ Западной Сибири», Тюмень, 2013. - С.94-96.

113. Джайлоев, Дж.Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Азимов Х.Х. Анодное поведение сплава Al+2,18 Fe, легированного кальцием, в среде электролита NaCl / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Х.Х. Азимов // Известия высших учебных заведений, серии «Химия и химическая технология», 2015. - Т.58, -№12, -С.38-42.

114. Джайлоев, Дж.Х. Влияние хлорид-ионов на анодное поведение сплава Al+2,18% Fe, легированного кальцием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т.

Амонов, Х.Х. Азимов // Мат. Респ. научно-практ. конф. «Внедрение наукоёмкой техники и технологий в производство». Душанбе, ТУТ, 2013. -С.14-18.

115. Джайлоев, Дж.Х. Влияние кальция на потенциал свободной коррозии сплава $Al+2.18\% Fe$ / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, З.Р. Обидов // Мат. Респ. науч.-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». ТТУ им. М.Осими, 2011. -С.145-146.

116. Джайлоев, Дж.Х. Анодное поведение сплава $Al+2.18\%Fe$, легированного стронцием, в среде электролита $NaCl$ / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, У.Ш. Якубов // Вестник СибГИУ, 2018. -№4 (25), -С.

117. Джайлоев, Дж.Х. Анодное поведение сплава $Al+2/18\%Fe$, легированного стронцием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов // Мат. науч.-практ. конф. «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана» -Душанбе. -ТНУ, 2013. -С.40-41.

118. Джайлоев, Дж.Х. Влияние стронция на анодные характеристики сплава $Al+2.18\%Fe$ / Дж.Х. Джайлоев, Х.Я. Шарипова, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов // Мат. Респ. конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроении и методика их преподавания».- Душанбе. ТГПУ им. С. Айни, 2012. -С.96-98.

119. Джайлоев, Дж.Х. Потенциодинамическое исследование сплава $Al+2,18Fe$, легированного барием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Х.Х. Азимов // Известия высших учебных заведений, серии «Химия и химическая технология», 2014. -Т.57, -№2, -С.97-98.

120. Джайлоев, Дж.Х. Анодное поведение сплава $Al+2/18\%Fe$, легированного барием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Р.О. Азизов // Доклады АН Республики Таджикистан, 2012. -Т.55, -№9, -С.747-749.

121. Джайлоев, Дж.Х. Влияние хлорид - ионов на анодное поведение сплава $Al+2.18\% Fe$, легированного барием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Азимов, М.Ш. Джураева, Л.А. Бокиев // Мат. Респ. конф. «Состояние химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях РТ». ТГПУ им. С.Айни. Душанбе, 2015. -С.57-59.

ПРИЛОЖЕНИЕ



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **562**(51) **МПК(2012) С22С**
21/00ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 1200752
 (22) 16.11.2012
 (46) Бюл.86, 2013
 (71) Ганиев И.Н. (ТJ).
 (72) Ганиев И.Н. (ТJ); Амонов И.Т. (ТJ); Джайлоев
 Дж.Х. (ТJ); Азизов Х.Х. (ТJ).
 (73) Ганиев И.Н. (ТJ).
 (54) **Сплав на основе алюминия с
 железом**
 (56) ТJ №43 С22 С21/00, 2006.

2

(57) Изобретение относится к металлургии, в частности, алюминиевых сплавов предназначенных для изготовления конструктивных изделий.

Сплав содержит барий, при следующем соотношении компонентов в масс. %:

| | | |
|----------|---|-----------------|
| железо | - | от 0,2 до 2,18 |
| барий | - | от 0,005 до 0,5 |
| алюминий | - | остальное. |



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **569**(51) **МПК(2012) С22С**
21/00ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 1200751
 (22) 16.11.2012
 (46) Бюл.87, 2013
 (71) Ганьев И.Н. (ТJ).
 (72) Ганьев И.Н. (ТJ); Амонов И.Т. (ТJ); Азимов
 Х.Х. (ТJ); Сафаров А.М. (ТJ); Ганьева Н.И. (ТJ);
 Азимов П.Х. (ТJ); Турсунов А.А. (ТJ); Иброхимов
 Н.Ф. (ТJ); Джайлоев Дж.Х. (ТJ).
 (73) Ганьев И.Н. (ТJ).
 (54) Сплав на основе алюминия с желе-
 зом.

2

(57) Изобретение относится к металлургии сплавов на основе алюминия, которые могут использоваться в качестве конструкционного материала в машиностроении.

Целью изобретения является создание сплава на основе алюминия с железом такого химического состава, который обладает высокой устойчивостью в коррозионно-активных средах. Он дополнительно содержит литий, при следующем соотношении компонентов в масс. %:

Железо - от 0,2 до 2,18
 Литий - от 0,005 до 0,1
 Алюминий - остальное.



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) 757
(51) МПК C22C11/00ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО(12) **Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1400844

(22) 27.03.2014

(46) Бюл. 117, 2015

(71) Ганиев И.Н.(ТJ).

(72) Ганиев И.Н.(ТJ); Одинаев Х.О.(ТJ);

Азимов Х.Х.(ТJ); Амолов И.Т.(ТJ);

Сафаров А.М. (ТJ); Ганиева Н.И.(ТJ);

Назаров Ш.А (ТJ); Иброхимов Н.Ф.(ТJ);

Джайлоев Дж.Х.(ТJ); Зокиров Ф.Ш. (ТJ).

(73) Ганиев И.Н.(ТJ).

(54) **СПОСОБ УЛУЧШЕНИЯ
КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ
СПЛАВА АЛЮМИНИЯ С ЖЕЛЕЗОМ
ЛЕГИРОВАНИЕМ ЛИТИЕМ.**

(56) 1. Способ улучшения коррозионной стойкости алюминий-железовых сплавов, легированием церием. (Умарова Т.М., Хакимов А.А., Ганиев И.Н., влияние редкоземельные металлов. (Y, Pr, Nd, Gd b Er) на коррозионно электрохимическое поведение алюминий-железовых сплавов. Доклады АН РТ.- 2008г. Т51, №11, стр.829-835.

2. ТJ 203 Литейный сплав на основе алюминия C22 C21/00 Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Гулов С.С., Сангов М.М.

3. ТJ 422 Алюминий-литиевый сплав.

C22C21/00 Джураев Т., Муслимов И.Ш., Ганиева Н.И., Обидов Э.Р., Газизова Э.Р., Рахимов Ф.К., Тошев М.Т., Ходжаев Ф.К.

3. ТJ 580 Способ повышения коррозионной устойчивости алюминий-литиевого сплава с22с21/00 Ганиев И.Н.

4. ТJ 624 Способ снижения окисляемости алюминий-литиевого сплава C22 C25 B11/20 Назаров Ш.А.

5. RU Способ получения свинцово-кальциевого сплава для токоотводов свинцово-кислотных аккумуляторов МПК:7 C22C11/00

(57) Изобретение относится к области металлургии, в частности к сплавам алюминия с железом, легированного литием, используемым в качестве конструкционного материала в машиностроении.

Способ включает нагрев сплава до температуры 750-800°С, его дегазацию, удаление шлака легированием. Перед литьем в расплав вводят металлический литий завернутую в алюминиевую фольгу в количествах 0.005 – 0.1 масс.%.
