

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА  
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. С.У. УМАРОВА



На правах рукописи

**ОДИНАЕВ Фатхулло Рахматович**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО  
СПЛАВА АЖ4.5 С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ**

**02.00.04 - Физическая химия**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Научный руководитель:**

кандидат химических наук  
Сафаров Амиршо Гаибович

**Научный консультант:**

академик НАНТ, доктор  
химических наук, профессор  
Ганиев Изатулло Наврузович

**Душанбе - 2020**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |           |
|---|-----------|
| ВВЕДЕНИЕ .....  | 4         |
| <b>ГЛАВА I. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ<br/>СПЛАВОВ С ЖЕЛЕЗОМ, ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ<br/>(Обзор литературы) .....</b>     | <b>11</b> |
| 1.1. Структура и свойства сплавов системы Al- Fe .....  | 11        |
| 1.2. Структура и свойства сплавов систем Al- Pb, Al-Sn и Al-Bi .....  | 14        |
| 1.3. Теплофизические свойства алюминия, железа, олова, свинца и<br>висмута .....  | 19        |
| 1.4. Коррозия алюминия и его промышленных сплавов в различных<br>средах .....   | 25        |
| 1.5. Особенности окисления алюминиевых сплавов с железом,<br>легированного оловом, свинцом и висмутом .....                         | 35        |
| 1.6. Выводы по обзору литературы и постановка задач .....   | 42        |
| <b>ГЛАВА II. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ<br/>АЛЮМИНИЕВО СПЛАВА АЖ4.5 С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И<br/>ВИСМУТОМ .....</b>            | <b>43</b> |
| 2.1. Теория и методика измерения теплоемкости твердых тел в режиме<br>«охлаждения» .....  | 43        |
| 2.2. Температурная зависимость теплоемкости и изменений<br>термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ 4.5 с оловом ..         | 50        |
| 2.3. Температурная зависимость теплоемкости и изменений<br>термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом           | 57        |
| 2.4. Температурная зависимость теплоемкости и изменений<br>термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ-4.5 с<br>висмутом ..... | 64        |
| 2.5. Заключение к главе 2 .....   | 71        |

|  |     |
|--|-----|
| <b>ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ4.5 С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ</b> .....                   | 74  |
| 3.1. Методика исследования кинетики высокотемпературного окисления металлов и сплавов .....                                      | 74  |
| 3.2. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, в твёрдом состоянии .....  | 78  |
| 3.3. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом, в твёрдом состоянии .....  | 88  |
| 3.4. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом, в твёрдом состоянии .....  | 96  |
| 3.5. Заключение к главе 3 .....  | 104 |
| <b>ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ4.5 С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ</b> ..... | 107 |
| 4.1. Методики синтеза сплавов и их исследования коррозионно-электрохимических свойств .....                                      | 107 |
| 4.2. Влияние олова на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава АЖ4.5 .....                                    | 109 |
| 4.3. Влияние свинца на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава АЖ4.5 .....                                   | 113 |
| 4.4. Влияние висмута на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава АЖ4.5 .....                                  | 117 |
| 4.5. Заключение к главе 4 .....  | 123 |
| <b>ВЫВОДЫ</b> .....  | 127 |
| <b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....  | 129 |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b> .....  | 144 |

## ВВЕДЕНИЕ

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

В связи с широким использованием алюминиевых сплавов в различных областях промышленности в настоящее время к ним возрос интерес исследователей. Однако в общедоступной научной литературе и в сети интернет отсутствуют данные о температурной зависимости теплоёмкости сплавов алюминия с другими элементами.

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

Технический алюминий с повышенным содержанием железа не находит применения на практике в связи с целым рядом недостатков. Прежде всего, это низкая пластичность и коррозионная стойкость, не удовлетворительная электропроводность и т.д. Поэтому такой металл не находит применения, за исключением того, что частично используется для

раскисания и дегазации стали. Иногда для того, чтобы улучшить сортность такого металла проводится перемешивание с более чистым металлом из другой ванны.

Как известно, теплоемкость зависит не только от вещества, но и от процесса, при котором подводится тепло. Если в этом процессе работа не совершается, т.е.  $v = \text{const.}$ , теплоёмкость определяется только внутренней энергией и обычно обозначается  $C_V$ . Зависимость теплоёмкости от температуры – это уникальная характеристика каждого индивидуального вещества.

Термогравиметрический метод широко распространен в металлургии, при изучении кинетики окисления твёрдых и жидких металлов, построении диаграмм плавкости и т.д. В целом же термогравиметрический метод имеет большой диапазон возможностей и используется для определения скорости окисления и кинетических параметров окисления металлов и сплавов.

При высоких температурах на процесс окисления металлов и сплавов влияет много факторов. При определении кинетических параметров процесса окисления сплавов необходимо соблюдать определенные правила проведения эксперимента.

При изучении электрохимических свойств алюминиевых сплавов систем АЖ4.5– Sn (Pb, Bi), были использованы различные методы получения, подготовки и исследования сплавов. Алюминиевого сплав АЖ4.5 извлекался непосредственно из одной электролизной ванны алюминиевой компании ОАО “ТАЛКО”. Анализ сплавов на содержание железа и других примесей проводился в заводской лаборатории ОАО “ТАЛКО”.

В различных отраслях промышленности в качестве материала для деталей машин и механизмов самых разных назначений – от бытовой техники до летательных аппаратов - широко применяются алюминиевые сплавы. Однако многие машины и механизмы при этом подвержены значительным нагрузкам: удару, циклическому изменению температуры,

вибрации и т.п. Поэтому при конструировании деталей и механизмов необходимо всестороннее изучение свойств этих сплавов.

Поэтому разработка и исследование новых алюминиевых сплавов с различными легирующими компонентами, устойчивых к агрессивным средам и способных к рассеиванию энергии колебаний, являются весьма актуальными.

Алюминий и его сплавы, являющиеся важными конструкционными материалами, применяются в промышленности для изготовления различного рода оборудования. Металлы и сплавы, из которых изготовлено основное и вспомогательное оборудование, контактирующие с водой, могут подвергаться интенсивной коррозии, которая наносит огромный экономический ущерб. Разработка коррозионностойких сплавов алюминия представляет важный научный и практический интерес.

Тема диссертационной работы входила в «Стратегию Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2010 – 2015г.» и в программу «Внедрения важнейших разработок в Республике Таджикистан на 2010-2015г.»

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

#### **Задачи исследования.**

- изучение температурных зависимостей теплоемкости и термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом;
- изучение кинетики окисления тройных сплавов систем АЖ4.5– Sn (Pb, Bi), в твердом состоянии и определение механизма процесса их окисления;

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

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

**Научная новизна исследований.** На основе экспериментальных исследований установлены:

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

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

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

- закономерности изменения анодных характеристик алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом, в среде электролита NaCl, различной концентрации.

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

**Основные положения, выносимые на защиту:**

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

- кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом, а также

механизмы окисления сплавов. Результаты расшифровки продуктов окисления сплавов и установлении их роли в формировании механизма окисления;

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

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

**Личный вклад автора заключается** в анализе литературных данных, нахождении эффективных способов решения поставленных задач;

подготовке и проведении исследований в лабораторных условиях; статистической обработке экспериментальных результатов, формулировке основных положений и выводов диссертации.

**Степень достоверности и апробация исследования.** Современные методы исследования, качественное соответствие полученных результатов с известными экспериментальными данными и теоретическими представлениями определяют степень достоверности диссертации.

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

**Международные:** Международной научно-практической конференции студентов, магистрантов, соискателей и учёных «Мухандис-2019» (ТТУ им. М.С. Осими, Душанбе, 2019); XV Нумановских чтениях «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан» (Институт химии им. В.И. Никитина, Душанбе, 2019); XXI Международной научно-практической конференции металлургия: технологии, инновации, качество («Металлургия-2019» СибГИУ); Международной научно-практической конференции «Современные проблемы математики и её приложений», посвященной 70-



летию академика Илолова М. (Институт математики АН РТ, Душанбе, 2018); VIII Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан», посвященной «Дню химика» (Душанбе, 2018); V Международной конференции «Современные проблемы физики», посвященной 25-летию государственной независимости Республики Таджикистан (Душанбе, 2017); XIII Международной научно-практической конференции «Нумановские чтения», посвященной 70-летию образования Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан (Душанбе, 2016).

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

полезных ископаемых Таджикистана» (Горно-металлургический институт Таджикистана, Бустон, 2016);

**Публикации.** Результаты работы отражены в 26 научных публикациях, из которых 9 – статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации: «Металлы», «Известия вузов. Цветная металлургия», «Вестник Сибирского государственного индустриального университета», «Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)», «Доклады Академии наук Республики Таджикистан»; «Обработка сплошных и слоистых материалов» Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова, «Вестник Таджикского педагогического университета (серия естественных наук)», «Вестник Таджикского национального университета (серия естественных наук)» и 17 – статьи в материалах международных и республиканских конференций, а также получено 5 малых патентов Республики Таджикистан.

**Объем и структура исследования.** Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, обзора литературы, экспериментального материала, выводов, списка использованной литературы и приложений. Диссертация изложена на 157 страницах компьютерного набора, включая 32 таблицу, 52 рисунков и 124 наименование литературных источников.

# ГЛАВА I. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ЖЕЛЕЗОМ, ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ (Обзор литературы)

## 1.1. Структура и свойства сплавов системы Al-Fe.

Как известно, железо присутствует во всех марках алюминия. В расплав алюминия оно попадает при неправильном использовании стальных оснасток и в литейном процессе: случайные стружки при замешивании расплава. Железо может быть добавлено специально в отдельные сплавы. Например, в систему Al-Cu-Ni железо вводят для улучшения его термостойкости, в сплавы типа магналия (с низким содержанием магния) – с целью снижения аномального роста зерна, в сплавы системы Al-Fe-Ni – для уменьшения коррозии в агрессивных парах при высоких температурах и в целях улучшения проводимости проводниковых материалов [1]

Сплавы системы Al-Fe (рисунок 1.1) склонны к образованию кластеров в пределах температуры плавления и до температур, превышающих ее на 50°C, когда атомы распределяются хаотично. Изучение термодинамических свойств расплавов показывает, что со стороны алюминия в сплаве системы Al-Fe при 655°C образуется эвтектика Al-FeAl<sub>3</sub> с вероятным эвтектическим составом 1,7-2,2 мас.% Al. Образование зародышей способствует появлению вырожденной эвтектики. Вибрация может усиливать эту тенденцию. Соединение FeAl<sub>3</sub> является основной фазой при кристаллизации эвтектики.

Растворимость железа в твердом алюминии, соответствующая эвтектической температуре, лежит в пределах концентрации 0,03-0,05% (по массе), при этом снижаясь до 0,03% при 270°C. При закалке могут быть получены пересыщенные растворы, содержащие до 8,4% Fe (по массе). Атомы Fe могут быть расположены беспорядочно и образовать кластеры, наблюдавшиеся методом эффекта Месс Бауэра [1].

Равновесная фаза с алюминием обозначается как FeAl<sub>3</sub> (40,7 % Fe). Однако по составу она близка к соединению Fe<sub>2</sub>Al<sub>7</sub> (37,3 % Fe, здесь и далее

используются массовые доли). Кристаллическая структура отвечает формуле  $\text{Fe}_4\text{Al}_3$  между 38,9 мас.% Fe и 39,5 мас. % Fe. Некоторые предположения о том, что фаза  $\text{FeAl}_3$  образуется из расплава при  $1147^\circ\text{C}$ , противоречит предположению её образования по перитектической реакции. Соединение  $\text{FeAl}_3$  имеет моноклинную решётку (пространственная группа  $C^2/m$ , в элементарной ячейке 100 атомов) с параметрами:  $a = 4,5487\text{Нм}$ ,  $b = 0,80831\text{Нм}$ ,  $c = 1,2476\text{ Нм}$ ;  $V = 1,0743\text{Нм}$ . Вплоть до предела растворимости (0,05% Fe) в твердом алюминии период решётки алюминия практически не изменяется, однако, если железо составляет 8,4 мас. %, сокращается до 0,4012 Нм и остаётся в твёрдом растворе после закалки из жидкого состояния. Плотность изменяется линейно от 2,69 г/см<sup>3</sup> до 3,77 г/см<sup>3</sup>, соответственно, при 0% Fe при 36 мас. % Fe. Плотность расплава с 5% Fe изменяется от 2,502 г/см<sup>3</sup> до 2,457 г/см<sup>3</sup>, соответственно, при  $770^\circ\text{C}$  и при  $947^\circ\text{C}$ . По мере увеличения концентрации железа коэффициент линейного расширения сплава снижается линейно и приближается к коэффициенту линейного расширения соединения  $\text{FeAl}_3$ . При кристаллизации усадка уменьшается линейно до ~3% для сплава с 5 мас.%. Вязкость расплавов сильно реагирует на изменение содержания Fe, с увеличением концентрации Fe вязкость расплавов растёт. Однако поверхностное натяжение расплава остаётся постоянным, а его теплопроводность снижается. При 1% Fe электросопротивление увеличивается до  $2,75 \cdot 10^{-8}$  Ом·м. Электросопротивление сплавов в отожжённом состоянии при введении небольшого количества железа менее заметно.

Физические характеристики сплавов, такие как электросопротивление (при  $268^\circ\text{C}$ ), проводимость, магнитные свойства расплавов, мало изменяются от количества, добавляемого Fe. Железо влияет неблагоприятно на конструкционные свойства указанных алюминиевых сплавов. Для Al-Fe изучены такие физические и механические свойства, как модуль упругости и модуль сдвига. Повышение содержания железа на один процент увеличивает

модуль упругости на 25%, модуль сдвига на 3,0%, коэффициент Пуассона на 0,0023%.

Добавка железа изменяет скорость прохождения ультразвуковых волн в сторону повышения (плавно), повышает предел ползучести, уменьшает предел усталости, особенно когда присутствуют большие кристаллы  $\text{FeAl}_3$  [1].

Наличие крупных кристаллов  $\text{FeAl}_3$ , их распределение влияет на формообразование сплавов, растрескивание, образование надрезов приводит к усталостной прочности. Однако кристаллики  $\text{FeAl}_6$  не имеют подобного влияния. Добавка железа приводит к улучшению обрабатываемости алюминия, а с ростом концентрации железа уменьшается риск появления текстуры [1].

Константы диффузии железа в алюминии в твердом состоянии описаны в работе [1].

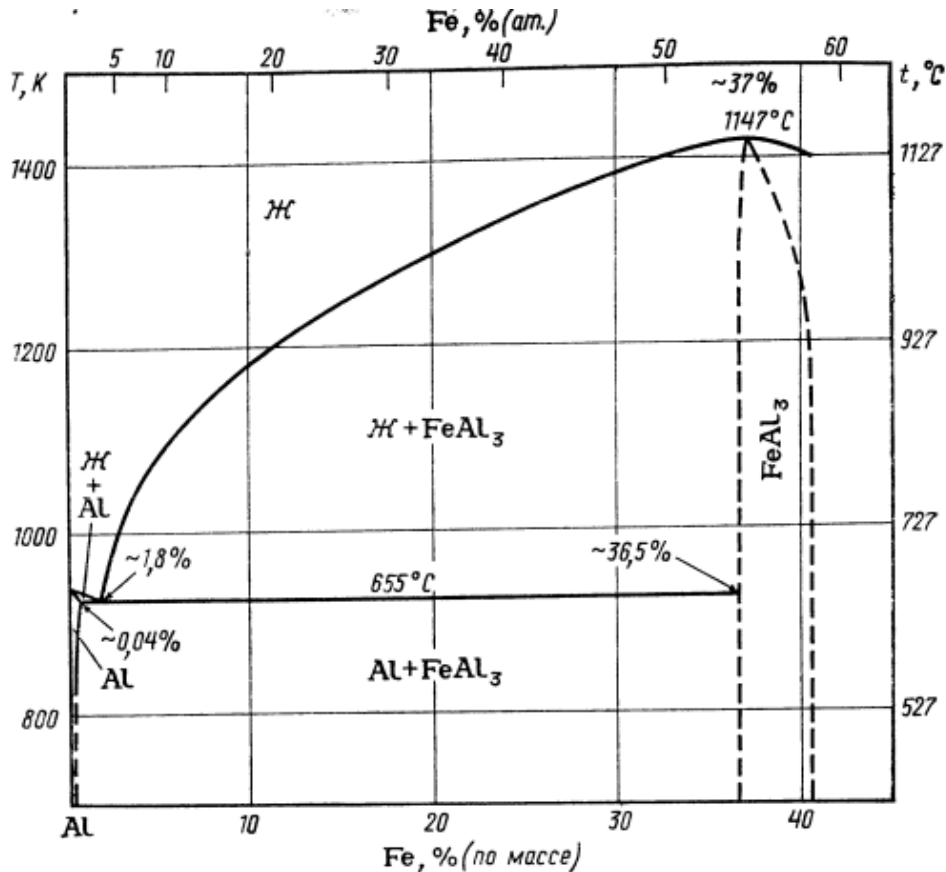


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния Al-Fe [1].

При исследовании диффузии в системе Al-Fe<sub>6</sub> при осаждении железа на алюминии обнаружено образование слоя FeAl.

Растворение железа в расплавленном алюминии контролируется процессами диффузии. Следует отметить, что перемешивание ускоряет скорость диффузии. Железо не оказывает заметного влияния на диффузию других металлов в алюминии. Превращение FeAl<sub>6</sub> в FeAl<sub>3</sub> контролируется диффузией [1].

Из состава твёрдого раствора кристаллизация фазы FeAl<sub>3</sub> протекает медленно в сплавах, содержащих Fe, равновесное количество до 0,04% (по массе), при этом требуется нагрев системы до 327 °С.

## **1.2. Структура и свойства сплавов систем Al-Pb, Al-Sn и Al-Bi**

**Структура и свойства сплавов системы Al-Pb.** К некоторым алюминиевым сплавам вводят некоторое количество свинца с целью повышения обрабатываемости резанием. С целью недопущения трещинообразования в расплав вводятся совместно свинец и висмут, которые предотвращают изменение объема и не допускают переход жидкой массы на поверхность [1].

В жидком состоянии имеется зона, в которой Al и Pb не смешиваются, имеется монотектика при концентрации свинца, равной 1,5% (по массе) Pb, и соответствует температуре 658,3°С. Несмешиваемость простирается до 99,85% (по массе).

С увеличением температуры растворимость свинца увеличивается в жидком алюминии и достигает 4,5% (по массе) Pb при 827°С и 26% (по массе) Pb при 1227°С. В твёрдом состоянии растворимость свинца падает и составляет 0,15-0,20% (по массе) Pb при достижении монотектической температуры.

Эвтектическая точка со стороны Pb соответствует 99,99% Pb при температуре 327°С (рисунок 1.2). Под действием ультразвука расслоение сильно усиливается и сохраняется после переплавки. Такая же картина

наблюдается в процессе кристаллизации, существенно усиливая расслоение в жидком состоянии, и сохраняется даже после переплавки. Закалка оказалась неэффективной в нестабильных фазах, где не наблюдается повышенная растворимость в твердом состоянии. Период решётки с добавлением Pb уменьшается и равняется 0,40488 Нм для сплава Al-Pb, содержащего свинец 0,13%. При этом поверхностное натяжение уменьшается, а жидкотекучесть, наоборот, растёт. Электросопротивление после закалки возрастает до  $2,77 \cdot 10^{-8}$  Ом·м и сохраняется без изменения вплоть до 20% (по массе) свинца.

Добавки свинца в небольшом количестве повышают твёрдость и незначительно влияют на электропроводимость расплавленного алюминия. Увеличение концентрации свинца повышает стойкость к коррозии в кислотных и щелочных средах, которая сопровождается интенсивным выделением водорода и кислорода на свинце [1].

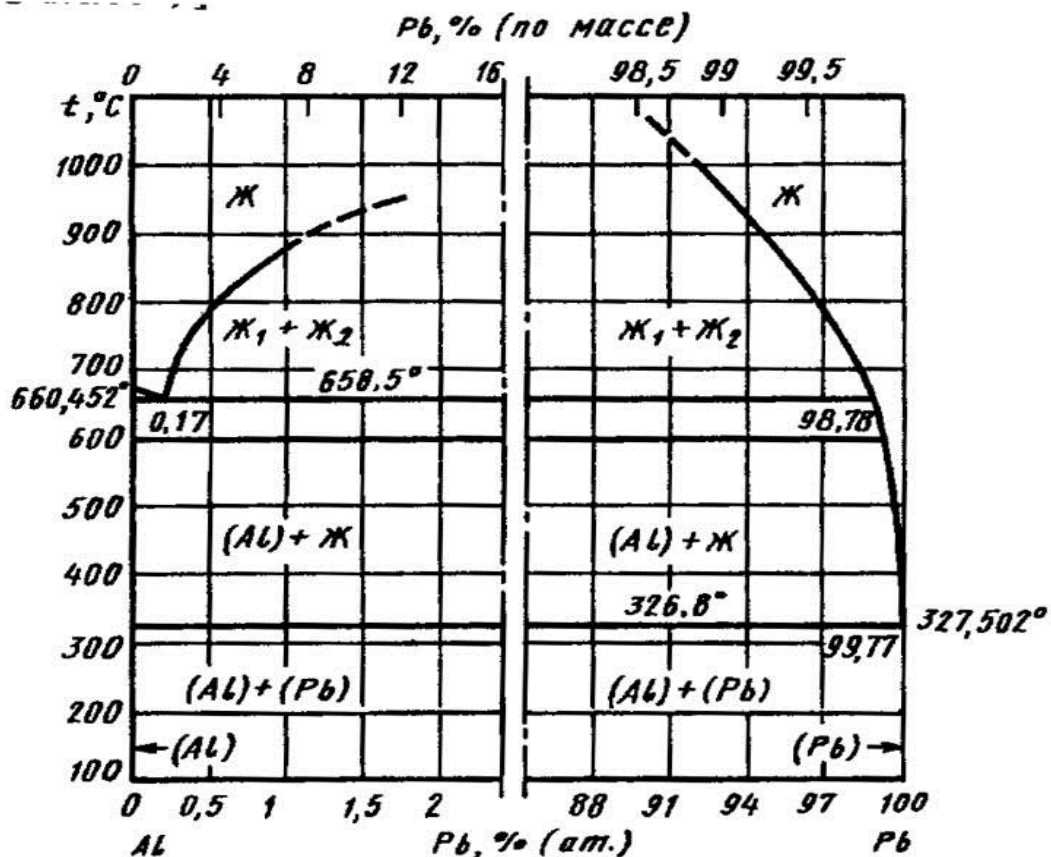


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния Al-Pb. [1]

**Структура и свойства сплавов системы Al-Sn.** Добавка олова к сплавам алюминия повышает жидкотекучесть при литье. В настоящее время с добавкой олова изготавливают подшипники. Как по температуре, так и по составу точка эвтектики лежит близко к олову со следующими параметрами точки эвтектики: 228-229°C и 99,5% Sn (по массе). В твердом состоянии растворы олова составляют 0,10% (по массе) при температуре 627°C.

При низких температурах показатель жидкотекучести снижается до концентраций Sn 0,05-0,07% (по массе) при температуре эвтектики. При изменении условий добавления олова, например, в твёрдый раствор до 1% (по массе) при закалке, а в жидком состоянии до 5% (по массе), Sn можно осаждать из парообразного состояния. Изучены термодинамические свойства сплавов, электролиз расплавов, ликвация при кристаллизации и др. [1]. Периодичность кристаллической решётки изменяется с 0,4049 для закаленного сплава с 1,1% (по массе) Sn в твёрдом растворе до 0,4050 нм при содержании олова 0,098% (по массе). Что касается удельной теплоёмкости сплавов в жидком состоянии, она увеличивается до 37 Дж/моль с содержанием олова 20% (по массе), а затем снижается резко до значения 28 Дж/моль, которое соответствует удельной теплоёмкости чистого олова. Поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) сплавов на границе раздела Ж-Г, Т-Ж по отношению  $\sigma/T$  уменьшается, что влияет на форму фазовых составляющих. При содержании до 10% (по массе) олова коэффициент электросопротивления падает до  $2,5 \cdot 10^{-12}$  Ом·м/К, а затем увеличивается до  $34 \cdot 10^{-12}$  Ом·м/К, что соответствует чистому олову. Что касается удельного сопротивления сплава в жидком состоянии, то оно увеличивается при 414°C линейно от  $27 \cdot 10^{-8}$  Ом·м для чистого Al до  $6,0 \cdot 10^{-7}$  Ом·м для чистого Sn.

К техническому алюминию добавка Sn не изменяет существенно физико-механические свойства, а к высокочистому Al добавки олова приводят к росту прочности. Однако сплав, содержащий 10% (по массе) олова, уменьшает прочность в два раза при 227 °C, а удлинение уменьшается



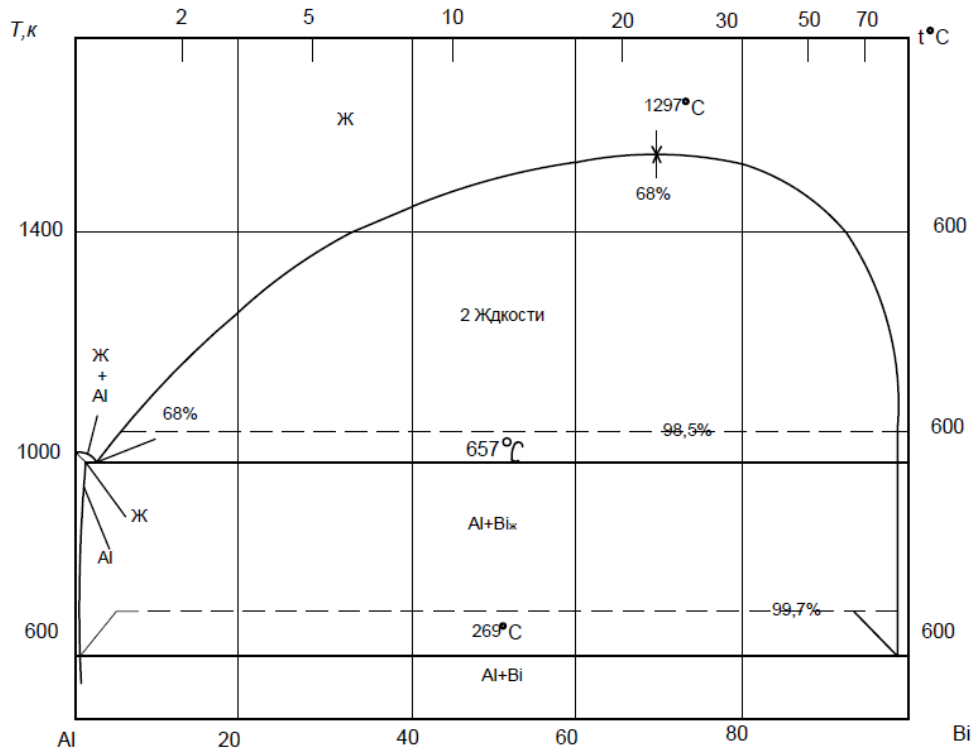
с 60 до 5% при комнатной температуре. Это относится и к хрупкости при 627°C.

При вводе олова в алюминий электродный потенциал последнего уменьшается. Это связано с тем, что потенциал олова, равный 0,49 В, ниже по сравнению с потенциалом алюминия, который равен 0,85 В. Добавки олова снижают коррозионную устойчивость алюминиевого сплава в щелочных и кислых растворах. Изучено питтингообразование и эффект модифицирования от введения олова. Питтингообразование изучалось при анодировании. При длительной эксплуатации (старении) сплава начинается распад – его последовательность аналогична схеме распада других систем. В сплавах имеются промежуточные фазы с тетрагональной кристаллической решёткой, параметры которой равны:  $a=0,592\text{Нм}$  и  $c=0,323\text{Нм}$ . При этом количество олова составляет 0,005-0,1% (по массе), которое значительно влияет на эффект упрочнения при старении сплавов Al – Cu. [1].

**Структура и свойства сплавов системы Al-Vi.** На рис 1.3. представлена диаграмма состояния двойной системы Al-Vi [1]. Из диаграммы видно, что ограниченная растворимость компонентов в жидком состоянии сопровождается сначала монотектическим, а потом эвтектическим превращением системы, богатой висмутом [1]. При температуре 675°C монотектики плавятся, что на 3 °C ниже температуры плавления Al. Эвтектика плавится при температуре 270 °C, что на 1,3°C ниже температуры плавления Vi.

Критическая точка кривой расщепления на диаграмме соответствует 62,8% (ат) и температуре 1050 °C. В работе [1] изучалась теплота смешивания жидкого Al с Vi. Данный сплав из-за небольшой прочности не поддаётся обработке ни в горячем, ни в холодном состоянии. При добавке 0,01-0,1% (по массе) висмута предел текучести сплава повышается на 1,5 кг/мм<sup>2</sup>. Однако необходимо отметить, что при содержании Vi<0,2% (по массе) механические свойства сплава повышаются незначительно, но электродный стандартный потенциал приближается к значению -1,3 В.

Содержание Вi в пределах 4,5% понижает коррозионную стойкость сплава. Висмут и алюминий ограниченно растворяются в жидком состоянии. В последние годы исследовалась область несмешиваемости, но результаты сильно отличаются друг от друга.



**Рисунок 1.3** – Диаграмма состояния двойной системы Al-Bi [2].

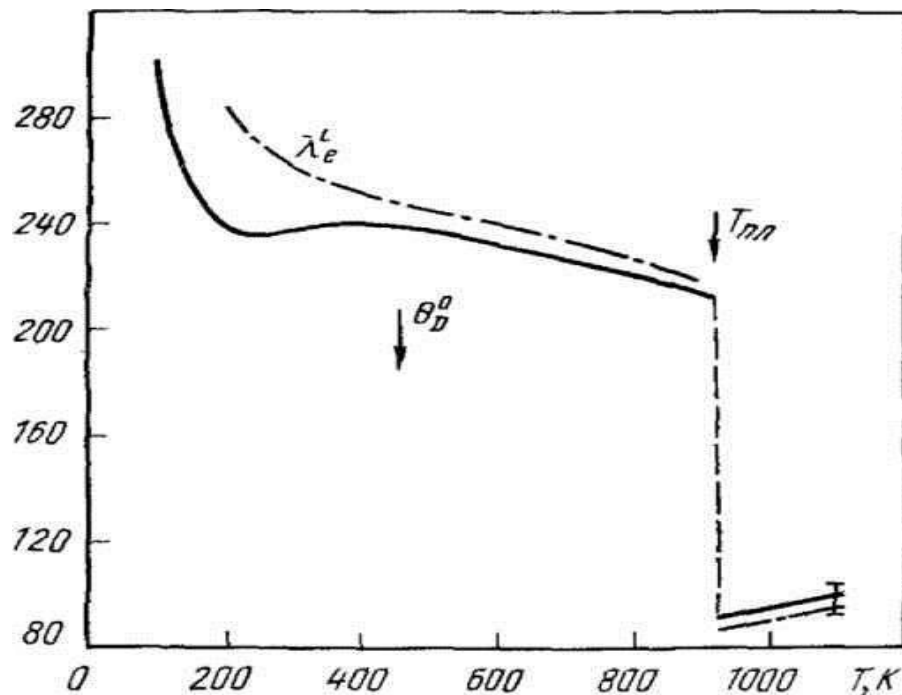
В твёрдом алюминии растворимость висмута меньше, чем 0,2 мас.%, и составляет мизерную долю до температуры 527°C, достигая температуры монотектики. Сообщается о некоторых изменениях параметра кристаллической решетки алюминия. Термодинамические свойства сплавов приведены в [1]. На каждый процент вводимого Вi удельное сопротивление алюминия в твердом состоянии увеличивается примерно на  $1,3 \cdot 10^{-8}$  Ом·м, а температурный коэффициент электросопротивления немного понижается. Величины термоэлектродвижущей силы приведены в работе [1].

Поверхностное натяжение алюминия с добавкой висмута в пределах 5-6% (по массе) снижается в два раза меньше по сравнению с чистым алюминием.

Механические свойства сплава с добавкой Вi (<0,2%) сильно снижаются. Изучаемые сплавы подвержены старению и склонны к уменьшению прочности. Концентрация Вi до 4,5 % увеличивает электродный потенциал почти до 1,3 В, а коррозионная стойкость понижается. Висмут добавляют в алюминиевые сплавы с целью улучшения обрабатываемости резанием.

### 1.3. Теплофизические свойства алюминия, железа, олова, свинца и висмута

**Теплофизические свойства алюминия.** При нормальном давлении алюминий до  $T_{пл}=933,61$  К имеет г. ц. к. структуру с периодом решетки  $a=0,40496$  нм [3].



**Рисунок 1.4** – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности ( $\lambda$ ) алюминия [19].

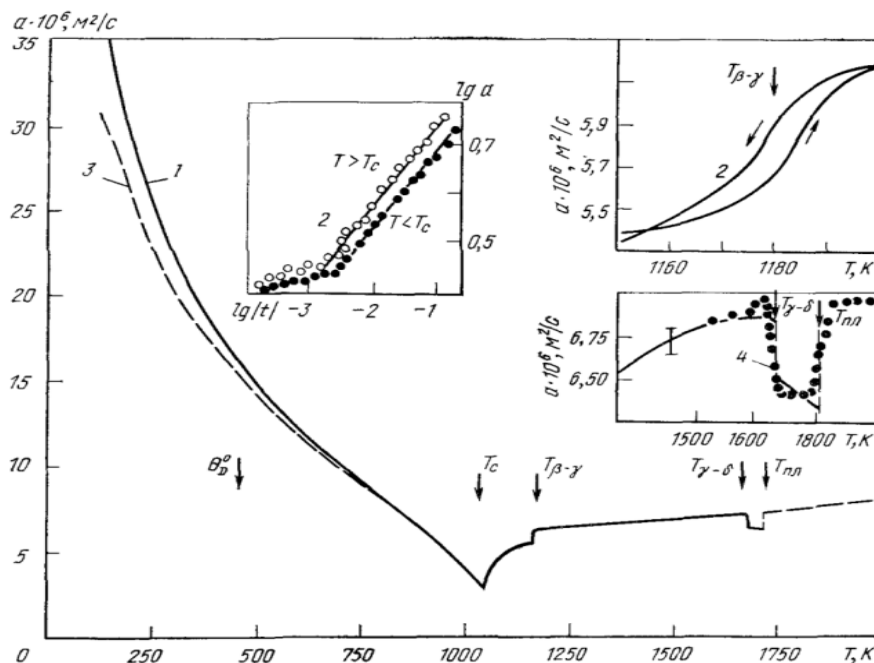
Пересекая в области  $\theta_D^0$  классическое значение  $3R$ , теплоемкость несколько сильнее растет при приближении температуры к точке плавления

[3-4], далее имеет небольшой скачок и  $C_p^j/3R = 1,23$ . Коэффициент электронной теплоёмкости алюминия  $\gamma_e = 1,35 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)$ .

Коэффициент температуропроводности алюминия характеризуется отрицательным температурным коэффициентом для твердого состояния выше 150К и положительным — в жидкой фазе.

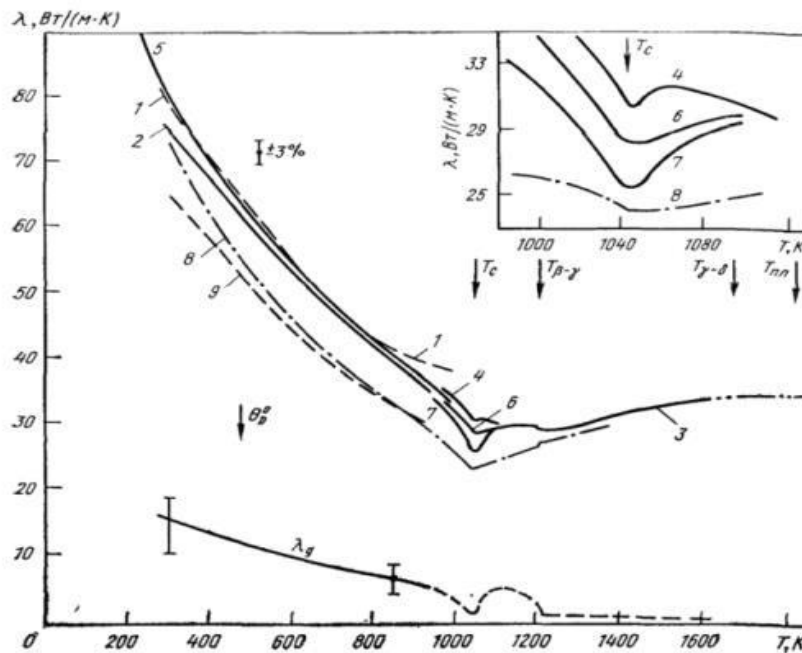
Высокая теплопроводность алюминия обеспечивается его электронной составляющей (рисунок 1.4). Доля [6] решётчного вклада не превышает 2 % при 800 К. Это меньше погрешности измерения, составляющей примерно 5 %.

**Теплофизические свойства железа.** Железо имеет о.ц.к. кристаллическую структуру решетки с периодом  $a=0,28664$  нм (при 293 К и нормальном давлении). Эта модификация ниже точки Кюри ( $1042 \pm 0,5$  К) [2] называется  $\alpha$ -Fe, а в парамагнитной области до 1183 К  $\beta$ -Fe;  $\gamma$ -Fe имеет г.ц.к. структуру решетки с периодом  $a = 0,36468$  нм (при 1189 К). Переход  $\gamma - \delta$  происходит при 1667 К;  $\delta$ -Fe ( $T_{пл} = 1811$  К) имеет о.ц.к. структуру решетки с  $a = 0,29322$  нм, [3].



**Рисунок 1.5** – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности ( $\alpha$ ) железа [3]:

Теплоемкость железа достаточно хорошо изучена [8,9]. На рисунке 1.5 приведены результаты, обобщенные в этих работах. Наблюдается характерный максимум вблизи  $T_c$ , скачки при структурных переходах и плавлении. Для жидкого состояния  $C_p^j/3R=1,83$ . Критическая аномалия теплоемкости приведена на рисунке 1.5; ее вид соответствует  $\lambda$ -аномалии вида  $C_p \approx |T - T_c|^{-\alpha}$ , где критический индекс  $\alpha = -0,120 \pm 0,01$  [3].



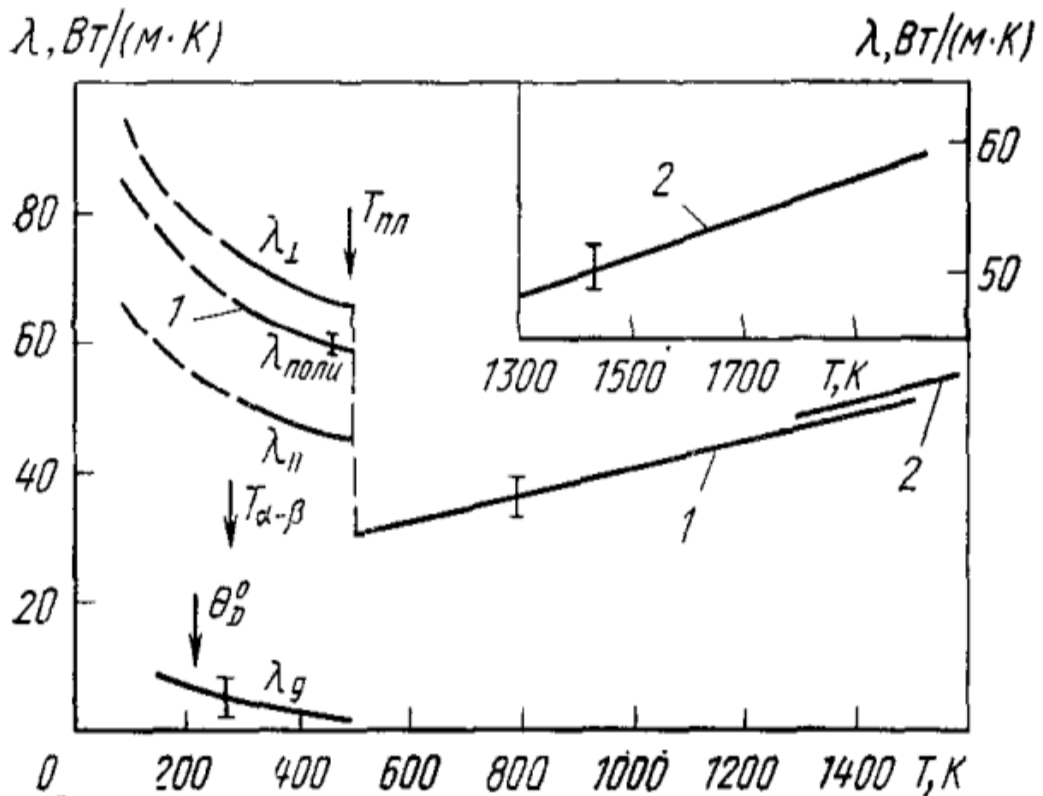
**Рисунок 1.6** – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности ( $\lambda$ ) железа [3-9].

Температуропроводность железа до точки Кюри имеет большой отрицательный температурный коэффициент, вблизи  $T_c$  принимает минимальное значение и своеобразное изменение при переходах  $\beta$ - $\gamma$  и  $\gamma$ - $\delta$  (рисунок 1.5). Аномалия температуропроводности вблизи  $T_c$  описывается уравнением  $\alpha = A|\tau|^{\gamma-\alpha} \approx A|\tau|^\gamma$ ,

где  $\gamma=0,16+0,04$  при  $T < T_c$  и  $\gamma = 0,17\pm 0,04$  при  $T > T_c$ . Погрешность определения приведенных на рисунке 1.6 значений составляет около 4-5 % до 1600 К, и около 10 % - при более высоких температурах [3].

В интервале 100—1042 К теплопроводность железа имеет отрицательный температурный коэффициент. Вблизи точки Кюри теплопроводность железа имеет минимум [8-9]. При  $\beta$ - $\gamma$ -переходе наблюдается слабое изменение, что, по-видимому, имеет место и при  $\gamma$ - $\delta$ -переходе.

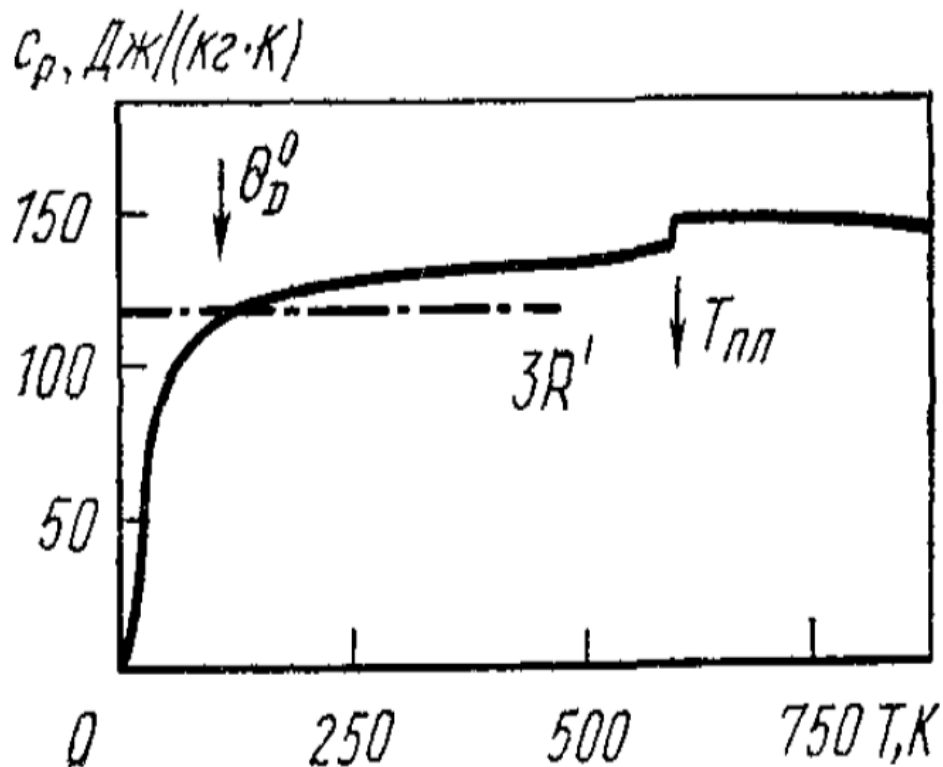
**Теплофизические свойства олова.**  $T_{пл}=505.6$  К. Олово имеет две кристаллические модификации (при атмосферном давлении):  $\beta$ -олово, стабильное выше 286.2 К, с о.ц.к. структурой решетки, имеющей при 298 К периоды  $a=0.58317$  нм,  $c=0.31813$  нм, и низкотемпературное  $\alpha$ -олово с г.ц.к. структурой (при 298 К ее период  $a=0.64892$ ). Обе модификации способны длительное время существовать в метастабильном переохлажденном и перегретом состояниях [15].



**Рисунок 1.7** – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности ( $\lambda$ ) олова вдоль тетрагональной оси ( $\lambda_{II}$ ), перпендикулярно к ней ( $\lambda_I$ ), и для поликристалла ( $\lambda_{\text{поли}}$ ) [3]

Температурная зависимость теплоемкости олова пересекает классическое значение  $3R$  в районе  $\Theta_D^0$  и далее имеет небольшой положительный температурный коэффициент, вызванный ангармоничным и электронным вкладами. В жидком состоянии (вблизи точки плавления) у олова  $C_p^ж/3R = 1,15$  и далее уменьшается с повышением температуры [10].

**Теплофизические свойства свинца.** Свинец вплоть до температуры плавления (600,652 К) имеет структуру решетки типа г.ц.к с периодом  $a = 0,49502$  нм (при температуре 298К и стандартном давлении) [3,11]. Температурный коэффициент линейного расширения свинца насыщается выше  $\Theta_D^0$  и выше  $2\Theta_D^0 = 900$  К, что свидетельствует о слабом влиянии температуры (характерно нормальным металлам). Значения плотности рассчитаны по данным [3,11],

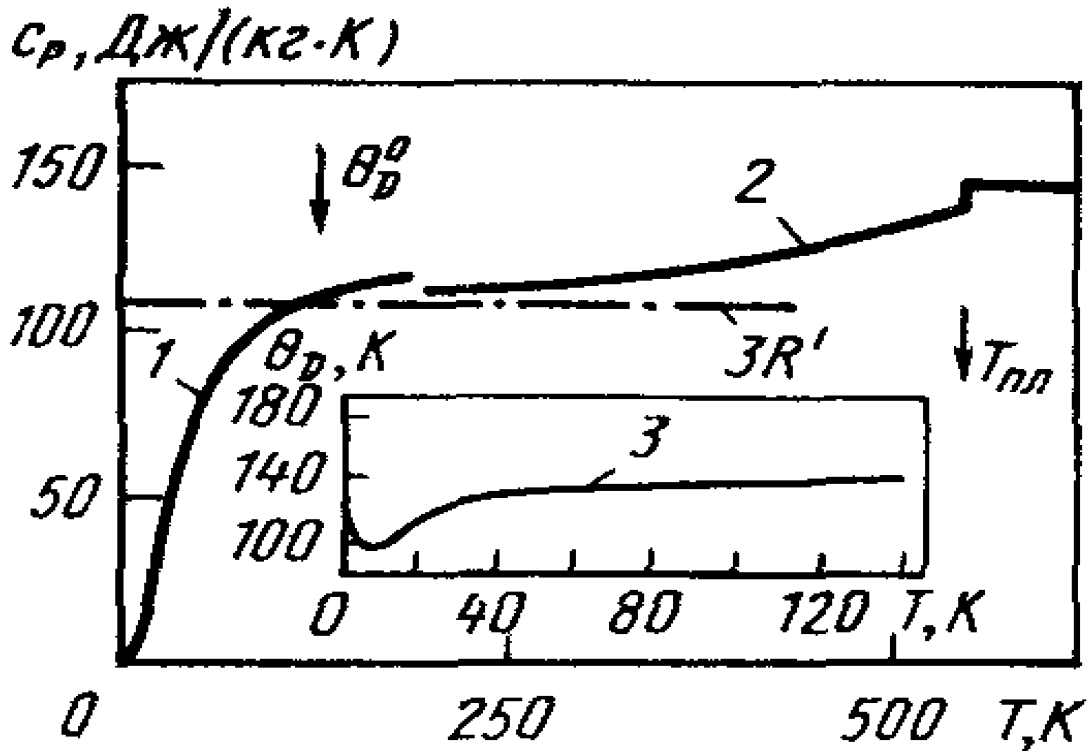


**Рисунок 1.8** – Температурная зависимость удельной теплоемкости ( $C_p$ ) свинца [3].

Температурная зависимость теплоемкости свинца незначительно растет с увеличением температуры (после пересечения значения  $3R$  в области  $\Theta_D^0$ ), что обусловлено влиянием электронного и ангармонического вкладов

(рисунок 1.8). Около температуры плавления теплоёмкость достигает значений  $1,21 \cdot 3R$ . В точке плавления теплоёмкость резко увеличивается на 3%, затем с ростом температуры наблюдается уменьшение теплоёмкости в расплавленном состоянии. Коэффициент электронной теплоёмкости свинца  $\gamma_e = 3,13$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>).

**Теплофизические свойства висмута.**  $T_{пл} = 544,59$  К. висмут имеет ромбоэдрическую структуру решетки (при нормальном давлении) такую же, как у мышьяка и сурьмы, с параметрами при 298 К:  $a = 0,4746$  нм,  $\alpha = 57,23^\circ$ .



**Рисунок 1.9** – Температурная зависимость удельной теплоемкости ( $C_p$ ) висмута [3]; на вставке – данные [15] от температуры Дебая ( $\theta_D$ )

Зависимость теплоемкости висмута от температуры приведена на рисунке 1.9 [3,7]. Выше  $\theta_D^0$   $C_p$  слабо зависит от температуры, хотя к точке плавления  $C_p/3R' = 1,3$ , в основном из-за ангармонических эффектов, поскольку коэффициент электронной теплоемкости висмута весьма мал  $\gamma_e = 0,021$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>).



## **1.4. Коррозия алюминия и его промышленных сплавов в различных средах**

Промышленные объекты, построенные на берегах морских вод, могут подвергаться коррозией. В технологических процессах используют как очищенную, так и неочищенную воду.

Бурное развитие промышленности, особенно химической, металлургической, целлюлозно-бумажной и др., вызвало дефицит пресной воды. Этот дефицит привёл к лимитированному использованию пресной воды в ряде европейских стран в бытовых целях. В любом случае промышленные предприятия, построенные вблизи морей или водохранилищ, используют высокоминерализованную воду, что вызывает коррозию многих конструкционных изделий, технологического оборудования (конденсаторов, холодильников, теплообменников различного назначения и др.). Тем не менее, современный уровень развития науки и техники, особенно материаловедения, позволяет преодолеть те трудности, которые вызывает использование морской воды в промышленности.

Деминерализация морской воды требует определенных финансовых затрат: необходимы опреснительные установки (например, выпарные аппараты), использование обратного осмоса, ионного обмена, которые требуют больших материальных затрат. Исходя из финансовых возможностей, в ряде случаев в промышленности используют высокоминерализованную морскую воду. Другие предприятия используют предварительно очищенную, или используют комбинированный метод – частично очищенную и неочищенную.

Практика эксплуатации оборудования химических и металлургических предприятий показывает, что по необходимости для охлаждения теплообменников можно использовать минерализованную воду. Этот вопрос можно решить на основе материаловедческой науки – разработкой специальных высоко антикоррозийных сплавов. Опресненную воду

использовать исключительно в котлах с целью утилизации тепла с получением пара.

Специфические свойства морской воды такие, как высокое содержание в ней хлоридов кальция и натрия, присутствие соединений  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  вызывает осаждение нерастворимых солей на стенках технологического оборудования; высокая электропроводность, способствующая функционированию микрогальванических коррозионных элементов; высокий рН среды (7,8-8,4), локальное увеличение концентрации ионов водорода и растворенного кислорода в результате фотосинтеза; наличие макро- и микроорганизмов и др. [21].

Из-за большого содержания хлоридов наблюдается локальная коррозия большинства металлических материалов, в том числе алюминия и его сплавов. Питтингообразование является наиболее часто встречающейся формой локальной коррозии в морской воде, перфорация пассивной пленки на поверхности металла является следствием локального понижения рН внутри очагов коррозии, связанных с гидролизом продуктов коррозии [21].

Питтингообразование является важной характеристикой коррозионной стойкости материалов (алюминиевых сплавов) в различных средах, в том числе и в морской. Питтинг образуется при определенном потенциале в конкретной среде. Поэтому, в зависимости от среды и наличия металла (сплава) потенциал питтингообразования может быть большим или меньшим. Низкий потенциал питтингообразования свидетельствует о большей стойкости данного сплава. В морской воде из-за наличия высокого содержания ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  потенциал питтингообразования смещается в отрицательную сторону [22, 23]. Повышение температуры и рН среды также смещает потенциал питтингообразования в отрицательную сторону.

Причиной разрушения оборудования, которое контактирует с морской водой, считается поверхностная коррозия.

Этот вид коррозии начинается с поверхности и проникает под поверхность таким образом, что продукты коррозии оказываются в

некоторых областях в металле (каверны). Этот вид коррозии встречается в узких щелях, под слоем накипеобразных отложений, т.е. в обедненных кислородом зонах. Такой вид коррозии можно назвать подповерхностным. Участок изделия в области каверны становится анодом, а катодом служит участок, хорошо контактирующий с водой, обогащенной кислородом. В паре между такими участками, образуя микрогальванический элемент, происходит перенос ионов хлора в анодное пространство, что ещё более усиливает процесс коррозии. Это обстоятельство приводит к уменьшению потенциала питтингообразования. Практически разрушения такого рода можно предотвратить деаэрацией морской воды. Благоприятно также влияет интенсивное перемешивание среды.

Оборудование химических предприятий, имеющих контакт с морской водой, целесообразно изготавливать из нержавеющей сталей и алюминиевых сплавов, которые не подвергаются подповерхностной коррозии.

**Таблица 1.1** – Основные ионы, присутствующие в морской воде [21].

| Анионы  | Концентрация, мг/л | Катионы          | Концентрация, мг/л |
|---|--------------------|------------------|--------------------|
| Cl <sup>-</sup>   | 18980.0            | Na <sup>+</sup>  | 10556.1            |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | 2649.0             | Mg <sup>2+</sup> | 1272.0             |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>   | 139.7              | Ca <sup>2+</sup> | 400.1              |
| F <sup>-</sup>  | 1.3                | K <sup>+</sup>   | 380.0              |
| BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> (в виде<br>H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ) | 26.0               | Sr <sup>2+</sup> | 13.3               |
| Br <sup>-</sup>   | 64.6               |                  |                    |

Усредненный химический состав морской воды приведён в таблице 1.1, а в таблице 1.2 для такой же морской воды приведены стационарные потенциалы некоторых металлов и сплавов.

**Таблица 1.2** – Стационарные потенциалы некоторых металлов и сплавов в морской воде [24].

| Металл или сплав              | <i>E</i> , мВ |
|-------------------------------|---------------|
| Серебро (99,99% Ag)           | +49           |
| Никель (99,6% Ni)             | +46           |
| Латунь <i>SoMs</i> 70 (0% Си) | +28           |
| Латунь <i>Ms</i> 63           | +13           |
| Сплав <i>Monel K</i>          | +12           |
| Медь (99,98% Си)              | +10           |
| Алюминиевая бронза AlMBz 10   | —1            |
| Нержавеющая сталь X12CrNi18 9 | —45           |
| Титан (99,9% Ti)              | —111          |
| Нержавеющая сталь X22CrNi 17  | —134          |
| Свинец (99,9% РЬ)             | —259          |
| Цинк (98,5% Zn)               | —284          |
| Сплав Al-Cu-Mg                | —33           |
| Чугун GG18                    | —445          |
| Кадмий (99,85% Cd)            | —519          |
| Алюминий (99,5% Al)           | —667          |
| Сплав Al-Mg-Si                | —785          |

Необходимо учитывать, что химический состав морской воды является переменной, а не постоянной характеристикой. На это обстоятельство влияет географическое положение морей и океанов, присутствие различных представителей микроорганизмов, макрофлоры, температура, химический состав, физико-химические характеристики прибрежной зоны. Вода этих зон, где осуществляется водозабор, особенно насыщена химическими загрязнителями, что обуславливает сильное воздействие на оборудование.

В морской воде присутствует также множество органических компонентов, продуктов распада живых организмов. Благодаря этому присутствует в воде сероводород. Живые организмы и продукты их распада изменяют условия прохождения окислительно-восстановленных процессов, изменяют рН среды. Представители морской флоры при наличии углекислого газа и процесса фотосинтеза повышают кислотность (рН), а фауны, напротив, уменьшают рН воды. Микро- и макроорганизмы могут непосредственно участвовать в коррозионном процессе, либо замедляют, либо ускоряют развитие интенсивной коррозии, важную роль играют мертвые отложения микроорганизмов. Интересно отметить, что именно по этой причине потенциал металла или сплава сдвигается под слоем отложений в анодную область.

При контакте поверхности оборудования с морской водой наблюдаются отложения неорганического происхождения. Количество и структура отложений определяются рН, концентрацией  $H_2S$ , кислорода, температурой и концентрацией сероводорода, химическим составом морской воды, а также присутствием взвешенных твердых частиц [21].

Осадки коррозионного слоя препятствуют диффузии кислорода, поры образуют капилляры, по которым к поверхности металла поступает морская вода. В порах могут адсорбироваться коррозионно-агрессивные составляющие морской воды. Имеющиеся поры могут повлиять на скорость коррозии. На скорость коррозии также влияет минералогический состав и смачиваемость отложений. В пограничном слое "морская вода - слой отложений" рН меньше, чем в объеме в целом. Ещё меньше в слое отложений, чем в воде, заполняющей капилляр.

Все эти факторы увеличивают роль поверхностных отложений на усиление коррозионных процессов и вызывают непредсказуемые последствия.

Алюминий и его сплавы широко используются в химической промышленности для изготовления деталей теплообменников, которые эксплуатируются, в том числе в контакте с морской водой.

Чистый алюминий на практике, как конструкционный материал, используется редко, поскольку имеет недостаточную стойкость к морской воде, склонен к общей коррозии и питтингообразованию, кроме того, имеет низкие физико-механические свойства. На практике чаще всего используются сплавы алюминия, отличающиеся по большинству показателей. Особый интерес представляет сплав алюминия с магнием. Например, сплав Al с Mg (с содержанием  $Mg \geq 4\%$ ) имеет срок эксплуатации до 10 лет в морской воде [25].

Следующие алюминиевые сплавы широко используются как конструкционные материалы: а) Mg(0,6), Si(0,9), Cu(0,25), Al; б) Mg(4-5), Al; в) Mg(5), Mn (0,10), Si (0,10), Cr (0,10), Al;

В морской воде скорость коррозии алюминия определяется рядом факторов: скоростью движения воды, концентрацией растворенного кислорода, pH, длительностью эксплуатации. Например, при повышении скорости движения воды до 1,6 м/с коррозия сплава Mg (3) Al возрастает до 9,0 мм/год.

На алюминиевых сплавах часто наблюдается локальная коррозия, и это вызвано рядом внешних факторов. Особенно интенсивная коррозия сплавов наблюдается на границе металл - вода - воздух. Воды Южных морей сильнее вызывают коррозию алюминия и его сплавов. Видимо, это связано с относительно высокой температурой воды и иным гидрохимическим составом.

Существуют два основных вида локальной коррозии – межкристаллитная и питтинговая. С увеличением pH морской воды, например, от 6,5 до 8,0 питтинговая коррозия уменьшается [26].

Общим в коррозионном отношении всех алюминиевых сплавов в морской воде является то, что их коррозия, как правило, протекает с катодным контролем [27].

Для всех алюминиевых сплавов зависимость скорости коррозии от времени имеет одинаковый характер.

В течение нескольких первых дней контакта сплава с морской водой коррозия протекает интенсивно, затем постепенно уменьшается. Алюминиевый сплав марки АА 5052 интенсивно корродирует первые 2 недели, затем наступает резкое уменьшение скорости коррозии вследствие образования на поверхности защитной пленки сложного состава [28].

Термическая обработка сильно влияет на коррозию алюминия и его сплавов. Установлено, что наличие фазы Si ( $Al_2MgLi$ ) играет основную роль в коррозионном поведении алюминиевого сплава [29].

На основе сравнительного анализа коррозионного поведения алюминиевых сплавов можно сделать выводы. Установлено, что сплав Al-Mg по сравнению со сплавом Al-Mg-Si и с чистым алюминием проявляет большую коррозионную стойкость. Присутствие меди в алюминиевых сплавах повышает их коррозионную стойкость. Необходимо исключить контакт других металлов с алюминиевыми сплавами, чтобы не приводить к сильному разрушению сплавов. Однако контакт цинка с алюминиевыми сплавами не представляет опасность и не вызывает заметной коррозии алюминия и его сплавов.

Другой средой, вызывающей коррозию, являются речные воды. Речные воды - это сложные физико-химические и биологические системы с переменными свойствами. Солесодержание речных вод носит сезонный характер и колеблется в широких пределах, сильно изменяется рН воды, что зависит в основном от содержания  $CO_2$  (зимой рН воды имеет значение от 6,8 до 7,7, летом – от 7,6 до 8,8). Химический состав речных вод близок к типичным слабым электролитам (по концентрации и разновидности ионов). В таких природных водах (речных) коррозия протекает с восстановлением на

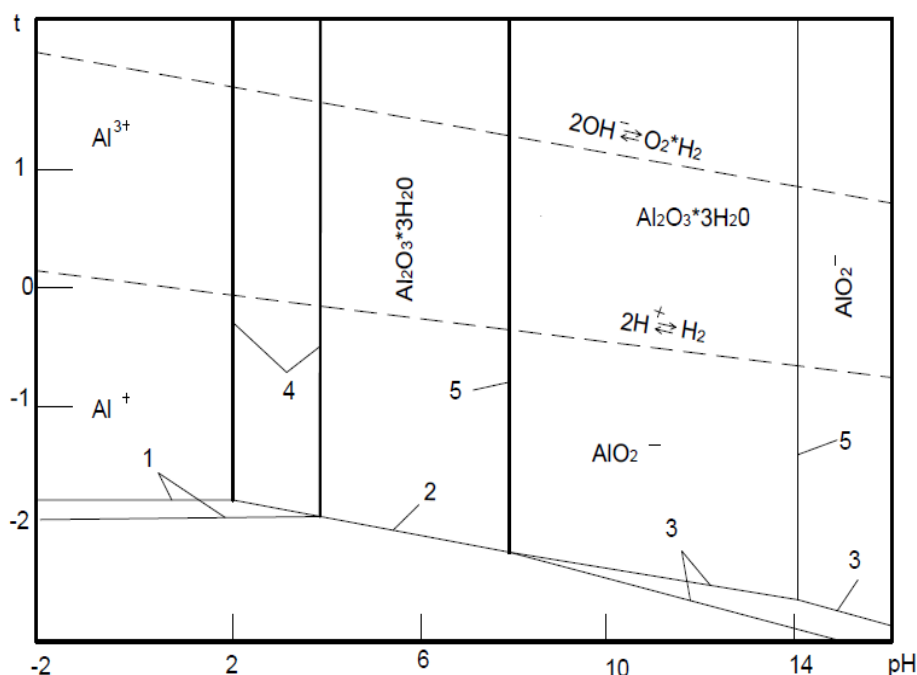
катоде. В бескислородных речных водах, а также в сероводородных, наблюдается процесс коррозии с выделением водорода [21].

Алюминий быстро окисляется кислородом, поверхность покрывается оксидом алюминия.

Электрохимические реакции:

1.  $\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ ;
2.  $\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^-$ ;
3.  $\text{Al} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{AlO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$ ;
4.  $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3$ ;
5.  $2\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = 2\text{Al}(\text{OH})_3$ ;

На рисунке 1.10. дана упрощенная диаграмма Пурбэ для системы Al – H<sub>2</sub>O. Диаграмма Пурбэ отражает термодинамическую устойчивость любого металла от pH водного раствора.



**Рисунок 1.10** – Диаграмма "потенциал – pH" равновесия для системы Al-H<sub>2</sub>O при 25 С и 0,1 МПа.

Диаграмма "Потенциал–pH" отражает термодинамическую устойчивость любого металла от pH водного раствора, сплошными линиями



(1–5) на диаграмме ограничены области, в которых вероятен процесс образования на алюминии оксидных пленок в зависимости от рН. Пунктирные линии указывают пределы стабильности воды. Анализ диаграммы  $E - pH$  позволяет определить условия, при которых термодинамически возможна коррозия алюминия с образованием  $Al^{3+}$  при низких значениях рН и  $Al^{2-}$  при высоких значениях рН, а также условия возникновения пассивного состояния при образовании пленок гидрагилита  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  (при почти нейтральных значениях рН), либо условия отсутствия коррозии при больших отрицательных потенциалах металла. На представленной диаграмме не учитывается влияние ионов-активаторов на коррозию алюминия в нейтральных водных средах.

При контакте Al и его сплавов с речной водой возникают различные формы или виды коррозионных разрушений, а именно, межкристаллитные, нитевидные, питтинговые и расслаивающие. Как известно, для алюминия самым распространенным видом коррозии считается питтингообразование.

При скорости движения воды  $>0,3$  м/с питтингообразование замедляется или вообще подавляется. Увеличение температуры воды может усиливать процесс развития питтингов, но при температуре выше  $50^\circ C$  в агрессивных жёстких водных средах питтингообразование подавляется вследствие образования защитных пленок оксидов.

На межкристаллитную коррозию алюминия и его сплавов влияют элементы примеси и их сегрегации в зоне границ кристаллитов сплава [30]. Например, добавка меди в небольшом количестве усиливает межкристаллитную коррозию алюминия и его сплавов. При правильном соблюдении технологии производства металла и режима термообработки можно снизить риск межкристаллитной коррозии.

Нитевидная коррозия образуется на поверхности незащищенного металла, или под слоем покрытия образуются канавки. Данный вид коррозии встречается очень редко при контакте сплавов алюминия с речными водами.

Много труб, изготовленных из алюминиевых сплавов, широко используются в химических предприятиях. Если скорость потока воды не превышает 3 м/с, потери Al за счёт коррозии и эрозии незначительны и использование таких труб целесообразно.

Недостатком этих труб является то обстоятельство, что они склонны к биологическому обрастанию по сравнению латунными, особенно когда скорость движения воды небольшая. Для этой цели воду хлорируют с концентрацией хлора в воде от 0,5 до 1,0 мг/л. При таких концентрациях хлора коррозионные процессы на поверхности протекают очень медленно, кислотность воды при хлорировании должна изменяться от 4 до 9.

Коррозионная стойкость алюминия и его сплавов определяется концентрацией кислорода в воде. Необходимо отметить, что потенциал коррозии в деаэрированной воде определяется потенциалом пассивного состояния. При увеличении содержания кислорода в воде до 10 мг/л коррозионный потенциал алюминия увеличивается, но остается в пределах пассивной области. В растворах с высоким содержанием хлорид-ионов (0,01 и выше) с аэрацией потенциал коррозии алюминия будет располагаться в области активного растворения металла. Возрастание содержания кислорода приведет к усилению катодных процессов, и, в свою очередь, спровоцирует увеличение скорости анодного растворения алюминия в активном состоянии. Это обстоятельство приведет к увеличению потенциала коррозии алюминия. Например, увеличение парциального давления кислорода с 0,1 до 2,3 МПа для чистого металла приведет к увеличению скорости коррозии в морской воде.

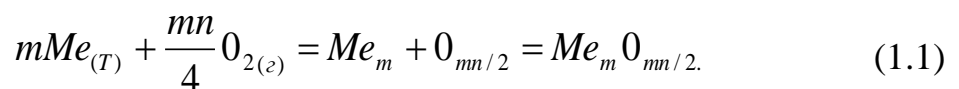
Таким образом, в нейтральных водных средах аэрация может создать хорошие условия формирования оксидных пленок на поверхности алюминиевых сплавов, содержащих хлориды, как в речных, так и в морских водах, образующиеся пленки не могут эффективно защитить металл. В любом случае для нормального обеспечения противокоррозионной среды целесообразно деаэрировать воду. Кислород может связываться с

гидразином. Введение гидразина в водную среду не оказывает коррозионного действия алюминия и его сплавов.

Гидродинамика потока среды сильно влияет на скорость коррозии алюминия и его сплавов. Турбулизация среды повышает интенсивность транспортировки к поверхности раздела фаз металл-вода растворенных веществ (например,  $O_2$ ,  $Cl$  и другие) и скорость обратно транспортировке продуктов коррозии из зоны взаимодействия в объем жидкости. При увеличении числа Рейнольдса и турбулизации потока жидкости изменяется толщина молекулярного диффузионного слоя, которая может лимитировать скорость коррозии. Таким образом, с увеличением этих показателей возрастает предельный ток коррозии алюминия и его сплавов.

### **1.5. Особенности окисления алюминиевых сплавов с железом, легированного оловом, свинцом и висмутом**

Адсорбция представляет собой накопление частиц на поверхности. Необходимо различать физическую адсорбцию и химосорбцию. Физическая адсорбция молекул газа на поверхности удерживается Ван-дер-Ваальсовыми силами. При химосорбции адсорбированные молекулы вступают в химическую связь с атомами на поверхности металла, которые наиболее активны. Процесс химосорбции включает в себя перенос электронов [33]. Реакция взаимодействия металлов с кислородом (при  $P, T = \text{const}$ ) протекает следующим образом:



где  $m$  - число атомов металла в молекуле оксида;  $n$  - валентность металла.

Адсорбция кислорода на поверхности металлов имеет химическую природу связи, т.е. имеет место химосорбция на поверхности металла. Связь между кислородом и поверхностными атомами металла ионно-ковалентная. В большинстве случаев продукты окисления образуются на поверхности металла в виде пленки [33].

Насколько принципиально возможно протекание процесса окисления можно увидеть по изменению энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G$ ) с учетом знака получаемого результата расчета. По уравнению изотермы рассчитывается изменение  $\Delta G$  реакции (1.1):

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{1}{p_{O_2}^{m/4}} - RT \ln \frac{1}{(p_{O_2})_{равн}^{m/4}} O_{2(z)} = RT 2.303 \lg \frac{1}{p_{O_2}^{m/4}} + \Delta G_T^0 \quad (1.2)$$

где  $p_{O_2}$  - парциальное давление кислорода, соответствующее исходному состоянию системы, атм;  $(p_{O_2})_{равн}$  - парциальное давление кислорода, соответствующее равновесному состоянию системы (упругость диссоциации), атм.;  $\Delta G_T^0$  - изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала, ( $\Delta G_T$  при  $p_{O_2} = 1$  атм.), кДж/моль [33].

Таким образом, если  $(p_{O_2})_{равн} > p_{O_2}$ , то  $\Delta G_T > 0$  – реакция невозможна, т.е. протекание реакции (1.1) принципиально возможно и зависит не только от парциального давления окислителя, но и от значения температуры.

Физическая адсорбция сопровождается уменьшением энтропии ( $\Delta S < 0$ ), т.к. адсорбат переходит в более упорядоченное состояние. Процесс адсорбции является самопроизвольным процессом ( $\Delta G < 0$ ), связан с уменьшением теплового эффекта ( $\Delta H = \Delta G + T\Delta S < 0$ ), т.е. является экзотермическим процессом. В соответствии с уравнением Вант-Гоффа:

$$(d \ln K/dT)_{p=const} = \Delta H^0/RT^2 \quad (1.3)$$

при  $\Delta H^0 < 0$  константа равновесия к адсорбции убывает с ростом температуры [32].

После образования сплошных пленок последний приобретает кристаллическую структуру металла, и окислитель, растворяясь в пленке, одновременно приобретает ионную и электронную проводимость. Возможность такого явления - определять процесс диффузии, т.е. концентрация самопроизвольно выравнивается [33].

Когда скорость реакции контролируется диффузией, через оксидную пленку, имеющую ионы или электроны, на границе раздела фаз реакция

протекает быстрее благодаря градиентам химического потенциала, и накопившиеся вещества находятся в термодинамическом равновесии. Карл Вагнер для этих случаев получил следующее уравнение:

$$\frac{dn}{d\tau} = \frac{s}{h} \left[ \frac{300}{96500} \frac{1}{N} \int_{\mu_x^j}^{\mu_x^a} (t_k - t_a) \cdot t_e \cdot \sigma \frac{d\mu_x}{|z|} \right] \quad (1.4)$$

где  $dn/d\tau$  – количество вещества, переносимое в единицу времени через пленку образующегося на поверхности металла соединения;  $S$  – величина поверхности раздела фаз;  $h$  – толщина пленки образующегося соединения;  $N$  – число Авогадро;  $e$  – электрический заряд;  $t_a$ ,  $t_k$ ,  $t_e$  – числа переноса в образующемся соединении анионов, катионов и электронов, соответственно;  $\sigma$  – электропроводность образующегося соединения;  $\mu_x$  – химический потенциал неметалла на внутренней ( $j$ ) и внешней ( $a$ ) границе фаз;  $|Z|$  – валентность неметалла в образующемся соединении.

Уравнение (1.4) соответствует параболическому закону роста оксидных пленок, в простом виде выражается формулой:

$$h = k\sqrt{\tau + c}; \quad (1.5)$$

Данная формула справедлива для образования толстых пленок, более точно параболический закон образования сплошных пленок описывается логарифмическим законом

$$h = k \ln(a\tau + b); \quad (1.6)$$

где  $k$ ,  $a$  и  $b$  – константы.

По [33] скорость образования очень тонких оксидных пленок ( $<50\text{\AA}$ ) может определяться переносом электронов через оксидный слой путем туннельного эффекта. Величина данного тока, обусловленного туннельным эффектом, выражается:

$$i_3 \approx \exp(-h h_0'), \quad (1.7)$$

где  $h_0' = h'/4\pi\sqrt{2m}(U - E)$ ,  $U$  – высота энергетического барьера,  $h$  – ширина барьера,  $h'$  – постоянная Планка.

По теории Мотта и Кабреры, лимитирующей стадией окисления алюминия и его сплавов является перенос ионов металла под влиянием эквипотенциального электрического поля. Скорость окисления определяется величиной ионного тока, характеризуемой соотношением  $i_{и} \approx \exp(h'/h)$ . Когда скорость окисления на границах раздела фаз и диффузии реагентов соизмерима, окисление подчиняется закону сложной параболы, т.е. изображается уравнением Эванса.

$$(h^2/k) + (h/k_{\text{лин}}) = \tau + C, \quad (1.8)$$

где  $k_{\text{лин}}$  - константа скорости линейного закона окисления.

Прямолинейный закон окисления  $h = k\tau$  фиксирует процесс образования пористой пленки, контролируемый скоростью химической реакции окисления металла.

Зависимость константы скорости окисления ( $k$ ) определяется уравнением Аррениуса и записывается в виде

$$k = k_0 \exp(-Ea/RT), \quad (1.9)$$

Сухой кислород при комнатной температуре окисляет поверхность алюминия, и образуется оксидная плёнка типа барьерного слоя. Процесс окисления алюминия как в твёрдом, так в жидком состоянии подробно исследовался авторами [31-35].

Механизм окисления алюминия в воздушной среде при температурах 733, 773 и 873 К исследован [31] при различных выдержках от 8 – 16 часов. Примечательно, что при окислении образцов алюминия до 4-х часов наблюдается параболической закон во всем диапазоне температур.

В воздушной среде авторами [32] исследован процесс окисления жидкого алюминия при температурах 953 – 1272 К и времени выдержки 0,5-6 часов. Как показывают результаты экспериментов, закономерности окисления твёрдых металлов аналогичны как в жидком состоянии и определяются составом и свойствами оксидной плёнки, покрывающей поверхность металла.

Прямая температурная зависимость, выделенная при температурах 953 – 1173 К, и образуемые защитные пленки оксида алюминия направлены на перестройку кристаллической решётки  $\gamma$  на  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Манометрическим методом показано, что при давлении 800 - 2664 Н/м<sup>2</sup> и температуре 793 – 923 К скорость окисления алюминия в газовой фазе увеличивается с уменьшением давления кислорода. Зависимость константы скорости реакции (К) от давления описывается уравнением вида:

$$K_p = 3.25 \cdot P^{1/n} \cdot 10^{-11} \text{ кг}^2 \cdot \text{м}^4 \text{ с}^{-1}$$

с энергией активации, равной 46,6 + 33,5 кДж/моль.

С повышением температуры также отмечено увеличение К, например, при температурах 673К, 873К и 1113К, соответственно, константа скорости реакции равняется  $K = 6,2 \cdot 10^{-4}$ ;  $K=6,8 \cdot 10^{-11}$  и  $K = 7 \cdot 10^{-8}$  кг/м<sup>4</sup>·с [32,35]. Как видно, отсутствует скачкообразность при переходе из твердого состояния в жидкое. Лимитирующие этапы окисления связаны с процессами, протекающими в оксидной плёнке.

Кривые окисления жидкого алюминия показывают, что скорость роста плёнки обратно пропорциональна её толщине. Это более отчетливо видно по форме параболы.

Авторами работ [36] показано, что закономерности окисления жидкого алюминия носят параболический характер, а это в свою очередь подтверждает параболическую теорию окисления Вагнера при образовании толстых плёнок.

Структура оксидных пленок, полученных на жидком алюминии, изучалась при температуре 1570<sup>0</sup>С [37] рентгеноструктурным методом. Выяснилось, что структура оксида соответствует  $\alpha$  –Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> модификации. Подтверждается также межплоскостным расстоянием по полосам поглощения.

*Окисление сплавов алюминия с железом.* Скорость окисления сплавов двойной системы Al-Fe изучалась на трёх сплавах с различным содержанием Al, т.е. 25,0; 75.0 и 76.0 масс.% Al, в промежутке температур 1530-1600 <sup>0</sup>С. В

координатах  $(g/s)^2$ - $t$  полученная кривая протекает по параболическому закону. Увеличение скорости окисления сплавов приведенных составов зависит от температуры. С увеличением температуры скорость окисления увеличивается, особенно для чистых компонентов. Для сплавов алюминия при этих же условиях скорость окисления меньше. Показано, что при температуре  $1570^{\circ}C$  железо имеет скорость окисления, равной  $7,2 \cdot 10^{-7} \text{ г}^2/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ , однако алюминий -  $8,0 \cdot 10^{-8} \text{ г}^2/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ . Их сплав в соотношениях 50:50 масс. % имеет скорость окисления  $1,4 \cdot 10^{-8} \text{ г}^2/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ . Сплав, содержащий 25 масс. % Al, имеет наименьшую скорость окисления.

Сплавы, входящие в такие системы, имеют обратную зависимость значений энергии активации. Например, для жидкого железа энергия активации 13 ккал/моль, а для алюминия она равняется 18 ккал/моль. Для исследованных сплавов эта величина составляет 100-135 ккал/моль [38-40].

В литературе нет сведений о влиянии олова, свинца и висмута на окисление алюминиевого сплава Al+4,5%Fe. В качестве примера приведем сведения об алюминиевом сплаве Al+2.18%Fe, легированном оловом, свинцом и висмутом.

Так как большинство используемых в технике металлов или сплавов подвергается разрушению, либо вследствие коррозии, либо из-за окисления при высокой температуре, проблема взаимодействия металлических сплавов с различными агрессивными средами при высоких температурах является очень важной. Главным условием торможения процесса окисления являются физико-химические и кристаллохимические свойства образующегося оксида. Если объём образовавшегося оксида будет меньше объёма сплава, то следует ожидать получения не сплошной, а пористой оксидной плёнки. В этом случае кислород может проникать вглубь, и окисление происходит на канале пор, ускоряя его. Если продукты окисления представляют собой твердые нелетучие вещества, то они отлагаются на внешней поверхности образца, образуя оксидный слой. При отсутствии пористости диффузия протекает только через твердую фазу. Легированный элемент, входя в состав оксидов



защищаемого сплава, затрудняет диффузию этого сплава, тем самым замедляет общий процесс окисления [41-42].

Судя по нелинейной зависимости  $(g/s)^2 - t$  окисления сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом, свинцом и висмутом, кинетические кривые окисления не укладываются на прямые линии и показывают, что процесс окисления сплавов протекает по гиперболическому закону. Кривые зависимости  $(g/s)^2 - t$  подчиняются уравнению  $Y = kt^n$ , в котором  $n$  меняется от 2 до 4 в зависимости от состава окисляемого сплава.

В таблице 1.3. приведено обобщение величины кажущейся энергии активации процесса окисления сплава Al+2.18% Fe, легированного оловом, свинцом и висмутом, с различной концентрацией. Наибольшим значением кажущейся энергии активации обладают сплавы с оловом.

**Таблица 1.3** – Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления сплава Al+2.18% Fe, легированного Sn, Pb и Bi, в твердом состоянии [43]

| Содержание Sn,Pb и Bi<br>Al+2.18Fe,мас.% | 0.0  | 0.005 | 0.05 | 0.1  | 0.5  |
|--|------|-------|------|------|------|
| Система                                  |      |       |      |      |      |
| Al+2.18Fe+ Sn                            | 56.0 | 57.3  | 59.8 | 61.0 | 63.1 |
| Al+2.18Fe+ Pb                            | 56.0 | 31.8  | 38.2 | 47.8 | 54.3 |
| Al+2.18Fe+ Bi                            | 56.0 | 61.4  | 74.8 | 46.4 | 38.2 |

На основании проведенных исследований кинетики окисления сплава Al+2.18%Fe, легированного оловом, свинцом и висмутом, в твердом состоянии установлены: окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка  $10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>; самые минимальные значения скорости окисления имеет сплав Al+2.18%Fe с висмутом, а максимальные – сплав, легированный свинцом.

### 1.6. Выводы по обзору литературы и постановка задач

Перспективное использование сплавов на основе системы Al+4.5% Fe в качестве конструкционных материалов, для производства двигателей автомобильной и авиационной техники и других изделий в промышленности очевидно. Применение сплавов данной системы непосредственно связано с их теплофизическими характеристиками. Анализ обзора литературы показал, что теплофизические свойства и термодинамические функции двойного сплава Al+4,5%Fe и его многокомпонентные составы не изучены.

Вопрос коррозионной стойкости двойных и тройных алюминиевых сплавов в различных агрессивных средах остается одной из важных проблем, определяющих будущего исследования. Известно, что сплавы подвергаются разным видам коррозии в металлургических процессах, при термообработке и их эксплуатации. В денежном эквиваленте потери от коррозии составляют миллионы долларов. Анализ сведений свидетельствует о том, что данный вопрос исследован недостаточно, в частности сплавы, которые планируется исследовать в данной работе. Из литературы известно, что ранее подробно исследовано окисление алюминия с элементами подгруппы свинца и его промышленных сплавов в твердом и жидком состояниях. Состояние изученности различных свойств алюминиевого сплава АЖ4.5, на наш взгляд, тоже требует доработки, хотя ряд марок алюминия и его сплавов содержит определенное количество железа, и трудно их выделить из алюминия.

Поэтому для систематизации данных по теплофизическим, коррозионным свойствам указанных систем требуется проведение новых исследований. Проведение исследования при высоких температурах является важным, так как многие потери связаны при этих температурах.

С учётом сказанного, ставится задача – синтезировать сплавы АЖ4.5, с оловом, свинцом и висмутом различной концентрации с использованием диаграмм состояния данных систем. Провести исследование физико-химических свойств синтезированных сплавов и установить влияние состава, температуры и характера среды на эти свойства.

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

### 2.1. Теория и методика измерения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»

В литературе имеются мало работ по исследованию теплоемкости чистых металлов, полученных в режиме «охлаждения». Монотонное изменение в режиме «нагрева» температуры объекта затруднено из-за существования ряда внешних факторов (теплопроводности окружающей среды, напряжения в сети питания печи и пр.), так как данные эксперименты являются многофакторными. Более простым и приемлемым с этой точки зрения считается исследование образцов в режиме «охлаждения» [52].

Теплоемкость представляет собой одно из важнейших физических свойств твердых тел, характеризующее изменение состояния вещества с температурой. Изучение теплоемкости является одним из основных методов исследования структурных и фазовых превращений в сплавах. Из температурной зависимости теплоемкости можно определить другие физические характеристики твердого тела: температуру и тип фазового превращения, температуру Дебая, энергию образования вакансий, коэффициент электронной теплоемкости и др. [3].

В литературе существует много методов экспериментального изучения физических свойств твердых тел, характеризующих изменение состояния вещества с температурой. Метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов позволяет с достоверной точностью определять температуры, сопровождающиеся тепловыми эффектами без значительного изменения удельного объема системы, а также зависимость теплоемкости веществ от температуры.

Одной из важных характеристик индивидуального вещества является теплоемкость  $C_p^0$ . При проведении расчетов термодинамических функций

широко используются зависимости теплоемкости веществ от температуры. Теплоемкость твердых, жидких и газообразных веществ повышается с температурой. Для одноатомных (благородных) это правило не выполняется, т.к. их теплоемкости не зависят от температуры. Сложная зависимость  $C_p^0 = f(T)$  наблюдается у твердого вещества.

Впервые разработка теории теплоемкости твердого вещества предпринята А. Эйнштейном. Согласно теории теплоемкости твердого вещества, разработанной А. Эйнштейном, колебания атомов являются гармоническими. Дальнейшее развитие квантовой теории теплоёмкости твердого вещества получило в работах Дебая и ряда других ученых. Дебай рассматривает твердое тело при низких температурах как непрерывную упругую среду, в которой в результате взаимодействия атомов в группах атомов, ионов возникают колебания с различными частотами. Для выражения зависимости теплоемкости твердого тела от температуры в широких ее пределах не имеется простого математического соотношения. Для этого наиболее точные выражения выведены в виде формул или функций Дебая, Эйнштейна и Нернста-Линдемана, которые основаны на квантово-механических представлениях о строении материи. При высоких температурах теплоемкость веществ более сложной структуры отклоняется от теории Дебая. Теория нагрева тонких изделий в условиях свободной конвекции освещена в работах [53-55].

С достаточной для современных прикладных расчетов и технологических процессов степенью точности теплоемкости твердых тел могут быть определены только экспериментально. При произвольной температуре для неизвестного материала получение значений теплоемкости является сложной и в то же время очень важной научно-технической задачей [55].

Одним из методов, позволяющих корректно установить  $C_p^0 = f(T)$  для металлов и сплавов в области высоких температур, является метод сравнения

скоростей охлаждения двух образцов, исследуемого и эталонного, по закону охлаждения Ньютона – Рихмана [55].

В работе используется оригинальный метод, который основан на принципе определения удельной теплоемкости неизвестного образца по известной удельной теплоемкости другого образца (эталона) при высоких температурах [56-64]. Необходимые требования для выполнения работы:

- 1) чтобы тела нагревались и охлаждались в строго определенных, одинаковых температурных интервалах и имели близкие коэффициенты теплоотдачи;
- 2) чтобы образцы имели одинаковую форму и площадь поверхности, иначе определение удельной теплоемкости будет некорректным.

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

Расчет теплоемкости основывается на следующих уравнениях.

Количество тепла, теряемого объемом  $dV$  металла за время  $d\tau$ , равно

$$\delta Q = C_p^0 \cdot \rho \frac{dT}{d\tau} \cdot dV \cdot d\tau, \quad (2.1)$$

где  $C_p^0$  - удельная теплоёмкость металла;

$\rho$  - плотность металла;

$T$  - температура образца (принимается одинаковая во всех точках образца, так как линейные размеры тела малы, а теплопроводность металла велика).

Величину  $\delta Q$  можно подсчитать, кроме того, по закону Ньютона-Рихмана:

$$\delta Q = \alpha (T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau, \quad (2.2)$$

где  $dS$  – элемент поверхности,

$T_0$  – температура окружающей среды,

$\alpha$  – коэффициент теплоотдачи.

Приравнявая выражения (2.1) и (2.2), получим

$$C_P^0 \cdot \rho \frac{dT}{d\tau} dV = \alpha (T - T_0) \cdot dS \quad (2.3)$$

Количество тепла, которое теряет весь объем образца, равно

$$Q = \int_V C_P^0 \cdot \rho \frac{dT}{d\tau} \cdot dV = \int_S \alpha (T - T_0) \cdot dS \quad (2.4)$$

Полагая, что  $C_P^0, \rho, \frac{dT}{d\tau}$  не зависят от координат точек объема, а  $\alpha,$

$T$  и  $T_0$  не зависят от координат точек поверхности образца, можно записать:

$$C_P^0 \cdot \rho \cdot V \frac{dT}{d\tau} = \alpha (T - T_0) S, \quad (2.5)$$

или

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

где  $V$  – объем всего образца, а  $\rho \cdot V = m$  – масса,

$S$  – площадь поверхности всего образца.

Напишем соотношение (2.6) для двух образцов одинакового размера. В этом случае  $S_1 = S_2, T_1 = T_2, \alpha_1 = \alpha_2$ . Делением одного выражения на другое получим:

$$C_{P1}^0 = C_{P2}^0 \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1} = C_{P1}^0 \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{\Delta T}{\Delta \tau}\right)_2}{\left(\frac{\Delta T}{\Delta \tau}\right)_1} \quad (2.7)$$

Следовательно, зная массы образцов  $m_1$  и  $m_2$ , скорости их охлаждения и удельную теплоемкость эталона  $C_{P2}^0$ , можно вычислить

скорости охлаждения и удельную теплоемкость неизвестного образца  $C_{P_1}^0$  из уравнения:

$$C_{P_1}^0 = C_{P_2}^0 \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}, \quad (2.8)$$

где  $m_1 = \rho_1 V_1$  – масса первого образца,

$m_2 = \rho_2 V_2$  – масса второго образца,

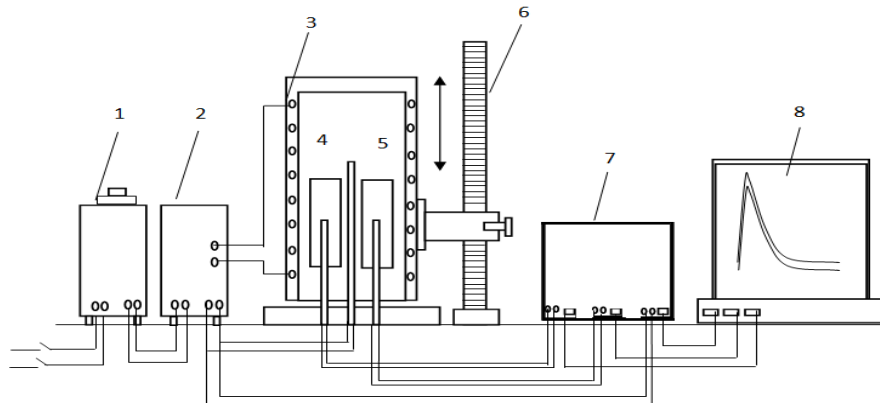
$\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1, \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$  – скорости охлаждения эталона и изучаемого

образца при данной температуре.

Для определения теплоемкости строятся кривые охлаждения исследуемых образцов и эталона (Cu). Кривая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени (термограммы) при охлаждении его в неподвижном воздухе.

Передача тепла от более нагретого тела к менее нагретому – это процесс, стремящийся к установлению термодинамического равновесия в системе, состоящей из огромного числа частиц, то есть, это релаксационный процесс, который можно описать по времени экспонентой. В нашем случае нагретое тело передает свое тепло окружающей среде (т.е. телу с бесконечно большой теплоёмкостью). Поэтому температуру окружающей среды можно считать постоянной ( $T_0$ ). Тогда закон изменения температуры тела от времени  $\tau$  можно записать в виде  $\Delta T = \Delta T_1 e^{-\tau/\tau_1}$ , где  $\Delta T$  – разность температур нагретого тела и окружающей среды;  $\Delta T_1$  – разность температур нагретого тела и окружающей среды в момент начала измерений, то есть при  $\tau = 0$ ,  $\tau_1$  – постоянная охлаждения, численно равная времени, в течение которого разность температур между нагретым телом и окружающей средой уменьшается в  $e$  раз.

Измерение теплоемкости проводилось на установке<sup>1</sup>, схема которой представлена на рисунке 2.1.



**Рисунок 2.1** – Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»: 1 – автотрансформатор, 2 – терморегулятор, 3 – электропечь, 4 – измеряемый образец, 5 – эталон, 6 – стойка электропечи, 7 – многоканальный цифровой термометр, 8 – регистрирующий прибор (компьютер).

Установка состоит из следующих узлов: электропечь (3) смонтирована на стойке (6), по которой она может перемещаться вверх и вниз (стрелкой показано направление перемещения).

Образец (4) и эталон (5) (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндр длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары (4 и 5). Концы термопар подведены к цифровому многоканальному термометру (7). Цифровой многоканальный термометр подсоединен к компьютеру (8).

Включаем электропечь (3) через автотрансформатор (1), установив нужную температуру с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифрового многоканального термометра (7) отмечаем значение начальной температуры. Вдвигаем измеряемый образец (4) и эталон (5) в электропечь (3) и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по

<sup>1</sup>Малый патент Респ. Таджикистан № TJ 877, приоритет изобретения от 20.04.2017 г. (Ганиев И.Н., Муминов Х.Х., Ганиева Н.И., Одинаев Ф.Р., Иброхимов Н.Ф., Кабутов К., Сафаров А.Г., Асламшоев Ш.М., Зокиров Ф.Ш.)



показаниям цифрового многоканального термометра на компьютере (8). Далее измеряемый образец (4) и эталон (5) одновременно выдвигаем из электропечи (3) и с этого момента фиксируем снижение температуры. Записываем показания цифрового термометра (7) на компьютере (8) через фиксированное время 10 с. Охлаждаем образец и эталон ниже 30 °С.

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

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

$$T = -a \exp(-b\tau) - p \exp(-k\tau) \quad (2.9)$$

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

Дифференцируя уравнение (2.9) по  $\tau$ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплавов

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau} \quad (2.10)$$

По этой формуле нами были вычислены скорости охлаждения эталона и образцов из сплавов системы алюминий-железо -олова, (свинца, висмута).

## 2.2. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АЖ 4.5 с оловом [65, 66]

Железо всегда присутствует в алюминии, и оно является преобладающей примесью технического алюминия, а также основной примесью чистого алюминия. Оно часто попадает в алюминий при использовании стальной оснастки при плавке и литье и при замешивании в расплаве. Железо добавляют исключительно как вспомогательный элемент для того, чтобы литейный сплав легко отлипал от стенок формы [69, 70].

Целью данной работы являлось определение удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом. Исследования проводили по известной удельной теплоемкости эталонного образца из меди. Алюминиевый сплав АЖ4.5 был извлечен из электролизера алюминиевой компании ОАО «ТАЛКО».

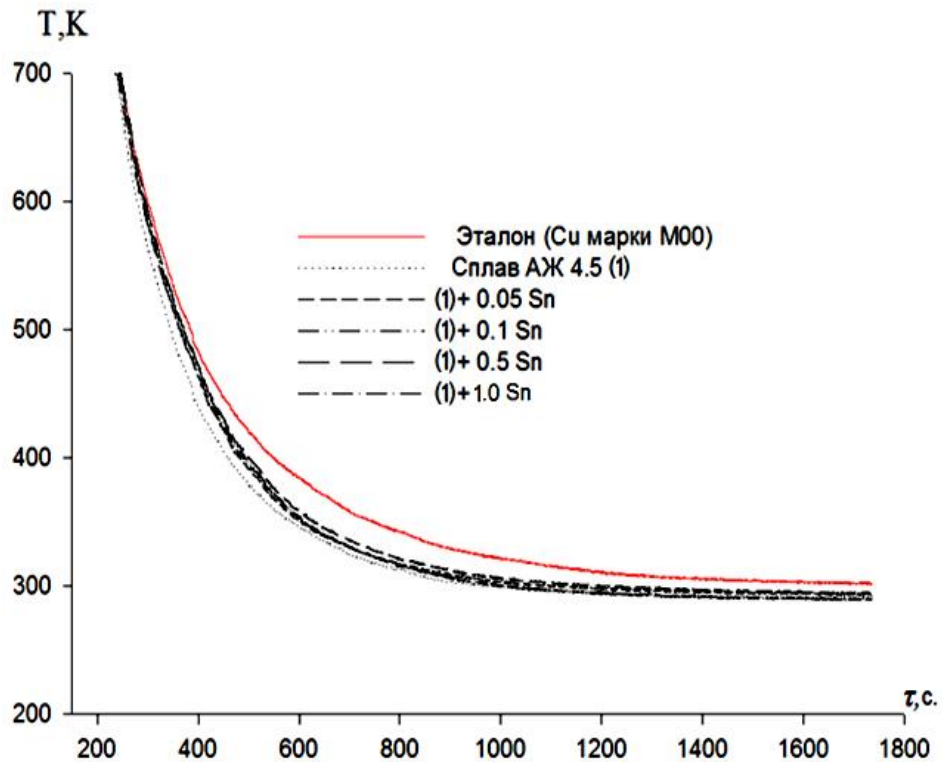
Для получения тройных сплавов алюминиевый сплав АЖ4.5 легировали металлическим оловом марки «чистый» в шахтных лабораторных печах типа СШОЛ при температуре 850–900 °С. Содержание олова в сплавах варьировали в пределах 0,05–1,0 мас.%. Из полученных сплавов в графитовой изложнице отливали цилиндрические образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм для исследования теплоемкости. Теплоемкость алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом измеряли в режиме «охлаждения» по методикам, описанным в работах [72-77].

Зависимость  $C_p^0 = f(T)$  для изучаемых сплавов представлена на рисунке 2.2. Процессы охлаждения для всех образцов достаточно близки друг к другу и температуры идентично уменьшаются. При охлаждении на кривых  $T = f(\tau)$  для образцов из алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом не обнаружены термические остановки, связанные с фазовым переходом или превращением.

Обработкой кривых охлаждения установлены экспериментальные значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  уравнения (2.9), которые приведены в таблице 2.1.

Расчет скорости охлаждения образцов проводился по уравнению (2.10).

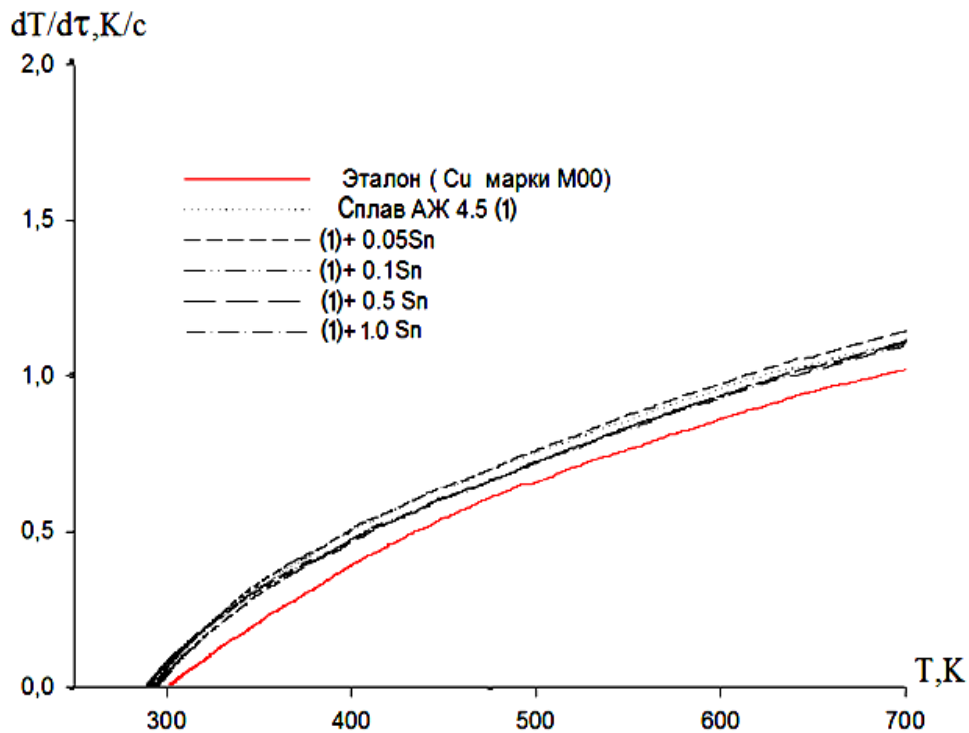
Кривые скорости охлаждения сплавов представлены на рисунке 2.3.



**Рисунок 2.2** – График зависимости температуры (Т) от времени охлаждения (τ) для образцов из алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом и эталона

**Таблица 2.1** – Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  уравнения (2.9) для образцов из алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом

| Содержание олова в сплава Аж4.5, масс.% | $a$ , К | $b \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$ | $p$ , К | $b \cdot 10^{-12} \text{с}^{-1}$ | $a \cdot b$ , К $\cdot$ с $^{-1}$ | $p \cdot k \cdot 10^{-10}$<br>К $\cdot$ с $^{-1}$ |
|---|---------|---------------------------------|---------|----------------------------------|-----------------------------------|---|
| Сплав АЖ4.5 (1)                         | 728.04  | 3.61                            | 281.27  | 2.82                             | 2.62                              | 7.93  |
| (1)+0,05 Sn                             | 752.66  | 3.50                            | 282.80  | 3.15                             | 2.64                              | 8.92  |
| (1)+0,1 Sn                              | 746.98  | 3.38                            | 278.06  | 3.42                             | 2.52                              | 9.52  |
| (1)+0,5 Sn                              | 754.43  | 3.41                            | 283.70  | 3.17                             | 2.52                              | 9.01  |
| (1)+1,0 Sn                              | 730.57  | 3.38                            | 278.50  | 3.28                             | 2.47                              | 9.13  |
| Эталон (Cu марки М00)                   | 703.64  | 3.15                            | 292.68  | 2.58                             | 2.21                              | 7.54  |



**Рисунок 2.3** – Температурная зависимость скорости охлаждения образцов алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом и эталона (Cu)

Определение удельной теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом проводилось по формуле (2.8). Были получены полиномы температурной зависимости удельной теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки M00), описываемого уравнением типа [14]:

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (2.11)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  - эмпирические коэффициенты, найденные для каждого образца опытным путем;  $T$ -температура, при которой определяют значение теплоемкости образцов.

Значения коэффициентов уравнения (2.11) представлены в таблице 2.2.

На рисунке 2.4 и в таблице 2.3 приведены результаты расчетов температурной зависимости удельной теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом. Видно, что в исследованном температурном интервале теплоемкость алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом с ростом температуры

увеличивается, а у меди изменяется незначительно. Легирование алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом незначительно уменьшает его теплоемкость.

**Таблица 2.2** – Значения коэффициентов  $a, b, c, d$  уравнения (2.11) для алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки М00)

| Содержание олова в сплаве АЖ4.5, мас.% | $a$ , Дж/(кг·К) | $b$ , Дж/(кг·К <sup>2</sup> ) | $c$ , Дж/(кг·К <sup>3</sup> ) | $d \cdot 10^{-5}$ , Дж/(кг·К <sup>4</sup> ) | Коэффициент корреляции $R^2$ , % |
|--|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|---|----------------------------------|
| Сплав АЖ4.5 (1)                        | -4401,48        | 31,54                         | -0,0594                       | 3,68  | 0,9544                           |
| (1)+0,05 Sn                            | -2988,39        | 24,24                         | -0,0449                       | 2,74  | 0,9567                           |
| (1)+0,1 Sn                             | -2034,34        | 17,77                         | -0,0330                       | 2,03  | 0,9613                           |
| (1)+0,5 Sn                             | -2563,68        | 20,85                         | -0,0382                       | 2,32  | 0,9627                           |
| (1)+1,0 Sn                             | -2067,21        | 17,90                         | -0,0336                       | 2,08  | 0,9624                           |
| Эталон                                 | 324,454         | 0,28                          | $2.87 \cdot 10^{-4}$          | 142   | 1,00                             |

Из таблицы 2.3 видно, что экспериментально установленные величины теплоемкости для меди и свинца хорошо согласуются с данными, приведенными в справочниках [34, 108, 109]. Это подтверждает достоверность экспериментально установленных значений теплоемкости для изученных сплавов в зависимости от температуры. В литературе не было обнаружено сведений о коэффициенте теплоотдачи меди, чтобы сравнить с полученными нами данными.

Используя вычисленные данные по теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, и экспериментально полученные скорости охлаждения образцов, был рассчитан коэффициент теплоотдачи  $\alpha(T)$  для эталона (Cu) и алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{C_{pm}^0 \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}. \quad (2.12)$$

Для алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом температурная зависимость коэффициента теплоотдачи представлена на рисунке 2.5.

**Таблица 2.3** – Температурная зависимость удельной теплоемкости (кДж/кг·К) алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки М00)

| Содержание олова в сплаве АЖ4.5, мас. % | T, К   |        |        |       |       | Рост        |
|---|--------|--------|--------|-------|-------|-------------|
|   | 300    | 400    | 500    | 600   | 700   | $c_p^0$ , % |
| Сплав АЖ4.5 (1)                         | 0,71   | 1,07   | 1,12   | 1,09  | 1,19  | 67,61       |
| (1)+0,05 Sn                             | 0,98   | 1,28   | 1,30   | 1,31  | 1,37  | 39,79       |
| (1)+0,1 Sn                              | 0,87   | 1,10   | 1,14   | 1,14  | 1,20  | 37,93       |
| (1)+0,5 Sn                              | 0,88   | 1,15   | 1,22   | 1,21  | 1,28  | 45,45       |
| (1)+1,0 Sn                              | 0,84   | 1,04   | 1,08   | 1,06  | 1,13  | 34,52       |
| Рост $c_p^0$ , %                        | 18,31  | -2,80  | -3,57  | -2,75 | -5,04 |             |
| Эталон                                  | 0,38   | 0,40   | 0,41   | 0,42  | 0,43  | 13,16       |
| Cu [3]                                  | 0,38   | 0,39   | 0,41   | 0,42  | 0,43  | 0,43        |
| Pb [123]                                | 128    | 132,8  | 140,83 | –     | –     | –           |
| Pb [124]                                | 119,12 | 128,43 | 182,58 | –     | –     | –           |
| Pb (C2) [72]                            | 96,38  | 138,67 | 182,58 | –     | –     | –           |

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

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (2.13)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (2.14)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (2.15)$$

где  $T_0 = 298,15$  К.

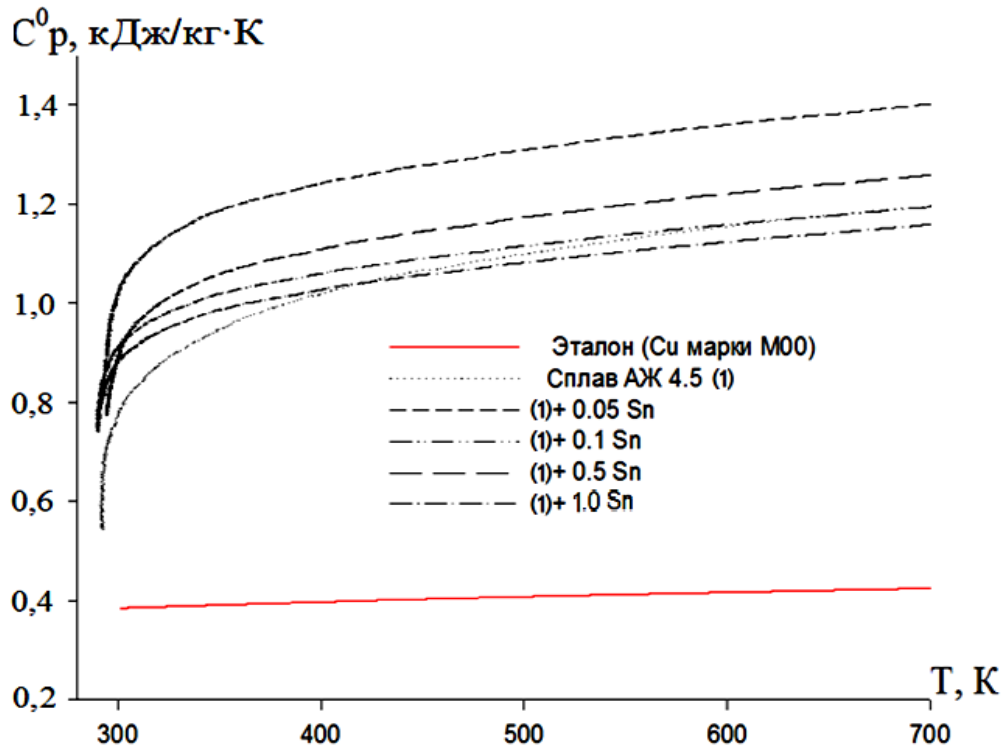


Рисунок 2.4 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/кг·К) алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки M00)

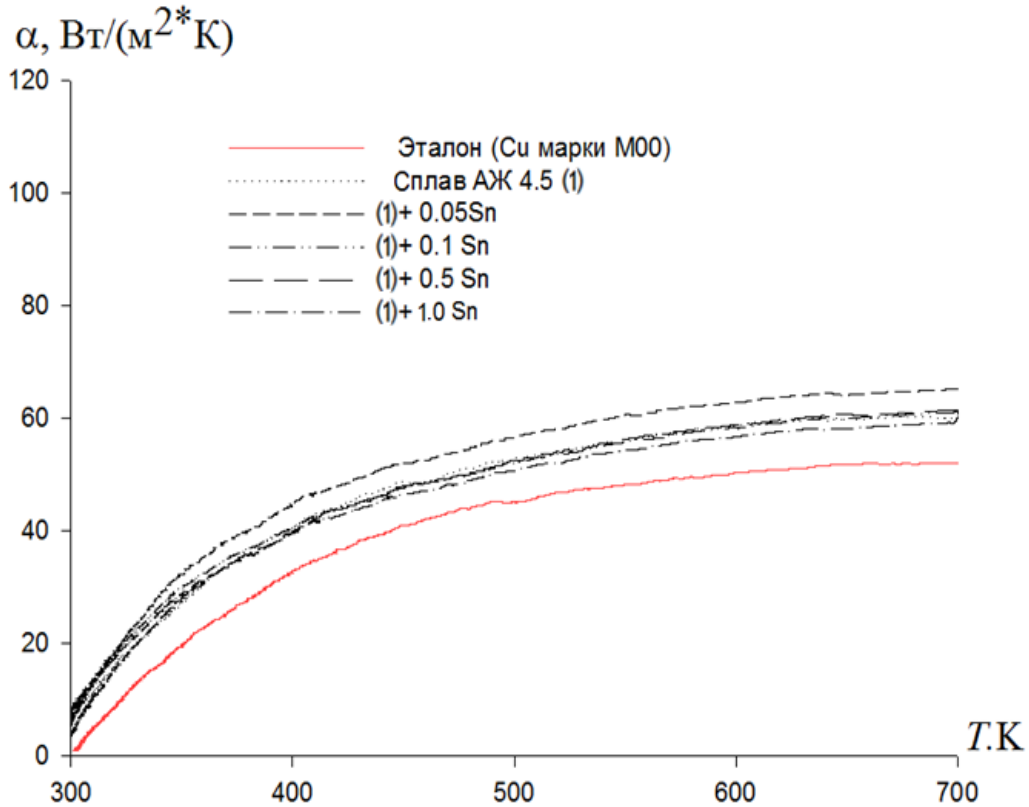


Рисунок 2.5 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки M00)

**Таблица 2.4** – Температурные зависимости изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки М00)

| Содержание олова в сплаве АЖ4.5, мас.%         | $[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$ , кДж/кг для сплавов |          |          |          |          |
|--|--|----------|----------|----------|----------|
|  | $T = 300$ К                                  | 400 К    | 500 К    | 600 К    | 700 К    |
| Сплав АЖ4.5 (1)                                | 1,2997                                       | 93,4342  | 204,2437 | 314,2882 | 426,2077 |
| (1)+0,05 Sn                                    | 1,8099                                       | 117,5107 | 249,3105 | 381,3894 | 514,3672 |
| (1)+0,1 Sn                                     | 1,6169                                       | 102,2324 | 215,0849 | 328,9844 | 444,9209 |
| (1)+0,5 Sn                                     | 1,6248                                       | 105,6605 | 225,1981 | 346,4778 | 469,6595 |
| (1)+1,0 Sn                                     | 1,5489                                       | 97,9279  | 205,3869 | 312,8859 | 421,8649 |
| Эталон (Cu марки М00)                          | 0,7120                                       | 39,8675  | 80,1667  | 121,4190 | 163,5190 |
| $[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$ , кДж/кг·К для сплавов |  |          |          |          |          |
| Сплав АЖ4.5 (1)                                | 0,0043                                       | 0,2669   | 0,5140   | 0,7147   | 0,8870   |
| (1)+0,05 Sn                                    | 0,0061                                       | 0,3369   | 0,6308   | 0,8716   | 1,0765   |
| (1)+0,1 Sn                                     | 0,0054                                       | 0,2933   | 0,5450   | 0,7527   | 0,9313   |
| (1)+0,5 Sn                                     | 0,0054                                       | 0,3029   | 0,5693   | 0,7905   | 0,9802   |
| (1)+1,0 Sn                                     | 0,0052                                       | 0,2810   | 0,5207   | 0,7167   | 0,8846   |
| Эталон (Cu марки М00)                          | 0,0024                                       | 0,1149   | 0,2048   | 0,2800   | 0,3449   |
| $[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$ , кДж/кг для сплавов   |  |          |          |          |          |
| Сплав АЖ4.5 (1)                                | -0,00401                                     | -13,34   | -52,7514 | -114,545 | -194,726 |
| (1)+0,05 Sn                                    | -0,0056                                      | -17,2368 | -66,0655 | -141,587 | -239,175 |
| (1)+0,1 Sn                                     | -0,005                                       | -15,1075 | -57,4084 | -122,617 | -206,962 |
| (1)+0,5 Sn                                     | -0,00502                                     | -15,4841 | -59,4749 | -127,813 | -216,512 |
| (1)+1,0 Sn                                     | -0,00479                                     | -14,4773 | -54,944  | -117,133 | -197,334 |
| Эталон (Cu марки М00)                          | -0,0022                                      | -6,10716 | -22,2427 | -46,5847 | -77,9021 |



Результаты расчетов температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки М00) по уравнениям (13) – (15) через 100 К представлены в таблице 2.4.

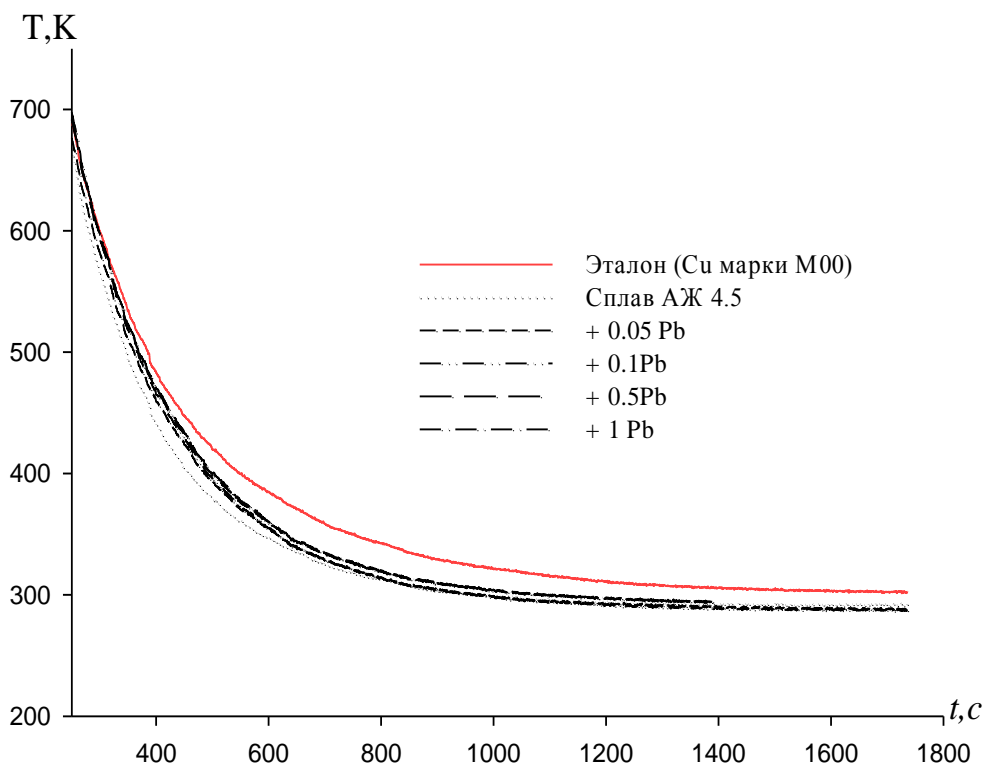
Таким образом, получены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) для алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, которые с коэффициентом корреляции  $R_{\text{кор.}} = 0,999$  описывают их изменения. Показано, что с ростом температуры удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. От содержания олова теплоемкость исходного алюминиевого сплава АЖ4.5 незначительно уменьшается.

### **2.3. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом [78-81]**

Технический алюминий с повышенным содержанием железа не находит применения на практике в связи с целым рядом недостатков. Прежде всего это низкая пластичность и коррозионная стойкость, неудовлетворительная электропроводность и т.д. Поэтому такой металл не находит применения, за исключением того, что частично используется для раскисания и дегазации стали. Иногда для того, чтобы улучшить сортность такого металла проводится перемешивание с более чистым металлом из другой ванны [82, 83].

Цель настоящего раздела заключается в том, чтобы превратить низкосортный алюминий с повышенным содержанием железа в сплав, который отличался бы более приемлемыми характеристиками и мог использоваться, в частности, как анодный материал для защиты от коррозии стальных конструкций и сооружений.

Данные о термодинамических свойствах алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом от температуры в литературе не представлены. По результатам проведенных экспериментов построены графики зависимости температуры образцов от времени охлаждения, которые приведены на рисунке 2.6. Видно, что процесс охлаждения для всех образцов достаточно близок друг к другу и идентично уменьшается. На кривых охлаждения термические остановки, связанные с фазовым переходом или превращением, не обнаружены.



**Рисунок 2.6** – График зависимости температуры образцов ( $T$ ) от времени охлаждения ( $\tau$ ) для образцов из алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, и эталона (Cu марки М00)

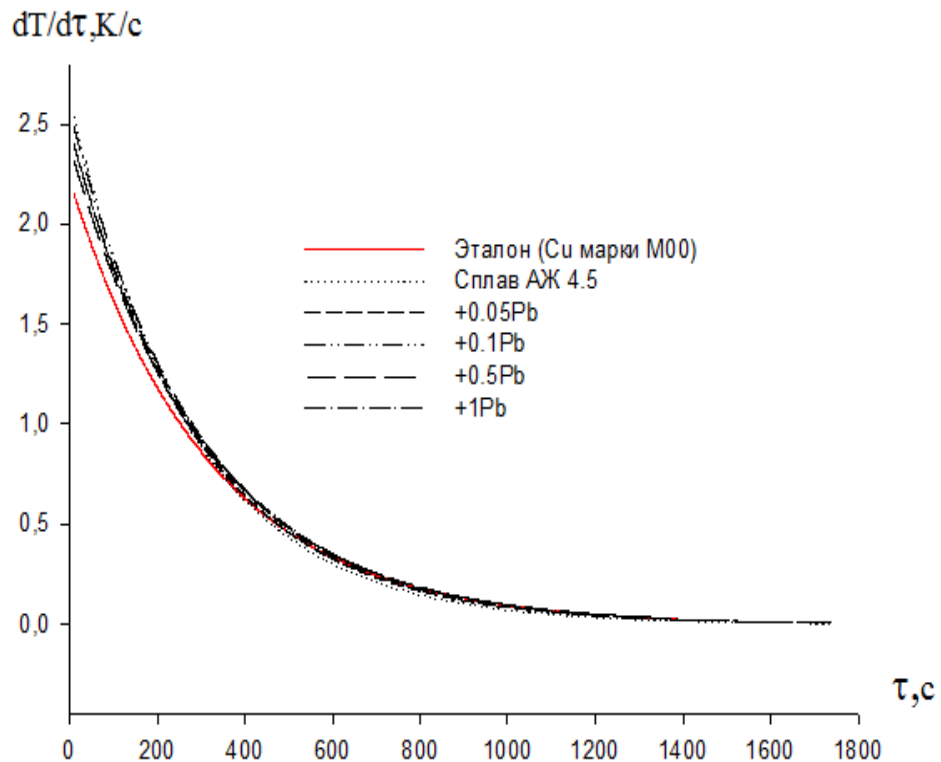
Обработкой кривых охлаждения установлены экспериментальные значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  уравнения (2.9), которые приведены в таблице 2.5.

Кривые скорости охлаждения сплавов представлены на рисунке 2.7.

Расчет скорости охлаждения образцов проводился по уравнению (2.10).

**Таблица 2.5** – Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  в уравнении (2.9) для алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом

| Содержание свинца в сплаве АЖ4.5, мас.% | $a$ , К | $b \cdot 10^{-3}$ , $c^{-1}$ | $p$ , К | $k \cdot 10^{-12}$ , $c^{-1}$ | $ab$ , $Kc^{-1}$ | $pk \cdot 10^{-10}$ , $Kc^{-1}$ |
|---|---------|------------------------------|---------|-------------------------------|------------------|---------------------------------|
| Сплав АЖ4.5 (1)                         | 728.04  | 3.61                         | 281.27  | 2.82                          | 2.62             | 7.93                            |
| (1)+0.05Pb                              | 734.57  | 3.38                         | 276.67  | 3.31                          | 2.48             | 9.15                            |
| (1)+0.1Pb                               | 761.89  | 3.37                         | 275.02  | 3.52                          | 2.57             | 9.69                            |
| (1)+0.5Pb                               | 747.41  | 3.20                         | 271.34  | 8.70                          | 2.39             | 0.23                            |
| (1)+1.0Pb                               | 759.87  | 3.25                         | 271.84  | 8.51                          | 2.47             | 0.23                            |
| Эталон (Cu марки М00)                   | 703.64  | 3.15                         | 292.68  | 2.58                          | 2.21             | 7.54                            |



**Рисунок 2.7** – Зависимость скорости охлаждения от времени для эталона (Cu) и образцов из алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом

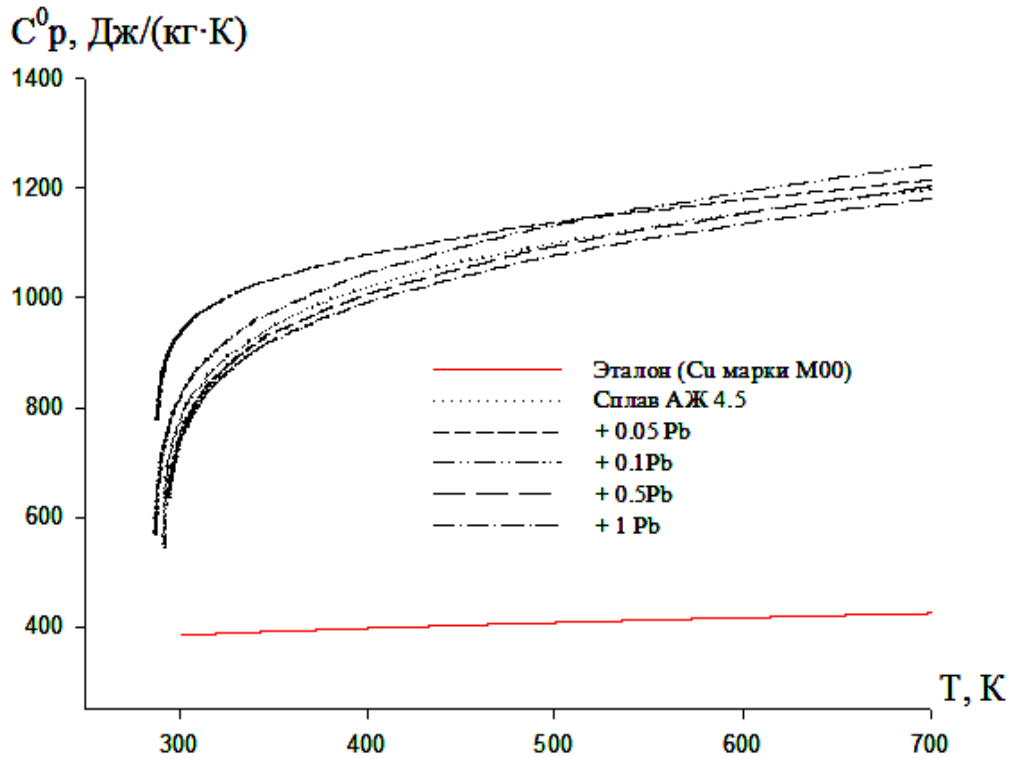
Для определения удельной теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, использовали формулу (2.8). Как было указано выше, теплоемкость всех тел зависит от температуры. Температурная зависимость удельной теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом описывается четырехчленным уравнением. Значения коэффициентов уравнения (2.11) представлены в таблице 2.6.

**Таблица 2.6** – Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  уравнения (2.11) для эталона и алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом

| Содержание свинца в сплаве АЖ4.5, мас.% | $a$ ,<br>Дж/(кг·К) | $b$ ,<br>Дж/(кг·К <sup>2</sup> ) | $c$ ,<br>Дж/(кг·К <sup>3</sup> ) | $d \cdot 10^{-5}$ ,<br>Дж/(кг·К <sup>4</sup> ) | Коэффициент корреляции $R$ , % |
|---|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|--------------------------------|
| Сплав АЖ4.5(1)                          | -4401.48           | 31.54                            | -0.0594                          | 3.68   | 0.9544                         |
| (1)+0.05Pb                              | -2063.04           | 18.16                            | -0.034                           | 2.11   | 0.9609                         |
| (1)+0.1Pb                               | -3843.64           | 28.09                            | -0.052                           | 3.2  | 0.9630                         |
| (1)+0.5Pb                               | -2773.51           | 21.09                            | -0.038                           | 2.32   | 0.9834                         |
| (1)+1.0Pb                               | -2678.26           | 20.40                            | -0.036                           | 2.21   | 0.9826                         |
| Эталон (Cu марки М00)                   | 324.454            | 0.28                             | $2.87 \cdot 10^{-4}$             | 142  | 1.00                           |

Результаты расчетов температурной зависимости удельной теплоемкости эталона (Cu) и алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, по уравнению (2.11) приведены на рисунке 2.8 и в таблице 2.7. Как видно из рисунка 2.8, в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоемкость алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом растёт, а у меди изменяется незначительно.

Сравнение теплоёмкости исходного сплава со сплавами, легированного свинцом, показывает следующее. Рост теплоёмкости исходного алюминиевого сплава АЖ4.5 от 300 до 700 К составляет 67%, для сплава АЖ4.5 с 0,05% свинца – 38%, для сплава АЖ4.5 с 0,1% свинца – 64%, для сплава с 1% свинца – 63%.



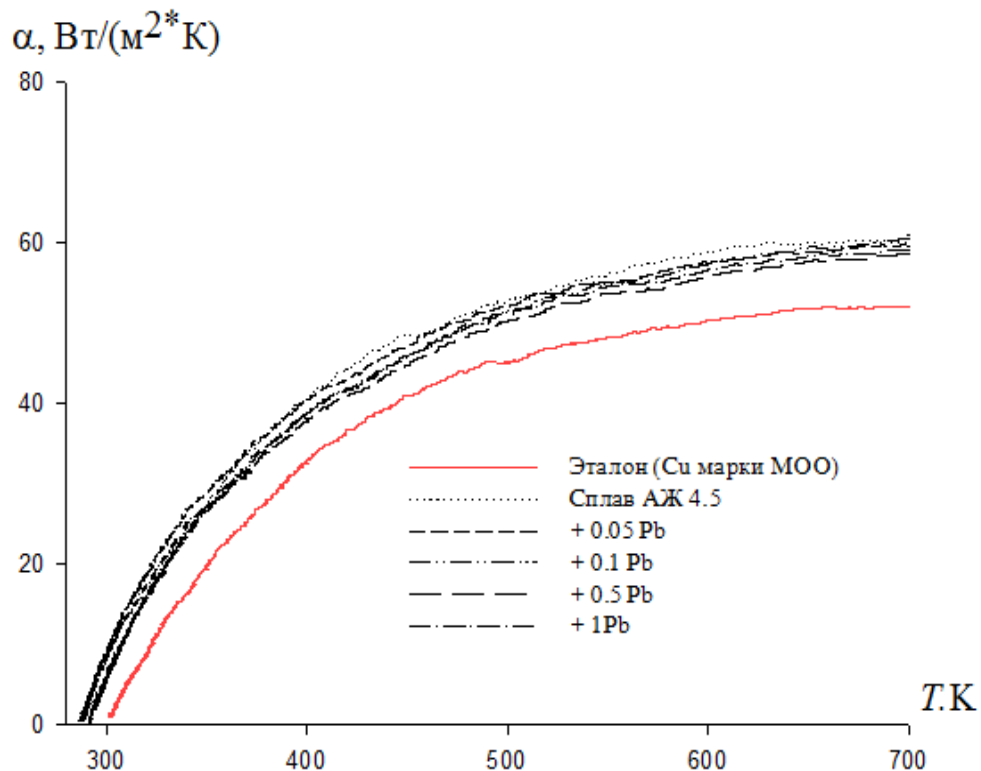
**Рисунок 2.8** – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом и эталона (Cu марки М00)

От содержания свинца рост теплоемкости при 500 К составляет 1,7%, при 600 – 2,7%, при 700 К – нет роста (0%). Согласно справочнику [3] рост теплоемкости в указанном температурном интервале составляет для алюминия – 25%, железа – 50%, меди – 12%. Таким образом, значительный рост теплоемкости у алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом во многом определяется влиянием железа на него.

Используя вычисленные данные по теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, и экспериментально полученные величины скорости охлаждения образцов, нами был рассчитан коэффициент теплоотдачи  $\alpha(T)$  (Вт/(К·м<sup>2</sup>)) для эталона (Cu) и алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, по формуле (2.12). Для алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, температурная зависимость коэффициента теплоотдачи имеет вид (рисунок 2.9).

**Таблица 2.7** – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/кг·К) алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом и эталона (Cu марки М00)

| Содержание свинца в сплаве АЖ4.5, мас.% | Т.К  |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|------|
|   | 300  | 400  | 500  | 600  | 700  |
| Сплав АЖ4.5 (1)                         | 0.71 | 1.07 | 1.12 | 1,09 | 1,19 |
| (1)+0.05Pb                              | 0.89 | 1.11 | 1.16 | 1.15 | 1.23 |
| (1)+0.1Pb                               | 0.74 | 1.09 | 1.15 | 1.13 | 1.22 |
| (1)+0.5Pb                               | 0.74 | 1.03 | 1.12 | 1.14 | 1.22 |
| (1)+1.0Pb                               | 0.73 | 1.02 | 1.10 | 1.12 | 1.19 |
| Эталон (Cu марки М00)                   | 0.38 | 0.39 | 0.41 | 0.42 | 0.43 |



**Рисунок 2.9** – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом

**Таблица 2.8** – Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом и эталона (Cu марки М00)

| Содержание свинца в сплаве АЖ4.5, мас.%        | $[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$ , кДж/кг для сплавов |          |          |           |           |
|--|--|----------|----------|-----------|-----------|
|  | Т.К  |          |          |           |           |
|  | 300  | 400      | 500      | 600       | 700       |
| Сплав АЖ4.5 (1)                                | 1,2997                                       | 93,4342  | 204,2437 | 314,2882  | 426,2077  |
| (1)+0.05Pb                                     | 1,5392                                       | 99,6997  | 211,3472 | 323,8217  | 438,9832  |
| (1)+0.1Pb                                      | 1,3776                                       | 96,3986  | 209,9296 | 323,9706  | 439,7216  |
| (1)+0.5Pb                                      | 1,3668                                       | 92,6540  | 201,7961 | 315,0333  | 432,5255  |
| (1)+1.0Pb                                      | 1,3531                                       | 91,5813  | 199,3944 | 311,0626  | 426,1158  |
| Эталон (Cu марки М00)                          | 0,7120                                       | 39,8675  | 80,1667  | 121,4190  | 163,5190  |
| $[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$ , кДж/кг·К для сплавов |  |          |          |           |           |
| Сплав АЖ4.5 (1)                                | 0,0043                                       | 0,2669   | 0,5140   | 0,7147    | 0,8870    |
| (1)+0.05Pb                                     | 0,0055                                       | 0,2987   | 0,5539   | 0,7642    | 0,9459    |
| (1)+0.1Pb                                      | 0,0046                                       | 0,2756   | 0,5287   | 0,7367    | 0,9150    |
| (1)+0.5Pb                                      | 0,0046                                       | 0,2652   | 0,5084   | 0,7148    | 0,8957    |
| (1)+1.0Pb                                      | 0,0045                                       | 0,2621   | 0,5023   | 0,7059    | 0,8831    |
| Эталон (Cu марки М00)                          | 0,0024                                       | 0,1149   | 0,2048   | 0,2800    | 0,3449    |
| $[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$ , кДж/кг для сплавов   |  |          |          |           |           |
| Сплав АЖ4.5 (1)                                | -0,0040                                      | -13,3399 | -52,7514 | -114,5451 | -194,7257 |
| (1)+0.05Pb                                     | -0,1177                                      | -19,7979 | -65,6083 | -134,7558 | -223,2159 |
| (1)+0.1Pb                                      | -0,00425                                     | -13,8519 | -54,4252 | -118,0481 | -200,7537 |
| (1)+0.5Pb                                      | -0,00422                                     | -13,4106 | -52,3796 | -113,8241 | -194,4686 |
| (1)+1.0Pb                                      | -0,00418                                     | -13,2601 | -51,7724 | -112,4749 | -192,0590 |
| Эталон (Cu марки М00)                          | -0,0022                                      | -6,1071  | -22,2427 | -46,5847  | -77,9021  |

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

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (2.11).

Результаты расчетов температурной зависимости изменений энтальпии (кДж/кг), энтропии (кДж/кг·К) и энергии Гиббса (кДж/кг·К) для эталона (Cu марки М00) и алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом по уравнениям (2.13) – (2.15) через 100 К представлены в таблице 2.8.

Получены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) для эталона (Cu марки М00) и алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, которые с коэффициентом корреляции  $R_{\text{корр.}} = 0,999$  описывают их изменения.

Показано, что с ростом температуры удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. Добавки свинца практически не влияют на теплоемкость исходного алюминиевого сплава АЖ4.5, уменьшают энтальпию и энтропию, не значительно увеличивают значения энергии Гиббса.

## **2.4 Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ-4.5 с висмутом [84-87]**

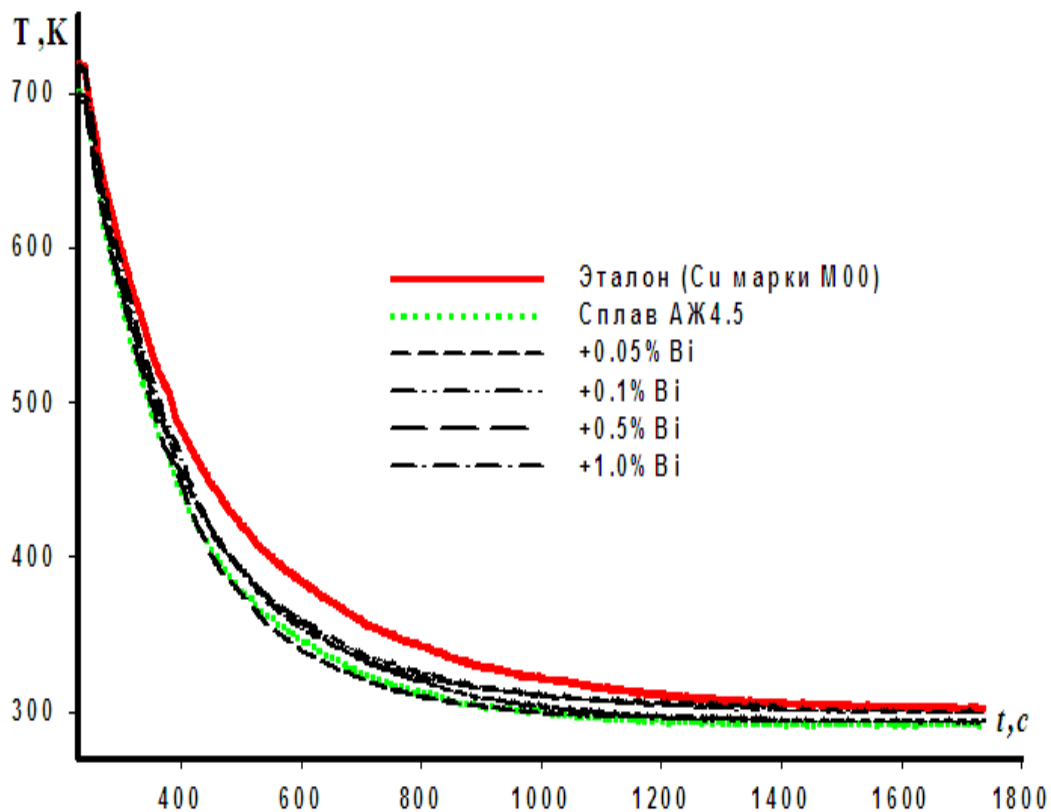
В общем случае теплоемкость весьма сложным образом может зависеть от способа измерения температуры вещества. В частности, для металлов с простыми кристаллическими решетками и в определенном диапазоне температур (не слишком низких и не слишком высоких) достаточно хорошо «работает» теория Дебая. Однако к телам более сложной структуры формула Дебая не применима. С достаточной для современных прикладных расчетов



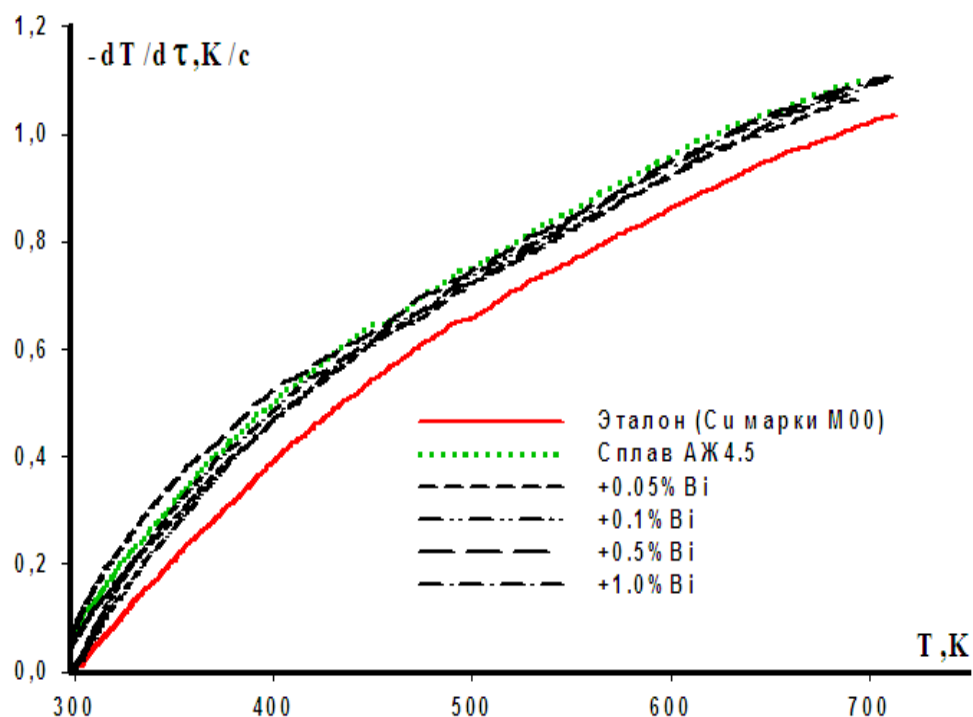
степенью точности величина теплоемкости может быть определена только экспериментально [3].

Получение значений теплоемкости при произвольной температуре для неизвестного материала является сложной и в то же время очень важной научно-технической задачей. Одним из методов, позволяющих корректно установить температурную зависимость теплоемкости металлов, является метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов, исследуемого и эталонного, по закону охлаждения Ньютона – Рихмана.

Графики зависимостей температуры охлаждения образцов от времени приведены на рисунке 2.10. Видно, что процесс охлаждения для всех образцов достаточно близок друг к другу и идентично уменьшается. На термограммах не обнаружены термические остановки, связанные с фазовым переходом или превращением. Кривые скорости охлаждения сплавов представлены на рисунке 2.11.



**Рисунок 2.10** – График зависимости температуры (Т) от времени охлаждения ( $\tau$ ) для образцов из алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом



**Рисунок 2.11** – Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом и эталона (Cu марки М00)

**Таблица 2.9** – Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  уравнения (2.9) для алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом

| Содержание висмута<br>в сплаве, мас.% | $a$ , К | $b \cdot 10^{-3}$ ,<br>$c^{-1}$ | $p$ , К | $k \cdot 10^{-12}$ ,<br>$c^{-1}$ | $ab$ , $Kc^{-1}$ | $pk \cdot 10^{-10}$ ,<br>$Kc^{-1}$ |
|---------------------------------------|---------|---------------------------------|---------|----------------------------------|------------------|------------------------------------|
| Сплав АЖ4.5 (1)                       | 728.04  | 3.61                            | 281.27  | 2.82                             | 2.62             | 7.93                               |
| (1)+0.05% Вi                          | 712.20  | 3.41                            | 282.41  | 2.99                             | 2.43             | 8.43                               |
| (1)+0.1% Вi                           | 735.65  | 3.56                            | 290.61  | 2.50                             | 2.62             | 7.27                               |
| (1)+0.5% Вi                           | 725.21  | 3.48                            | 274.41  | 8.08                             | 2.53             | 0.22                               |
| (1)+1.0% Вi                           | 736.95  | 3.42                            | 283.01  | 7.82                             | 2.52             | 0.22                               |
| Эталон (Cu марки<br>М00)              | 703.64  | 3.15                            | 292.68  | 2.58                             | 2.21             | 7.54                               |

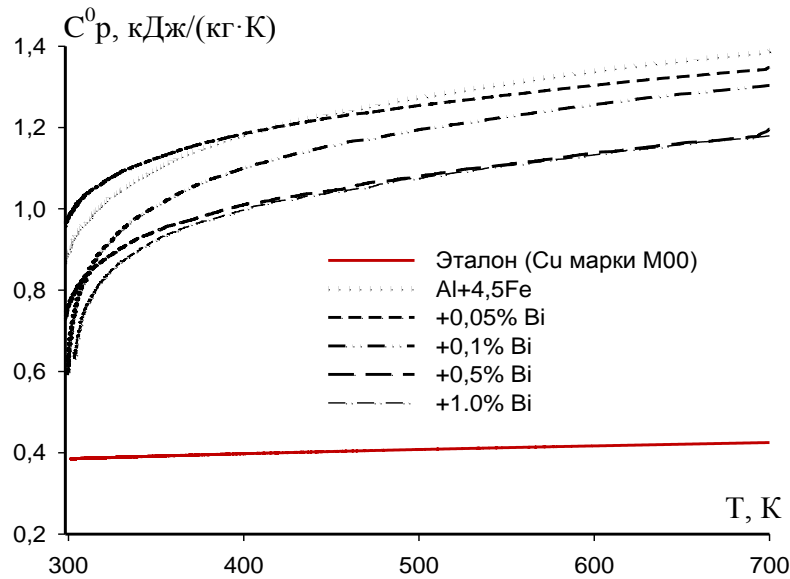
Обработкой кривых скорости охлаждения образцов установлены экспериментальные значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  уравнения (2.9), приведенные в таблице 2.9. По уравнению (2.10) проводился расчет скорости охлаждения образцов.

Для определения удельной теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом использовали формулу (2.8). Получены полиномы температурной зависимости удельной теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом, которые описываются уравнением (2.11). Значения коэффициентов уравнения (2.11) представлены в таблице 2.10.

**Таблица 2.10** – Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  уравнения (2.11) для эталона и алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом

| Содержание висмута в сплаве, мас. % | $a$ , Дж/кг·К | $b$ , Дж/кг·К <sup>2</sup> | $c$ , Дж/кг·К <sup>3</sup> | $d \cdot 10^{-5}$ , Дж/кг·К <sup>4</sup> | Коэффициент корреляции $R$ , % |
|-------------------------------------|---------------|----------------------------|----------------------------|--|--------------------------------|
| Сплав АЖ4.5 (1)                     | -4401.48      | 31.54                      | -0.0594                    | 3.68                                     | 0.9544                         |
| (1)+0.05%Ві                         | -4401.48      | 31.54                      | -0.0594                    | 3.68                                     | 0.9614                         |
| (1)+0.1%Ві                          | -2551.24      | 20.81                      | -0.0390                    | 2.42                                     | 0.9657                         |
| (1)+0.5%Ві                          | -4573.20      | 31.69                      | -0.0581                    | 3.51                                     | 0.9691                         |
| (1)+1.0%Ві                          | -3491.16      | 26.07                      | -0.0491                    | 3.06                                     | 0.9764                         |
| Эталон (Cu марки М00)               | 324.454       | 0.28                       | $2.87 \cdot 10^{-4}$       | 142                                      | 1.00                           |

Результаты расчета температурной зависимости удельной теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом по (2.11) представлены на рисунке 2.12 и в таблице 2.11. Как видно из таблицы 2.11, в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоемкость алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом растёт.

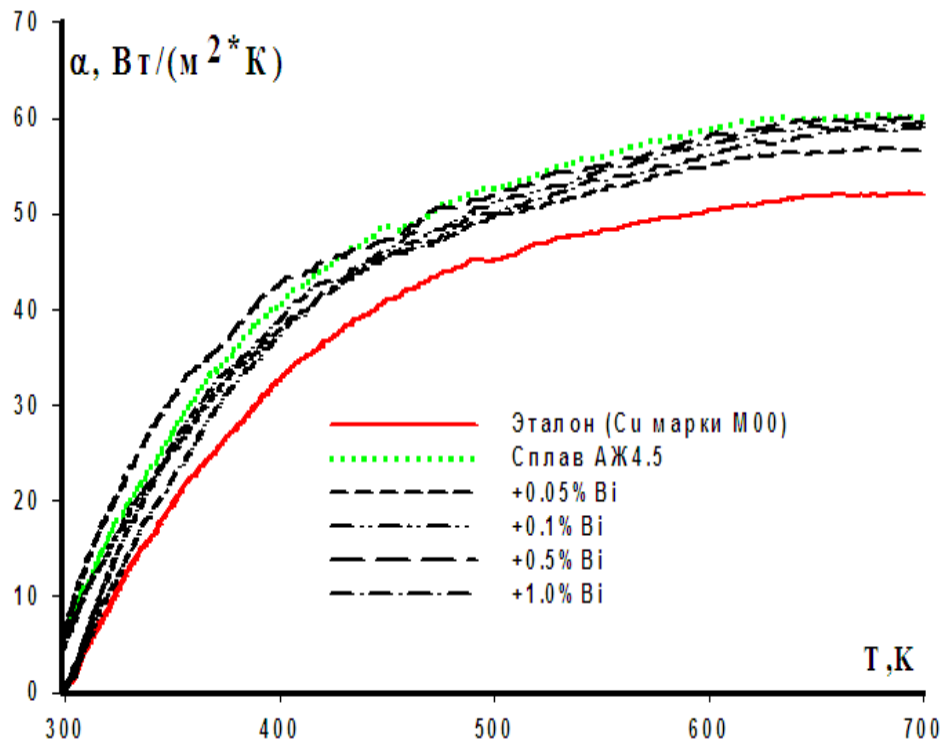


**Рисунок 2.12** – Температурная зависимость изменений удельной теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом и эталона (Cu марки М00)

**Таблица 2.11** – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/кг·К) алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом и эталона

| Содержание висмута в сплаве, АЖ4.5 мас.% | Т.К     |         |         |         |         |         |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|  | 300     | 400     | 500     | 600     | 700     | 800     |
| Сплав АЖ4.5 (1)                          | 0,71    | 1,07    | 1,12    | 1,09    | 1,19    | 1,66    |
| (1)+0.05%Bi                              | 0,84    | 1,08    | 1,13    | 1,12    | 1,21    | 1,53    |
| (1)+0.1%Bi                               | 0,65    | 1,05    | 1,13    | 1,10    | 1,18    | 1,56    |
| (1)+0.5%Bi                               | 0,74    | 1,04    | 1,09    | 1,08    | 1,19    | 1,61    |
| (1)+1.0%Bi                               | 0,69    | 1,02    | 1,10    | 1,09    | 1,17    | 1,51    |
| Эталон (Cu марки М00)                    | 0,38    | 0,40    | 0,41    | 0,42    | 0,43    | 0,43    |
|  | (0,38)* | (0,39)* | (0,41)* | (0,42)* | (0,43)* | (0,43)* |

\*В скобках приведены данные теплоемкости меди согласно справочнику [3, стр. 70].



**Рисунок 2.13** – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом

Используя экспериментальные значения теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом, установлены величины скорости охлаждения образцов. Нами был рассчитан коэффициент теплоотдачи ( $\text{Вт}/(\text{К}\cdot\text{м}^2)$ ) для алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом по формуле (2.12). Для алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом температурная зависимость коэффициента теплоотдачи характеризуется ростом от температуры и снижением от содержания висмута (рисунок 2.13).

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом по уравнениям (2.13)-(2.15) были использованы интегралы от удельной теплоемкости по (2.11). Результаты расчетов температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом через 100 К представлены в таблице 2.12.

**Таблица 2.12** – Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом и эталона (Cu марки М00).

| Содержание висмута в сплаве, АЖ4.5 мас.%       | $[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$ , кДж/кг для сплавов |         |         |          |          |          |
|--|--|---------|---------|----------|----------|----------|
|  | Т.К  |         |         |          |          |          |
|  | 300  | 400     | 500     | 600      | 700      | 800      |
| Сплав АЖ4.5(1)                                 | 1.29   | 93.43   | 204.24  | 314.29   | 426.21   | 564.72   |
| (1)+0.05%Bi                                    | 1.53   | 99.69   | 211.34  | 323.82   | 438.98   | 573.21   |
| (1)+0.1%Bi                                     | 1.19   | 89.88   | 200.86  | 312.72   | 425.07   | 558.60   |
| (1)+0.5%Bi                                     | 1.35   | 92.90   | 200.74  | 309.29   | 421.32   | 557.97   |
| (1)+1.0%Bi                                     | 1.25   | 88.91   | 195.31  | 303.42   | 413.30   | 542.03   |
| Эталон (Cu марки М00)                          | 0.71   | 39.86   | 80.16   | 121.42   | 163.52   | 206.44   |
| $[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$ , кДж/кг·К для сплавов |  |         |         |          |          |          |
| Сплав АЖ4.5(1)                                 | 0.0043                                       | 0.2669  | 0.5140  | 0.7147   | 0.8870   | 1.0713   |
| (1)+0.05%Bi                                    | 0.0051                                       | 0.2858  | 0.5348  | 0.7399   | 0.9172   | 1.0960   |
| (1)+0.1%Bi                                     | 0.0040                                       | 0.2564  | 0.5037  | 0.7077   | 0.8808   | 1.0585   |
| (1)+0.5%Bi                                     | 0.0045                                       | 0.2658  | 0.5063  | 0.7042   | 0.8767   | 1.0585   |
| (1)+1.0%Bi                                     | 0.0042                                       | 0.2555  | 0.4944  | 0.6938   | 0.8656   | 1.0400   |
| Эталон (Cu марки М00)                          | 0.0024                                       | 0.1149  | 0.2048  | 0.2800   | 0.3449   | 0.4022   |
| $[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$ , кДж/кг для сплавов   |  |         |         |          |          |          |
| Сплав АЖ4.5(1)                                 | -0,0040                                      | -13,340 | -52,751 | -114,545 | -194,726 | -292,341 |
| (1)+0.05%Bi                                    | -0,2443                                      | -20,901 | -63,147 | -129,635 | -215,855 | -312,077 |
| (1)+0.1%Bi                                     | -0,0037                                      | -12,667 | -50,984 | -111,913 | -191,472 | -288,211 |
| (1)+0.5%Bi                                     | -0,0042                                      | -13,424 | -52,378 | -113,220 | -192,349 | -288,858 |
| (1)+1.0%Bi                                     | -0,0105                                      | -13,298 | -51,914 | -112,856 | -192,645 | -290,007 |
| Эталон (Cu марки М00)                          | -0,0022                                      | -6,107  | -22,243 | -46,585  | -77,902  | -115,311 |

\*  $T_0 = 298,15 K$

Как известно, теплоемкость зависит не только от вида вещества, но и от процесса, при котором подводится тепло. Если в этом процессе работа не совершается, т.е.  $v = \text{const.}$ , теплоёмкость определяется только внутренней энергией и обычно обозначается  $CV$ . Зависимость теплоёмкости от температуры – это уникальная характеристика каждого индивидуального вещества.

Данная зависимость позволяет сделать вывод о строении молекул (числе их степеней свободы), их взаимодействии и энергии взаимодействия атомов в молекулах. С ростом температуры постепенно возбуждаются новые степени свободы молекул (колебательные и вращательные), на которые также идёт теплота, поэтому теплоемкость возрастает.

Таким образом, рост теплоемкости исследованных сплавов от температуры объясняется вышеуказанным фактором. Незначительное уменьшение теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5 при легировании его висмутом можно объяснить степенью его растворимости в исходном сплаве, образующиеся в результате легирования фазовыми составляющими и их влиянием на колебательные процессы, происходящие в кристаллической решетке сплавов при их нагреве.

## 2.5 Заключение к главе 2

К теплофизическим свойствам веществ относятся широкий спектр характеристик, а также изменения, которые связаны с изменением температуры веществ. Обычно к теплофизическим свойствам относят такие свойства, как теплоемкость и теплопроводность и т.д.

Для измерения удельной теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения» авторами [87] впервые разработана экспериментальная установка. Установка позволяет провести измерение теплофизических свойств сплавов в широком диапазоне температур с высокой точностью, а также с автоматической компьютерной записью результатов измерений и их обработкой.

В таблицах 2.13-2.14 приведены результаты исследования теплофизических и термодинамических свойств алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом в обобщённом виде. Из таблицы 2.13. видно, что теплоемкость сплава, содержащего 1.0% третьего компонента, зависимость от температуры увеличивается. А также наблюдается, что теплоемкость при переходе от сплавов с оловом к сплавам со свинцом и висмутом незначительно растёт.

**Таблица 2.13** – Зависимость удельной теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом от температуры

| Содержание легирующего компонента в сплаве АЖ4.5, мас. % | T, К |      |      |      |      |
|--|------|------|------|------|------|
|  | 300  | 400  | 500  | 600  | 700  |
| Сплав АЖ4.5 (1)  | 0,71 | 1,07 | 1,12 | 1,09 | 1,19 |
| (1)+1,0%Sn   | 0,84 | 1,04 | 1,08 | 1,06 | 1,13 |
| (1)+1,0%Pb   | 0,73 | 1,02 | 1,10 | 1,12 | 1,19 |
| (1)+1,0%Bi   | 0,69 | 1,02 | 1,10 | 1,09 | 1,17 |
| Эталон (Cu марки М00)                                    | 0,38 | 0,40 | 0,41 | 0,42 | 0,43 |

Такая же закономерность наблюдается и для изменений термодинамических функций сплавов с оловом, свинцом и висмутом. В целом характеристики теплофизических свойств и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава системы АЖ4.5 – Sn (Pb, Bi) показали повышение теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и энтальпии, энтропии сплавов с ростом температуры, соответственно, незначительный рост энергии Гиббса при переходе от сплавов с оловом к сплавам с висмутом.



**Таблица 2.14** – Зависимость изменений энтальпии, энтропии, энергии Гиббса для алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом от температуры

| Содержание легирующего компонента в сплаве АЖ4.5, мас. % | $[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$ , кДж/кг для сплавов |          |          |           |           |
|--|--|----------|----------|-----------|-----------|
|  | 300 К  | 400 К    | 500 К    | 600 К     | 700 К     |
| Сплав АЖ4.5 (1)  | 1,2997                                       | 93,4342  | 204,2437 | 314,2882  | 426,2077  |
| (1)+1,0% Sn  | 1,5489                                       | 97,9279  | 205,3869 | 312,8859  | 421,8649  |
| (1)+1,0% Pb  | 1,3531                                       | 91,5813  | 199,3944 | 311,0626  | 426,1158  |
| (1)+1,0% Bi  | 1.250  | 88.91    | 195.31   | 303.42    | 413.30    |
| Эталон (Cu марки М00)                                    | 0,7120                                       | 39,8675  | 80,1667  | 121,4190  | 163,5190  |
| $[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$ , кДж/кг·К для сплавов           |  |          |          |           |           |
| Сплав АЖ4.5 (1)  | 0,0043                                       | 0,2669   | 0,5140   | 0,7147    | 0,8870    |
| (1)+1,0% Sn  | 0,0052                                       | 0,2810   | 0,5207   | 0,7167    | 0,8846    |
| (1)+1,0% Pb  | 0,0045                                       | 0,2621   | 0,5023   | 0,7059    | 0,8831    |
| (1)+1,0% Bi  | 0.0042                                       | 0.2555   | 0.4944   | 0.6938    | 0.8656    |
| Эталон (Cu марки М00)                                    | 0,0024                                       | 0,1149   | 0,2048   | 0,2800    | 0,3449    |
| $[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$ , кДж/кг для сплавов             |  |          |          |           |           |
| Сплав АЖ4.5 (1)  | -0,00401                                     | -13,3400 | -52,7514 | -114,5450 | -194,7260 |
| (1)+1,0% Sn  | -0,00479                                     | -14,4773 | -54,944  | -117,1330 | -197,334  |
| (1)+1,0% Pb  | -0,00418                                     | -13,2601 | -51,7724 | -112,4749 | -192,0590 |
| (1)+1,0% Bi  | -0,0105                                      | -13,2980 | -51,9140 | -112,856  | -192,6450 |
| Эталон (Cu марки М00)                                    | -0,0022                                      | -6,1072  | -22,2427 | -46,5847  | -77,90210 |

## **ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ4.5 С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ**

### **3.1. Методика исследования кинетики высокотемпературного окисления металлов и сплавов**

Термогравиметрический метод широко применяется для определения скорости окисления. В целом же термогравиметрический метод имеет большой диапазон возможностей и используется для определения кинетических параметров окисления металлов и сплавов [88-101]. Отличительная особенность метода - простота аппаратного оформления и возможность использования высоких температур (до 1773К).

Опыты проводятся в изотермических условиях, окисление определяют при нескольких постоянных значениях температуры и различных давлениях газа.

В процессах окисления важнейшим фактором является температура в определении хода окисления. Мы полагаем, что этим путём можно получить наиболее достоверные и подробные сведения.

Для исследования кинетики окисления металлов и сплавов нами была собрана установка, принцип работы которой описан в работе [95-101]. Установка состоит из печи Таммана (1) с чехлом из оксида алюминия (2) для создания контролируемой атмосферы. Верхний конец чехла закрывается водоохлаждающими крышками (7), имеющими отверстие для газопроводящей трубки (3) термопары (5) и тигля (4) с исследуемым расплавом, подвешиваемого на платиновой нити (6) к пружине из молибденовой проволоки (12).

Предварительно откалиброванную пружину помещали в баллон из молибденового стекла (11) с притёртой крышкой (14). Для предотвращения вибрации и сотрясений чехол с пружиной укрепляется на независимой от печи подставке (13). Для защиты весов от теплового излучения печи

использовали дрон-3 и холодильник (15), которые помещались на нижнем конце стеклянного баллона (рисунок 3.1).

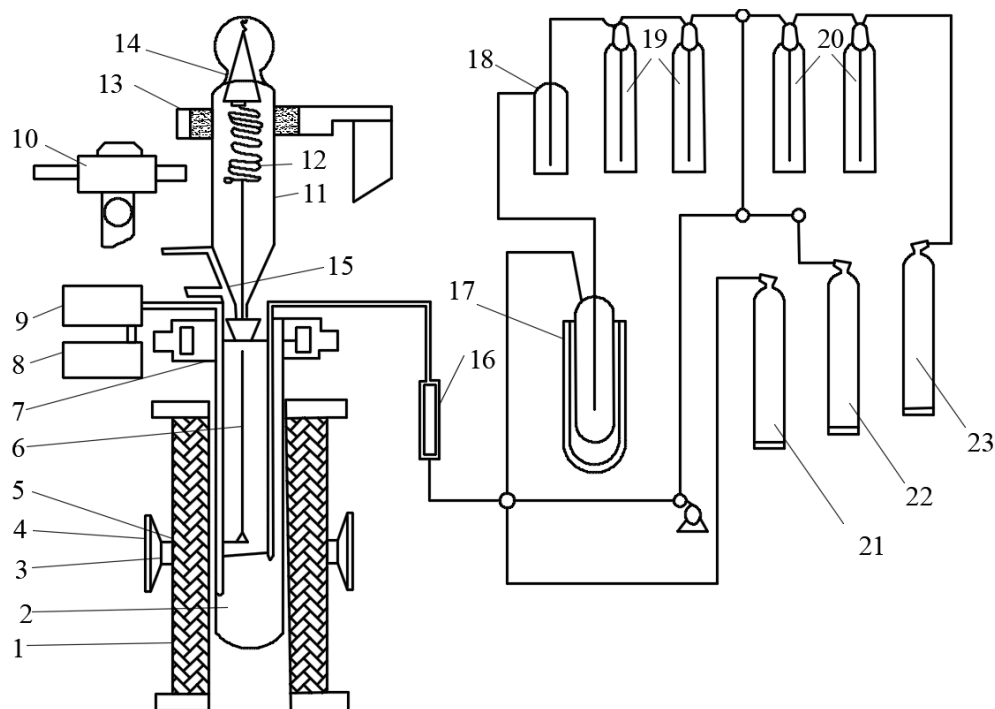
Изменение веса фиксировали по величине растяжения пружины (с помощью катетометра КМ-8). Использовались тигли из окиси алюминия диаметром 18-20 мм и высотой 26 – 28 мм. Тигли перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1273 – 1473 К в окислительной среде в течение 1,5 часа до постоянного веса.

Тигель (4) с исследуемым металлом помещается в изотермической зоне печи. Разогрев и расплавление металла производится в атмосфере чистого аргона. Температуру поднимали со скоростью 2-3 градуса/минуту. Катетометр настраивали на указатель пружины по шкале и отмечали точку отсчёта. В течение нагрева контролировали изменение веса. При достижении заданного режима отмечали новую точку отсчёта. Исследования проводили в атмосфере воздуха.

Для очистки инертных газов (*аргона*) от паров воды использовали установку, представляющую собой сосуд Дрекселя с концентрированной серной кислотой (19) и склянки Тищенко с гранулированным КОН (18.). На выходе установлена низкотемпературная ловушка (17). Для очистки аргона от кислорода использовали раствор сернокислого вещества с цинковой амальгамой (20). Расход газа контролировали по показаниям реометра (16). Температуру измеряли платино-платинародиевой термопарой (5), горячий спай которой находился на уровне поверхности расплава. Термопара находится в чехле из окиси алюминия. Холодный спай термопары термостатировали при 0<sup>0</sup>С (с помощью нуля - термостата марки "Ноль - В").

Температуру поддерживали с точностью  $\pm 2$  <sup>0</sup>С с помощью тиристоров. Температуру измеряли с помощью потенциометра ПП- 63 [95-101].

По окончании опыта систему охлаждали, тигель с содержимым материалом взвешивали и определяли реакционную поверхность. Образовавшуюся оксидную плёнку снимали с поверхности образца и изучали её структуру методами ИК–спектроскопии и рентгенофазовым анализом.



**Рисунок 3.1.** Схема установки для изучения кинетики окисления металлов: 1.печь Таммона, 2. чехол из окиси алюминия, 3. газопроводящая трубка, 4. тигель, 5. термопара, 6. платиновая нить, 7. водоохлаждаемые крышки, 8. потенциометр, 9. вода, 10. катетометр, 11. чехол из молибденового стекла, 12. пружина из молибденовой проволоки, 13. подставка, 14. крышка, 15. холодильник, 16. реометр, 17. низкотемпературная ловушка, 18. склянки Тищенко, 19.-20. сосуды Дрекслея, 21.-23. газовые баллоны.

Погрешность эксперимента рассчитывали по константе скорости окисления (K):

$$K=(g/s)^2/t \quad (3.1)$$

в которой: g - масса металла, s-поверхность, t - время (мин).

Относительная ошибка складывается из суммы относительных ошибок:

$$\Delta K/K=\Delta g/g=(\Delta s/s)^2+\Delta t/t. \quad (3.2)$$

Точность взвешивания определяли по формуле:

$$\Delta g / g = \Delta G / 9.0 \cdot 100 + 0.0001_{mg} / 9.0 \cdot 100 + 0.0001_{TB} / 100 + \Delta L. \quad (3.3)$$

Величина  $0.0001_{TB}$  - числитель второго и третьего слагаемого, представляет ошибку при взвешивании образца до и после опыта на

аналитических весах,  $\Delta g$  - точность взвешивания пружинных весов в процессе эксперимента (или их чувствительность) определялась калибровкой весов вместе с подвеской, платиновой нитью и тиглем с навеской. Регулярно проверяли весы на постоянство модуля упругости пружин (число витков  $W=20$ ).

Схема калибровки:  $m + a$

$$\left. \begin{array}{l} m + a \\ m + a + k \end{array} \right\} \Delta h \quad (3.4)$$

$$\left. \begin{array}{l} m + 3a \\ m + 3a - k \end{array} \right\} \Delta h \quad (3.5)$$

$$\left. \begin{array}{l} m + na \\ m + na - k \end{array} \right\} \Delta h \quad (3.6)$$

где:  $m$  - вес всей системы,  $k$  - постоянная добавка ( $0.020 \cdot 10^{-3}$  кг),  $\Delta h$  - увеличение длины пружины, которая фиксируется с помощью катетометра КМ-8 с ценой деления  $0.10 \cdot 10^{-3}$  м. Отсчёт производили по перемещению указателя, укрепленного на нижнем конце пружины. Чувствительность ( $\Delta G$ ) отградуированных весов по приведённой схеме для нагрузок до  $15 \cdot 10^{-3}$  кг составила  $0.0001 \cdot 10^{-3}$  кг.  $\Delta L$  – ошибка, учитывающая испарение металла в процессе эксперимента. Металл нагревался до нужной температуры и выдерживался в атмосфере очищенного от кислорода и влаги инертного газа, а затем по разности веса металла до и после нагрева определяли потерю веса (массы) металла.

Измерение реагирования поверхности металла производили с помощью катетометра КМ-8 (пределы измерения 0.0-0.5 м). При точности измерений  $\pm 0.000030$  м погрешность составляет  $\pm 1.9\%$ .

Следующий член  $\Delta t/t$  мал по величине:

$$\Delta t/t = 1/3600 \cdot 100 = 0.027\% \quad (3.7)$$

и может при расчётах не учитываться.

Температура измерялась платина-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находится на уровне поверхности сплава. Точность измерения температуры принимали равной  $\pm 2\text{K}$ . При этом ошибка измерения составила:

$$\Delta T/T = 2 \cdot 100/900 = 0.22\% \quad (3.8)$$

Вычисленная относительная ошибка эксперимента по уравнению (3.2) составляет:

$$\Delta K/K = (2.71)^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9.62\% \quad (3.9)$$

Для исследования фазового состава образующихся плёнок использовали метод рентгенофазового анализа.

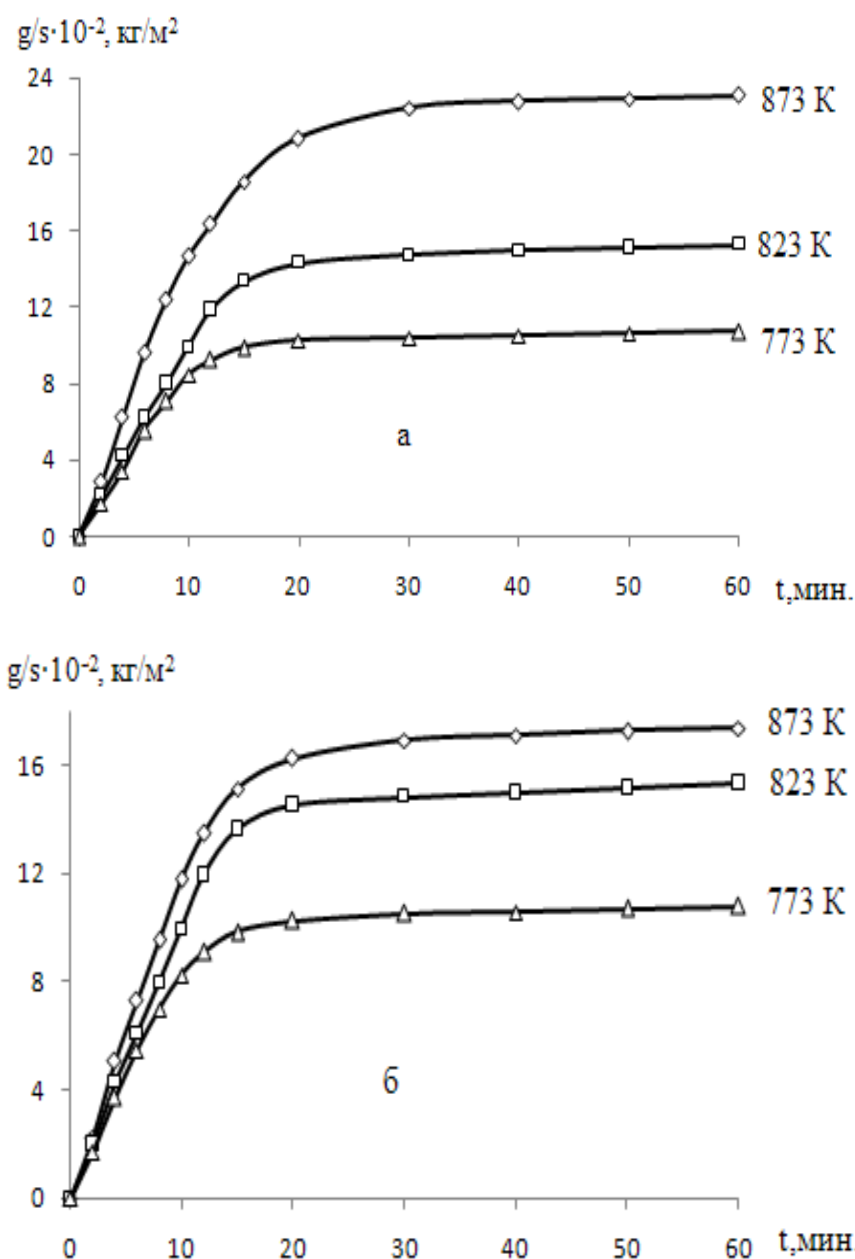
*Рентгенофазовый метод анализа.* Дифракционную картину получали изменением ориентировки кристалла или падающего пучка (или же с помощью сплошного спектра). Исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием медного  $K_{\alpha}$  - излучения. Образцы в виде порошка готовили в агатовой ступке и насыпали на поверхность каретки аппарата тонким равномерным слоем для снятия дифрактограмм. Фазовый состав продуктов окисления определяли путём обработки дифрактограмм некоторых образцов на компьютере с заданной программой.

### **3.2. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, в твердом состоянии**

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

Нами изучена кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, в количествах: 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас.%. В таблицах 3.1-3.6 и на рисунках 3.2-3.8. приведены кинетические и энергетические параметры процесса окисления данных сплавов.

Рост величины удельной массы образцов указывает на то, что окисление в начальных стадиях протекает интенсивно. Истинная скорость окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 в зависимости от температуры изменяется в пределах  $1.62 \cdot 10^{-4}$  до  $1.96 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  (рисунок 3.2а). Кажущаяся энергия активации процесса окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg K-1/T$ , составляет 172.2 кДж/моль (таблица 3.1).



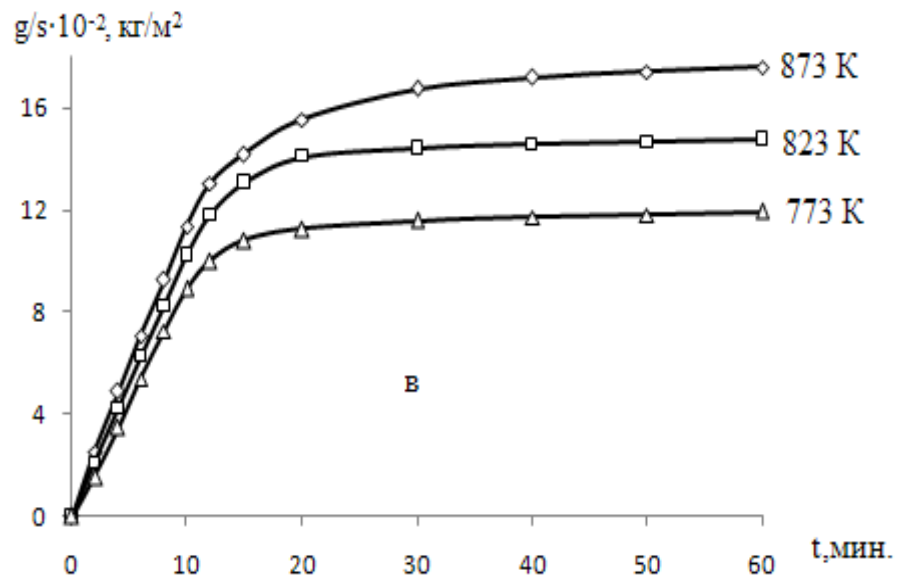
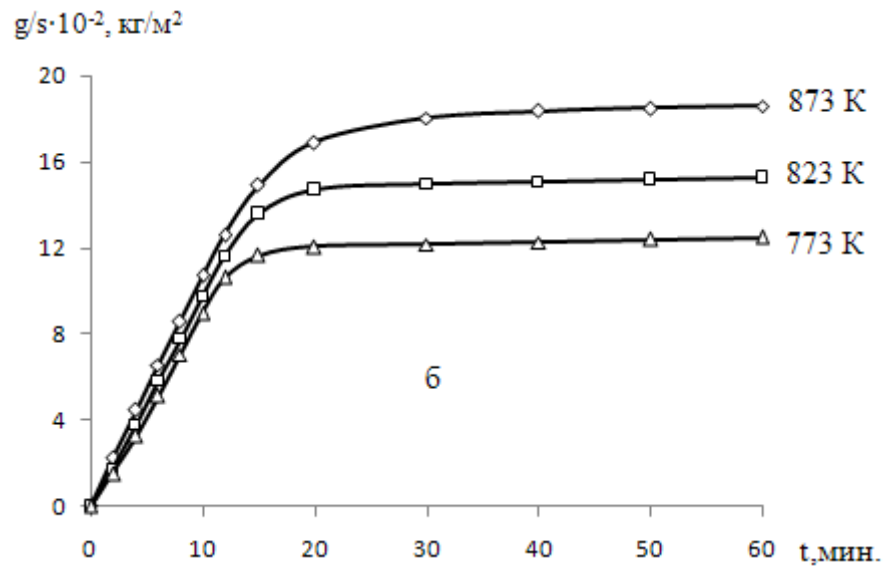
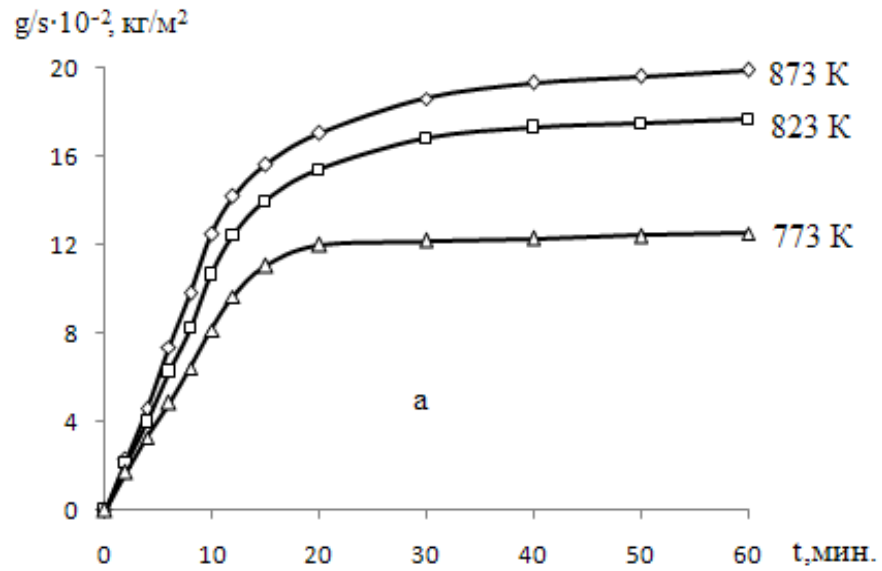
**Рисунок 3.2** – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, мас. %: 0.0 (а); 0.05 (б)

Окисление алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего 0.05 мас.% олова, в твёрдом состоянии проводили при температурах 773 К, 823 К и 873 К. 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  $2.05 \cdot 10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup> при 873К. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 168.4 кДж/моль (таблица 3.1).

**Таблица 3.1** – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АЖ-4.5 с оловом

| Содержание олова в сплаве АЖ-4.5, 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                                      | 773                      | 1.62  | 172.2                                 |
|  | 823                      | 1.81  |                                       |
|  | 873                      | 1.96  |                                       |
| 0.05                                     | 773                      | 1.71  | 168.4                                 |
|  | 823                      | 1.89  |                                       |
|  | 873                      | 2.05  |                                       |
| 0.1                                      | 773                      | 1.90  | 154.0                                 |
|  | 823                      | 2.11  |                                       |
|  | 873                      | 2.35  |                                       |
| 0.5                                      | 773                      | 2.12  | 142.6                                 |
|  | 823                      | 2.33  |                                       |
|  | 873                      | 2.56  |                                       |
| 1.0                                      | 773                      | 2.41  | 131.7                                 |
|  | 823                      | 2.60  |                                       |
|  | 873                      | 2.80  |                                       |





**Рисунок 3.3** – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, мас. %: 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в)

Легирование алюминиевого сплава АЖ4.5 0.1, 0.5 и 1.0 мас.% олова способствует некоторому увеличению истинной скорости окисления (рисунок 3.3а,б,в) и, соответственно, уменьшению величины энергии активации окисления по сравнению со сплавом, содержащим 0.05 мас.% олова. Так, если при температурах 773 и 873 К значение истинной скорости окисления сплава, содержащего 0.05 мас.% олова, изменяется от  $1.71 \cdot 10^{-4}$  до  $2.05 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  с энергией активации 168.4 кДж/моль, то при этих же температурах скорость окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего 0.1, 0.5 и 1.0 мас.% олова, характеризуется величинами от  $1.90 \cdot 10^{-4}$  до  $2.35 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ , от  $2.12 \cdot 10^{-4}$  до  $2.56 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  и от  $2.41 \cdot 10^{-4}$  до  $2.80 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  и при этом значение кажущейся энергии активации составляет 154.0, 142.6 и 131.7 кДж/моль (таблица 3.1).

Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего 0.1; 0.5; 1.0 мас.% олова, характеризующиеся интенсивным увеличением величины удельной массы образцов в первые 10-20 минут показаны на рисунке 3.3. На наш взгляд, образующаяся оксидная плёнка в начальной стадии не обладает достаточными защитными свойствами; происходит медленное, но устойчивое 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.

Изохронны окисления сплавов, легированных оловом, соответствующих температурах 773 и 873К представлены на рисунках 3.4 и 3.5. На кривых отмечен, что с увеличением концентрации олова скорость окисления увеличивается 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 873К, о чем также свидетельствует уменьшения кажущейся энергии активации с ростом концентрации олова.

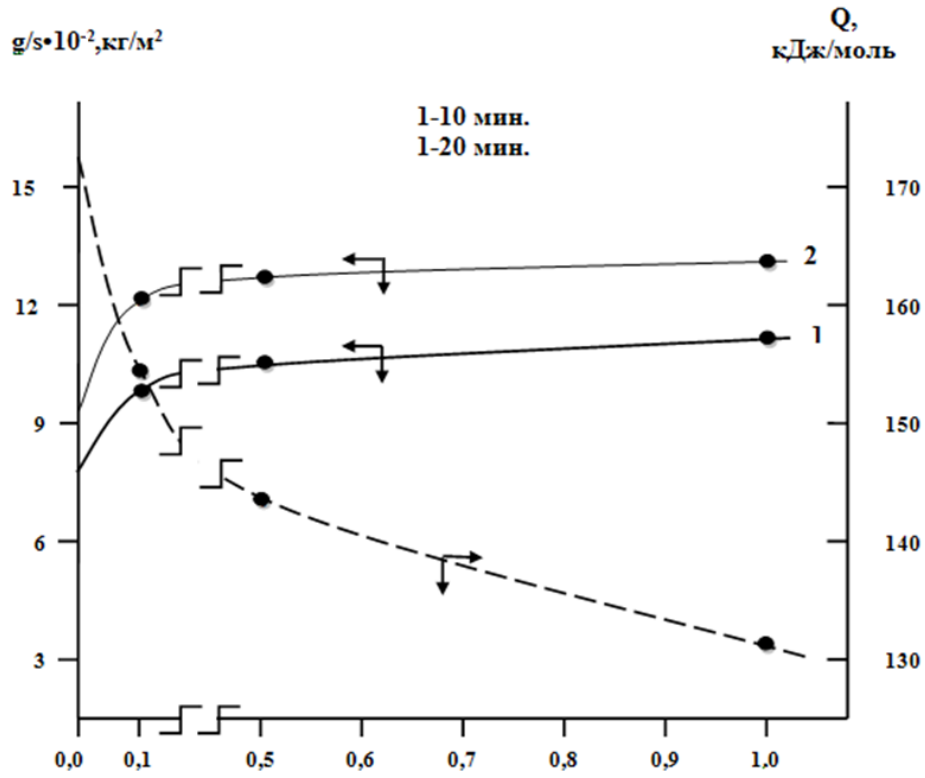


Рисунок 3.4 – Изохронны окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом при 773 К

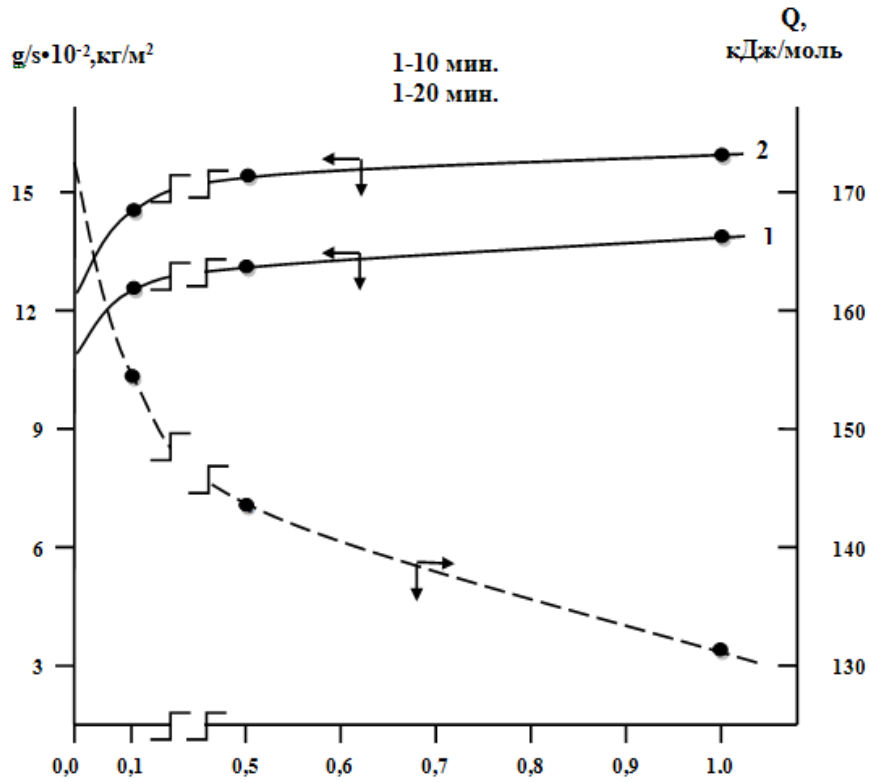
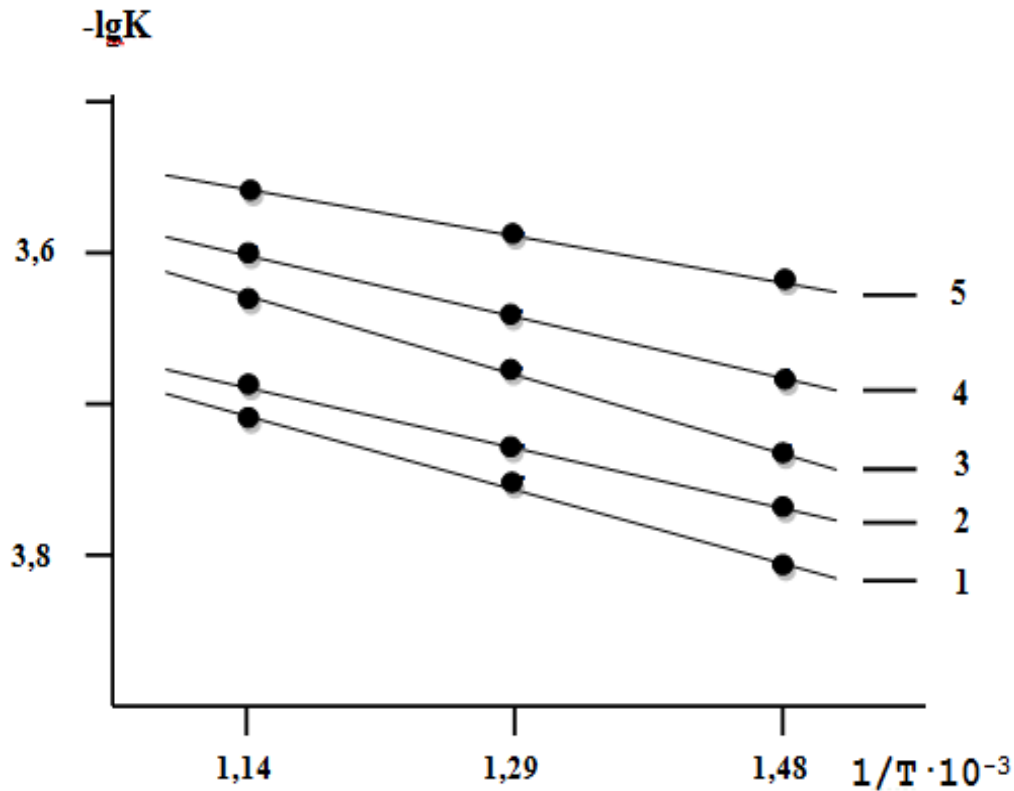


Рисунок 3.5 – Изохронны окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом при 873 К

Приведенная на рисунке 3.6 зависимость  $\lg K-1/T$  для алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, показывает, что с ростом температуры процесс окисления сплавов растёт.



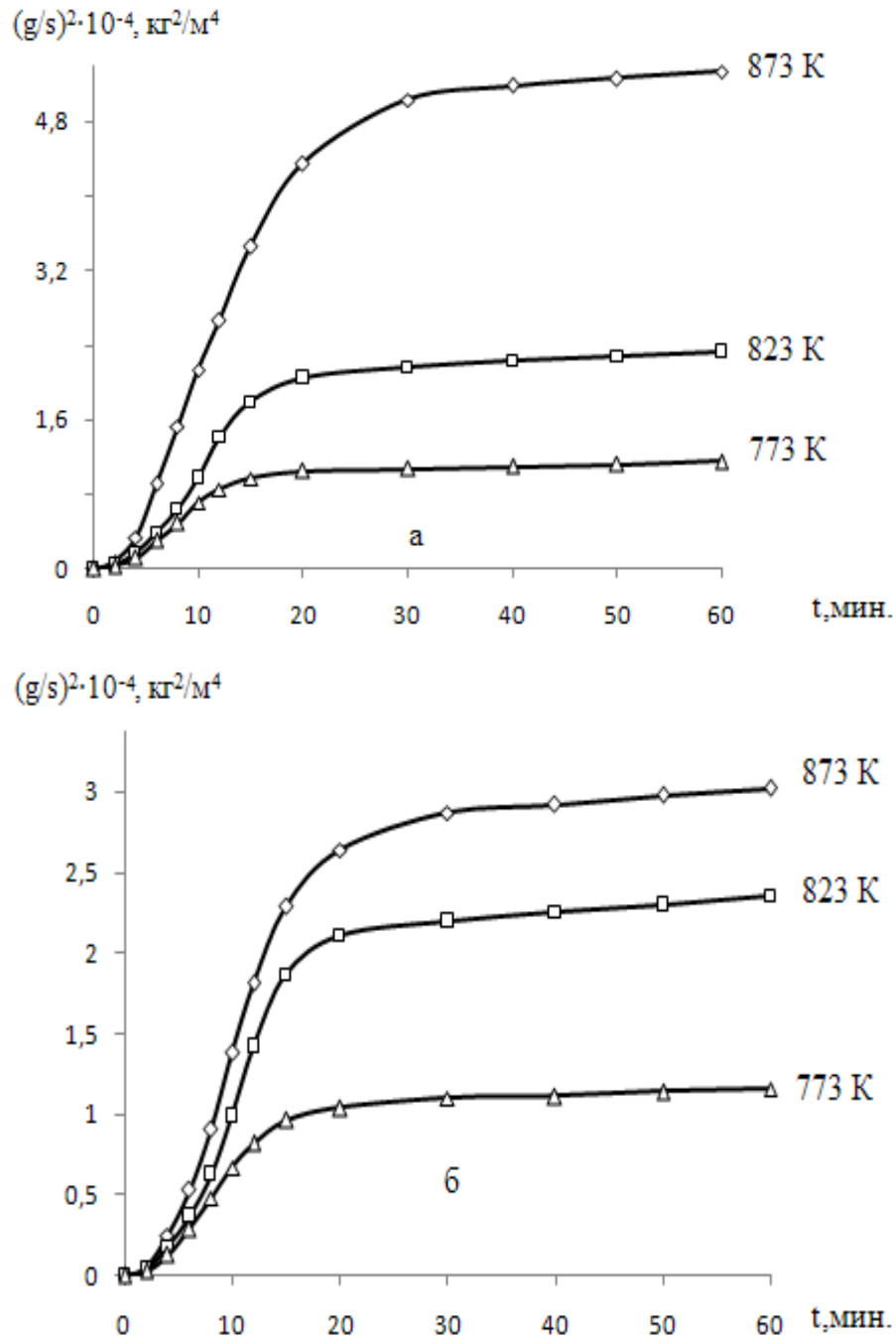
**Рисунок 3.6** – Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для алюминиевого сплава АЖ4.5 (1), легированного оловом, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5)

В таблице 3.2 приведены результаты обработки кинетических кривых окисления в виде зависимости  $(g/s)^2-\tau$  (рисунок 3.7;3.8) для алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего от 0.05 до 1.0 мас. % олова. Следует заключить, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости.

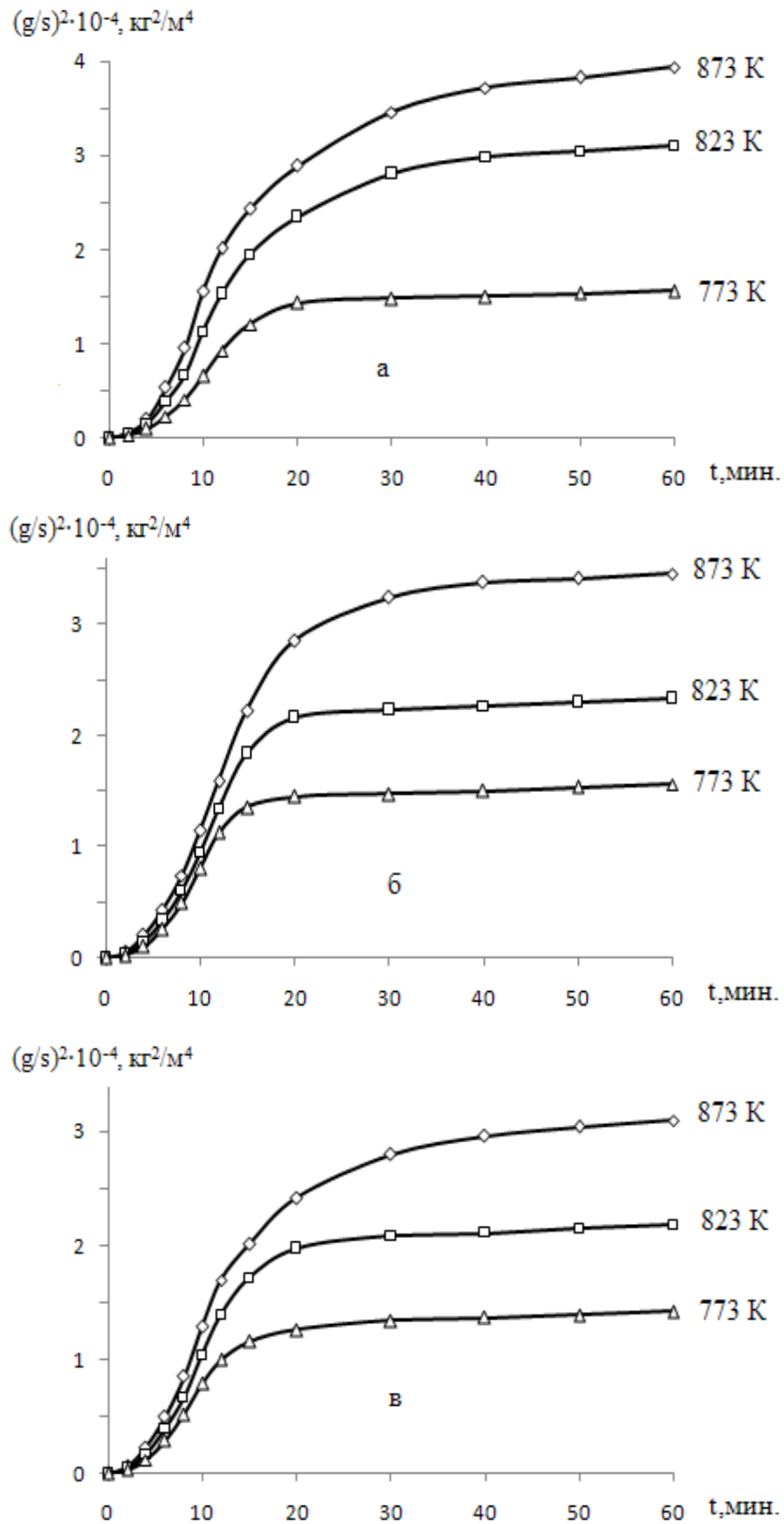
При постоянной температуре скорость окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 от содержания олова растёт и величины кажущейся энергии активации окисления легированных сплавов при этом уменьшаются.

Исследование продуктов окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 от содержания олова проводилось методом рентгенофазового анализа. В качестве примера, на рисунке 3.9. приведены рентгенограммы продуктов

окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом. Исследование продуктов окисления данных сплавов показало, что при окислении сплавов образуются как простые, так и сложные оксиды в том числе:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SnO}_2$ ;  $\text{AlFeO}_3$ ;  $\text{FeO}$ .



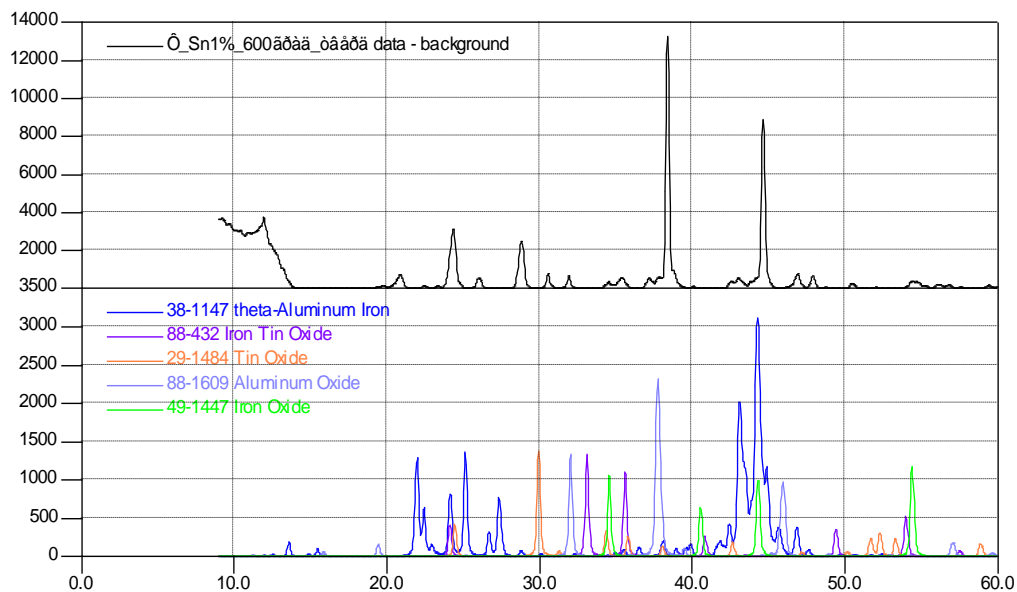
**Рисунок 3.7** – Квадратические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 (а) с оловом, мас. %: 0.05(б)



**Рисунок 3.8** – Квадратические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, мас. %: 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в)

**Таблица 3.2** – Результаты математической обработки кинетических кривых окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, в твёрдом состоянии

| Содержание олова в сплаве АЖ4.5, мас.% | Температура окисления, К | Полиномы кривых окисления сплавов                       | Коэффициент корреляции R, % |
|--|--------------------------|---|-----------------------------|
| 0.0                                    | 773                      | $y = -0,5x^4 \cdot 10^3 + 0,000x^3 - 0,059x^2 + 1,948x$ | 0,997                       |
|  | 823                      | $y = -0,5x^4 \cdot 10^4 + 0,000x^3 - 0,042x^2 + 1,362x$ | 0,992                       |
|  | 873                      | $y = -0,5x^4 \cdot 10 + 0,000x^3 - 0,049x^2 + 1,218x$   | 0,991                       |
| 0.05                                   | 773                      | $y = -0,5x^4 \cdot 10^4 + 0,000x^3 - 0,051x^2 + 1,600x$ | 0,994                       |
|  | 823                      | $y = -0,5x^4 \cdot 10^5 + 0,000x^3 - 0,039x^2 + 1,35x$  | 0,990                       |
|  | 873                      | $y = 0,000x^3 - 0,048x^2 + 1,203x$                      | 0,995                       |
| 0.1                                    | 773                      | $y = -0,5x^4 \cdot 10^4 + 0,000x^3 - 0,047x^2 + 1,599x$ | 0,992                       |
|  | 823                      | $y = 0,000x^3 - 0,034x^2 + 1,336x$                      | 0,993                       |
|  | 873                      | $y = 0,000x^3 - 0,030x^2 + 1,076x$                      | 0,990                       |
| 0.5                                    | 773                      | $y = 0,000x^3 - 0,030x^2 + 1,359x$                      | 0,995                       |
|  | 823                      | $y = 0,000x^3 - 0,032x^2 + 1,272x$                      | 0,988                       |
|  | 873                      | $y = 0,000x^3 - 0,038x^2 + 1,203x$                      | 0,992                       |
| 1.0                                    | 773                      | $y = 0,000x^3 - 0,051x^2 + 1,547x$                      | 0,996                       |
|  | 823                      | $y = 0,000x^3 - 0,045x^2 + 1,392x$                      | 0,993                       |
|  | 873                      | $y = 0,000x^3 - 0,044x^2 + 1,229x$                      | 0,989                       |



**Рисунок 3.9** – Дифрактограммы алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного 1.0 мас.% олова.

### 3.3. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом, в твёрдом состоянии [102, 103]

Кинетику окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, в твёрдом состоянии изучали термогравиметрическим методом. Сплавы для исследования были получены в печи сопротивления типа СШОЛ. Взвешивание шихты производили на аналитических весах АРВ-200 с точностью  $0.1 \cdot 10^{-6}$  кг.

Для исследования процесса окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом были получены сплавы в широком интервале концентрации. Состав сплавов и результаты исследования представлены в таблицах 3.3-3.4 и на рисунках 3.10-3.15.

Кинетика окисления исходного алюминиевого сплава АЖ4.5, в твердом состоянии исследована при температурах 773, 823 и 873К. Сформировавшаяся оксидная плёнка в начальных стадиях процесса, по-видимому, не обладает достаточными защитными свойствами, о чем свидетельствует рост скорости окисления от температуры (таблица 3.3).

Окисление алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего 0.05 (рисунок 3.10а) и 0.1 (рисунок 3.10б) мас.% свинца, характеризуется более растянутым процессом формирования оксидной плёнки на начальном этапе окисления. Скорость окисления данных сплавов в зависимости от времени и температуры увеличивается незначительно. Истинная скорость окисления, вычисленная по касательным, проведённым от начала координат к кривым, и рассчитанная по формуле:  $K = g/s \cdot \Delta t$ , составляет  $1.80 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup> и  $1.99 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>. Кажущаяся энергия активации окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg K - 1/T$ , составляет 157.8 и 145.3 кДж/моль, соответственно, при температуре 773К (таблица 3.3).

Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего 0.05 и 0.1 мас.% свинца, исследованы при температурах 773, 823 и 873К. В течение 15 минут эти процессы развивались практически по линейному закону, а затем переходили на параболический. Таким образом,



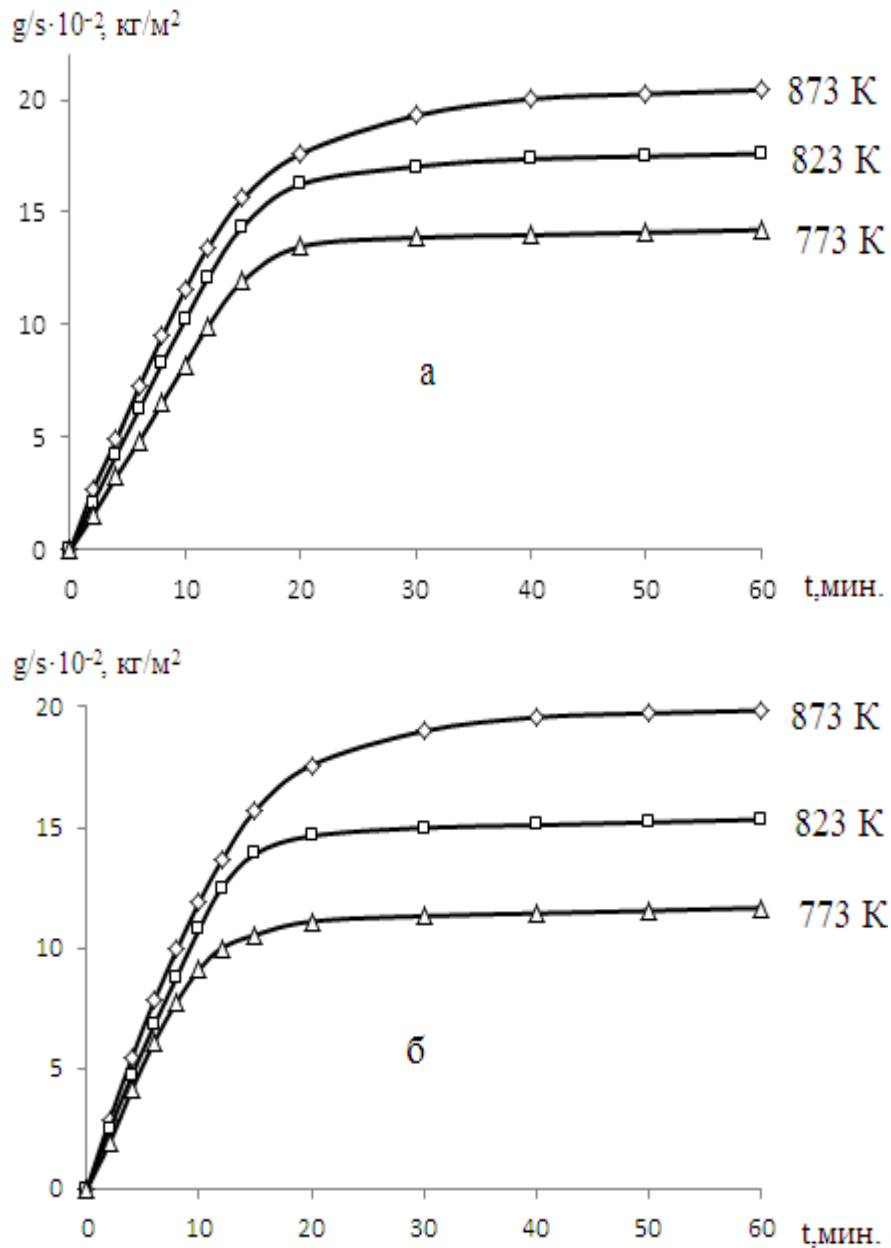
первоначально окисление происходило с образованием несплошной плёнки, затем по мере образования плотного оксида процесс окисления протекал с диффузионными затруднениями.

**Таблица 3.3** – Влияние добавок свинца на кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АЖ4.5

| Содержание свинца в сплаве АЖ-4.5, 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                                       | 773                      | 1.62  | 172.2                                 |
|   | 823                      | 1.81  |                                       |
|   | 873                      | 1.96  |                                       |
| 0.05                                      | 773                      | 1.80  | 157.8                                 |
|   | 823                      | 2.01  |                                       |
|   | 873                      | 2.29  |                                       |
| 0.1                                       | 773                      | 1.99  | 145.3                                 |
|   | 823                      | 2.22  |                                       |
|   | 873                      | 2.40  |                                       |
| 0.5                                       | 773                      | 2.14  | 129.0                                 |
|   | 823                      | 2.46  |                                       |
|   | 873                      | 2.67  |                                       |
| 1.0                                       | 773                      | 2.42  | 115.5                                 |
|   | 823                      | 2.69  |                                       |
|   | 873                      | 2.88  |                                       |

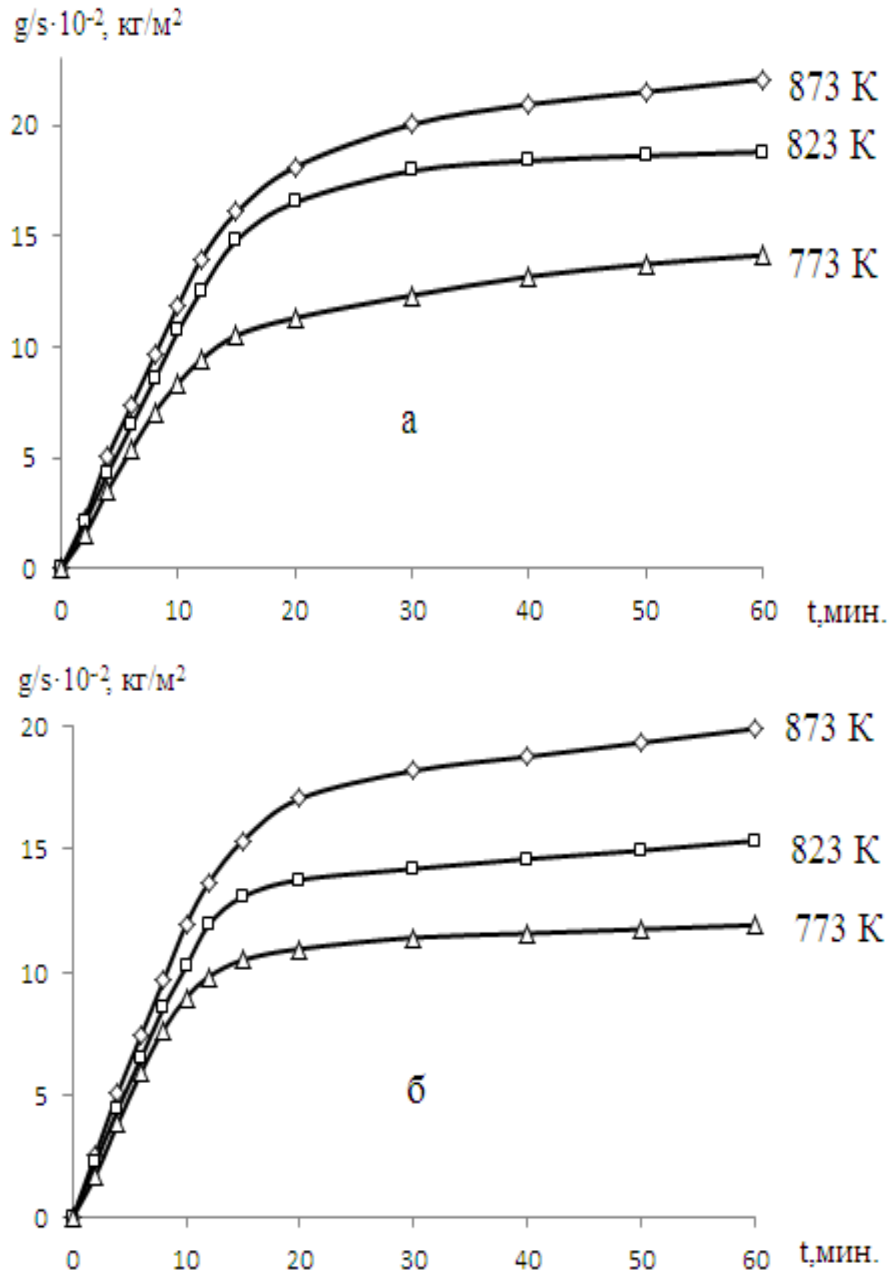
Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего 0.5 и 1.0 мас. % свинца, проводили при температурах 773, 823 и 873К приведенные на рисунке 3.11а,б. Из рисунка видно, что процесс окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с 1.0 мас. % свинца нарастает. Значение истинной скорости окисления сплава, содержащего 0.5 мас. % свинца, изменяется от  $2.14 \cdot 10^{-4}$  до  $2.67 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  с энергией активации 129.0 кДж/моль, то при этих же температурах скорость окисления сплава АЖ4.5,

содержащего 1.0 мас.% свинца, характеризуется величинами от  $2.42 \cdot 10^{-4}$  до  $2.88 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  с энергией активации 115,5 кДж/моль (таблица 3.3).



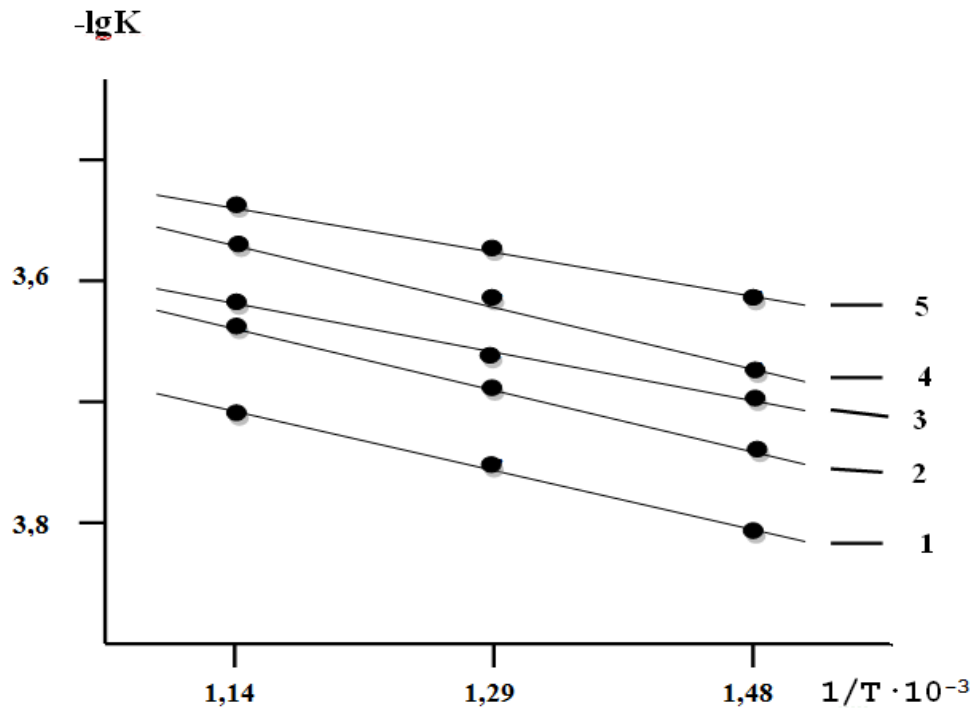
**Рисунок 3.10** – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, мас. %: 0.05(а); 0.1(б)

Таким образом наибольшее скорость окисление, равное  $2.88 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг/м}^2$ , достигается при температуре 873К, а наименьшее  $2.42 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг/м}^2$  при 773К, соответственно, при 10 мин процесса окисления.

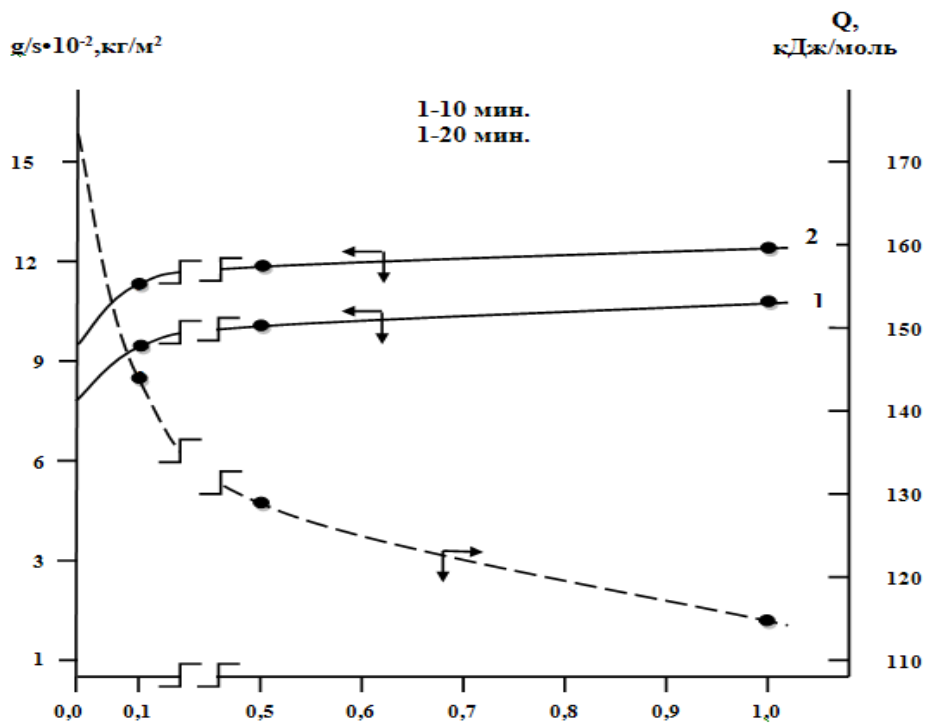


**Рисунок 3.11** – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, мас. %: 0.5(а); 1.0(б)

На рисунке 3.12 изображена логарифмическая зависимость  $\lg K - 1/T$  для алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего свинец различной концентрации, которая имеет прямолинейный характер. Видно, что кривые, относящиеся к сплавам со свинцом, располагаются выше кривой для исходного сплава.

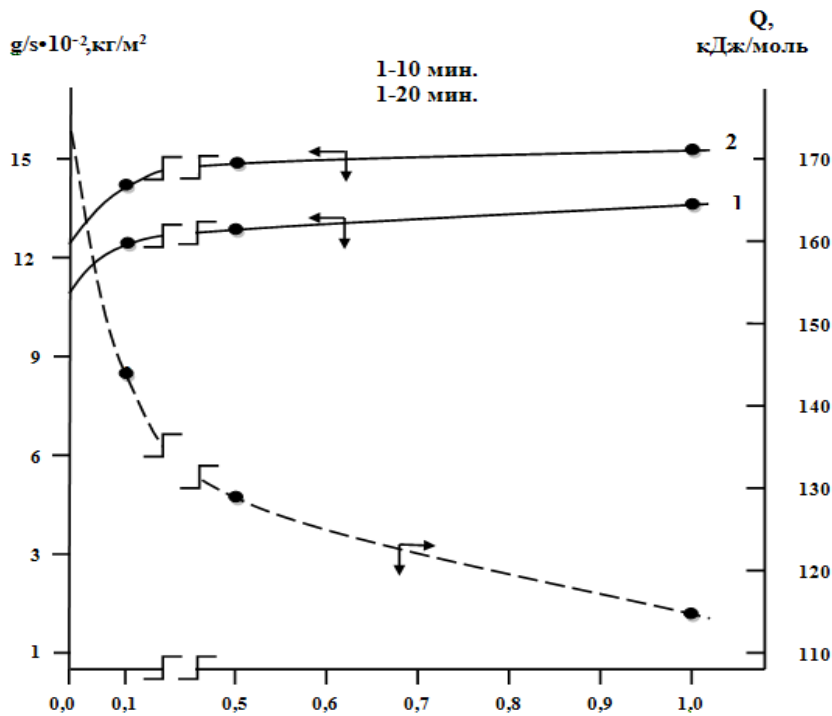


**Рисунок 3.12** – Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для алюминиевого сплава АЖ4.5 (1), легированного свинцом, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5), в твердом состоянии



**Рисунок 3.13** – Изохронны окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом при 773 К

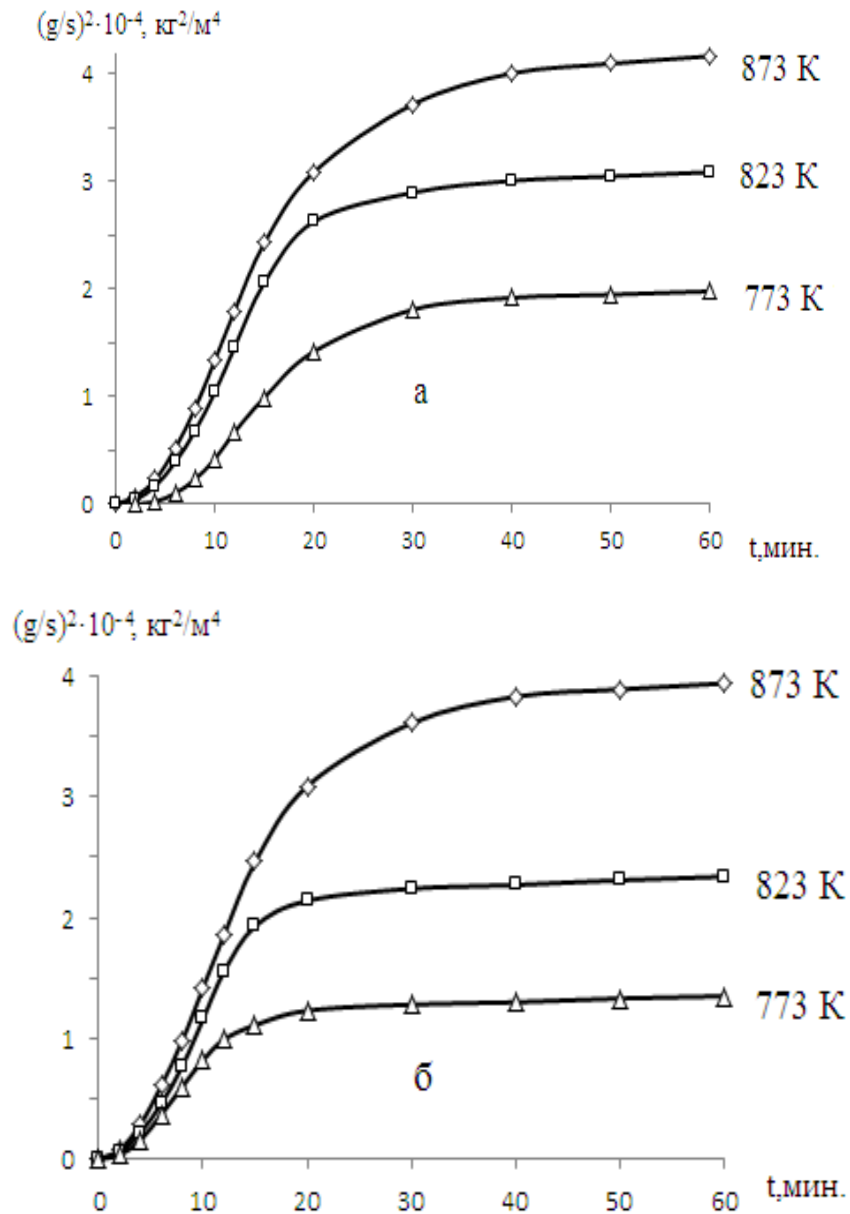
Изохронны окисления сплавов, легированных свинцом, представлены на рисунках 3.13. и 3.14. Видно, что с увеличением концентрации свинца скорость окисления уменьшается как при 10-минутной выдержке сплавов в окислительной атмосфере (кривая 1), так и при 20-минутной выдержке (кривая 2). Эта закономерность более четко выражается при 873 К, о чем также свидетельствует уменьшение кажущейся энергии активации с ростом концентрации свинца.



**Рисунок 3.14** – Изохронны окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом при 873 К

Из нелинейной зависимости  $(g/s)^2$ - $\tau$  (рисунок 3.15) и данным таблицы 3.4 следует, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости.

В результате экспериментальных исследований кинетики окисления установлено, что малые добавки свинца увеличивают скорость окисления исходного сплава, а большие добавки (1.0 мас.%), наоборот, уменьшают.

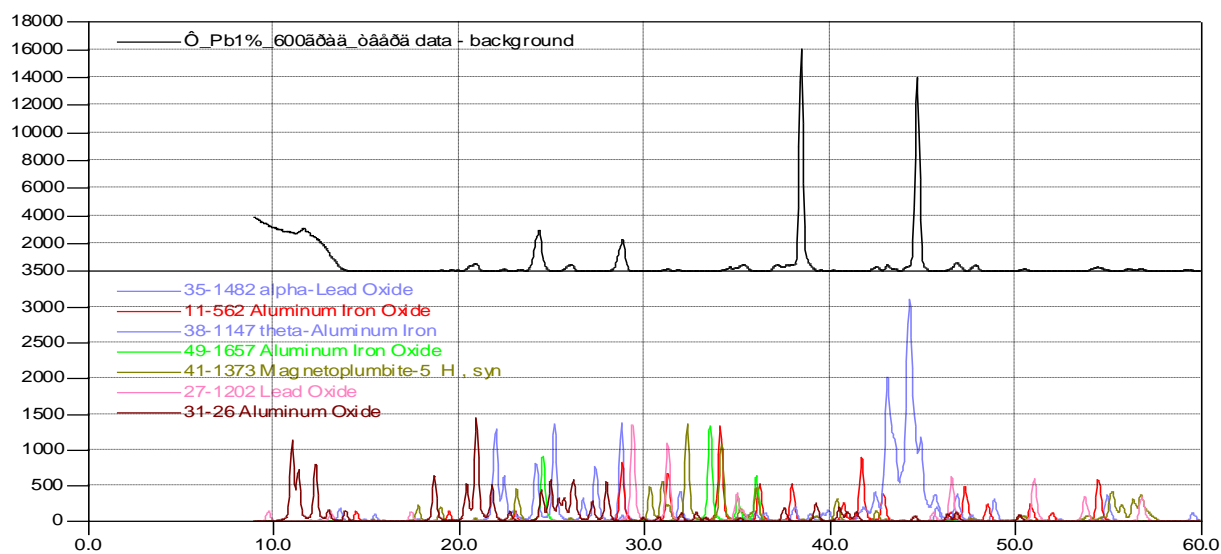


**Рисунок 3.15** – Квадратические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, мас. %: 0.05(а); 0.1(б).

Исследование продуктов окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 от содержания свинца проводился методом рентгенофазового анализа. В качестве примера, на рисунке 3.16. приведены рентгенограммы продуктов окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного 1мас.% свинцом. Исследование продуктов окисления данных сплавов показало, что при окислении сплавов образуются как простые, так и сложные оксиды в том числе:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{PbO}$ ;  $\text{FeAlO}_3$ ;  $\text{Fe}_{0.130}\text{Al}_{1.83}\text{O}_4$ ;  $\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$ ;  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ;  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

**Таблица 3.4** – Результаты обработки кривых окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, в твердом состоянии

| Содержание свинца в сплаве АЖ4.5, мас.% | Температура окисления, К | Полиномы кривых окисления сплавов                 | Коэффициент корреляции R, % |
|---|--------------------------|---|-----------------------------|
| 0.0                                     | 773                      | $y = 3E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,059x^2 + 1,948x$     | 0,997                       |
|   | 823                      | $y = 4E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,042x^2 + 1,362x$     | 0,992                       |
|   | 873                      | $y = 1E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,049x^2 + 1,218x$     | 0,991                       |
| 0.05                                    | 773                      | $y = -1E-06x^4 + 0,0004x^3 - 0,0387x^2 + 1,501x$  | 0,997                       |
|   | 823                      | $y = 8E-07x^4 + 0,0002x^3 - 0,0291x^2 + 1,3029x$  | 0,994                       |
|   | 873                      | $y = 2E-06x^4 - 1E-05x^3 - 0,0192x^2 + 1,0233x$   | 0,990                       |
| 0.1                                     | 773                      | $y = -3E-06x^4 + 0,0006x^3 - 0,0481x^2 + 1,613x$  | 0,998                       |
|   | 823                      | $y = -4E-06x^4 + 0,0008x^3 - 0,0527x^2 + 1,5167x$ | 0,994                       |
|   | 873                      | $y = -6E-06x^4 + 0,001x^3 - 0,0559x^2 + 1,3428x$  | 0,995                       |
| 0.5                                     | 773                      | $y = -7E-07x^4 + 0,0004x^3 - 0,0381x^2 + 1,5255x$ | 0,997                       |
|   | 823                      | $y = 5E-07x^4 + 0,0002x^3 - 0,0303x^2 + 1,3436x$  | 0,995                       |
|   | 873                      | $y = -4E-06x^4 + 0,0007x^3 - 0,0408x^2 + 1,1608x$ | 0,996                       |
| 1.0                                     | 773                      | $y = -3E-06x^4 + 0,0006x^3 - 0,0486x^2 + 1,5926x$ | 0,996                       |
|   | 823                      | $y = -4E-06x^4 + 0,0008x^3 - 0,0521x^2 + 1,4537x$ | 0,998                       |
|   | 873                      | $y = -6E-06x^4 + 0,0009x^3 - 0,0525x^2 + 1,2968x$ | 0,995                       |



**Рисунок 3.16** – Дифрактограммы алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного 1.0 мас.% свинца.

### 3.4. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом, в твёрдом состоянии

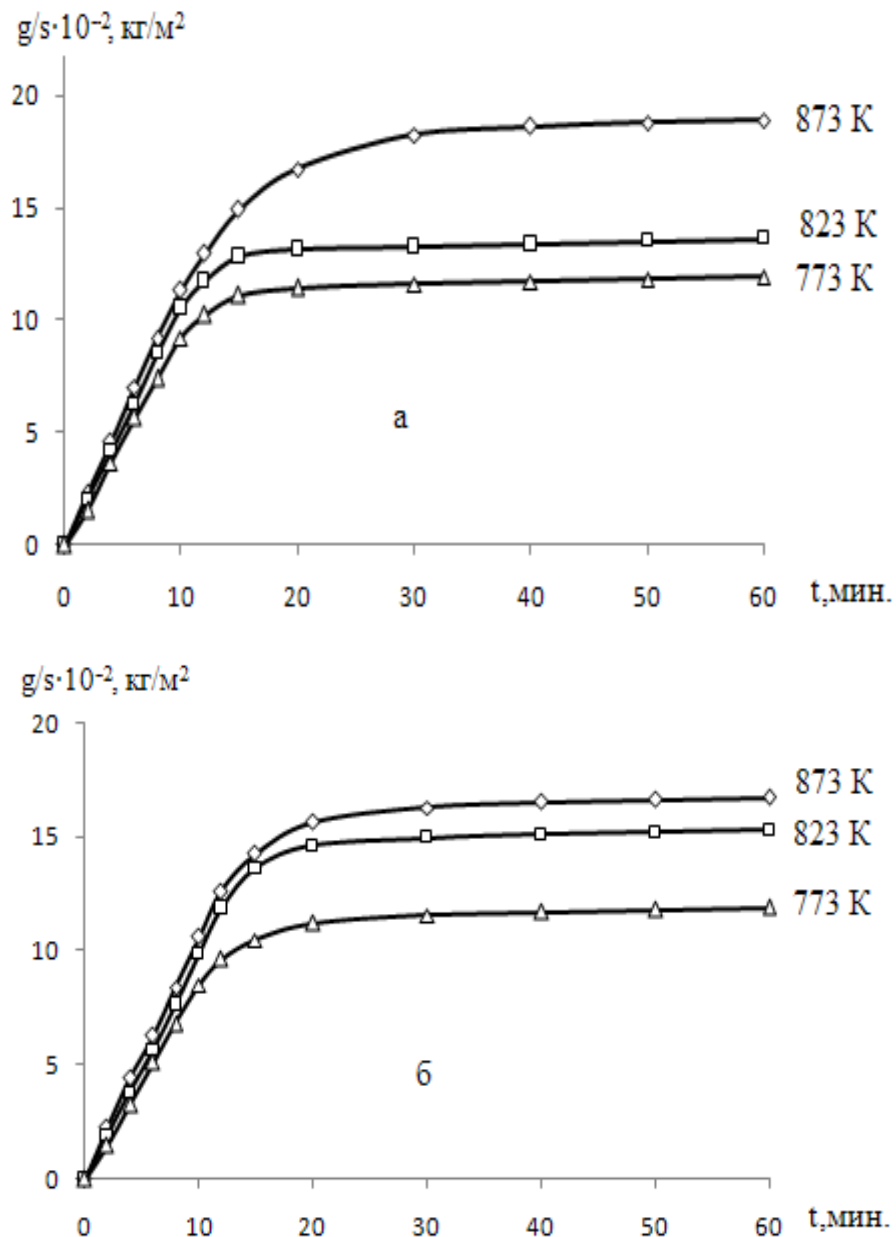
Исследования процесса окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом от 0.05 до 1.0 мас.%, проводились при температурах 773, 823 и 873К. Химический состав сплавов и результаты исследования представлены в таблицах 3.5-3.6 и на рисунках 3.17-3.23.

**Таблица 3.5** – Влияние добавок висмута на кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, в твердом состоянии

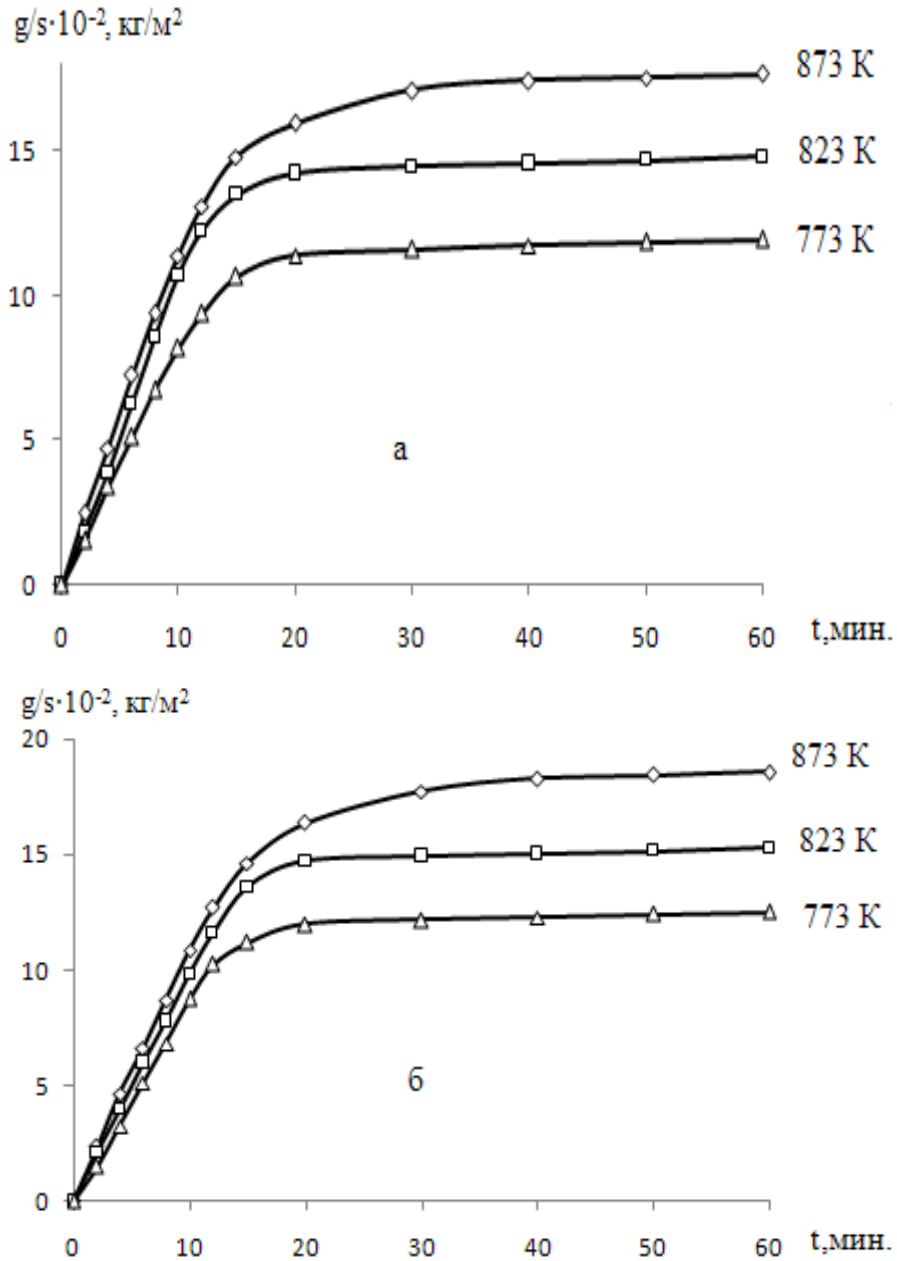
| Содержание висмута в сплаве АЖ4.5, мас.% | Температура окисления, К | Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ | Кажущаяся энергия активации, кДж/моль |
|--|--------------------------|---|---------------------------------------|
| 0.0                                      | 773                      | 1.62  | 172.2                                 |
|  | 823                      | 1.81  |                                       |
|  | 873                      | 1.96  |                                       |
| 0.05                                     | 773                      | 1.92  | 149.3                                 |
|  | 823                      | 2.12  |                                       |
|  | 873                      | 2.40  |                                       |
| 0.1                                      | 773                      | 2.10  | 135.0                                 |
|  | 823                      | 2.33  |                                       |
|  | 873                      | 2.52  |                                       |
| 0.5                                      | 773                      | 2.27  | 121.5                                 |
|  | 823                      | 2.60  |                                       |
|  | 873                      | 2.94  |                                       |
| 1.0                                      | 773                      | 2.58  | 112.6                                 |
|  | 823                      | 2.84  |                                       |
|  | 873                      | 3.03  |                                       |



Из рисунка 3.17 а видно, что в течение 15-20 минут кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с 0,05 висмута характеризуются значительными скоростями окисления. Значения истинной скорости окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего 0.05 мас.% висмута, изменяются от  $1.92 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  до  $2.40 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  при температурах 773 , 823 и 873 К с энергией активации 149,3 кДж/моль (таблица 3.5).



**Рисунок 3.17** – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом, мас.‰: 0.05(а); 0.1(б)



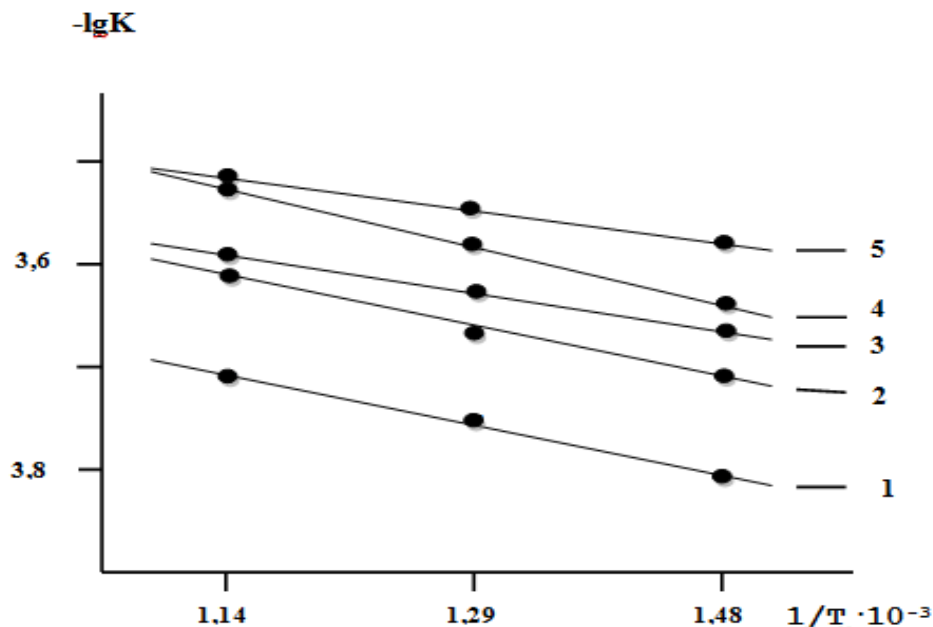
**Рисунок 3.18** – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом, мас. %: 0.5(а); 1.0(б)

Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного 0.1 мас. % висмутом, при температурах 773 К, 823 К и 873 К приведены (на рисунке 3.17 б). Истинной скорости окисления данного сплава, изменяются от  $2.10 \cdot 10^{-4} \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  до  $2.52 \cdot 10^{-4} \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Максимальная величина  $\Delta g/s$  при окислении равняется  $16 \text{ кг/м}^2$ , минимальная  $12 \text{ кг/м}^2$ . Кажущаяся энергия активации окисления,

вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg-1/T$ , составляет 135.0 кДж/моль (таблица 3.5).

Кинетические кривые процесса окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего 0.5 мас.% висмута, приведены на рисунке 3.16а. Данный сплав подвергался окислению при температурах 773К, 823К и 873К. Истинная скорость окисления составляет величину от  $2.27 \cdot 10^{-4} \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  до  $2.94 \cdot 10^{-4} \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ , характеризуется низким значением энергии активации 121,5 кДж/моль. Окисление алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего 1.0 мас.% висмута, проводили при температурах 773К, 823К и 873К приведены на рисунке 3.18 б. Видно, что с ростом температуры скорость окисления растёт. Так, если при 773К она составляет  $2.58 \cdot 10^{-4} \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ , то при 873К растёт  $3.03 \cdot 10^{-4} \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Энергия активации составляет 112,6 кДж/моль.

Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного висмутом, представлена на рисунке 3.19, которая показывает, что процесс окисления имеет прямолинейный характер.



**Рисунок 3.19** – Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для алюминиевого сплава АЖ4.5(1) с висмутом, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5), в твердом состоянии

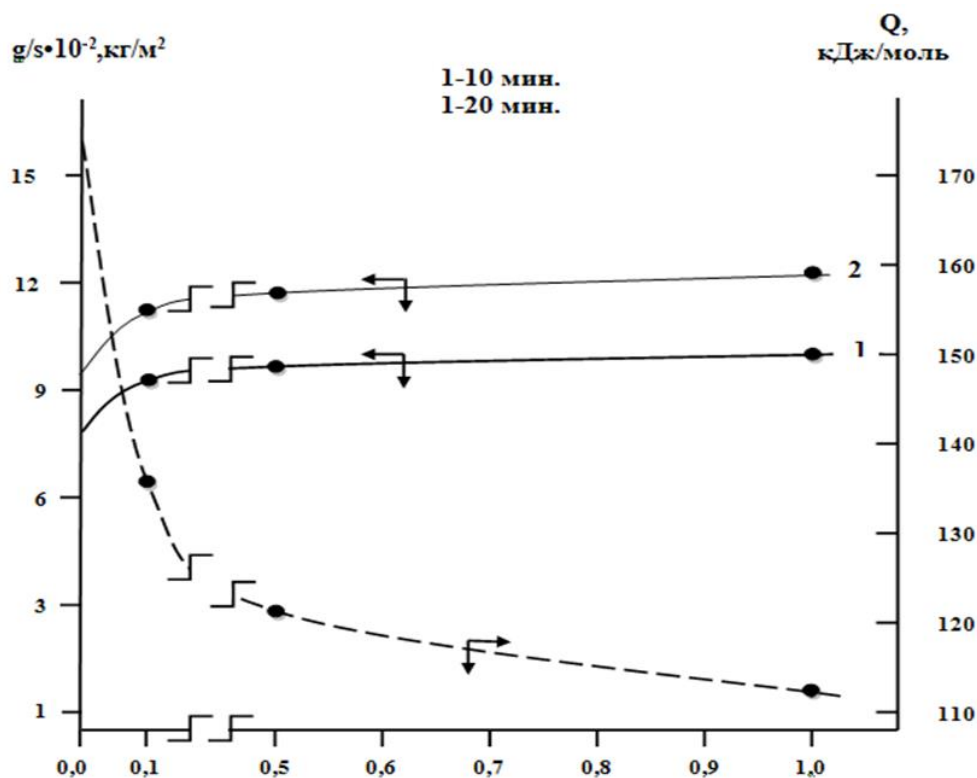


Рисунок 3.20 – Изохронны окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 легированного висмутом, при 773К в твердом состоянии

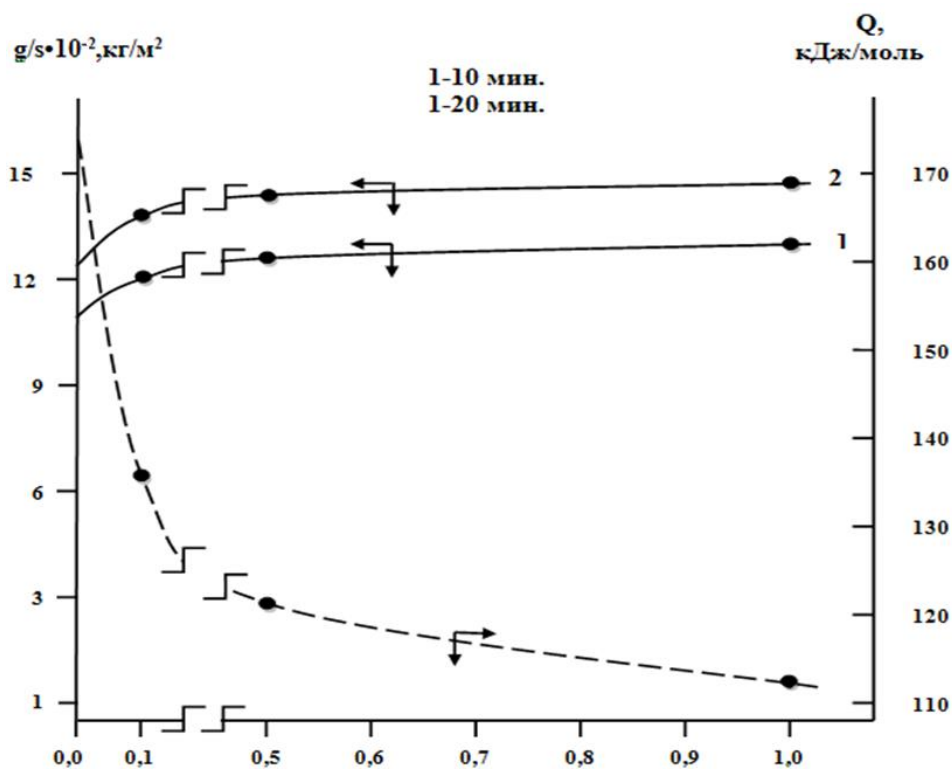
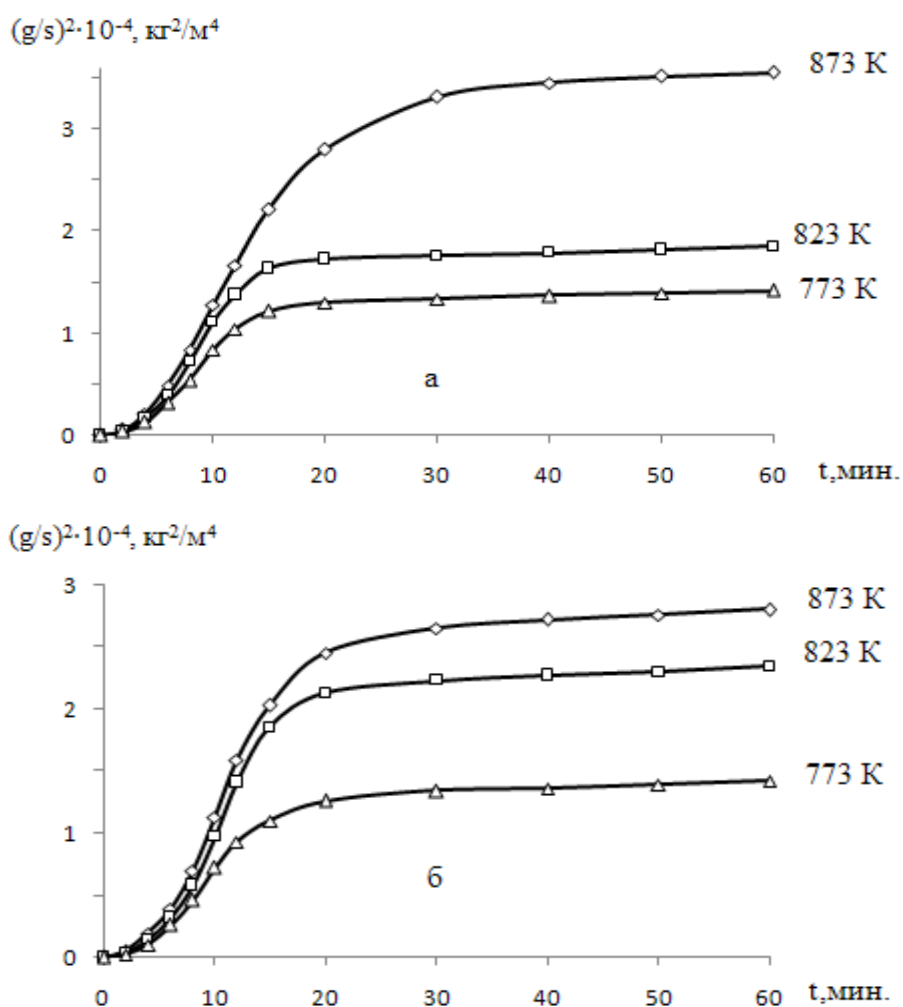


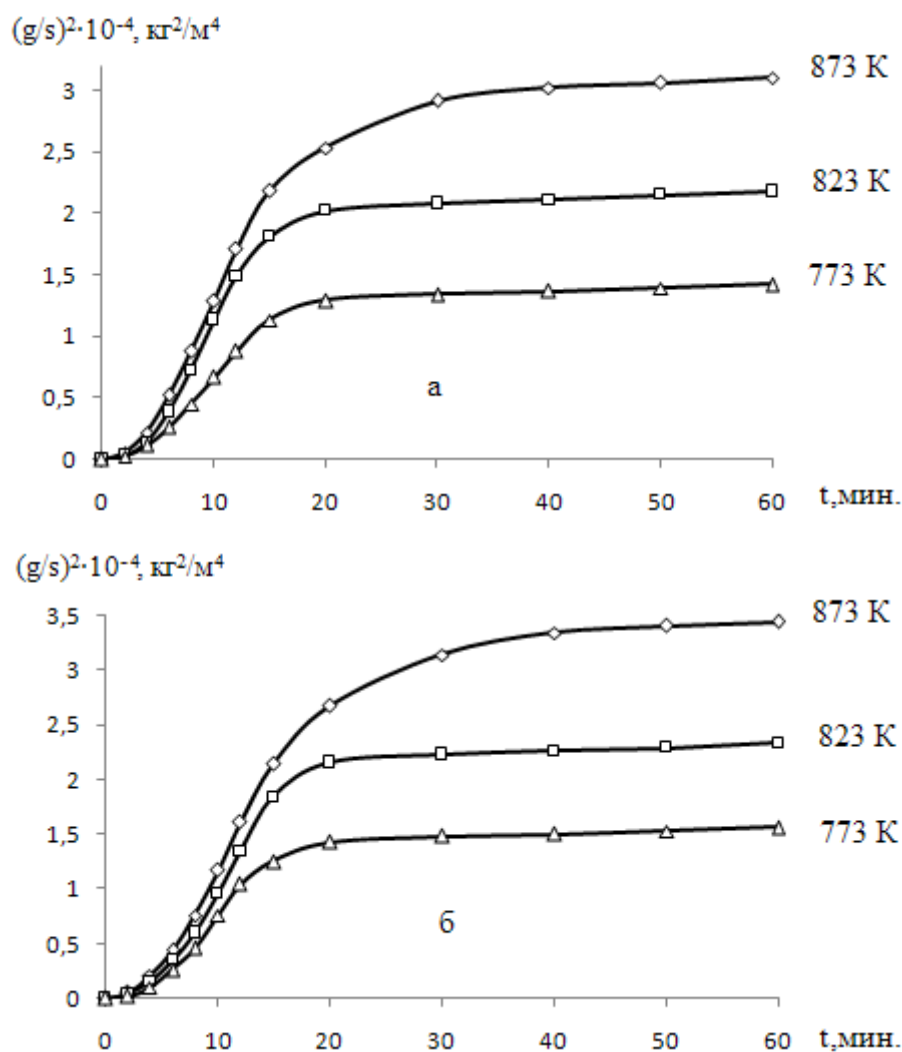
Рисунок 3.21 – Изохронны окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 легированного висмутом, при 873К в твердом состоянии

Изохронны окисления сплавов, легированных висмутом, представлены на рисунках 3.20, 3.21. Видно, что с увеличением концентрации висмута скорость окисления первоначально увеличивается, а затем при 10-минутной выдержке в окислительной атмосфере (кривая 1), так и при 20-минутной выдержке (кривая 2) имеет прямолинейный характер. Эта закономерность более четко выражается при 873 К.

Результаты обработки кинетических кривых окисления в виде зависимости  $(g/s)^2$ - $\tau$  (рисунок 3.22, 3.23) для алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас.% висмута, приведены в таблице 3.6. Следует отметить, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости.



**Рисунок 3.22** – Квадратические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом, мас. %: 0.05(а); 0.1(б), в твердом состоянии



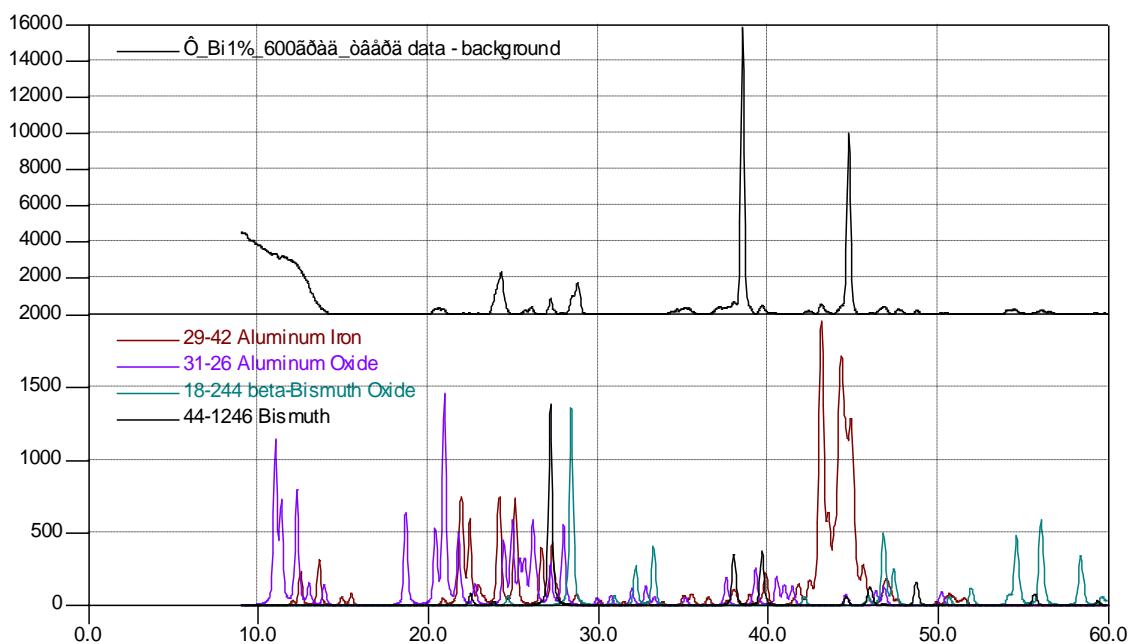
**Рисунок 3.23** – Квадратические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом, мас. %: 0.5(а); 1.0(б), в твердом состоянии

Таким образом, динамика роста удельной массы образцов в зависимости от времени и температуры для алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом показывает, что с повышением температуры увеличивается скорость окисления. Сплав, содержащий более высокие концентрации висмута, т.е. 1.0 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.

**Таблица 3.6** – Результаты обработки кинетических кривых окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного висмутом, в твёрдом состоянии

| Содержание висмута в сплаве АЖ4.5, мас.% | Температура окисления, К | Полиномы кривых окисления сплавов                                  | Коэффициент корреляции, R <sup>2</sup> |
|--|--------------------------|--|--|
| 0.0                                      | 773                      | $y = -0.5x^4 \cdot 10^3 + 0,000x^3 - 0,059x^2 + 1,948x$            | 0,997                                  |
|  | 823                      | $y = -0.5x^4 \cdot 10^4 + 0,000x^3 - 0,042x^2 + 1,362x$            | 0,992                                  |
|  | 873                      | $y = -0.5x^4 \cdot 10^3 + 0,000x^3 - 0,049x^2 + 1,218x$            | 0,991                                  |
| 0.05                                     | 773                      | $y = 0,000x^3 - 0,038x^2 + 1,452x$                                 | 0,997                                  |
|  | 823                      | $y = -0.5x^4 \cdot 10^3 + 0,000x^3 - 0,054x^2 + 1,464x$            | 0,987                                  |
|  | 873                      | $y = 0,000x^3 - 0,048x^2 + 1,279x$                                 | 0,988                                  |
| 0.1                                      | 773                      | $y = 0,000x^3 - 0,038x^2 + 1,397x$                                 | 0,992                                  |
|  | 823                      | $y = -0.6x^5 \cdot 10^3 + 0,000x^4 - 0,009x^3 + 0,104x^2 + 0,631x$ | 0,998                                  |
|  | 873                      | $y = -0.5x^4 \cdot 10^3 + 0,000x^3 - 0,038x^2 + 1,141x$            | 0,996                                  |
| 0.5                                      | 773                      | $y = 0,000x^3 - 0,048x^2 + 1,541x$                                 | 0,996                                  |
|  | 823                      | $y = -0.5x^4 \cdot 10^5 + 0,000x^3 - 0,046x^2 + 1,425x$            | 0,986                                  |
|  | 873                      | $y = -0.5x^4 \cdot 10^3 + 0,000x^3 - 0,036x^2 + 1,121x$            | 0,992                                  |
| 1.0                                      | 773                      | $y = 0,000x^3 - 0,036x^2 + 1,407x$                                 | 0,996                                  |
|  | 823                      | $y = -0.5x^4 \cdot 10^5 + 0,000x^3 - 0,035x^2 + 1,300x$            | 0,990                                  |
|  | 873                      | $y = 0,000x^3 - 0,035x^2 + 1,156x$                                 | 0,986                                  |

Исследование продуктов окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 от содержания висмутом проводилось методом рентгенофазового анализа. В качестве примера, на рисунке 3.24 приведены рентгенограммы продуктов окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного 1 мас.% висмутом. Исследование продуктов окисления данных сплавов показало, что основными продуктами окисления являются  $Al_2O_3$ ;  $\beta$ - $Bi_2O_3$ ;  $FeO_2$ ;  $Al_{13}Fe_4$ .



**Рисунок 3.24** – Дифрактограммы алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного 1.0 мас.% висмутом.

### 3.5. Заключение к главе 3

Исследование кинетики окисления твердых металлов и сплавов с кислородом представляет научный и практический интерес. В процессе такого взаимодействия сплав загрязняется оксидными включениями, ухудшается качество поверхности, понижаются механические свойства изделий. Определение кинетических параметров и механизма окисления позволит получить дополнительную информацию о процессе окисления. Во-первых, скорость определяется масса передаточной, и процесс протекает в диффузионном режиме. Если скорость реакции определяется взаимодействием на границе раздела фаз, то процесс протекает в кинетическом режиме.

Обобщенные результаты исследований, величины кажущейся энергии активации и кривых окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом, различной концентрации показывают, что в



среди легирующих элементов наибольшее значение кажущейся энергии активации имеют сплавы с оловом( таблице 3.7 и 3.8).

**Таблица 3.7** – Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 в твердом состоянии от содержания олова, свинца и висмута

| Содержание<br>компонентов<br>в сплаве АЖ4.5, мас.% | Кажущаяся энергия активации, кДж/моль |       |       |       |       |
|--|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|  | Добавка, мас.%                        |       |       |       |       |
|  | 0.0                                   | 0.05  | 0.1   | 0.5   | 1.0   |
| Sn   | 172.2                                 | 168.4 | 154.0 | 142.6 | 131.7 |
| Pb   | 172.2                                 | 157.8 | 145.3 | 129.0 | 115.5 |
| Bi   | 172.2                                 | 149.3 | 135.0 | 121.5 | 121.5 |

**Таблица 3.8** – Результаты обработки кинетических кривых окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом, в твёрдом состоянии

| Содержание<br>Sn, Pb и Bi в<br>сплаве АЖ4.5,<br>мас.% | Температура<br>окисления, К | Полинома кинетических кривых<br>окисления алюминиевого сплава<br>АЖ4.5, легированного оловом, свинцом<br>и висмутом, в твёрдом состоянии | Коэффициент<br>Корреляции R,<br>% |
|---|-----------------------------|--|-----------------------------------|
| 0.0   | 773                         | $y = -0.5x^4 \cdot 10^3 + 0,000x^3 - 0,059x^2 + 1,948x$  | 0,997                             |
|   | 873                         | $y = -0.5x^4 \cdot 10 + 0,000x^3 - 0,049x^2 + 1,218x$  | 0,991                             |
| 1.0 Sn  | 773                         | $y = 0,000x^3 - 0,051x^2 + 1,547x$   | 0,996                             |
|   | 873                         | $y = 0,000x^3 - 0,044x^2 + 1,229x$   | 0,989                             |
| 1.0 Pb  | 773                         | $y = -0.6x^4 \cdot 10^{-3} + 0,0006x^3 - 0,0486x^2 + 1,5926x$  | 0,996                             |
|   | 873                         | $y = -0.6x^4 \cdot 10^{-6} + 0,0009x^3 - 0,0525x^2 + 1,2968x$  | 0,995                             |
| 1.0 Bi  | 773                         | $y = 0,000x^3 - 0,036x^2 + 1,407x$   | 0,996                             |
|   | 873                         | $y = 0,000x^3 - 0,035x^2 + 1,156x$   | 0,986                             |

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

## ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННО- ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ4.5 С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ

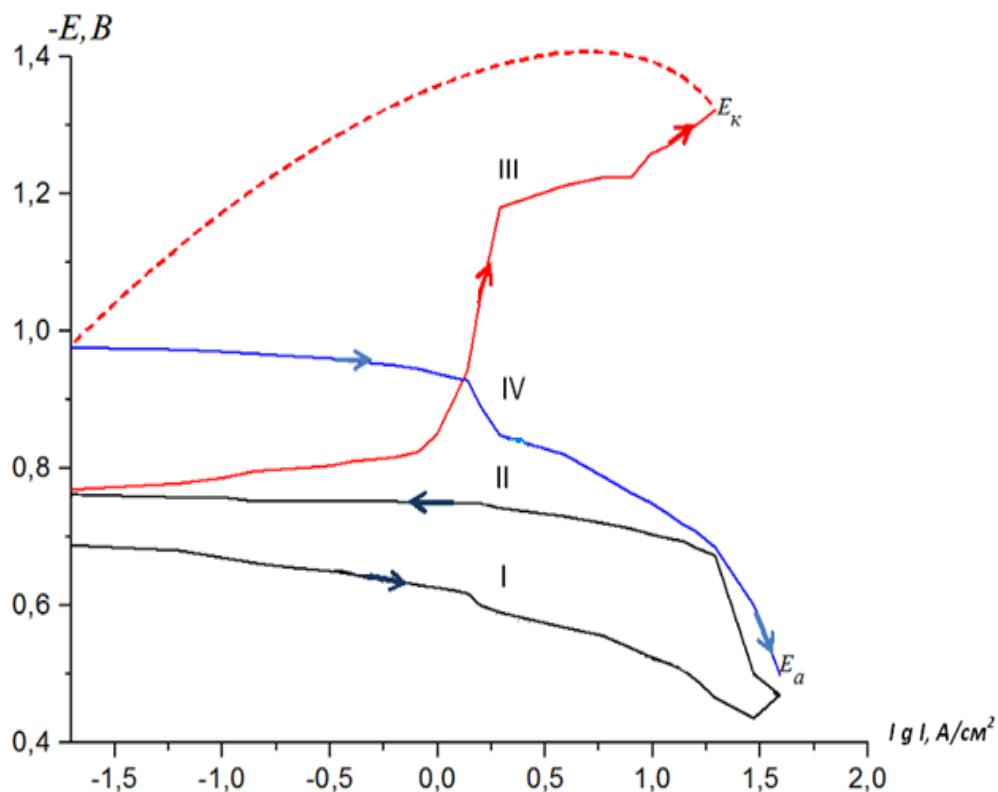
### 4.1. Методики синтеза сплавов и их исследования коррозионно- электрохимических свойств

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

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

При электрохимических исследованиях образцы поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении в исследуемый раствор ( $E_{\text{св.кор}}$  – потенциал свободной коррозии, или стационарный) до значения потенциала, при котором происходит резкое возрастание плотности тока  $-2 \text{ А/м}^2$  (рисунок 4.1, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении до значения потенциала  $-1.40 \text{ В}$ , в результате чего происходило подщелачивание приэлектродного слоя поверхности образца (рисунок 4.1, кривая III). Наконец, образцы повторно поляризовали в положительном направлении (рисунок 4.1, кривая IV), при

этом при переходе от катодного к анодному ходу фиксируется потенциал начала пассивации ( $E_{пп}$ ). Все четыре потенциодинамические кривые для алюминиевого сплава АЖ 4.5, снятые в среде 3%-ного электролита NaCl, приведены на рисунке 4.1.



**Рисунок 4.1** – Полная поляризационная кривая (2 мВ/с) алюминиевого сплава АЖ4.5, в среде электролита 3%-ного NaCl

По ходу изменения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:

$E_{ст}$  или  $E_{св.к.}$  – стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии;

$E_{рп}$  – потенциал репассивации;

$E_{по}$  – потенциал питтингообразования (или потенциал пробоя) до катодной поляризации;

$E_{по}^1$  – потенциал питтингообразования после катодной поляризации;

$E_{кор}$  – потенциал коррозии;

$E_{\text{нп}}$  – потенциал начала пассивации;

$E_{\text{пп}}$  – потенциал полной пассивации;

$i_{\text{кор}}$  – ток коррозии;

На основании данных параметров рассчитывали следующие величины:

$\Delta E_{\text{пас}}$  – ширина пассивной области, рассчитанная по формуле:

$$\Delta E_{\text{пас}} = (E_{\text{пп}} - E_{\text{по}}^1);$$

$\Delta E_{\text{по}}$  – характеристика питтингостойкости, рассчитанная по формуле:

$$\Delta E_{\text{по}} = (E_{\text{по}} - E_{\text{св.к.}}^1).$$

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

$$K = i_{\text{кор}} \cdot k,$$

где  $k$  – электрохимический эквивалент алюминия и равно 0.335 г/А·час для алюминия. Подробная методика снятия поляризационных кривых представлена в работах [104-109].

#### **4.2. Влияние олова на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава АЖ4.5 [110-111]**

Коррозионные исследования проводились в нейтральной среде электролита NaCl, различной концентрации согласно ГОСТ 9.017-74, то есть в имитаторе морской воды с целью определения влияния хлорид-ионов на анодные характеристики алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом.

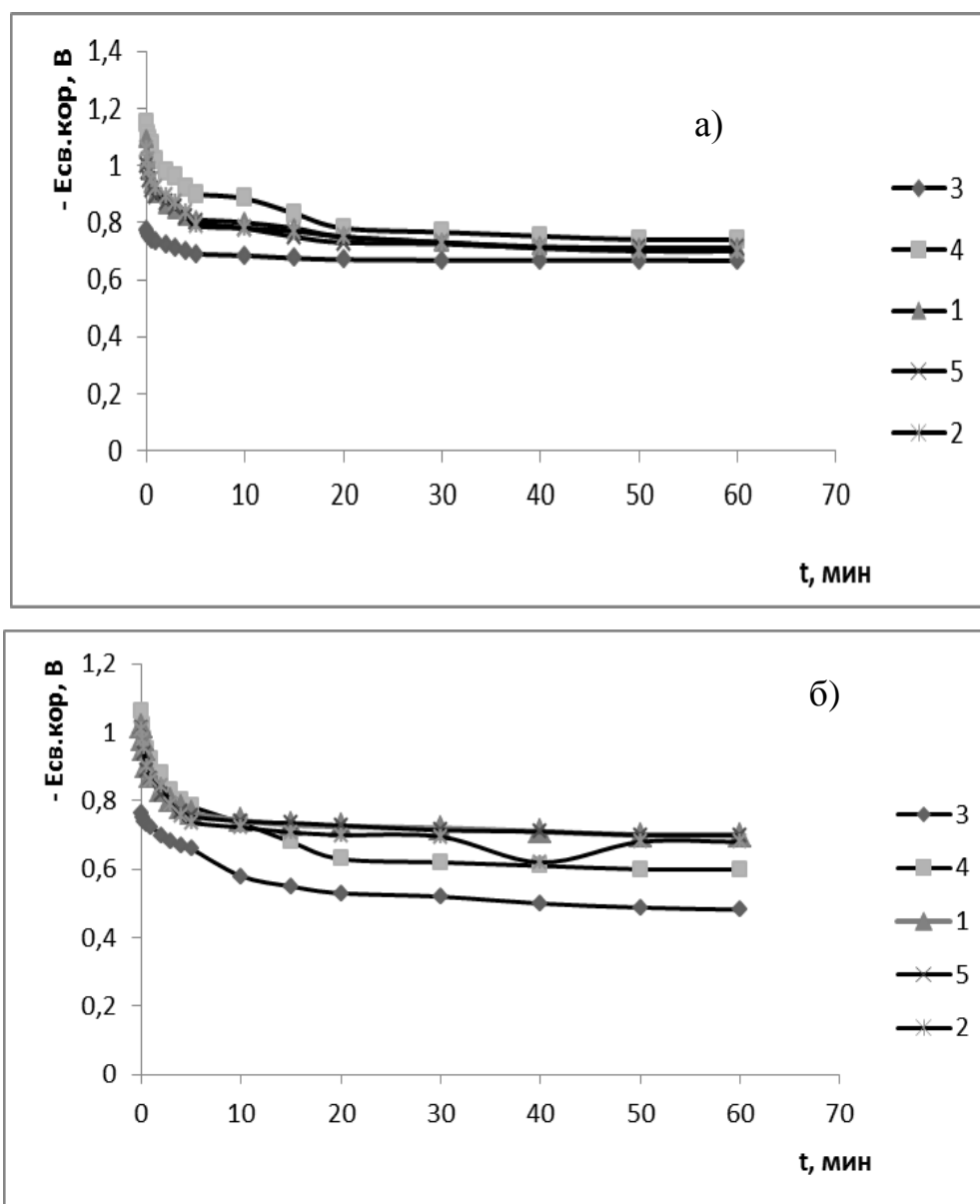
Зависимость потенциала свободной коррозии алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, от времени в среде 0.03; 0.3; 3.0%-ного раствора хлорида натрия представлена в таблице 4.1 и на рисунке 4.2.

**Таблица 4.1** – Зависимость потенциала свободной (-Есв.кор., В) коррозии (х.с.э), алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, от времени в среде 3%-ного раствора NaCl

| Время,<br>мин. | Содержание Sn в сплаве АЖ4.5, мас .% |       |       |       |       |
|----------------|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                | 0                                    | 0.05  | 0.1   | 0.5   | 1.0   |
| 0              | 0.864                                | 1.200 | 1.222 | 1.386 | 1.400 |
| 0.12           | 0.840                                | 1.120 | 1.200 | 1.320 | 1.350 |
| 0.25           | 0.830                                | 1.074 | 1.190 | 1.282 | 1.320 |
| 0.50           | 0.820                                | 0.990 | 1.174 | 1.244 | 1.280 |
| 1              | 0.810                                | 0.953 | 1.157 | 1.200 | 1.230 |
| 2              | 0.800                                | 0.930 | 1.142 | 1.180 | 1.190 |
| 3              | 0.793                                | 0.900 | 1.100 | 1.130 | 1.160 |
| 4              | 0.786                                | 0.870 | 0.980 | 1.115 | 1.120 |
| 5              | 0.774                                | 0.850 | 0.940 | 1.080 | 1.100 |
| 10             | 0.770                                | 0.822 | 0.900 | 1.060 | 1.085 |
| 15             | 0.762                                | 0.800 | 0.860 | 1.050 | 1.066 |
| 20             | 0.750                                | 0.794 | 0.850 | 0.970 | 1.020 |
| 30             | 0.744                                | 0.790 | 0.800 | 0.925 | 1.000 |
| 40             | 0.740                                | 0.777 | 0.780 | 0.900 | 0.980 |
| 50             | 0.738                                | 0.770 | 0.780 | 0.855 | 0.975 |
| 60             | 0.738                                | 0.770 | 0.780 | 0.855 | 0.970 |

Как видно, легирование алюминиевого сплава АЖ4.5 оловом в различных соотношениях смещает его потенциал коррозии в отрицательную сторону. Это свидетельствует о пассивировании поверхности образцов при контакте с электролитом. Потенциал коррозии алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, устанавливается значительно быстрее. Процесс пассивации для данных сплавов зависит от концентрации раствора NaCl. При увеличении концентрации NaCl потенциал свободной коррозии уменьшается,

что связано, по-видимому, с влиянием хлорид-ионов, которые способствуют растворению пассивной пленки, формирующейся на поверхности образцов.



**Рисунок 4.2** – Изменение потенциала свободной коррозии алюминиевого сплава АЖ4.5 от времени в среде электролита 0,3% (а) и 0,03%-ного (б) NaCl, содержащего олово в массах %: 1(0.1%); 2(1%); 3(0); 4(0,05%); 5(0,5%).

Следует отметить, что во всех случаях при погружении образцов в раствор, потенциал коррозии более отрицателен и спустя некоторое время смещается в положительную сторону и далее стабилизируется. Постоянство

потенциала наблюдается у алюминиевого сплава АЖ4.5 через 50 минут после погружения, а для сплавов, содержащих олово, через 30-40 мин.

**Таблица 4.2** – Коррозионно-электрохимические характеристики (х.с.э) алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, в среде электролита NaCl.

| Среда<br>NaCl | Содержание<br>олова в<br>сплаве мас. % | Электрохимические потенциалы |             |             |            | Скорость<br>коррозии           |  |
|---------------|--|------------------------------|-------------|-------------|------------|--------------------------------|--|
|               |  | $-E_{св.кор.}$               | $-E_{кор.}$ | $-E_{п.о.}$ | $-E_{рп.}$ | $i_{кор},$<br>$A \cdot m^{-2}$ | $K \cdot 10^{-3}$<br>$г \cdot m^{-2} \cdot час^{-1}$ |
| 0.03%         | -                                      | 0.482                        | 0.890       | 0.480       | 0.640      | 0.012                          | 4.02   |
|               | 0.05                                   | 0.600                        | 0.930       | 0.520       | 0.650      | 0.0115                         | 3.85   |
|               | 0.1                                    | 0.700                        | 0.920       | 0.530       | 0.640      | 0.010                          | 3.35   |
|               | 0.5                                    | 0.700                        | 0.912       | 0.520       | 0.642      | 0.009                          | 3.01   |
|               | 1.0                                    | 0.680                        | 0.900       | 0.520       | 0.636      | 0.010                          | 3.35   |
| 0.3%          | -                                      | 0.666                        | 0.980       | 0.560       | 0.720      | 0.018                          | 6.03   |
|               | 0.05                                   | 0.740                        | 0.972       | 0.620       | 0.760      | 0.017                          | 5.69   |
|               | 0.1                                    | 0.710                        | 0.964       | 0.606       | 0.680      | 0.015                          | 5.02   |
|               | 0.5                                    | 0.710                        | 0.970       | 0.600       | 0.650      | 0.0135                         | 4.52   |
|               | 1.0                                    | 0.700                        | 0.960       | 0.600       | 0.640      | 0.0125                         | 4.19   |
| 3%            | -                                      | 0.738                        | 1.020       | 0.610       | 0.784      | 0.024                          | 8.04   |
|               | 0.05                                   | 0.770                        | 0.998       | 0.740       | 0.810      | 0.018                          | 6.03   |
|               | 0.1                                    | 0.780                        | 0.965       | 0.720       | 0.780      | 0.017                          | 5.69   |
|               | 0.5                                    | 0.855                        | 0.950       | 0.610       | 0.760      | 0.016                          | 5.36   |
|               | 1.0                                    | 0.970                        | 0.990       | 0.610       | 0.750      | 0.013                          | 4.36   |

На основе поляризационных кривых определяли основные электрохимические характеристики алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом:  $E_{кор}$  – потенциал коррозии,  $E_{п.о.}$  – потенциал



питтингообразования,  $E_{\text{реп}}$  – потенциал репассивации и  $i_{\text{кор}}$  – ток коррозии. Катодные ветви поляризационных кривых использовались для количественного расчета скорости коррозии. В таблице 4.2 приведены коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава АЖ4,5, легированного оловом, в среде электролита NaCl.

Видно, что скорость коррозии исходного сплава АЖ4,5 в 3%-ном растворе NaCl равна 8.04 г/м<sup>2</sup>·ч, при концентрации 0.3% NaCl равна 6.03 г/м<sup>2</sup>·ч и при концентрации 0.03%-ного NaCl равна 4.02 г/м<sup>2</sup>·ч. Увеличение концентрации олова постепенно уменьшает потенциалы  $E_{\text{кор}}$ ,  $E_{\text{по}}$  и  $E_{\text{реп}}$ .

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

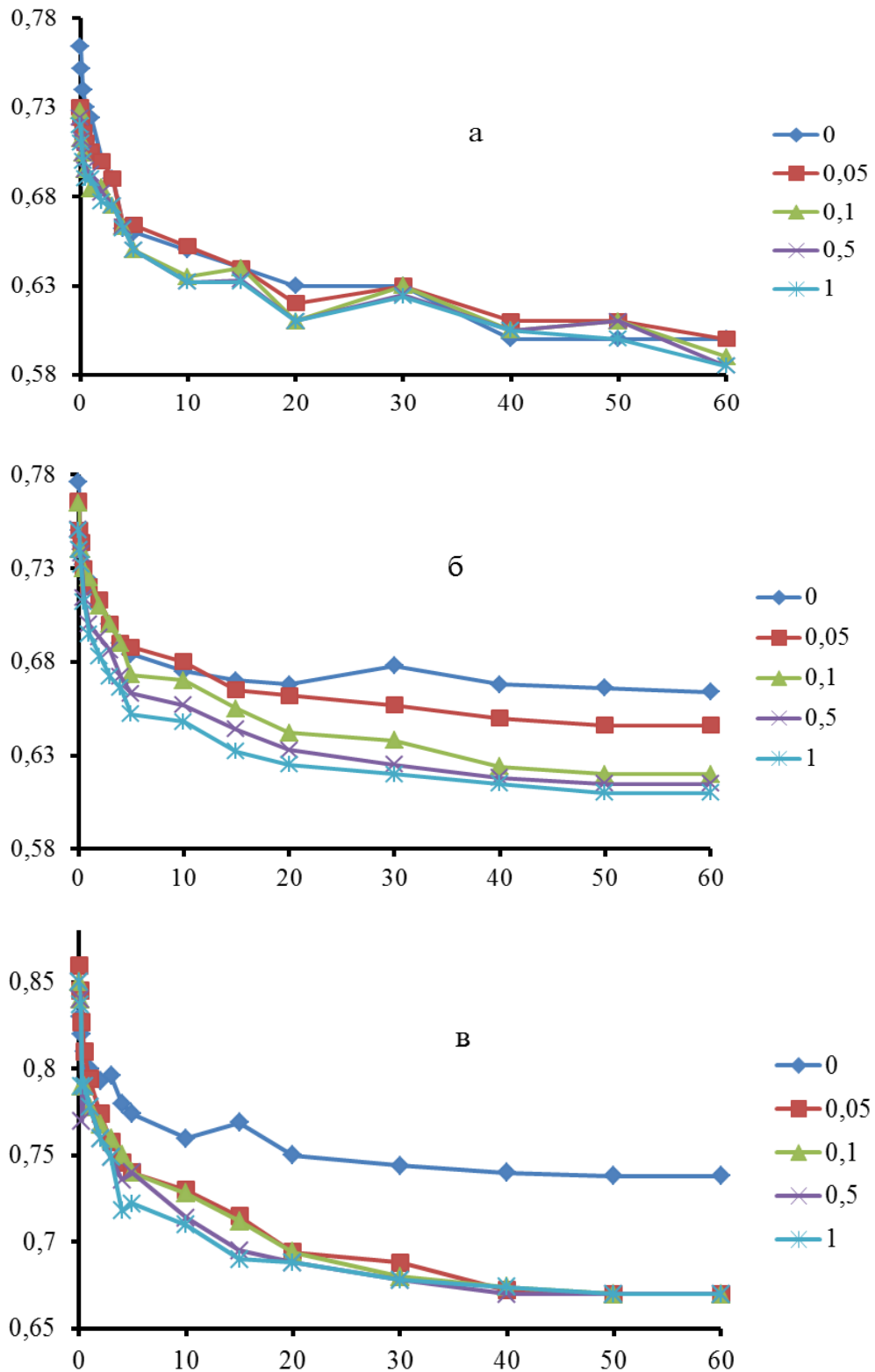
Таким образом, увеличение концентрации электролита NaCl свыше 0.03% приводит к непрерывному растворению поверхностных пленок исследуемых образцов, вызванного действием хлорид-ионов, и способствует увеличению скорости коррозии сплавов.

### **4.3. Влияние свинца на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава АЖ4.5 [112, 113]**

Исследование анодного поведения алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом проводили, в среде электролита NaCl, различной концентрации.

Задача состоит в том, чтобы разработать сплав на основе данного металла, не разбавляя его более чистым металлом из других электролизных ванн, т.е. превратить некондиционный металл в полезный обществу продукт.

Как видно из рисунка 4.3, со временем в течение часа во всех изученных средах потенциал свободной коррозии исходного сплава и легированных свинцом сплавов смещается в положительную область значений.



**Рисунок 4.3** – Изменение потенциала (х.с.э.) свободного алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, в среде электролита 0,03% (а); 0,3% (б) и 3% - ного (в) NaCl

**Таблица 4.3** – Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, в среде электролита NaCl

| Среда NaCl, мас. % | Содержание свинца в сплаве мас. % | Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.) |                    |                    |                    | Скорость коррозии        |                     |
|--------------------|-----------------------------------|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|---------------------|
|                    |                                   | -E <sub>св.кор.</sub>                    | -E <sub>кор.</sub> | -E <sub>п.о.</sub> | -E <sub>р.п.</sub> | $i_{кор.} \cdot 10^{-2}$ | $K \cdot 10^{-3}$   |
|                    |                                   |  |                    |                    |                    | А/м <sup>2</sup>         | г/м <sup>2</sup> .ч |
| 0.03               | -                                 | 0,600                                    | 0,910              | 0,480              | 0,640              | 001,2                    | 4,02                |
|                    | 0.05                              | 0,600                                    | 0,910              | 0,465              | 0,640              | 001,0                    | 3,35                |
|                    | 0.1                               | 0,590                                    | 0,900              | 0,460              | 0,600              | 000,9                    | 3,02                |
|                    | 0.5                               | 0,585                                    | 0,795              | 0,445              | 0,580              | 000,8                    | 2,61                |
|                    | 1.0                               | 0,585                                    | 0,700              | 0,440              | 0,565              | 000,7                    | 2,35                |
| 0.3                | -                                 | 0,664                                    | 0,980              | 0,560              | 0,720              | 001,5                    | 5,03                |
|                    | 0.05                              | 1,646                                    | 0,920              | 0,555              | 0,700              | 001,2                    | 4,02                |
|                    | 0.1                               | 0,620                                    | 0,890              | 0,540              | 0,715              | 001,4                    | 4,69                |
|                    | 0.5                               | 0,615                                    | 0,882              | 0,520              | 0,710              | 001,2                    | 4,02                |
|                    | 1.0                               | 0,610                                    | 0,875              | 0,520              | 0,680              | 001,2                    | 3,62                |
| 3.0                | -                                 | 0,738                                    | 1,020              | 0,610              | 0,785              | 002,4                    | 8,04                |
|                    | 0.05                              | 0,670                                    | 0,998              | 0,610              | 0,760              | 001,6                    | 5,36                |
|                    | 0.1                               | 0,646                                    | 0,964              | 0,610              | 0,750              | 001,5                    | 5,03                |
|                    | 0.5                               | 0,670                                    | 0,956              | 0,580              | 0,740              | 001,4                    | 4,69                |
|                    | 1.0                               | 0,670                                    | 0,928              | 0,560              | 0,710              | 001,2                    | 4,02                |

При этом наиболее отрицательное значение потенциала отмечено у сплавов, в среде электролита 3%-ного NaCl. С ростом содержания свинца в алюминиевом сплаве АЖ 4.5 потенциалы также облагораживаются. Однако у сплавов со свинцом, как и у исходного сплава, с ростом концентрации хлорид-иона наблюдается уменьшение величины потенциала свободной коррозии. В целом изменение потенциала свободной коррозии во времени характеризует динамику формирования защитной оксидной плёнки на

рабочей поверхности исследуемых образцов. Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, в среде электролита NaCl приведены в таблице 4.3.

Как видно, по мере роста содержания свинца в исходном алюминиевом сплаве АЖ 4.5 во всех исследованных средах наблюдается смещение в положительную область потенциалов коррозии (Екор.), питтингообразования (Еп.о.) и репассивации (Ереп.).

Наиболее отрицательное значение указанных потенциалов имеет место в среде 3%-ного NaCl, как наиболее агрессивной среде. Так, если потенциал коррозии алюминиевого сплава АЖ 4,5 с 1% свинца в среде электролита 0,03%-ного NaCl составляет -0,700 В, то в среде 3%-ного NaCl он равняется -0,928 В. Добавки свинца почти в 2 раза снижают скорость коррозии исходного сплава, что объясняется его положительным влиянием на электрохимические параметры процесса коррозии, т.е. замедляется анодный процесс коррозии у легированных свинцом сплавов.

Снижение скорости коррозии у тройных сплавов происходит в результате измельчения структуры эвтектики  $\alpha\text{-Al} + \text{FeAl}_3$  под воздействием легирующего влияния добавок свинца, что, в свою очередь, способствует смещению в положительную область основных электрохимических параметров процесса коррозии.

Механизм питтинговой коррозии алюминиевых сплавов состоит в нарушении пассивного состояния при достижении потенциала пробоя (питтинга) и дальнейшей коррозии в отдельных точках, которая автокаталитически поддерживается вследствие изменения состава раствора в вершине питтинга. В этом отношении все алюминиевые сплавы имеют практически одинаковую чувствительность к питтинговой коррозии, поскольку значения потенциалов пробоя в идентичных средах у них мало различаются.

Применительно к нашему случаю следует отметить, что потенциал питтингообразования исходного алюминиевого сплава АЖ 4.5 при

легировании его свинцом до 1% (мас.) значительно облагораживается, что, в свою очередь, вызывает уменьшение скорости коррозии сплавов. По своим электрохимическим параметрам исследованные сплавы вполне могут применяться в качестве протекторных материалов для защиты от коррозии стальных сооружений. Имея потенциал коррозии  $-0,738 \div -0,670$  в среде электролита 3%-ного NaCl, они обеспечивают разность потенциалов с железом ( $-0,35\text{В}$ ), что вполне достаточно для обеспечения уровня защиты стальных изделий от коррозии в пределах 90 – 95%.

#### **4.4. Влияние висмута на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава АЖ4.5 [114, 115]**

Металлический алюминий и железо используются при электрокоагуляционной очистке сточных вод в качестве растворимых анодов [116]. Главным недостатком железных анодов является их способность к пассивации при наличии в стоках поверхностно-активных веществ. В свою очередь, высокая концентрация ионов тяжёлых металлов служит причиной пассивации алюминиевых анодов [117]. Авторами [118] показаны преимущества железо-алюминиевых сплавов перед железными электродами. Однако отсутствует научная основа для выбора состава железо-алюминиевых сплавов. Авторами [119] исследовано анодное поведение железо-алюминиевых сплавов в 0,5моль водном растворе хлорида натрия ( $\text{pH} = 6.9$ ). В качестве объектов исследования были выбраны сплавы, полученные путём сплавления алюминия и железа с последующим охлаждением их на воздухе.

Исследование анодного поведения алюминиевого сплава АЖ 4.5, легированного висмутом, проводили в среде электролита NaCl различной концентрации. Известно, что подобный металл, являясь некондиционным, не находит применения, и в лучшем случае перемешивается с кондиционным металлом для получения сортового металла или же используется при дегазации и раскислении стали.

**Таблица 4.4** – Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии (-Е<sub>св.кор.</sub>, В) алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного висмутом, в среде электролита 3%-ного NaCl

| Время,<br>мин. | Содержание висмута в сплаве АЖ4.5, мас.% |       |       |       |       |
|----------------|--|-------|-------|-------|-------|
|                | 0  | 0.05  | 0.1   | 0.5   | 1.0   |
| 0              | 0,864                                    | 0,894 | 0,890 | 0,886 | 0,884 |
| 0.12           | 0,840                                    | 0,880 | 0,876 | 0,870 | 0,867 |
| 0.25           | 0,835                                    | 0,870 | 0,852 | 0,860 | 0,859 |
| 0.50           | 0,822                                    | 0,860 | 0,834 | 0,849 | 0,848 |
| 1              | 0,813                                    | 0,850 | 0,822 | 0,835 | 0,832 |
| 2              | 0,800                                    | 0,836 | 0,808 | 0,814 | 0,820 |
| 3              | 0,790                                    | 0,824 | 0,810 | 0,800 | 0,815 |
| 4              | 0,780                                    | 0,814 | 0,799 | 0,788 | 0,807 |
| 5              | 0,774                                    | 0,790 | 0,784 | 0,774 | 0,804 |
| 10             | 0,770                                    | 0,770 | 0,775 | 0,759 | 0,790 |
| 15             | 0,765                                    | 0,758 | 0,763 | 0,747 | 0,782 |
| 20             | 0,750                                    | 0,746 | 0,754 | 0,734 | 0,775 |
| 30             | 0,744                                    | 0,730 | 0,745 | 0,730 | 0,762 |
| 40             | 0,740                                    | 0,724 | 0,732 | 0,728 | 0,754 |
| 50             | 0,738                                    | 0,720 | 0,730 | 0,726 | 0,750 |
| 60             | 0,738                                    | 0,720 | 0,730 | 0,726 | 0,750 |

Приведённые в таблицах 4.4 и 4.5 и на рисунке 4.4 основные электрохимические характеристики сплавов системы АЖ4.5-Vi определяют характер и направления основных показателей коррозии. Временная зависимость потенциала свободной коррозии сплавов как в среде 3%-ного электролита NaCl (таблица 4.4), так и в средах 0,03% и 0,3%-ного NaCl (рисунок 4.4) характеризуется смещением в положительную область от времени независимо от содержания висмута в исходном сплаве.

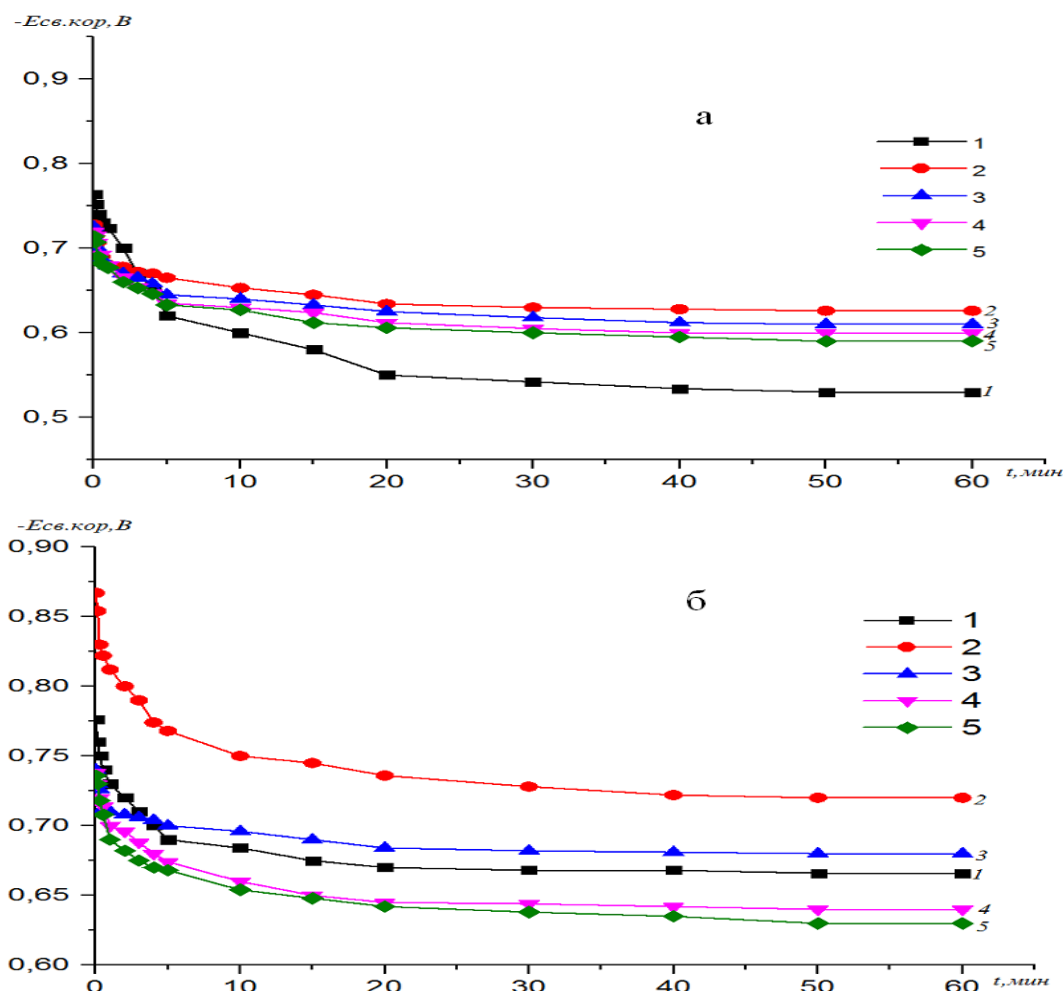
**Таблица 4.5** – Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного висмутом, в среде электролита NaCl

| NaCl,<br>мас.<br>% | Содержание<br>висмута в<br>сплаве<br>мас. % | Электрохимические потенциалы, В<br>(х.с.э.) |                    |                    |                    | Скорость<br>коррозии     |                     |
|--------------------|---|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|---------------------|
|                    |   | -E <sub>св.кор.</sub>                       | -E <sub>кор.</sub> | -E <sub>п.о.</sub> | -E <sub>р.п.</sub> | $i_{кор.} \cdot 10^{-2}$ | $K \cdot 10^{-3}$   |
|                    |   |   |                    |                    |                    | А/м <sup>2</sup>         | г/м <sup>2</sup> .ч |
| 0.03               | -   | 0,482                                       | 0,900              | 0,580              | 0,640              | 0,012                    | 4,02                |
|                    | 0.05  | 0,626                                       | 0,900              | 0,580              | 0,630              | 0,009                    | 3,02                |
|                    | 0.1   | 0,610                                       | 0,880              | 0,540              | 0,600              | 0,008                    | 2,68                |
|                    | 0.5   | 0,600                                       | 0,864              | 0,520              | 0,580              | 0,0076                   | 2,54                |
|                    | 1.0   | 0,590                                       | 0,860              | 0,520              | 0,560              | 0,0060                   | 2,01                |
| 0.3                | -   | 0,666                                       | 0,980              | 0,570              | 0,720              | 0,018                    | 6,03                |
|                    | 0.05  | 0,720                                       | 0,910              | 0,570              | 0,714              | 0,014                    | 4,69                |
|                    | 0.1   | 0,680                                       | 0,910              | 0,560              | 0,714              | 0,012                    | 4,02                |
|                    | 0.5   | 0,630                                       | 0,910              | 0,530              | 0,700              | 0,011                    | 3,69                |
|                    | 1.0   | 0,630                                       | 0,908              | 0,522              | 0,600              | 0,0105                   | 3,52                |
| 3.0                | -   | 0,738                                       | 1,020              | 0,610              | 0,784              | 0,024                    | 8,04                |
|                    | 0.05  | 0,730                                       | 0,920              | 0,600              | 0,734              | 0,0155                   | 5,19                |
|                    | 0.1   | 0,730                                       | 0,908              | 0,580              | 0,740              | 0,014                    | 4,69                |
|                    | 0.5   | 0,726                                       | 0,904              | 0,600              | 0,740              | 0,013                    | 4,35                |
|                    | 1.0   | 0,750                                       | 0,956              | 0,660              | 0,740              | 0,011                    | 3,69                |

В среде 3%-ного NaCl потенциал свободной коррозии с ростом концентрации висмута первоначально несколько смещается в отрицательную область, далее по мере роста содержания висмута в алюминиевом сплаве АЖ4.5 до 0,5% постепенно становится положительным, затем у сплавов с 1% висмута снова отмечается уменьшение величины потенциала (таблица 4.4).

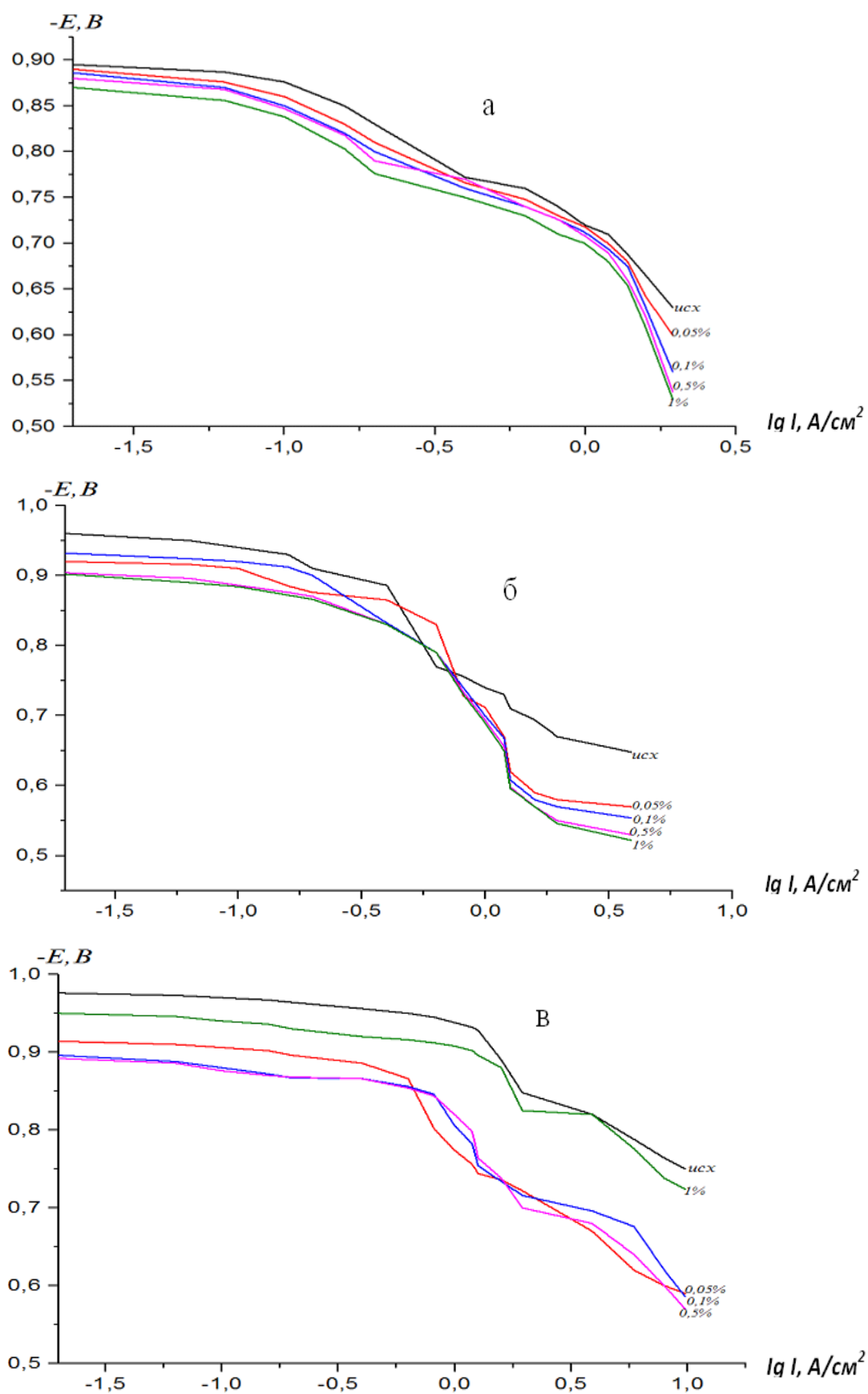
В средах 0,03% и 0,3%-ного NaCl отмечается смещение потенциала свободной коррозии в отрицательную область при легировании исходного сплава 0,05% висмута, далее с ростом содержания легирующего компонента до 1% происходит сдвиг потенциала в положительную сторону (рисунок 4.4).

В таблице 4.5 приведены результаты исследования коррозионно-электрохимического исследования алюминиевого сплава АЖ 4.5, легированного висмутом, в среде электролита NaCl различной концентрации при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с. Во всех исследованных средах с ростом концентрации висмута наблюдается смещение в положительную область потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации.



**Рисунок 4.4** – Изменение потенциала свободной коррозии алюминиевого сплава АЖ 4.5, легированного висмутом, в среде электролита 0,03(а) и 0,3%-ного (б) NaCl





**Рисунок 4.5** – Анодные поляризационные кривые (2 мВ/с) алюминиевого сплава АЖ 4.5, легированного висмутом, в среде 0,03%(а), 0,3%(б) и 3%- ного (в) электролита NaCl

Анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов системы АЖ4.5-Vi представлены на рисунке 4.5. Сдвиг кривых в положительную область потенциалов свидетельствует о снижении скорости анодного растворения сплавов. Добавки висмута до 1% способствуют снижению скорости коррозии почти в два раза во всех трёх исследованных средах электролита NaCl (таблица 4.5).

На основании результатов последних исследований нарушение пассивного состояния на алюминиевых сплавах рассматривается в двух аспектах. В работах Я.М. Колотыркина [119] показано, что при достижении потенциалом пробоя критического значения повышается адсорбционная способность анионов галоидов. В отдельных местах, которые в силу случайных причин являются более активными, адсорбированный на поверхности сплава кислород вытесняется анионами галоидов и образуется комплекс металл – анион, переходящий затем в раствор. Направленное движение анионов галоидов к местам, где металл переходит в раствор, повышает их концентрацию [120]. Поэтому введение ряда других анионов подавляет процесс нарушения пассивности галоидами за счёт уменьшения числа их переноса.

На алюминиевых сплавах экспериментально установлена неравномерная адсорбция ионов хлора при достижении потенциала пробоя [121]. Показано, что кинетика пробоя пленки определяется концентрацией хлоридов, толщиной пленки и электродным потенциалом.

Вторым важным фактором, влияющим на рост скорости возникновения питтинга, является рост напряженности электрического поля в оксидной плёнке. Галоиды, абсорбируясь на определённых участках оксидной плёнки, резко изменяют ее электрофизические свойства, делают ее ионным проводником. Последнее способствует уменьшению толщины оксида в этих участках и обуславливает повышение напряженности электрического поля, что приводит к дальнейшему увеличению адсорбции галоидных анионов, т.е. к еще большему ускорению коррозионного процесса развития питтинга.

Применительно к алюминиевому сплаву АЖ4.5, легированного висмутом, как следует из таблицы 4.5, с ростом концентрации хлорид-иона в 10 и 100 раз наблюдается смещение потенциала питтингообразования в отрицательную область, что в целом негативно отражается на коррозионной стойкости сплавов. Рост концентрации хлорид-иона и смещение потенциала питтингообразования в отрицательную область приводит к росту скорости анодной коррозии от 2,01 г/м<sup>2</sup>·час для алюминиевого сплава АЖ 4.5 с 1 % висмутом в среде 0,03% - ного NaCl до 3,69 г/м<sup>2</sup>·час в среде 3% - ного NaCl.

Добавки висмута, несколько смещая в положительную область потенциал питтингообразования сплавов, в целом способствуют уменьшению скорости коррозии исходного сплава в два раза, т.е. повышают устойчивость сплавов к питтинговой коррозии.

Авторами [122] исследуя продуктов коррозии железо-алюминиевых сплавов было установлено, что коррозия данных сплавов сопровождается переходом в раствор как алюминия, так и железа. При этом ионы железа частично вновь высаживаются из раствора, образуя на поверхности электрода налет или осадок. Для сплава с соотношением алюминия к железу 97,1:2,9 после 20 ч коррозии это соотношение составило 145,5 и 4,1 в растворе и плёнке, соответственно, т.е. примерно 70% перешедшего в раствор железа вновь оказывается на поверхности электрода.

Исследованные сплавы по своим электрохимическим характеристикам вполне могут использоваться также в качестве протекторов при защите от коррозии стальных сооружений и обеспечить 90 – 95% уровня их защиты.

#### **4.5. Заключение к главе 4**

Обобщённые результаты исследования алюминиевых сплавов систем АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) представлены в таблицах 4.6, 4.7. Потенциал свободной коррозии алюминиевых сплавов систем АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) с ростом концентрации олова, свинца и висмута изменяется в отрицательном направлении оси ординат (таблица 4.6). С увеличением концентрации

хлорид-иона потенциал свободной коррозии алюминиевого сплава АЖ4.5 уменьшается от -0.482 В в среде 0.03 % NaCl до - 0.738 В в среде 3 %- ного NaCl.

**Таблица 4.6** – Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ( $-E_{\text{св.кorr.}}$ , В) и питтингообразования ( $-E_{\text{п.о.}}$ , В) алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом, в среде электролита NaCl

| Среда NaCl, мас. % | Содержание Sn, Pb, Bi, мас. % | Сплавы с Sn            |                    | Сплавы со Pb           |                    | Сплавы с Bi            |                    |
|--------------------|-------------------------------|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|
|                    |                               | $-E_{\text{св.кorr.}}$ | $-E_{\text{п.о.}}$ | $-E_{\text{св.кorr.}}$ | $-E_{\text{п.о.}}$ | $-E_{\text{св.кorr.}}$ | $-E_{\text{п.о.}}$ |
| 0.03               | -                             | 0.482                  | 0.480              | 0,482                  | 0,480              | 0,482                  | 0,480              |
|                    | 0.05                          | 0.600                  | 0.520              | 0,600                  | 0,465              | 0,626                  | 0,580              |
|                    | 0.1                           | 0.700                  | 0.530              | 0,590                  | 0,460              | 0,610                  | 0,540              |
|                    | 0.5                           | 0.700                  | 0.520              | 0,585                  | 0,445              | 0,600                  | 0,520              |
|                    | 1.0                           | 0.680                  | 0.520              | 0,585                  | 0,440              | 0,590                  | 0,520              |
| 0.3                | -                             | 0.666                  | 0.560              | 0,666                  | 0,560              | 0,666                  | 0,560              |
|                    | 0.05                          | 0.740                  | 0.620              | 1,646                  | 0,555              | 0,720                  | 0,570              |
|                    | 0.1                           | 0.710                  | 0.606              | 0,620                  | 0,540              | 0,680                  | 0,560              |
|                    | 0.5                           | 0.710                  | 0.600              | 0,615                  | 0,520              | 0,630                  | 0,530              |
|                    | 1.0                           | 0.700                  | 0.600              | 0,610                  | 0,520              | 0,630                  | 0,522              |
| 3.0                | -                             | 0.738                  | 0.610              | 0,738                  | 0,610              | 0,738                  | 0,610              |
|                    | 0.05                          | 0.770                  | 0.740              | 0,670                  | 0,610              | 0,730                  | 0,600              |
|                    | 0.1                           | 0.780                  | 0.720              | 0,646                  | 0,610              | 0,730                  | 0,580              |
|                    | 0.5                           | 0.855                  | 0.610              | 0,670                  | 0,580              | 0,726                  | 0,600              |
|                    | 1.0                           | 0.970                  | 0.610              | 0,670                  | 0,560              | 0,750                  | 0,660              |

Независимо от содержания легирующего компонента величины потенциала свободной коррозии при переходе от слабого электролита к более сильному электролиту уменьшаются. Значение потенциалов питтингообразования алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом сдвигается в более отрицательном направлении оси ординат.

При переходе от алюминиевых сплавов АЖ4.5 с оловом к сплавам со свинцом, в среде 3%-ного электролита NaCl потенциал свободной коррозии увеличивается, а к изменяется в отрицательном направлении оси ординат. Потенциал сплавам с висмутом уменьшается, таким же образом изменяется потенциал питтингообразования (таблица 4.6).

**Таблица 4.7** – Зависимость скорости коррозии алюминиевых сплавов систем АЖ4.5- Sn (Pb, Bi) от содержания олова, свинца и висмута, в среде электролита NaCl

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

С ростом концентрации хлорид-иона в электролите плотность тока коррозии и, соответственно, скорость коррозии алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом увеличиваются. Для всех сплавов независимо от их состава и особенностей физико-химических свойств легирующего элемента данная зависимость характерна. Наблюдается уменьшение скорости коррозии при переходе от алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом к сплавам со свинцом и висмутом, что характеризует свойства самих олова, свинца и висмута. Для алюминиевого сплава АЖ4.5 также характерен рост скорости коррозии с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите (таблица 4.7).

Положительное действие олова, свинца, висмута на анодные свойства алюминиевого сплава АЖ4.5 не может объясняться только увеличением истинной поверхности анода или уплотнением продуктов коррозии на поверхности электрода. Стойкость легированного оловом, свинцом и висмутом алюминиевого сплава АЖ4.5 зависит также от изменения и модифицирования структуры эвтектики ( $\alpha$  - Al+FeAl<sub>3</sub>), которая является основной фазой сплавов. Добавки олова, свинца, висмута значительно измельчают структуру эвтектики ( $\alpha$  - Al+FeAl<sub>3</sub>), изменяя величину кристаллов фазы FeAl<sub>3</sub> в эвтектике.

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

## ВЫВОДЫ

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

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

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

4. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка  $10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>; выявлено, что максимальные значения кажущейся энергии активации имеет исходный алюминиевый сплав АЖ4.5, а минимальные – относятся к сплаву, легированного свинцом.

5. Рентгенофазовым методом показано, что продукты окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом состоят из оксидов: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, PbO, PbO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, FeO<sub>2</sub> Pb Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>13</sub> Fe<sub>4</sub> и Fe<sub>1.874</sub> Sn<sub>0.096</sub> O<sub>3</sub>.

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

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

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



**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л.Ф. Мондольфо. -М.: «Металлургия» 1979. -640 с.
2. Юм-Розери В., Рейнор Г. Структура металлов и сплавов: Пер. с английского / В. Юм-Розери, Г. Рейнор. -М. Metallurgizdat. 1959. -391 с.
3. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / В.Е. Зиновьев. -М.: «Металлургия» 1989. -385 с.
4. Зиновьев, В.Е. Температуропроводность и теплопроводность твердого и жидкого олова / В.Е. Зиновьев, А.А. Баскакова, И.Г. Коршунов, Л.Д. Загребин // ИФЖ. -1973. -Т.25. -С. 490-494.
5. Олейников, П.П. Теплопроводность чистого железа / П.П. Олейников // ТВТ. -1981. -Т.19. -С. 533-542.
6. 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.: Metallurgiya. -1981 -672 с.
7. Hultgren, P. Selected values of the thermodynamic properties of the elements // P. Hultgren, All Ohio, Metals park, 1973 -342 p.
8. 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.
9. 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.
10. Landolt Bornstein Numirical data and functional relationships in science and technology Metals, phonon states, electron states and Fermi surfaces – Berlin Springer. -1983. -683 p.
11. Зиновьев, В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах: справочник / В.Е. Зиновьев. -М.: Metallurgiya. -1984. -200 с.

12. 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.
13. Moore, J.K. Absolute Seebeck coefficient of platinum from 80 to 300K thermal and electrical conductivity of lead from 80 to 300K / J.K. Moore, R.S. Gravel // J. Appl. Phys. -1973. -V.44. - № 3. -P. 1174-1180.
14. Selected values of the thermodynamic properties of the elements / ed by Hultgren P and all others, Metals park. -1973.
15. Landolt Bornstein Numerical data and functional relationships in science and technology Metals, phonon states, electron states and Fermi surfaces – Berlin Springer. -1983. -683p.
17. Kondo, J. Anomalous Hall effect and magnetoresistance of ferromagnetic metals / J. Kondo // Progr Theor Phys. -1962. -V. 27. -P. 772-792.
18. Desal, P.D. 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.
19. T.P.R.A. Data Book Series on Thermophysical Properties V 1-5 Thermal Conductivity Plenum Pub Corp-N-Y. -1969.
20. Крокнел, А. Поверхность Ферми / А. Крокнел, К. Уонг. -М.: Атомиздат. 1978. -352 с.
21. Акользин, А.П. Кислородная коррозия оборудования химических производств / .П. Акользин, А.П. Жуков. -М.: Химия. 1985. -240 с.
22. Бахвелов Г.Т. Турковская А.В. Коррозия и защита металлов / Бахвелов Г.Т. Турковская А.В. -М.: Металлургия. -1959. -216 с.
23. Акимов, Г.В. Теория и методы исследования коррозии металлов / Г.В. Акимов. -М.: Изд-во АН СССР. -1945. -320 с.
24. Collee, R. Corrosion mfrine / R. Collee. Liege. -1976. -220 p.
25. Ganguly, A. Indian Chem. Eng. -1979. -V. 21. -No 1. -P. 22-24.
26. Ahmad, Z. -Metaux. -1982. -V. 58. -No. 677. -P.11-26.

27. Huppertz W. Krajewsri H.- Werkst. u. Kooos. 1979. Bd.30. -No. 10. -P. 673-684.
28. Liedert B.E. Setturamalingan K. Larsen-Basse K.-Mater. Perform. - 1981. -V. 20. -No. 2. -P. 22-28.
29. Батраков, В. П., Каримова С. А., Комиссарова В. С.- Защита металлов. -1981. -Т. 17. -№ 6. -С. 627-637.
30. Колотыркин, Я.М. -В кн.: Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии / Я.М. Колотыркин, О.В. Каспарова -М.: ВИНТИ. 1987. -Т. 6. -С. 180-217.
31. Эвавнов Ю. Р. Коррозия и окисления металлов / Ю.Р. Эвавнов -М.: Машгиз. -1952. -856 с. -Л.: Химия. 1973. 263 с.
32. Беляев, А.И. Металловедение алюминия и его сплавов: справочник / А.И. Беляев, О.С. Бочвар, Н.Н. Буйнов и др.; 2-е изд.— Под ред. акад. И.Н. Фридляндера. -М.: Металлургия. -1983. -280 с.
33. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалов в водных растворах. Пер с англ. М.:Ил. 1958, 314 с.
34. Лепинских, Б.М. Кинетика окисления жидкого алюминия / Б.М. Лепинских В. Киселев. -М.: 1976. -С. 342-354.
35. Радин, А.Я. Исследование кинетики окисления алюминиевых сплавов в жидком состоянии / А.Я. Радин // Вопросы технологии литейного производства. -М.: Московский авиац. технол. инст. -1961. -Вып. 49. -С. 98-118.
36. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Г.М. Гопкинс. -М.: Металлургия. 1985. -365 с.
37. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А.А. Киташев, А.А. Белоусов. -М.: Наука, 1979. -116 с.
38. Максименко, В.И. Исследование кинетики окисления алюминиевых сплавов в жидком состоянии / В.И. Максименко, М.И. Максименко // Новое в технологии металлургических процессов. -Красноярск. СО АН СССР. -1973. -С. 15-20.

39. Чистяков, Ю.Д. Электронографическое изучение процессов окисления алюминиевых сплавов / Ю.Д. Чистяков, М.В. Мальцев // Кристаллография. -1957. -Т. 2. -Вып. 5. -С. 628-633.

40. Ганиев, И.Н. Коррозия двойных сплавов алюминия с элементами периодической системы / И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, З.Р. Обидов. - Германия. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. -208 с.

41. Ганиев, И.Н. Окисления сплавов системы алюминий-неодим / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева // Расплавы, 1995. -№4. -С.41-46.

42. Раджабалиев, С.С. Кинетика окисления твёрдого сплава Al+2.18%Fe, легированного свинцом и оловом / С.С. Раджабалиев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, А.Э. Бердиев, // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. -Душанбе. -2012. -№ 7. -Т. 55. -С. 582-587.

43. Раджабалиев Сафомудин Сайдалиевич. Физико-химические свойства сплава Al+2,18%, легированного оловом, свинцом и висмутом: Автореф. дис... канд. тех. наук / ТТУ им. М.С. Осими. -Душанбе. -2018. -56 с.

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

45. Белецкий, В.М. Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение). Справочник / В.М. Белецкий, Г.А. Кривов - Под ред. И.Н. Фридляндера. - К.: КОМИТЕХ. 2005. -365 с.

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

47. De Michell Stella. Pitting corrosion of Al-Sn alloys in Nacl solutions. // 7<sup>th</sup> Int. Congr. Metal. Corros. Ext. Abstr. Rio de Janeiro. -1978. -P. 129-130.

48. Синявский, В.С. Влияние добавок олова на коррозионное и электрохимическое поведение алюминия / В.С. Синявский и др. // Защита металлов. 1987. -Т. 23. -№ 5. -С. 801-805.

49. Ганиев, И.Н. Модифицирующее влияние стронция на электрохимическое поведение силуминов в нейтральной среде / И.Н. Ганиев, Э.Д. Трубнякова // ЖПХ. -1986. -№ 11. -С. 2545-2548.

50. Ганиев, И.Н. Анодное поведение сплавов систем Al-Sn и Al-Pb в нейтральных средах / И.Н. Ганиев, И.Ш. Шукроев // ЖПХ. -1991. -№ 1. -С. 55-58.

51. Stanford, N. Effect of microalloying with rare-earth elements on the texture of extruded magnesium-based alloys / N. Stanford, D. Atwell, A. Beer, C. Davies, M.R. Barnett // Scripta Mater. -2008. -Vol. 59. -No. 7. -P. 772–775.

52. 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.

53. Старк, Б.В. Явления нагрева в муфельных печах / Б.В. Старк. - Журн. рус. металлург. об-ва. -1926. -№ 2.- С. 184-198.

54. Иванцов, Г.П. Нагрев металла (теория и методы расчёта) / Г.П. Иванцов. -Свердловск–Москва: Государ. научно-техн. изд-во литературы по черной и цветной металлургии. -1948. -191 с.

55. Багницкий, В.Е. Обратные связи в физических явлениях. (Продолжение книги Новая физика электронных приборов) // Германия: Изд. дом LAP LAMBERT Academic Publishing. -2014. -196 с.

56. Ганиев, И.Н. Влияние кальция на температурную зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АК12М2 / И.Н. Ганиев, Ф.Ш. Зокиров, М.М. Сангов, Н.Ф. Иброхимов // Теплофизика высоких температур. -2018. -Т. 56. -№ 6. -С. 891-896.

57. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и изменении термодинамических функций сплава АК1, легированного стронцием / И.Н. Ганиев, С.Э. Отаджонов, Н.Ф. Иброхимов, М. Махмудов // Теплофизика высоких температур. -2019. -Т. 57. -№ 1. -С. 26-31.

58. Ганиев, И.Н. Влияние кальция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10 / И.Н. Ганиев, У.Ш. Якубов, М.М. Сангов, А.Г. Сафаров // Вестник Казанского технологического университета. - 2018. - Т. 21. - № 8. - С. 11-15.

59. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АК1М2 с кальцием / И.Н. Ганиев, М. Махмудов, М.М. Сангов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия техника и технологии. -2018. -№ 3 (28). -С. 105-115.

60. Якубов, У.Ш. Влияние стронция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ5К10 / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, М.М. Махмадизода, А.Г. Сафаров, Н.И. Ганиева // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия. Естественных наук. -2018. -№ 3. -С. 61-67.

61. Ширинов, М.Ч. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава АК9 / М.Ч. Ширинов, И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов, Н.Ф. Иброхимов // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. - 2018. -№ 3 (43). -С. 27-29.

62. Хайдаров, А.М. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава свинца с висмутом / А.М. Хайдаров, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. - 2018. -№4 (44). -С. 46-51.

63. Вазиров, Н.Ш. Температурная зависимость удельной теплоемкости и изменение термодинамических функций алюминиевых сплавов АМг2 и АМг6 / Н.Ш. Вазиров, И.Н. Ганиев, А.С. Насриддинов, Х.Я. Шарипова // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. -2018. -№ 4 (44). -С. 52-54.

64. 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. Хакимов, Н.Ф. Ибрахимов, Х.Х. Азимов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. -2018. -№ 4. -С. 240-248.

65. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ 4.5 с оловом / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов, К. Кабутов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. - 2019. -№1. -С. 50-58.

66. Ганиев, И.Н. Влияние добавок олова на изменение термодинамических функций сплава АЖ4.5 / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов, К. Кабутов // Сб. мат. VIII Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан», посвященной Дню химика и 70-летию д.х.н., проф., академика АН Республики Таджикистан Ганиева И.Н.- 2018.- С. 28-32.

67. Menan, F. Synergistic action of fatigue and corrosion during crack growth in the 2024 aluminum alloy / F. Menan, G. Henaff // Procardia Eng. -2010. -Vol. 2. -No. 1. -P. 1441–1450.

68. Hu, X.W. Effects of rare earth Er additions on microstructure development and mechanical properties of die-cast ADC12 aluminum alloy / X.W. Hu, F.G. Jiang, H. Yan // J. Alloys Compd. -2012. -P. 538-544.

69. Fragomeni, J. Effect of single and duplex aging on precipitation response, microstructure, and fatigue crack behavior in Al–Li–Cu alloy AF/C-458 / J. Fragomeni, R. Wheeler, K.V. Jata // J. Mater. Eng. Perform. -2005. -Vol. 14 (1). -P. 18–27.

70. Wang, M.J. Effect of rare earth addition on continuous heating transformation of a high speed steel for rolls / M.J. Wang, L. Chen, Z.X. Wang // J. Rare Earths. -2012. -Vol. 30. -P. 84–89.

71. Hunkeler F., Bohni H. Mechanism of pit growth on aluminum under open circuit conditions / F. Hunkeler, H. Bohni // Corrosion (USA). -1984. -Vol. 40. -No. 10. -P. 534–540.

72. 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.

73. 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 Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. -2018. -Т. 16. - №1. -С. 37-44.

74. Зокиров, Ф.Ш. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплава АК12М2, легирующего стронцием / Ф.Ш. Зокиров, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, Н.Ф. Иброхимов // Известия Санкт-Петербургского государственного технического института (технологического университета). -2017. -№ 41 (67). -С. 22-26.

75. Эсанов, Н.Р. Влияние иттрия на удельную теплоемкость и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18 / Н.Р. Эсанов, И.Н. Ганиев, А.Х. Хакимов, Н.Ф. Иброхимов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия техника и технология. -2018. -Т. 8. -№ 2 (27) -С. 75-84.

76. 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 Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. -2018. -№ 2 -С. 69-75.

77. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АК1, легирующего 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.



78. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ 4.5, легированного свинцом / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, К. Кабутов, К. Ботуров // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. -2018. -№4 (26). -С. 17-23.

79. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов // Мат. Респ. научно-прак. конф. «Перспективы развития естественных наук», посвящ. реализации «Программы развития естественных, математических и химических наук на 2010-2020 годы» и «Государственной программы экологии в РТ на 2009-2019 годы» РТСУ, 29 марта, Душанбе. -2018. -С. 54-58.

80. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость изменения термодинамических функций сплава АЖ 4.5, легированного свинцом / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, К. Кабутов, К. Ботуров // Мат. Респ. научно-прак. конф. «Наука и техника для устойчивого развития», 28 апреля, Душанбе. -2018. -С. 181-184.

81. Ганиев, И.Н. Теплоемкость алюминиевого сплава АЖ4.5 от содержания свинца и температуры / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, К. Кабутов // Мат. Межд. научно-прак. конф. студентов, магистрантов, соискателей и учёных «Мухандис-2019» (ТТУ им. М.С. Осими, Душанбе, 14-16 марта). -2019. -С. 52-57.

82. Foley, R.T. Localized corrosion of aluminum alloys / R.T. Foley // Corrosion (USA). -1986. -No. 56. -Vol. 42. -P. 277–278.

83. Chen, X.G. Growth mechanisms of intermetallic phases in DC cast AA1XXX alloys / X.G. Chen // Essential Readings in Light Metals. Vol. 3. Cast shop for aluminum production. -2013. -P. 460-465.

84. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АЖ 4.5 с висмутом / И.Н.

Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов, Кабутов К. // *Металлы*. - 2019. -№ 1. -С. 21-29.

85. Ганиев, И.Н. Влияние висмута на температурную зависимость теплоемкости сплава АЖ4.5 / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов, Кабутов К. // *Мат. Респ. научно-прак. конф. «Современные проблемы естественных наук»* в Филиале Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в городе Душанбе. -2017. -С.131-134.

86. Сафаров, А.Г. К. Полиномы температурной зависимости термодинамических функций сплава АЖ 4.5, легированного висмутом / А.Г. Сафаров, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Одинаев, Н.Ф. Иброхимов, Кабутов К. // *Мат. межд. научной конф. «Современные проблемы математики и её приложений»*, посвящ. памяти (70-летию) профессора Илолова М. Институт математики АН РТ, Душанбе. -2018. -С. 184-188.

87. Малый патент РТ № ТЈ 877. Установка для определений теплоемкости и теплопроводности твердых тел / И.Н. Ганиев, Х.Х. Муминов, Н.И. Ганиева, Ф.Р. Одинаев, Н.Ф. Иброхимов, К. Кабутов, А.Г. Сафаров, Ш.М. Асламшоев, Ф.Ш. Зокиров // *Приоритет изобретения от 20.04.2017 (дата госрегистрации 19.02.2018)*.

88. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов /Б.М. Лепинский, А.А. Киташев, А.А. Белоусов, В.И. Киселев. -М.: Наука, 1979.- 116с

89. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления сплавов системы Al-Сe в неизотермических условиях / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева, Н.А. Курбонова // *Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов*. -Свердловск. -1986. -С. 198.

90. Джураева, Л.Т. Кинетика высокотемпературного окисления сплавов системы Al-La (Ce, Pr) / Л.Т. Джураева, И.Н. Ганиев, Н.А. Курбонова // *Тезисы докладов IV Уральской конференции по высокотемпературной физической химии и электрохимии*. -Свердловск. -1985. -С. 199.

91. Пулотов, П.Р. Окисление промышленного сплава  $AMg3$  с добавками редкоземельных металлов / П.Р. Пулотов, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. Физ.-мат., хим., геол. и тех. наук. -2017. -№4 (169). -С. 85-90.

92. Одинаева, Н.Б. Высокотемпературное окисление сплава  $Zn+0.5\%Al$ , легированного галлием, в твёрдом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.Р. Сафарова, М. Максудов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2018. -Т.61. -№ 6. -С. 583-587.

93. Сафарова, Ф.Р. Кинетика окисления сплава  $Zn5Al$ , легированного галлием, в твёрдом состоянии / Ф.Р. Сафарова, И.Н. Ганиев, Н.Б. Одинаева, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2018. -Т.61. -№7-8. -С. 669-673.

94. Зокиров, Ф.Ш. Влияние кальция на кинетику окисления сплава  $AK12M2$  в твердом состоянии / Ф.Ш. Зокиров, И.Н. Ганиев, Н.И. Ганиева, М.М. Сангов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. - 2018. -№4. -С. 130-138.

95. Джайлоев, Дж.Х. Кинетика окисления алюминиевого сплава  $AJ2.18$  с кальцием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, А.Х. Хакимов, Х.Х. Азимов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. -2018. -№4. -С. 214-220.

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

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

98. 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.

99. 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 Санкт-Петербургского государственного технического института (технологического университета). -2018. -№ 44 (70). -С. 35-39.

100. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления сплава АК9М2, 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.

101. Одинаева, Н.Б. Высокотемпературное окисление сплава  $Zn+0.5\% Al$ , легированного таллием, в твердом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.Р. Сафарова // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. -2018. -№ 1 (41). -С. 113-119.

102. Ганиев, И.Н. Влияние добавок свинца на кинетику окисления алюминиево-железowego сплава АЖ4.5 в твердом состоянии / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов, Н.И. Ганиева // Мат. XXI Международной научно-практической конференции металлургия: технологии, инновации, качество. «Металлургия– 2019», СибГИУ. -2019. -С. 245-250.

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

104. 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 Сибирского государственного индустриального университета. -2019. -№ 1 (27). -С. 42-46.

105. Исмонов, Р.Д. Потенциодинамическое исследование сплава АБ1, легированного индием, в среде электролита 3%-ного  $NaCl$  / Р.Д. Исмонов, И.Н. Ганиев, Х.О. Одиназода, А.М. Сафаров // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. Физ.-мат., хим., геол. и тех. наук. -2018. -№ 1 (170). -С. 78-83.

106. Пулотов, П.Р. Исследование влияния скандия и лантана на электрохимическую коррозию сплава АМгЗ / П.Р. Пулотов, М.Т. Норова, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. -2018. -Т. 61. - № 4. -С. 392-397.

107. Норова, М.Т. Коррозия алюминиево-магниевого сплава, легированного некоторыми редкоземельными металлами / М.Т. Норова, Н.Ш. Вазиров, Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. -2018. -Т. 61. -№ 5. -С. 480-484.

108. Норова, М.Т. Потенциодинамические исследования 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.

109. Норова, М.Т. Влияние церия, празеодима и неодима на электрохимические характеристики алюминиевого сплава АМгб в нейтральной среде NaCl / М.Т. Норова, Н.Ш. Вазиров, И.Н. Ганиев // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. -2018. -Т. 16. -№ 2. -С. 41-47.

110. Одинаев, Ф.Р. Влияние олова на анодное поведение сплава АЖ 4.5 в среде электролита NaCl / Ф.Р. Одинаев, А.Г. Сафаров, Д.С. Курчакшоев, А.А. Акобиров, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. -2015. -Т. 58. -№9. -С. 835-839.

111. Сафаров, А.Г. Потенциодинамическое исследование сплава АЖ4.5, легированного оловом / А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, Д.С. Курчакшоев, А.А. Акобиров, И.Н. Ганиев // Мат. Респ. науч.-практ. конф. «Технология комплексной переработки полезных ископаемых Таджикистана». Горно-металлургический институт Таджикистана, Бустон. - 2016. -С. 65-67.

112. Одинаев, Ф.Р. Потенциодинамическое исследование сплава АЖ4.5, легированного свинцом, в среде электролита NaCl / Ф.Р. Одинаев,

И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, У.Ш. Якубов // Обработка сплошных и слоистых материалов. -2016. -№ 2 (45). -С. 64-68.

113. Одинаев, Ф.Р. Стационарные потенциалы сплава АЖ 4,5, легированного свинцом, в среде электролита NaCl / Ф.Р. Одинаев, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, У.Ш. Якубов // Сб. матер. Респ. науч.-практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан. -2016. -С. 68-71.

114. Одинаев, Ф.Р. Стационарные потенциалы и анодное поведение сплава АЖ 4.5, легированного висмутом / Ф.Р. Одинаев, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, У.Ш. Якубов // Известия СПбГТИ(ТУ). -2017. -№ 38. -С. 8-12.

115. Одинаев, Ф.Р. Влияние висмута на анодные характеристики сплава АЖ 4,5 / Ф.Р. Одинаев, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, М.Т. Норова // Материалы XIII Межд. науч.-практ. конф. «Нумановские чтения», посвященной 70-летию основания Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и достижениям химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан. -2016. -С. 180-183.

116. Кульский, Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды / Л.А. Кульский. -Киев: Наукова думка. 1971. 495с.

117. Качигин, В.И. в кн.: Перспективные методы очистки природных и промышленных вод / В.И. Качигин, В.Н. Мартенсен. –Куйбышев. 1981. С. 21-29.

118. Ковалев, В.В. Электронная обработка материалов / В.В. Ковалев, М.И. Судварг, В.Н. Пынзарь. -1981. -№ 5. -С. 55-59.

119. Колотыркин, Я.М. Металл и коррозия / Я.М. Колотыркин -М.: Металлургия. -1985. -88 с.

120. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов / В.В. Скорчеллетти. -Л.: Химия. -1973. -263 с.

121. Extended Abstracts 5th International Congress on Metallic corrosion, Tokyo. -1972. -454 p.

122. Медиоланская, М.М. Электрохимическое поведение сплавов железо-алюминий (стационарные потенциалы) / М.М. Медиоланская, А.Л. Ратинян, А.А. Янковский // ЖПХ. -1987. -№ 8. -С. 1877-1879.

123. Лидин, Р.А. Задачи по неорганической химии: Учеб. пос. для хим.-технол. вузов. Под ред. Р.А. Лидина / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. -М.: Высш. шк. -1990. -319с.

124. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.М. Пономаревой, А.А. Равделя. Изд. 8. перераб. -Л.: Химия. -1974. -200с.

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН  
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

**УДОСТОВЕРЕНИЕ**

Гражданин **Одинаев Ф.Р.**

Является автором изобретения **Установка для измерения теплоёмкости и теплопроводности веществ**

На изобретение выдан малый патент №ТД **877**

Патентообладатель **Физико-технический институт им. С.У. Умарова Академии наук Республики Таджикистан**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Ганиев И.Н., Муминов Х. Х., Ганиева Н.И., Иброхимов Н.Ф., Кабутов К., Сафаров А.Г., Асламшоев Ш.М., Зокиров Ф.Ш.**

Приоритет изобретения **20.04.2017**

Дата подачи заявки **20.04.2017**

Заявка № **1701106**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан **19 февраля 2018**

Малый действителен с **20 апреля 2017** г. по **20 апреля 2027** г.  
Патент

Настоящее удостоверение предьявляется при реализации прав и льгот, установленных действующим законодательством



*Handwritten signature*





Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ  
ВЕДОМСТВО(19) **TJ**<sup>(11)</sup> 877

(51) МПК G01N25/00;

G01N25/20;G01K17/08

# (12) Описание изобретения

## К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1701106

(22) 20.04.2017

(46) Бюл.133, 2017

(71) Физико-технический институт им. С.У. Умарова Академии наук Республики Таджикистан (TJ).

(72) Ганиев И.Н. (TJ); Муминов Х. Х., Ганиева Н.И. (TJ); Одинаев Ф.Р.(TJ); Иброхимов Н.Ф. (TJ); Кабутов К. (TJ); Сафаров А.Г. (TJ); Асламшоев Ш.М. (TJ); Зокиров Ф.Ш. (TJ).

(73) Физико-технический институт им. С.У. Умарова Академии наук Республики Таджикистан (TJ).

(54) Установка для измерения теплоёмкости и теплопроводности веществ.

(56) 1. Платунов Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме. Л.: Энергия, 1973.- 142с.

2. Туровский Л.А., Бартев Г.М. Определение теплоемкости металлов методом охлаждения. ЖТФ Т.10.-вып. 6, 1940,- 514 с.

3. Низомов З., Гулов Б., Саидов Р., Обидов З.Р., Мирзоев Ф., Авезов З. Иброхимов Н. Установка для измерения теплоёмкости твердых тел. Малый патент Республики Таджикистан №TJ 510 от 03.10.2011г.

(57) Изобретение относится к области теплотехники, в частности к измерительным установкам твёрдых тел.

Целью изобретения является определение теплоёмкости и теплопроводности твёрдых тел ниже критических точек путём охлаждения металлических материалов.

В частности, предлагаемая установка, состоящая из электропечи, которая позволяет равномерно нагреть цилиндрические образцы. С помощью термодпары, сигнал подаётся об изменении температуры внутри образцов в цифровые термометры «Digital Multimeter», которые прямо фиксируют результаты измерения на компьютере в виде таблиц. Точность измерения температуры составляет 0,1<sup>0</sup>С, а погрешность 0,5%.

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН  
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Одинаев Ф.Р.**

Является автором изобретения **ПРОТЕКТОРНЫЙ СПЛАВ НА ОСНОВЕ  
АЛЮМИНИЯ**

На изобретение выдан малый патент №ТД **839**

Патентообладатель **Физико-технический институт имени С.У. Умарова АН РТ**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Ганиев И.Н., Кабутов К., Сафаров А.Г., Муминов Х.Х., Якубов У.Ш.**

Приоритет изобретения **01.12.2016**

Дата подачи заявки **01.12.2016**

Заявка № **1601077**

Зарегистрировано в Государственном реестре  
изобретений Республики Таджикистан **12 июня 2017**

Малый действителен с **1 декабря 2016** г. по **1 декабря 2026**  
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот,  
установленных действующим законодательством





Республика Таджикистан  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ  
ВЕДОМСТВО

(19) **TJ** (11) 839

(51) **МПК C22C21/00**

## (12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21)1601077

(22) 01.12.2016

(46) Бюл. 129, 2017

(71) Физико-технический институт имени С.У. Умарова Академии Наук Республики Таджикистан (ТJ).

(72) Ганиев И.Н.(ТJ); Сафаров А.Г.(ТJ); Одинаев Ф.Р.(ТJ); Кабутов К.(ТJ); Муминов Х.Х.(ТJ); Якубов У.Ш. (ТJ).

(73) Физико-технический институт имени С.У. Умарова Академии Наук Республики Таджикистан (ТJ).

(54) **Протекторный сплав на основе алюминия.**

(56) 1.ТJ 43 С1, "Протекторный сплав на основе алюминия". С 22 С 21/00.

2. ТJ 114 С1, "Протекторный сплав на основе алюминия". С 22 С 21/00

3. ТJ 199 С1, "Цинк -алюминиевый сплав". С 22 С 21/00

4. ТJ 203 С1, "Литейный сплав на основе алюминия". С 22 С 1/02.

5. UA 29674 U, "Сплав на основе алюминия". С 22 С 35/00.

6. RU 2087577 С1, "Сплав для подшипников на основе алюминия и способ изготовления биметаллической заготовки для подшипников из этого сплава"., С 22 С 21/00.

7. RU 2441932 С1, "Антифрикционный сплав на основе алюминия". С 22 С 21/02.

(57) Изобретение относится к сплавам на основе алюминия, которые могут использоваться в качестве протектора для защиты стали от коррозионного разрушения благодаря достаточно электроотрицательному рабочему потенциалу и повышенным значениям коэффициента полезного использования (КПИ) протектора.

Цель изобретения является создание протекторного сплава на основе алюминия, обладающего достаточно электроотрицательным рабочим потенциалом и повышенным значением КПИ (более 80%) в контакте с защищаемым металлом (сталью). Цель изобретения достигается применением в качестве протекторного материала алюминиевого сплава с содержанием железа 0,1 – 5,0%, благодаря введению в данный сплав в качестве активатора от 0,05 до 1,0% свинца, в результате чего потенциалы сплавов смешаются в отрицательную область и КПИ протектора достигает значений более 90%.

Суть изобретения заключается в разработке состава алюминиевого протекторного сплава (анода), содержащего железо, дополнительно легированного свинцом с целью повышения коэффициента полезного использования протектора и, следовательно, более эффективной защиты стали от коррозионного разрушения в водных средах.

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН  
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Одинаев Ф.Р.**

Является автором изобретения **Способ получения коррозионностойких алюминий-железовых сплавов**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **840**

Патентообладатель **Физико-технический институт имени С.У. Умарова АН РТ**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Кабутов К., Муминов Х.Х., Амонов И.Т., Раджабалиев С.**

Приоритет изобретения **01.12.2016**

Дата подачи заявки **01.12.2016**

Заявка № **1601078**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан **12 июня 2017**

Малый действителен с **1 декабря 2016** г. по **1 декабря 2026** г.  
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот, установленных действующим законодательством





Республика Таджикистан  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ  
ВЕДОМСТВО

(19) **TJ**<sup>(11)</sup> 840

(51) **МПК C22C1/02**

## (12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21)1601078

(22) 01.12.2016

(46) Бюл. 129, 2017

(71) Физико-технический институт имени С.У. Умарова Академии Наук Республики Таджикистан (ТJ).

(72) Ганиев И.Н.(ТJ); Сафаров А.Г.(ТJ); Одинаев Ф.Р.(ТJ); Кабутов К.(ТJ); Муминов Х.Х.(ТJ); Амонов И.Т.(ТJ); Раджабалиев С. (ТJ).

(73) Физико-технический институт имени С.У. Умарова Академии Наук Республики Таджикистан (ТJ).

(54) **Способ получения коррозионностойких алюминиево-железовых сплавов.**

(56) 1. RU 2010881 C1, "Способ получения алюминиево-кремниевых сплавов". С 22 С 1/02.

2. RU 1063855 А, "Способ получения алюминиевых сплавов". С 22 С 1/02.

3. RU 2215803 C2, "Способ получения алюминиевого сплава". С 22 С 1/03.

4. RU 2418084 C2, "Способ получения алюминиевых сплавов для прокатки фольги". С 22 С 1/02.

5. RU 2542191 C1, "Способ получения лигатур для производства алюминиевых сплавов". С 22 С 35/00.

6. RU 2401327 C2, "Способ получения алюминиевых сплавов электролизом". С 25 С 3/36.

7. RU 2058410 C1, "Способ получения сплавов алюминия со свинцом". С 22 С 1/02.

8. RU 2038398 C1, "Способ получения алюминиевых сплавов". С 22 С 1/06.

(57) Изобретение относится к области металлургии, а именно к получению алюминиевых сплавов с железом, свинцом, оловом и висмутом, которые могут использоваться в качестве анодов (протекторов) при защите от коррозии стальных сооружений.

Способ получения коррозионностойких алюминиево-железовых сплавов предусматривает операции плавки сплавов при температуре 850 – 950 °С и их легирования элементом из группы свинец, олово, висмут в количествах 0,1 – 1 мас. %.



РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН  
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Одинаев Ф.Р.**

Является автором изобретения **Сплав на основе алюминия с железом**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **782**

Патентообладатель **Физико-технический институт имени С.У. Умарова  
Академии наук Республики Таджикистан**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Якинов К.Г., Кучакшоев Д.С.,  
Кабутов К., Сангов М.М.**

Приоритет изобретения **22.02.2016**

Дата подачи заявки **22.02.2016**

Заявка № **1601012**

Зарегистрировано в Государственном реестре  
изобретений Республики Таджикистан **29 июля 2016**

Малый действителен с **22 февраля 2016** г. по **22 февраля 2026** г.  
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот,  
установленных действующим законодательством





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **782**  
**(51) МПК C22 C 21/00**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ  
 ВЕДОМСТВО

## (12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1601012

(22) 22.02.2016

(46) Бюл. 120, 2016

(71) Физико-Технический Институт имени С.У.  
 Умарова Академии наук Республики Таджикистан  
 (ТJ).

(72) Ганиев И.Н. (ТJ); Сафаров А.Г. (ТJ);

Одинаев Ф.Р. (ТJ); Якинов К.Г.(ТJ);

Кучакшоев Д.С.(ТJ); Кабутов К.(ТJ);

Сангов М.М. (ТJ).

(73) Физико-Технический Институт имени С.У.  
 Умарова Академии наук Республики Таджикистан  
 (ТJ).

(54) Сплав на основе алюминия с железом

(56) 1. Патент Республики Таджикистан № 43 С22  
 С21 С21/00; 2006

(57) Изобретение относится к металлургии сплавов на основе алюминия, которые могут использоваться в качестве конструкционного материала в машиностроении и анодных материалов при протекторной защите стальных конструкций.

Целью изобретения является создание сплава на основе алюминия такого химического состава, который имеет высокую устойчивость в коррозионно-активных средах и в то же время обладает равномерной токоотдачей как анодный протектор при защите от коррозии стальных сооружений.

Сплав дополнительно содержит олово при следующем соотношении компонентов масс, %:

|          |            |
|----------|------------|
| железо   | 0,2 - 5,0  |
| олово    | 0,05 - 1,0 |
| алюминий | остальное  |

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН  
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Одинаев Ф.Р.**

Является автором изобретения **Способ повышения коррозионной устойчивости  
свинца и его сплавов**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **983**

Патентообладатель **Физико-технический институт им. С.У. Умарова Академии  
наук Республики Таджикистан**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Ганиев И.Н., Ниёзов О.Х., Сафаров А.Г., Эшов Б.Б., Кабутов К.,  
Якубов У.Ш., Муллоева Н.М.**

Приоритет изобретения **11.10.2018**

Дата подачи заявления **11.10.2018**

Заявление № **1801244**

Зарегистрировано в Государственном реестре  
изобретений Республики Таджикистан **18 марта 2019**

Малый действителен с **11 октября 2018** г. по **11 октября 2028** г.  
Патент

Настоящее удостоверение предьявляется при реализации прав и льгот,  
установленных действующим законодательством







Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **983**  
(51) **МПК C22 C 11/08**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ  
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**  
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1801244

(22) 11.10.2018

(46) Бюл.146, 2018

(71) Физико-технический институт им. С.У. Умарова Академии наук Республики Таджикистан (TJ).

(72) Ганиев И.Н. (TJ); Одинаев Ф.Р.(TJ);

Ниезов О.Х. (TJ); Сафаров А.Г. (TJ);

Эшов Б.Б. (TJ); Кабутов К.(TJ); Якубов У.Ш. (TJ);

Муллоева Н.М. (TJ).

(73) Институт экономики и торговли Таджикского государственного университета коммерции в г. Худжанде (TJ).

(54) **Способ повышения коррозионной устойчивости свинца и его сплавов**

(56) 1. Способ улучшения коррозионной устойчивости свинца и его сплавов. Патент №TJ602 от 05.11.2012г.

2. Способ улучшения коррозионной устойчивости свинца. Патент №TJ557 от 21.12.2012г.

(57) Изобретение относится к области металлургии, а именно к получению свинцовых сплавов с сурьмой, медью и теллуrom, которые могут использоваться для изготовления оболочек электрических кабелей и пластин аккумуляторов.

Способ повышения коррозионной устойчивости свинца и его сплавов включающий нагревание, расплавление свинца или его сплава при температуре 700-750<sup>0</sup>С, поэтапного введения лигатуры, первоначально с сурьмой из расчёта 0,01-5,0мас.%, далее 0,001-0,2мас.% меди и 0,001-0,2мас.% теллура, снятия шлака и в расплав вводят один металл из группы кальций, стронций, барий из расчёта 0,005-0,5 мас.% в виде лигатуры со свинцом.

Преимущество заявляемого способ повышения коррозионной устойчивости свинца и его сплавов состоит в том, что данные сплавы дополнительно легируются металлом из группы кальций, стронций и барий, которые обеспечивают рост коррозионной устойчивости сплавов свинца.

“Утверждаю”

Директор Институт химии им. В.И.

Никитина АН Республики

Таджикистан, д.х.н., профессор

*В. Абулхаев* З.К. Мухиддинов

« \_\_\_\_\_ » июля 2018г.





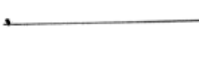
### АКТ ВНЕДРЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

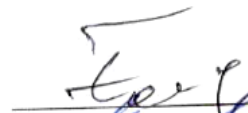
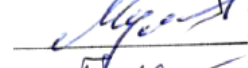
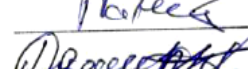
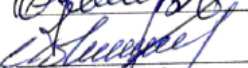


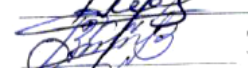
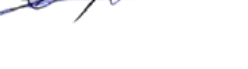

***«Установка для определений теплоемкости и теплопроводности твердых тел» по малому патенту Республики Таджикистан №ТJ 877 от 20.04.2017***

Мы, нижеподписавшиеся зам. директора по науке Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, д.х.н., профессор Абулхаев В.Д., ученый секретарь Института, к.т.н. Насриддинов А.С., ведущий научный сотрудник лаборатории «Коррозионностойкие материалы» Института, д.х.н. доцент Обидов З.Р. с одной стороны и авторы изобретения №ТJ 877 «Установка для определений теплоемкости и теплопроводности твердых тел» Ганиев И.Н., академик АН Республики Таджикистан, Муминов Х.Х., академик АН Республики Таджикистан, вице-президент академик АН Республики Таджикистан, Ганиев Н.И., к.т.н., доцент ТТУ им. М.С. Осими, Одинаев Ф.Р., зам. директора по общим вопросам ФТИ им. С.У. Умарова, Иброхимов Н.Ф., к.т.н., ст. научный сотрудник Института, Кабутов К., к.т.н., начальник Центра исследования и использования возобновляемых источников энергии ФТИ им. С.У. Умарова АН Республики Таджикистан, Сафаров А.Г., к.х.н., ведущий научный сотрудник Центра исследования и использования возобновляемых источников энергии ФТИ им. С.У. Умарова АН Республики Таджикистан, Асламшоев Ш.М., аспирант ФТИ им. С.У. Умарова АН Республики Таджикистан, Зокиров Ф.Ш. ассистент кафедры «Физика» ТТУ им. М.С. Осими, составили настоящий акт о нижеследующем.

Настоящим подтверждаем, что в период 2017-2018 годы при выполнении темы НИР: «Разработка новых сплавов на основе некондиционного алюминия и изучение их физико-химических свойств», исполнителем которой является Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан для изучения теплофизических свойств сплавов свинца использовалось изобретение «Установка для определений теплоемкости и теплопроводности твердых тел» по малому патенту Республики Таджикистан № TJ 877 от 20.04.2017.

По полученным с помощью указанной установки результатам опубликовано более 10 научных статей в ведущих рецензируемых научных изданиях РАН а также известных ВУЗов Российской Федерации «Вестник СибГИУ», «Известия СПбГТИ(ТУ)», «Известия Самарского научного центра РАН», «Вестник МГТУ им. Г.И. Носова», «Вестник Новосибирского ГТУ» и др. изданиях.

От Института химии им. В.И.  
Никитина АН Республики  
Таджикистан  
 Абулхаев В.Д.  
 Насриддинов А.С.  
 Обидов З.Р.

Авторы:  
 Ганиев И.Н.  
 Муминов Х.Х.  
 Ганиева Н.И.  
 Одинаев Ф.Р.  
 Иброхимов Н.Ф.  
 Кабутов К.  
 Сафаров А.Г.  
 Асламшоев Ш.М.  
 Зокиров Ф.Ш.

“Утверждаю”

Директор Государственного научного  
учреждения «Центр исследования  
инновационных технологий при Академии  
наук Республики Таджикистан», д.х.н., доцент  
\_\_\_\_\_ Б.Б. Эшов  
« / » июля 2018г.



### АКТ ВНЕДРЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

*«Установка для определений теплоемкости и теплопроводности  
твердых тел» по малому патенту Республики Таджикистан №ТJ 877 от  
20.04.2017*

Мы, нижеподписавшиеся зам. директора по науке Государственного научного учреждения «Центр исследования инновационных технологий при Академии наук Республики Таджикистан», к.х.н., доцент Норова М.Т., ученый секретарь Центра, к.х.н. Муллоева Н.М., зав. лабораторией «Нанотехнологии, проблемы материаловедения, экспериментально-производственная» Центра, к.т.н. Обидов Ф.У. с одной стороны и авторы изобретения №ТJ 877 «Установка для определений теплоемкости и теплопроводности твердых тел» Ганиев И.Н., академик АН Республики Таджикистан, Муминов Х.Х., академик АН Республики Таджикистан, вице-президент академик АН Республики Таджикистан, Ганиева Н.И., к.т.н., доцент ТТУ им. М.С. Осими, Одинаев Ф.Р., зам. директора по общим вопросам ФТИ им. С.У. Умарова, Иброхимов Н.Ф., к.т.н., ст. преподаватель ТТУ им. М.С. Осими, Кабутов К., к.т.н., начальник Центра исследования и использования возобновляемых источников энергии ФТИ им. С.У. Умарова АН Республики Таджикистан, Сафаров А.Г., к.х.н., ведущий научный сотрудник Центра исследования и использования возобновляемых источников энергии ФТИ им. С.У. Умарова АН Республики Таджикистан, Асламшоев Ш.М., аспирант ФТИ им. С.У. Умарова АН Республики

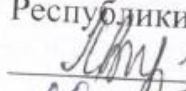
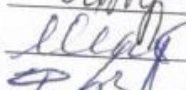



Таджикистан, Зокиров Ф.Ш. ассистент кафедры «Физика» ТТУ им. М.С. Осими, составили настоящий акт о нижеследующем.

Настоящим подтверждаем, что в период 2017-2018 годы при выполнении темы НИР: «Разработка новых многокомпонентных сплавов на основе свинца и выдачи рекомендации по их использованию в аккумуляторных и кабельных отраслях Республики Таджикистан», исполнителем которой является Государственное научное учреждение «Центр исследования инновационных технологий при Академии наук Республики Таджикистан» для изучения теплофизических свойств сплавов свинца использовалось изобретение «Установка для определений теплоемкости и теплопроводности твердых тел» по малому патенту Республики Таджикистан № TJ 877 от 20.04.2017.

По полученным с помощью указанной установки результатам опубликовано более 10 научных статей в ведущих рецензируемых научных изданиях РАН, АН Республики Таджикистан, известных ВУЗов Российской Федерации и Республики Таджикистан.

От Государственного научного учреждения «Центр исследования инновационных технологий при Академии наук Республики Таджикистан»

 Норова М.Т.  
 Муллоева Н.М.  
 Обидов Ф.У.

Авторы:

 Ганиев И.Н.  
 Муминов Х.Х.  
 Ганиева Н.И.  
 Одинаев Ф.Р.  
 Иброхимов Н.Ф.  
 Кабутов К.  
 Сафаров А.Г.  
 Асламшоев Ш.М.  
 Зокиров Ф.Ш.