

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА  
ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА**

*На правах рукописи*  
УДК 621.785.53



**САФАРОВ Амиршо Гойбович**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ  
СПЛАВОВ С КРЕМНИЕМ, ЖЕЛЕЗОМ, ОЛОВОМ, СВИНЦОМ,  
СУРЬМОЙ И ВИСМУТОМ**

**АВТОРЕФЕРАТ  
на соискание учёной степени  
доктора технических наук по специальности  
05.02.01 - Материаловедение (в машиностроении)**

**Душанбе – 2021**

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

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

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,  
**Сергей Федорович Маренкин**  
доктор технических наук, профессор, научный консультант НИИ «Строительства и архитектуры» Комитета архитектуры и строительства при Правительстве Республики Таджикистан  
**Шарифов Абдумумин**  
доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой «Органической и биологической химии» Бохтарского государственного университета имени Н. Хусрава  
**Гафуров Бобомурод Абдукахорович.**

**Ведущая организация:** Горно-металлургический институт Таджикистана

Защита состоится 24 мая 2021 года в 9<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета 6D.KOA-007 при Институте химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: z.r.obidov@rambler.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана [www.chemistry.tj](http://www.chemistry.tj)

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 года

**Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук**



**Махкамов Х.К.**

## **ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность темы.** Развитие современной науки и техники предъявляет все возрастающие требования к уровню эффективности, качества и разнообразия свойств изделий из цветных металлов.

В современных материалах должны сочетаться высокие свойства и качества для обеспечения необходимых ресурсов и надёжности работы изделий авиационно-космической техники, машиностроения, атомной энергетики, радиотехники, электроники и т.д. В связи с этим особое значение приобретает производство и использование алюминия и его сплавов, обладающих высокой коррозионной стойкостью, механической прочностью и рядом других специфических свойств.

Особый интерес для современного машиностроения представляют высокопрочные литейные алюминиевые сплавы со свойствами идентичных деформируемых сплавов. Основным фактором, определяющим механические и технологические свойства литейного сплава, является его состав, в том числе и содержание нейтральных и вредных примесей и газов, зависящее от технологии плавки, а также состава исходных материалов, плавки и флюсов.

В последние годы, в литературе сообщается о перспективности использования в качестве модификатора алюминиево-кремниевых сплавов сурьмы и висмута. Эти элементы благоприятно действуют на структуру алюминиевой кремниевой эвтектики, особенно при литье в металлическую форму. Строение эвтектики, при введении 0.1-0.2% сурьмы тонкопластинчатое в отличие от зернистого и при этом не образуется тонкоразветвленные дендриты кремния коралловидной формы.

Несмотря на актуальность проблемы использования сурьмы и висмута, в качестве модификатора или компонента литейных алюминиевого - кремниевых сплавов в литературе не имеются сообщения, посвященных высокотемпературной и электрохимической коррозии силуминов, обработанных оловом, свинцом, сурьмой и висмутом.

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

К сожалению, на сегодняшний день остались незаслуженно обойдённым вниманием исследователей вопросы разработки теоретических основ для выбора нужных композиций сплавов, в том числе алюминиевые сплавы. К числу таких систем можно отнести алюминиево-кремниевые сплавы и алюминиево-железовый сплав АЖ4.5 (Al+4.5 мас. % Fe) с участием олова, свинца, сурьмы и висмута.

В связи с этим в диссертационной работе запланировано проведение исследований, посвященных влиянию легирования оловом, свинцом, сурьмой, висмутом, алюминия, алюминиево-кремниевого сплава АК8 и алюминиево-железового сплава АЖ4.5 на их физико-химические свойства. Оптимизация

состава и свойств указанных сплавов проводилась с учётом исследования их физико-химических свойств, таких, как теплоёмкость, изменений термодинамических функций (энталпия, энтропия, энергия Гиббса), определение кинетических и энергетических характеристик процесса окисления, установление их анодного поведения в агрессивных средах. Алюминиевые сплавы Al-Sn (Pb, Sb, Bi) и АК8, АЖ4.5 с легирующими добавками олова, свинца, сурьмы и висмута проявляют, в частности, интересные физико-химические свойства. При этом, без разработки научно – обоснованных способов синтеза этих сплавов с учетом диаграмм состояний данных систем, невозможно достичь поставленной цели, т.е. получение материалов с повышенной коррозионной устойчивостью.

*Степень изученности научной проблемы, теоретическая методологическая основа* заключается в том, что непрерывный технический прогресс в автомобилестроении, тракторостроении и других отраслях народного хозяйства требует значительного увеличения объема производства различных сплавов цветных металлов и повышения их качества. Алюминию 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.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

*Цель исследования* заключается в исследовании температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций (энталпия, энтропия, энергия Гиббса), кинетики высокотемпературного окисления и электрохимического поведения алюминия, алюминиево-кремниевого сплава АК8 и алюминиево - железового сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом, сурьмой, висмутом и разработке состава новых литейных алюминиевых сплавов с модифицированной структурой.

*Объектами исследования* служили алюминиевые литейные деформируемые сплавы технологии их получения и литья отливок из них, а также режимы термической обработки сплавов.

*Предметом исследования* является синтез алюминиевых сплавов систем Al-Sn (Pb,Sb,Bi), сплавов АК8, АЖ4.5 с легирующими добавками олова, свинца, сурьмы и висмута, определение их состава и физико-химических характеристик, установление закономерностей изменения свойств сплавов в зависимости от природы легирующих элементов.

### *Задачи исследования:*

- изучение температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевых сплавов систем Al-Sn (Pb, Sb, Bi) и алюминиево-железового сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом, сурьмой и висмутом;

- изучение кинетики окисления алюминиевых сплавов систем Al-Sb (Bi), сплавов АК8 и АЖ4.5 с добавками олова, свинца, сурьмы и висмута, в жидком и твердом состояниях и определении механизма процесса их окисления;

- изучение влияния добавок олова, свинца, сурьмы и висмута на анодное поведение и коррозионную стойкость алюминия, сплавов АК8 и АЖ4.5, в нейтральной среде электролита  $\text{NaCl}$ ;

- оптимизация состава двойных и тройных сплавов на основе установления их структуры, изучении физико-химических и механических свойств и определение возможных областей их использования.

**Методы исследования.** Для изучения физико-химических свойств полученных алюминиевых сплавов систем  $\text{Al-Sn}$  ( $\text{Pb}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ), сплавов АК8, АЖ4.5 с легирующими добавками олова, свинца, сурьмы и висмута, использовали следующие современные физико-химические методы исследования и приборы: исследование теплоемкости сплавов в режиме “охлаждения”; термогравиметрический метод изучения кинетики окисления сплавов в твердом и жидком состояниях; методы ИК-спектроскопии и РГА-для изучения продуктов окисления исследованных сплавов; потенциостатический метод исследования анодных характеристик сплавов в потенциодинамическом режиме (потенциостатом ПИ-50.1.1).

**Отрасль исследования.** Алюминиевые сплавы, легированные кремнием, железом, оловом, свинцом, сурьмой и висмутом представляют собой обширный класс материалов, которые широко применяются в самых различных областях современной технологии материаловедения и машиностроения.

**Этапы исследования** включают синтез сплавов систем  $\text{Al-Sb}$ ,  $\text{Al-Bi}$ ,  $\text{Al-Si-Sb}$ ,  $\text{Al-Si-Bi}$ , АЖ4.5-Ви, АЖ4.5-Сн, АЖ4.5-Рб, а также исследования их физико-химических свойств, таких как теплоёмкость, изменений термодинамических функций (энталпия, энтропия, энергия Гиббса), определение кинетических и энергетических характеристик процесса окисления, установление их анодного поведения в агрессивных средах.

**Основная информация и экспериментальная база.** Информационной базой настоящей диссертационной работы являются научные труды-монографии, диссертации, учебники, периодические научные журналы, материалы научных симпозиумов, конференций и интернет портал, посвященных металлическим сплавам на основе алюминия.

При выполнении диссертационной работы нами была разработана установка для измерения теплоёмкости и теплопроводности веществ, которая защищена малым патентом Республики Таджикистан. Данная установка позволяет одновременно произвести измерения теплоемкости нескольких образцов в широком интервале температур с высокой точностью и автоматической обработкой результатов измерений. А также использованы экспериментальные базы Института химии им. В.И. Никитина НАНТ, ГНУ «Центра исследования инновационных технологий» при НАНТ и Физико-техническом институте им. С. Умаров НАНТ. Обработку результатов измерений осуществляли с помощью программы «MS Excel». Графики строились с использованием программы «Sigma Plot».

**Достоверность диссертационных результатов.** Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью,

привлечением современных апробированных методов физико-химического анализа и использованием в работе сертифицированных приборов.

**Научная новизна исследований:** На основе экспериментальных исследований установлено:

- температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций (энталпия, энтропия, энергия Гиббса) алюминиевых сплавов систем Al-Sn (Pb, Sb, Bi) и сплава АЖ4.5 с добавками олова, свинца, сурьмы и висмута;
- кинетические и энергетические характеристики процесса окисления сплавов систем Al-Sb (Bi) и сплавов АК8 и АЖ4.5 с добавками олова, свинца сурьмы и висмута;
- место модифицирующих элементов в формировании фазового состава продуктов окисления вышеуказанных алюминиевых сплавов с оловом, свинцом сурьмой и висмутом и определении их роли в механизме окисления;
- закономерности изменения анодных характеристик сплавов систем Al-Sb (Bi) и сплавов АК8, АЖ4.5 с добавками олова, свинца сурьмы и висмута, в среде электролита NaCl различной концентрации.

**Теоретическая ценность исследования** заключается в разработке новых материалов на основе алюминия с добавками кремнием, железом, оловом, свинцом, сурьмой и висмутом, которые превосходят по своим характеристикам применяемые; в определении оптимальных условий получения сплавов, изучение их состава и свойств, для решения привлечены исследователи и практики многих стран мира.

Наличие достоверных сведений о теплофизических и электрохимических свойствах алюминиевых сплавов систем Al-Sn (Pb, Sb, Bi) и сплавов АК8, АЖ4.5 с легирующими добавками олова, свинца, сурьмы и висмута, позволяет установить закономерности их изменения под воздействием различных внешних и внутренних факторов, широкому применению алюминиевых сплавов.

**Практическая ценность исследований** заключается в разработке металлургического способа улучшения коррозионной стойкости алюминиевых сплавов АК8 и АЖ4.5 путём микролегирования их малыми добавками олова, свинца, сурьмы и висмута. Результаты исследований защищены 5 малыми патентами Республики Таджикистан.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости и изменений термодинамических функций сплавов систем Al-Sn (Pb, Sb, Bi) и сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом, сурьмой и висмутом;
- кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов систем Al-Sb (Bi) и сплавов АК8; АЖ4.5 с оловом, свинцом, сурьмой и висмутом, а также механизм окисления указанных сплавов. Расшифрованы продукты окисления сплавов и установлена их роль в формировании механизма окисления;
- зависимость анодных характеристик и скорости коррозии сплавов систем Al-Sb (Bi) и сплавов АК8; АЖ4.5 с оловом, свинцом, сурьмой и

висмутом от концентрации легирующих компонентов, в среде электролита NaCl;

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

**Личный вклад соискателя** заключается в анализе литературных данных, нахождении эффективных способов решении поставленных задач; подготовке и проведении исследований в лабораторных условиях; статистической обработке экспериментальных результатов; формулировке основных положений и выводов диссертации.

**Апробация диссертации и информации об использовании ее результатов.** Основные положения диссертационной работы докладывались на:

**Международные:** XXI Межд. научно-практ. конф. «Металлургия: технологии, инновации, качество» в 2-х ч. Ч. 1. СибГИУ (г.Новокузнецк, 2019); Межд. научно-практ. конф. студентов, магистрантов, соискателей и учёных «Мухандис-2019». ТТУ им. М.С. Осими (г.Душанбе, 2019); VIII Межд. научно-практ. конф. «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан» (г.Душанбе, 2018); Межд. научно-практ. конф. «Современные проблемы математики и её приложений», посвящённой 70-летию академика НАНТ Илолов М. Институт математики НАНТ (г.Душанбе, 2018); XIII Межд. научно-практ. конф. «Нумановские чтения», посвященной 70-летию основании Института химии им. В.И. Никитина АН РТ и достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан (г.Душанбе, 2016); Межд. научно-практ. конф., посвященной 80-летию со дня рождения одного из основателей Таджикского технического университета Сулаймонова А.С. (г.Душанбе, 1998); XI Межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» посвященная 50-летию ТТУ им. М.С. Осими, (г.Душанбе, 2007); Межд. научно-практ. конф. “Научно-технические нововведения и вопросы охраны окружающей среды” (г.Душанбе-Худжанд, 1996);

**Республиканские:** Республиканской науч. конф. «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан», Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими (г.Душанбе, 2019); Республиканской научно-практ. конф. XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан» (г.Душанбе, 2019); Республиканской научно-практ. конф. «Наука и техника для устойчивого развития» (г.Душанбе, 2018); Республиканской научно-практ. конф. «Перспективы развития естественных наук», посвященной реализации «Программы развития естественных, математических и химических наук на 2010-2020 годы» и «Государственная программа экологии в РТ на 2009-2019 годы» РТСУ (г.Душанбе, 2018); Республиканской научно-практ. конф. «Современные проблемы естественных наук», Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова в г.Душанбе, (г.Душанбе, 2017); Республиканской научно-практ.

конф. «Технология комплексной переработки полезных ископаемых Таджикистана». ГМИТ (г.Бустон, 2016); Республиканской научно-практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан», Институт химии им. В.И. Никитина АН РТ (г.Душанбе, 2016); Республиканской научно-практ. конф. «Современные проблемы физики», ФТИ им. С.Умарова АН РТ (г.Душанбе, 2011);

**Опубликование результатов диссертации.** По результатам исследований опубликовано 52 научных публикаций, из которых, 25 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан «Металлы»; «Известия ВУЗов. Цветная металлургия»; Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета); «Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова»; «Вестник Сибирского государственного индустриального университета»; «Обработка сплошных и слоистых материалов (МГТУ им. Г.И. Носова)»; «Материаловедение и термическая обработка металлов»; «Доклады Академии наук Республики Таджикистан»; «Вестник Таджикского педагогического университета (серия естественных наук)»; «Вестник Таджикского национального университета (серия естественных наук» и в 27 работах опубликованных в материалах международных и республиканских конференций, а также получено 5 малых патента Республики Таджикистан.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, обзора литературы, экспериментального материала, выводов, списка использованной литературы и приложений. Диссертация изложена на 281 страницах компьютерного набора, включая 77 таблиц, 94 рисунков и 195 наименований литературных источников.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

**В первой главе** описаны структурообразование сплавов алюминия с железом, оловом, свинцом и висмутом и их теплофизические свойства; особенности окисления и коррозионно-электрохимического поведения сплавов алюминия с кремнием, железом, оловом, свинцом и висмутом в различных средах. На основе выполненного обзора отмечено, что теплофизические свойства двойных сплавов алюминия с кремнием, железом, оловом, свинцом, сурьмой и висмутом не изучены. Имеются сведения о влиянии температуры и чистоты металлов на их тепловые и теплофизические свойства. Однако в литературе отсутствует информация о термодинамических, кинетических и анодных характеристиках сплавов алюминия с кремнием, железом, оловом, свинцом, сурьмой и висмутом.

Таким образом, в связи с отсутствием систематических данных о термодинамических, кинетических и анодных характеристиках сплавов систем Al-Sn (Pb, Sb, Bi) и сплавов АК8, АЖ4.5 с оловом, свинцом сурьмой и

висмутом последние были взяты в качестве объекта исследования в данной диссертационной работе.

**Во второй главе** приведены результаты исследования температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций сплавов систем Al-Sn (Pb, Sb, Bi) и сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом, сурьмой и висмутом.

**Третья глава** посвящена экспериментальному исследованию кинетики окисления сплавов систем Al-Sb (Bi) и сплавов АК8; АЖ4.5 с оловом, свинцом, сурьмой и висмутом в жидким и твердом состояниях.

**В четвертой главе** приведены результаты исследования анодного поведения сплавов систем Al-Sb (Bi) и сплавов АК8; АЖ4.5 с оловом, свинцом, сурьмой и висмутом в среде электролита NaCl.

Диссертационная работа завершается общими выводами, списком цитированной литературы и приложениями.

## **ГЛАВА 2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ, СУРЬМОЙ И ВИСМУТОМ**

В настоящее время алюминиевые сплавы широко используются в различных областях промышленности и вызывают интерес исследователей. Не смотря, на это в общедоступной научной литературе и в сети интернет отсутствуют данные о температурной зависимости теплоёмкости сплавов алюминия с переходными металлами. Также существует мало работ по исследованию теплоемкости чистых металлов, которых можно получить в режиме «охлаждения». Монотонное изменение в режиме «нагрева» температуры объекта затруднено из-за существования ряда внешних факторов (теплопроводность окружающей среды, напряжение 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».

Теплоемкость представляет собой одну 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.

В литературе существует много методов экспериментального изучения физических свойства твердых тел, характеризующее изменение состояния вещества с температурой. Самым распространенным является метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов, исследуемого и эталонного, по закону охлаждения Ньютона–Рихмана, позволяющий непосредственно определять не только температуру фазовых превращений, но и другие физические характеристики твердого тела. Метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов позволяет с достоверной точностью определять температуру,

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 используется зависимость теплоемкости веществ от температуры. Теплоемкость твердых, жидких и газообразных веществ повышается с температурой. Для одноатомных (благородных) газов это правило не выполняется, т.к. их теплоемкость не зависит от температуры. Сложная зависимость  $C_p^0 = f(T)$  наблюдается у твердого вещества. Впервые разработка теории теплоемкости твердого вещества предпринята А. Эйнштейном. В узлах кристаллической решетки одноатомного твердого вещества атомы находятся в непрерывном колебательном движении. 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, группы атомов, ионов возникают колебания с различными частотами. Для выражения зависимости теплоемкости твердого тела от температуры в широких ее переделах 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.

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.

В работе используется оригинальный метод, который основан на принципе определения удельной теплоемкости неизвестного образца по известной удельной теплоемкости другого образца (эталона) при высоких температурах. 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 цилиндров из исследуемого сплава и металла (эталона), температурная зависимость теплоемкости которого известна. Каждый из них нагревают до достаточно высокой температуры, а затем дают возможность остывать, 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

$$\delta Q = C_p^0 \cdot \rho \frac{dT}{d\tau} \cdot dV \cdot d\tau, \quad (1)$$

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

$$\delta Q = \alpha (T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau, \quad (2)$$

где  $dS$  – элемент поверхности;  $T_0$  – температура окружающей среды;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи. Приравнивая выражения (1) и (2), получим

$$C_p^0 \cdot \rho \frac{dT}{d\tau} dV = \alpha (T - T_0) \cdot dS, \quad (3)$$

Количество тепла, которое теряет весь объем образца, равно

$$Q = \int_v C_p^0 \cdot \rho \frac{dT}{d\tau} dV = \int_s \alpha (T - T_0) \cdot dS, \quad (4)$$

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:

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

или

$$C_p^0 \cdot m \frac{dT}{d\tau} = \alpha (T - T_0) S, \quad (6)$$

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

$S$  – площадь поверхности всего образца.

Напишем соотношение (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:

$$C_{P1}^0 = C_{P2}^0 \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1} = C_{P2}^0 \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{\Delta T}{\Delta \tau}\right)_2}{\left(\frac{\Delta T}{\Delta \tau}\right)_1}, \quad (7)$$

Следовательно, зная массы образцов  $m_1$  и  $m_2$ , скорости их охлаждения и удельную теплоемкость эталона  $C_{P2}^0$ , можно вычислить удельную теплоемкость неизвестного образца  $C_{P1}^0$  из уравнения:

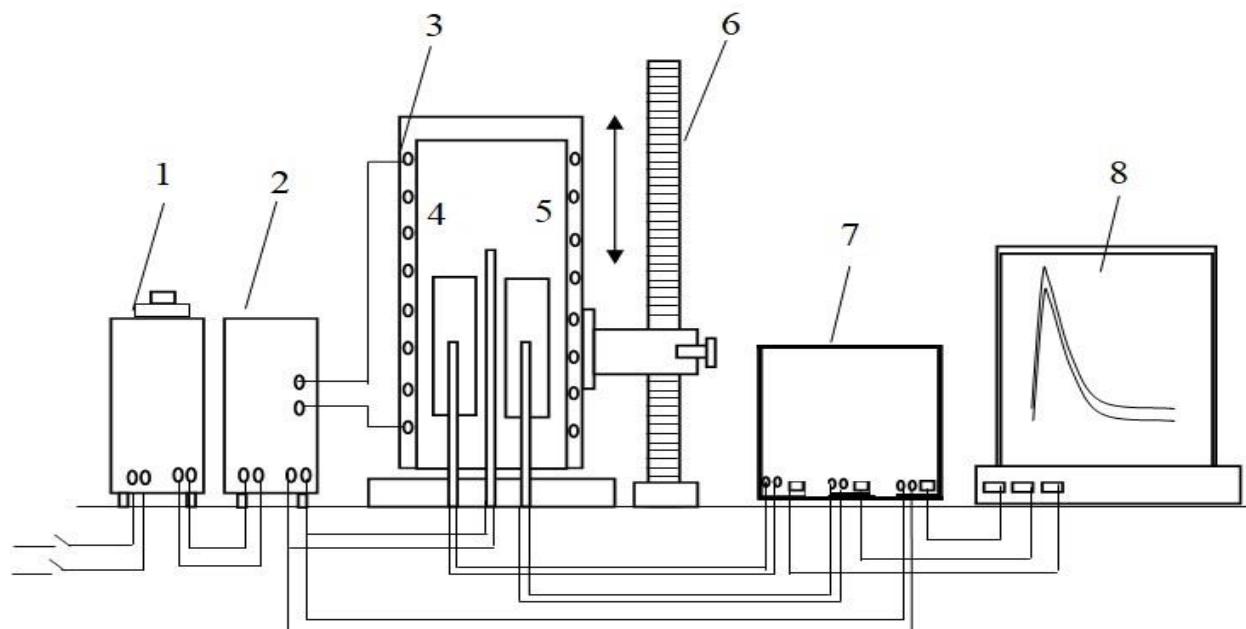
$$C_{P1}^0 = C_{P2}^0 \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}, \quad (8)$$

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 изучаемого образца и эталона 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 нагревого тела к менее нагревому, 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 нагревое 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  $t$  можно записать в виде  $\Delta T = \Delta T_1 e^{-t/\tau_1}$ , где  $\Delta T$  – разность температур нагревого тела и окружающей среды;  $\Delta T_1$  – разность температур нагревого тела и окружающей среды в момент начала измерений, то есть при  $t = 0$ ;  $\tau_1$  – постоянная охлаждения, численно равная времени, в течение которого разность температур между нагревым телом и окружающей средой уменьшается в  $e$  раз.

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



**Рисунок 1 – Схема установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»**

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

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

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).

Обработку результатов измерений осуществляли с помощью программы «MS Excel». Графики строились с использованием программы «Sigma Plot». Коэффициент корреляции  $R_{\text{корр}} \geq 0,995$  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  $0.1^{\circ}\text{C}$ , временной интервал фиксации температуры – 10 с. Относительная ошибка измерения температуры равна  $\pm 1\%$  в интервале от 40 до  $400^{\circ}\text{C}$  и  $\pm 2.5\%$  – выше  $400^{\circ}\text{C}$ . Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 4 %.

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

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (9)$$

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

Дифференцируя уравнение (9) по  $\tau$ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплавов

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (10)$$

По этой формуле нами были вычислены скорости охлаждения эталона и образцов из сплавов систем алюминий-олово (свинец, сурьма висмут) и сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом, висмутом.

### **Исследование температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций сплавов систем Al-Sn (Pb, Sb, Bi).**

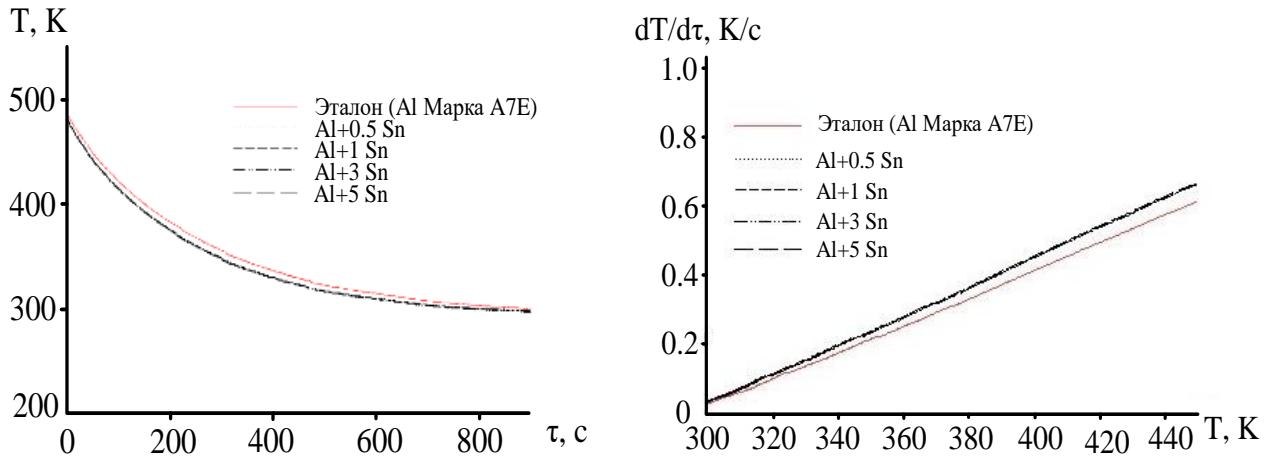
В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функций сплавов системы алюминий-олово, в диапазоне температур 300-450К. Зависимость  $T = f(\tau)$  для изучаемых сплавов представлена на рисунке 2а. Процессы охлаждения для всех образцов достаточно близки друг к другу и температуры идентично уменьшаются. При охлаждении на кривых  $T = f(\tau)$  для образцов из сплавов системы алюминий-олово не обнаружены термические остановки, связанные с фазовым переходом или превращением.

Обработкой кривых охлаждения установлены экспериментальные значения коэффициентов  $a, b, p, k, ab, pk$  уравнении (10), которые приведены в таблице 1. Расчет скорости охлаждения образцов проводился по уравнению (10). Кривые скорости охлаждения сплавов представлены на рисунке 2б.

Определение удельной теплоемкости сплавов системы алюминий-олово проводилось по формуле (8). Были получены полиномы температурной зависимости удельной теплоемкости сплавов системы алюминий-олово и эталона (Al марки A7E), описываемые уравнением типа:

$$C_P^0 = a + bT + cT^2 + dT^3, \quad (11)$$

где  $a, b, c, d$  - эмпирические коэффициенты, найденные для каждого образца опытным путем; Т-температура, при которой определяют значение теплоемкости образцов. Значения коэффициентов уравнении (11) представлены в таблице 2.



**Рисунок 2** – График зависимости температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из сплавов системы алюминий-олово и эталона (Al марки A7E)

**Таблица 1** – Значения коэффициентов  $a, b, p, k, ab, pk$  уравнении (10) для сплавов системы Al-Sn

Содержание олова в алюминии марки А7Е, мас.%	$a, K$	$b, c^{-1}$	$p, K$	$k \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	$a \cdot b, K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-3}, K \cdot c^{-1}$
Эталон	182.354	3.91	299.5973	0.199	0.714	5.98
0.5Sn	180.964	4.16	294.954	0.111	0.753	3.27
1.0Sn	181.592	4.17	296.218	0.119	0.757	3.51
3.0Sn	180.964	4.16	295.953	0.111	0.753	3.27
5.0Sn	181.592	4.17	295.218	0.119	0.757	3.51

В таблице 3 приведены результаты расчета температурной зависимости и удельной теплоемкости сплавов системы алюминий-олово. Видно, что в исследованном температурном интервале теплоемкость сплавов системы алюминий-олово с ростом температуры увеличивается, а от содержания олова в алюминии уменьшается.

Используя вычисленные данные теплоемкости сплавов системы алюминий - олово, и экспериментально полученные скорости охлаждения образцов, был рассчитан коэффициент теплоотдачи  $\alpha(T)$  для эталона (Al марки А7Е) и сплавов системы алюминий- олово по следующей формуле:

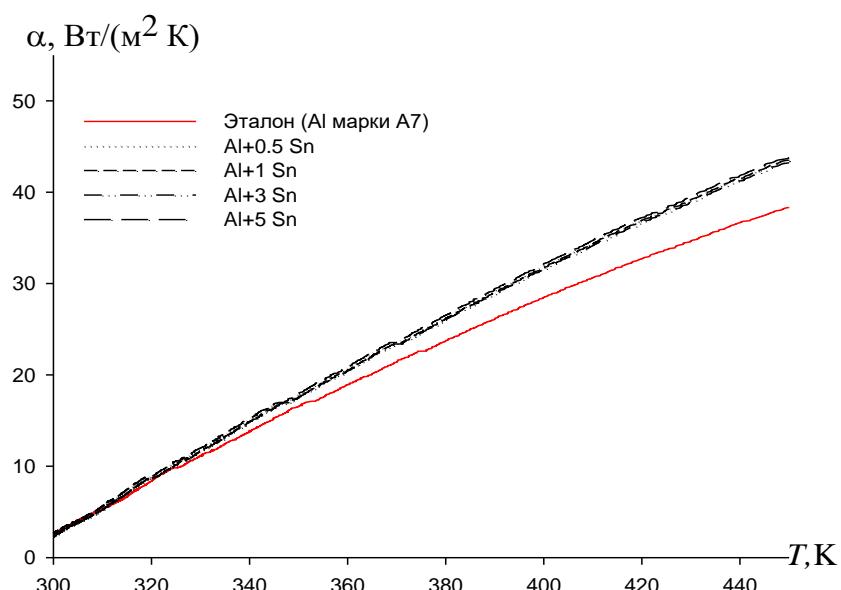
$$\alpha = \frac{C_P^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S} \quad (12)$$

**Таблица 2 –** Значения коэффициентов  $a, b, c, d$  уравнении (11) для алюминия марки А7Е, легированного оловом

Содержание олова в алюминии марки А7Е, мас.%	$a$ , Дж/(кг·К)	$b$ , Дж/(кг·К <sup>2</sup> )	$c$ , Дж/(кг·К <sup>3</sup> )	$d \cdot 10^{-4}$ , Дж/(кг·К <sup>4</sup> )	Коэффициент корреляции R
Эталон	690.098	1.0123	-0.00127	0.00913	1,0
0.5Sn	-11504.181	92.60	-0.2306	1.92	0.9954
1.0Sn	-10831.640	86.98	-0.2152	1.78	0.9958
3.0Sn	-11562.630	92.80	-0.2305	1.91	0.9956
5.0Sn	-10706.855	86.23	-0.2139	1.77	0.9957

**Таблица 3 –** Температурная зависимость удельной теплоемкости (кДж/(кг·К)) сплавов системы алюминий-олово

Содержание олова в алюминии марки А7Е, мас.%	Т.К					
	300	325	350	400	425	450
Эталон	904.14	916.29	927.97	950.24	961.01	971.65
0.5Sn	705.80	824.67	889.30	927.80	937.67	965.30
1.0Sn	700.28	816.67	881.01	920.24	928.51	951.47
3.0Sn	689.40	807.50	870.27	901.40	905.57	926.02
5.0Sn	681.10	790.99	849.225	877.10	879.92	897.47



**Рисунок 3 –** Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов системы алюминий-олово и эталона (Al марки А7Е)

Для сплавов системы алюминий-олово температурная зависимость коэффициента теплоотдачи представлена на рисунке 3. Видно, что с ростом содержания олова в алюминий коэффициент теплоотдачи уменьшается.

Для расчета температурной зависимости изменений энталпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (13)-(15) для сплавов системы алюминий-олово были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (10):

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4), \quad (13)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3), \quad (14)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (15)$$

где  $T_0 = 298,15$  К.

Результаты расчета изменений температурных зависимостей энталпии, энтропии и энергии Гиббса через 25К представлены в таблице 4. Как видно изменений энталпия и энтропия исследованных сплавов системы алюминий-олово в интервале 300-450 °К от содержания олова уменьшается, а от температуры растут, а значение энергии Гиббса имеет обратную зависимость.

**Таблица 4 –** Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминия марки А7Е, легированного оловом

Содержание олова в алюминии марки A7Е, мас.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$ , кДж/кг для сплавов					
	300 K	325K	350K	400K	425K	450K
Эталон	1.6718	24.4283	47.4825	94.4431	118.3343	142.4929
0.5Sn	1.2952	20.5579	42.0769	87.8085	111.1087	134.8402
1.0Sn	1.2853	20.3731	41.6852	87.0279	110.1241	133.5759
3.0Sn	1.2649	20.1102	41.1791	85.7965	108.3684	131.2108
5.0Sn	1.2502	19.7763	40.3693	83.8352	105.7847	127.9543
	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$ , кДж/(кг·К) для сплавов					
Эталон	0.0056	0.0784	0.1468	0.2722	0.330092	0.385323
0.5Sn	0.0043	0.0659	0.1297	0.2518	0.308278	0.362529
1.0Sn	0.0043	0.0653	0.1284	0.2495	0.305539	0.359152
3.0Sn	0.0042	0.0645	0.12693	0.2460	0.300779	0.352998
5.0Sn	0.0042	0.0634	0.1244	0.2405	0.293724	0.344406
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$ , кДж/кг для сплавов					
Эталон	-0.0052	-1.06571	-3.88971	-14.4205	-21.9546	-30.9026
0.5Sn	-0.0040	-0.87287	-3.31828	-12.9029	-19.9095	-28.2978
1.0Sn	-0.0039	-0.86534	-3.28824	-12.7855	-19.730	-28.0423
3.0Sn	-0.0039	-0.85344	-3.24634	-12.6207	-19.4624	-27.6385
5.0Sn	-0.0038	-0.84065	-3.18975	-12.3636	-19.0478	-27.0284

$T_0 = 298,15$  К.

Таким образом, получены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций (энталпия, энтропия и энергия Гиббса) для сплавов системы алюминий-олово, которые с коэффициентом корреляции  $R_{\text{кор.}} = 0,995$  описывают их изменения. Показано, что с ростом температуры удельная теплоёмкость, энталпия и энтропия сплавов системы алюминий-олово увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются. От содержания олова теплоемкость исходного сплава незначительно уменьшается.

В таблицах 5, 6 приведены обобщённые результаты исследования теплоёмкости и термодинамических функций сплавов систем Al-Sn (Pb, Sb, Bi). Из таблицы 5 видно, что значения теплоемкости с ростом температуры для алюминиевых сплавов систем Al-Sn (Pb, Sb, Bi), содержащих по 5.0 мас.% легирующего компонента растёт. Минимальное значение теплоемкости относится к сплавам системы Al-Sn, а максимальное к сплавам систем Al-Pb и Al- Sb. По величине удельной теплоемкости сплавы двойных систем уступают алюминию марки А7Е (таблица 5).

**Таблица 5** – Зависимость удельной теплоёмкости ( $\text{Дж}/(\text{кг К})$ ) алюминиевых сплавов с 5.0 мас.% оловом, свинцом, сурьмой и висмутом и эталона (Al марки А7Е) от температуры

Содержание легирующего компонента в алюминии А7Е, мас.%	Т. К					
	300	325	350	400	425	450
Эталон	904.13	916.29	927.97	950.24	961.01	971.65
5.0Sn	681.10	790.99	849.22	877.10	879.92	897.47
5.0Pb	735.79	836.29	888.79	915.79	939.79	983.29
5.0Sb	804.46	838.59	867.44	911.53	927.90	941.23
5.0Bi	774.76	823.30	856.09	889.46	897.54	904.92

**Таблица 6** – Зависимость изменений энталпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевых сплавов с 5.0 мас.% оловом, свинцом, сурьмой и висмутом и эталона (А7Е) от температуры

Содержание легирующего компонента в алюминии А7Е, мас.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$ , кДж/кг для сплавов					
	300 К	325К	350К	400К	425К	450К
1	2	3	4	5	6	7
Эталон	1.6718	24.4283	47.4825	94.4431	118.3343	142.4929
5.0% Sn	1.2502	19.7763	40.3693	83.8352	105.7847	127.9543
5.0% Pb	1.3566	40.9055	84.1856	129.3595	175.7147	223.6635
5.0% Sb	1.4857	22.0355	43.3714	87.91515	110.9149	134.2849
5.0% Bi	1.4293	21.4418	42.4633	86.2394	108.5825	131.1110

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5	6	7
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$ , кДж/(кг·К) для сплавов						
Эталон	0.0056	0.0784	0.1468	0.2722	0.3300	0.3853
5.0% Sn	0.0042	0.0634	0.1244	0.2405	0.2937	0.3444
5.0% Pb	0.0045	0.1262	0.2417	0.3481	0.4458	0.5371
5.0% Sb	0.0049	0.0707	0.1339	0.2528	0.3086	0.3620
5.0% Bi	0.0047	0.0688	0.1311	0.2479	0.3021	0.3536
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$ , кДж/кг для сплавов						
Эталон	-0.0052	-1.0657	-3.8897	-14.4205	-21.9546	-30.9026
5.0% Sn	-0.0038	-0.8406	-3.1897	-12.3636	-19.0478	-27.0284
5.0% Pb	-0.0042	-3.2879	-12.5242	-27.3116	-47.1934	-71.7876
5.0% Sb	-0.0046	-0.9562	-3.5205	-13.2334	-20.2573	-28.6459
5.0% Bi	-0.0044	-0.9270	-3.4310	-12.9556	-19.8383	-28.0416

$T_0 = 298,15$  К.

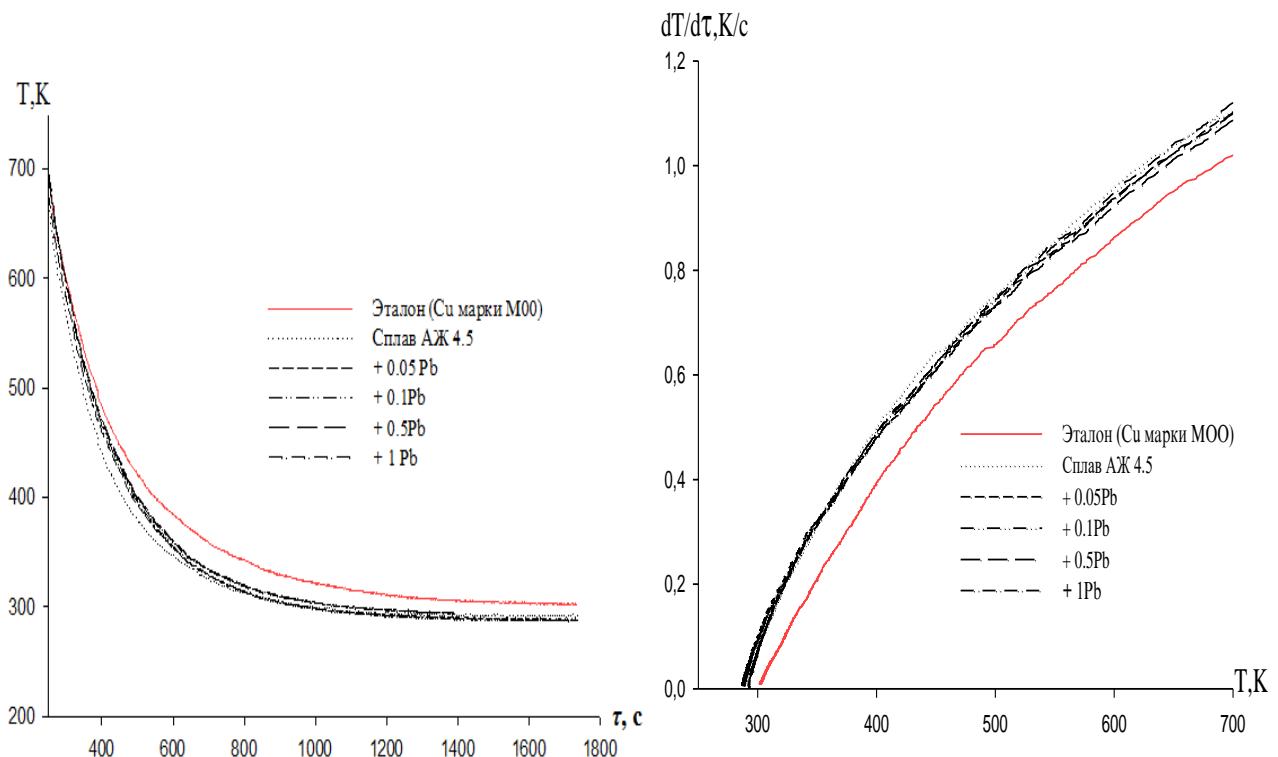
Получены полиномы описывающие температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций (энタルпия, энтропия, энергия Гиббса) сплавов двойных систем Al-Sn (Pb, Sb,Bi) в интервале температур 300 К – 450 К. С помощью полученных полиномных зависимостей показано, что с ростом температуры энタルпия и энтропия указанных сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются (таблица 6). При переходе от алюминия марки А7Е к сплавам с 5.0 мас.% олова теплоемкость, энタルпия и энтропия сплавов уменьшаются, далее к сплавам со свинцом растут и к сплавам с сурьмой и висмутом уменьшаются. Изменение энергии Гиббса имеет противоположное значение.

#### Влияние добавок свинца, олова и висмута на температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5.

По результатам проведенных экспериментов построены графики зависимости температуры образцов от времени охлаждения для сплавов системы АЖ4.5-Pb, которые приведены на рисунке 4. Видно, что процесс охлаждения для всех образцов достаточно близки друг к другу и идентично уменьшается. На кривых охлаждения термические остановки, связанные с фазовым переходом или превращением не обнаружены.

Обработкой кривых охлаждения установлены экспериментальные значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  уравнении (10), которые приведены в таблице 7.

Расчет скорости охлаждения образцов проводилось по уравнению (10). Для определения удельной теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом использовали формулу (8). Температурная зависимость удельной теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ4,5 со свинцом, описываются четырехчленным уравнением (11), значения коэффициентов которых представлены в таблице 8.



**Рисунок 4 – График зависимости температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом и эталона (Су марки М00)**

**Таблица 7 – Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  уравнений (10) для сплава АЖ4.5, легированного свинцом и эталона (Су марки М00)**

Содержание свинца в сплаве, мас.%	$a, K$	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	$p, K$	$k \cdot 10^{-12}, c^{-1}$	$ab, Kc^{-1}$	$pk \cdot 10^{-10}, Kc^{-1}$
Сплав АЖ4.5	728.04	3.61	281.27	2.82	2.62	7.93
+0.05 Pb	734.57	3.38	276.67	3.31	2.48	9.15
+0.1 Pb	761.89	3.37	275.02	3.52	2.57	9.69
+0.5 Pb	747.41	3.20	271.34	8.70	2.39	2.36
+1.0 Pb	759.87	3.25	271.84	8.51	2.47	2.31
Эталон	703.64	3.15	292.68	2.58	2.21	7.54

Результаты расчета температурной зависимости удельной теплоемкости алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом и эталона (Су марки М00) по уравнению (11) приведены в таблице 9. Как видно из таблицы 9, в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоемкость 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% свинцом – 38%, для сплава АЖ4.5 с 0,1% свинцом – 64%, для сплава с 1% свинца – 63%.

**Таблица 8** – Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  уравнении (11) для сплава АЖ4.5, легированного свинцом и эталона (Си марки М00)

Содержание свинца 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	-4401.48	31.54	-0.0594	3.68	0.9544
+0.05Pb	-2063.04	18.16	-0.034	2.11	0.9609
+0.1Pb	-3843.64	28.09	-0.052	3.2	0.9630
+0.5Pb	-2773.51	21.09	-0.038	2.32	0.9834
+1.0Pb	-2678.26	20.40	-0.036	2.21	0.9826
Эталон	324.454	0.28	$2.87 \cdot 10^{-4}$	142	1.00

**Таблица 9** – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом и эталона (Си марки М00)

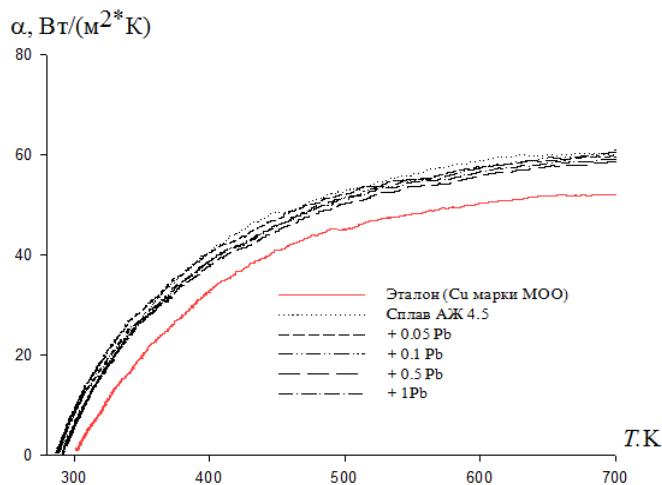
Содержание свинца в сплаве, мас.%	Т.К				
	300	400	500	600	700
Сплав АЖ4.5	0.71	1.07	1.12	1.09	1.19
+0.05Pb	0.89	1.11	1.16	1.15	1.23
+0.1Pb	0.74	1.09	1.15	1.13	1.22
+0.5Pb	0.74	1.03	1.12	1.14	1.22
+1.0Pb	0.73	1.02	1.10	1.12	1.19
Эталон	0.38	0.39	0.41	0.42	0.43

От содержания свинца рост теплоемкости при 500К составляет 1,7%, при 600 – 2,7%, при 700 К – нет роста (0%). Согласно справочник рост теплоемкости в указанном температурном интервале составляет для алюминия – 25%, железо – 50%, меди – 12%.

Таким образом, значительный рост теплоемкости у сплава АЖ4.5 со свинцом во многом определяется влиянием железа на нём. Используя вычисленные данные по теплоемкости сплава АЖ4.5, легированного свинцом и экспериментально полученные величины скорости охлаждения образцов, нами был рассчитан коэффициент теплоотдачи  $\alpha$ , (Вт/(К·м<sup>2</sup>)) для сплава АЖ4.5, легированного свинцом по формуле (12).

Для алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом температурная зависимость коэффициента теплоотдачи имеет вид (рисунок 5). Видно, что добавки свинца уменьшают величину  $\alpha$ .

Для расчета температурной зависимости изменений энталпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (11). Результаты расчетов температурной зависимости изменений энталпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава АЖ4.5 со свинцом и эталона (Си марки М00) по уравнениям (13) – (15) через 100 °К представлены в таблице 10.



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

Получены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций (энталпия, энтропия и энергия Гиббса) для сплава АЖ4.5, легированного свинцом и эталона (Cu марки М00), которые с коэффициентом корреляции  $R_{\text{корр.}} = 0,995$  описывают их изменения.

**Таблица 10** – Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом и эталона (Cu марки М00)

Содержание свинца в сплаве, мас.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$ , кДж/кг				
	300К	400К	500К	600К	700К
Сплав АЖ4.5	1.2997	93.4342	204.2437	314.2882	426.2077
+0.05Pb	1.5392	99.6997	211.3472	323.8217	438.9832
+0.1Pb	1.3776	96.3986	209.9296	323.9706	439.7216
+0.5Pb	1.3668	92.6540	201.7961	315.0333	432.5255
+1.0Pb	1.3531	91.5813	199.3944	311.0626	426.1158
Эталон	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	0.0043	0.2669	0.5140	0.7147	0.8870
+0.05Pb	0.0055	0.2987	0.5539	0.7642	0.9459
+0.1Pb	0.0046	0.2756	0.5287	0.7367	0.9150
+0.5Pb	0.0046	0.2652	0.5084	0.7148	0.8957
+1.0Pb	0.0045	0.2621	0.5023	0.7059	0.8831
Эталон	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3449
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$ , кДж/кг для сплавов					
Сплав АЖ4.5	-0.0040	-13.3399	-52.7514	-114.5451	-194.7257
+0.05Pb	-0.1177	-19.7979	-65.6083	-134.7558	-223.2159
+0.1Pb	-0.00425	-13.8519	-54.4252	-118.0481	-200.7537
+0.5Pb	-0.00422	-13.4106	-52.3796	-113.8241	-194.4686
+1.0Pb	-0.00418	-13.2601	-51.7724	-112.4749	-192.0590
Эталон	-0.0022	-6.1071	-22.2427	-46.5847	-77.9021

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

Показано, что с ростом температуры удельная теплоёмкость, энталпия и энтропия сплава АЖ4.5, легированного свинцом увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. Добавки свинца практически не влияют на теплоемкость исходного сплава АЖ4.5, уменьшает энталпию и энтропию, незначительно увеличивает значение энергии Гиббса.

Аналогичным образом исследована температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом и висмутом. В таблицах 11 и 12 обобщены зависимости теплоемкости и термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего по 1.0 мас.% олова, свинца и висмута в диапазоне температур 300-700 К. Видно, что с ростом температуры удельная теплоемкость исходного алюминиевого сплава АЖ4.5 увеличивается, а от содержания олова, свинца и висмута в целом незначительно уменьшается (таблица 11).

Установлены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций (энталпии, энтропии и энергии Гиббса) алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного с оловом, свинцом, висмутом и эталона, характеризуемые коэффициентом корреляции  $R_{\text{корр}} = 0,995$ .

**Таблица 11** – Зависимость удельной теплоёмкости ( $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ ) алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом и эталона (Си марки М00) от температуры

Содержание легирующего компонента в сплаве, мас.%	$T, \text{К}$				
	300	400	500	600	700
Сплав АЖ4.5	0.71	1.07	1.12	1.09	1.19
1,0%Sn	0.84	1.04	1.08	1.06	1.13
1.0%Pb	0.73	1.02	1.10	1.12	1.19
1.0%Bi	0.69	1.02	1.10	1.09	1.17
Эталон	0.38	0.40	0.41	0.42	0.43

С ростом температуры энталпия и энтропия алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается (таблица 12).

**Таблица 12** – Зависимость изменений энталпии, энтропии, энергии Гиббса для алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом и эталона (Си марки М00) от температуры

Содержание легирующего компонента в сплаве, мас.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж}/\text{кг}$ для сплавов				
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К
12	3	4	5	6	7
Сплав АЖ4.5	1.2997	93.4342	204.2437	314.2882	426.2077
1,0%Sn	1.5489	97.9279	205.3869	312.8859	421.8649
1.0%Pb	1.3531	91.5813	199.3944	311.0626	426.1158
1.0%Bi	1.2500	88.9100	195.3100	303.4200	413.30

Продолжение таблицы 12

1	2	3	4	5	6
Эталон	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	0.0043	0.2669	0.5140	0.7147	0.8870
1,0% Sn	0.0052	0.2810	0.5207	0.7167	0.8846
1.0% Pb	0.0045	0.2621	0.5023	0.7059	0.8831
1.0% Bi	0.0042	0.2555	0.4944	0.6938	0.8656
Эталон	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3449
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$ , кДж/кг для сплавов					
Сплав АЖ4.5	-0.00401	-13.3400	-52.7514	-114.5450	-194.7260
1,0% Sn	-0.00479	-14.4773	-54.9440	-117.1330	-197.3340
1.0% Pb	-0.00418	-13.2601	-51.7724	-112.4749	-192.0590
1.0% Bi	-0.0105	-13.2980	-51.9140	-112.8560	-192.6450
Эталон	-0.0022	-6.1072	-22.2427	-46.5847	-77.90210

В целом теплоемкость и изменений термодинамических функций алюминиевых сплавов систем АЖ4.5-Sn(Pb,Bi) показали повышение теплоемкости, коэффициент теплоотдачи, энталпии и энтропии сплавов с ростом температуры и значительный рост энергии Гиббса при переходе от сплавов с оловом к сплавам с висмутом.

### ГЛАВА 3. КИНЕТИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С КРЕМНИЕМ, ЖЕЛЕЗОМ, ОЛОВОМ, СВИНЦОМ, СУРЬМОЙ И ВИСМУТОМ

Кинетику процесса окисления металлов и сплавов исследовали методом термогравиметрии. При высоких температурах на процесс окисления металлов и сплавов влияют различные факторы. Кинетические параметры процесса окисления сплавов определяются с соблюдением определённых правила экспериментирования.

Многие сплавы используемые в технике и технологии разрушаются именно при высокой температуре. Поэтому, проблема высокотемпературного окисления сплавов, особенно алюминиевых находится под пристальным вниманием исследователей и эксплуатационников.

**Кинетика окисления алюминиевых сплавов с сурьмой и висмутом, в жидкком состоянии.** На основании диаграммы состояния системы алюминий – сурьма, для исследования были получены сплавы в широком интервале концентраций. Состав сплавов и результаты исследования, представлены в таблице 13 и на рисунках 6-9.

**Таблица 13** – Кинетические параметры процесса окисления жидких алюминиево-сурьмяных сплавов

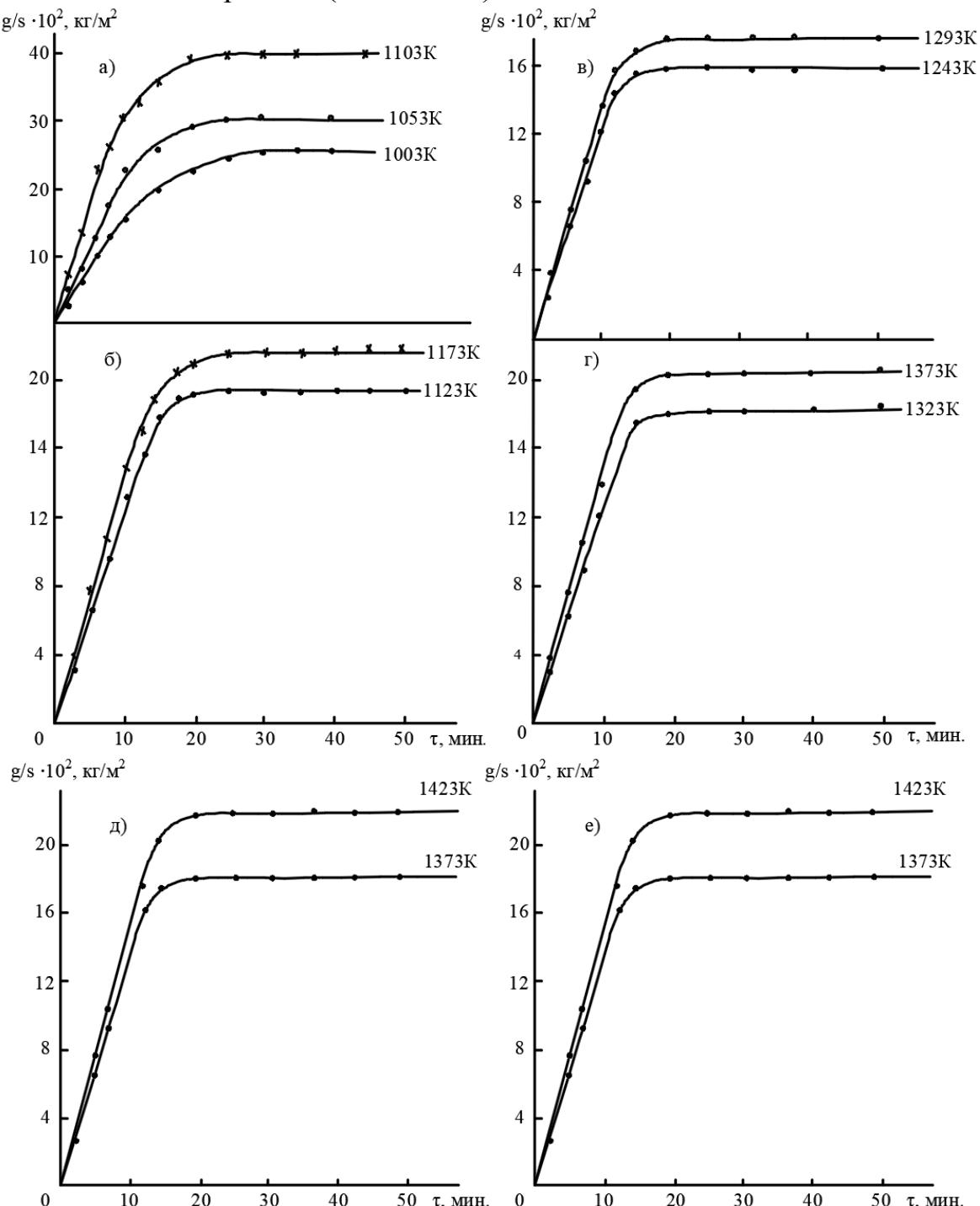
Содержание сурьмы в алюминии, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, $\text{К} \cdot 10^4$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	1003	2.73	77.12
	1053	4.21	
	1103	5.78	
0.18	973	5.0	47.62
	1023	6.6	
10.0	1123	4.16	31.76
	1173	5.0	
30.0	1243	5.2	38.4
	1293	5.8	
50.0	1323	5.9	54.76
	1373	7.01	
70.0	1373	5.4	51.41
	1423	6.3	
100.0	1023	11.6	95.72
	1073	16.8	

Окисление жидкого алюминия проводили при температурах 1003, 1053 и 1103К. Кинетические кривые представлены на рисунке 6а. С повышением температуры наблюдается рост удельной массы образца (g/s), в зависимости от времени ( $\tau$ ). В первые 15 минут наблюдается интенсивное протекание процесса окисления, при котором зависимость g/s- $\tau$  имеет прямолинейный характер. В дальнейшем, по мере формирования защитного оксидного слоя, состоящего из оксида алюминия, причём с хорошими защитными способностями, процесс окисления затормаживается, и кривые приобретают параболический вид. После 30-40 минут не наблюдается изменения удельной массы образцов. Скорость окисления при исследованных температурах составляет, соответственно  $2.73 \cdot 10^{-4}$ ;  $4.21 \cdot 10^{-4}$  и  $5.78 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}$ . с кажущейся энергией активации 77.12 кДж/моль (таблица 13).

Сплавы с содержанием 0.18 мас.% сурьмы, подвергали окислению при температурах 973К и 1023К. Для данного сплава характерно более высокое значение истинной скорости окисления по сравнению с чистым алюминием. Величина истинной скорости окисления составляет  $5.0 \cdot 10^{-4}$  и  $6.6 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  соответственно при указанных выше температурах.

Приведённые на рисунке 6б кинетические кривые относятся к сплаву, с содержанием 10 мас.% сурьмы и характеризуются интенсивным увеличением удельной массы в первые 15 минут при температурах 1173 и 1123 К. Максимальный привес при температуре 1173 К составляет  $21.3 \text{ кг}/\text{м}^2$ . Вычисленное значение кажущейся энергии активации имеет величину 31.76 кДж/моль.

Кинетические кривые окисления, приведённые на рисунке 6в показывают, что скорость окисления сплава, содержащего 30 мас.% сурьмы подчиняется параболической зависимости. С ростом температуры скорость окисления возрастает. Максимальная скорость процесса отмечена в начальный период. Со временем она замедляется и становится близкой к нулю. Скорость окисления, вычисленная по касательным, проведённым от начала координата к исследуемым участкам кривых, увеличивается с  $5.2 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup> до  $5.8 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>. Вычисленная для этого сплава, кажущаяся энергия активации, свидетельствует о том, что процесс окисления протекает с малыми энергетическими затратами (таблица 13).



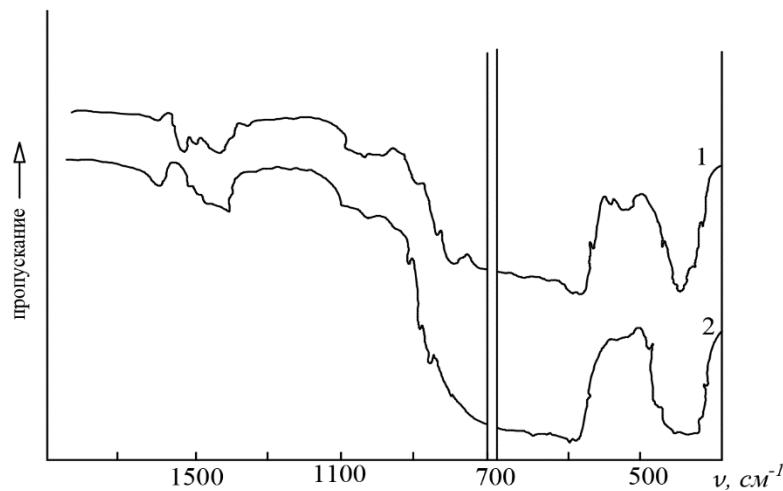
**Рисунок 6 – Кинетические кривые окисления алюминия (а) и сплавов, содержащих мас.%: 10.0 (б); 30.0 (в); 50.0 (г); 70.0 (д); и 100.0 (е) сурьмы**

Кривые окисления, характеризующие изменению массы во времени для сплава с 50 мас.% сурьмы помещены на рисунке бг имеют параболический вид и за одинаковое время окисления изменения массы образца отнесённое к поверхности составляет  $14\text{--}20 \text{ кг}/\text{м}^2$ . Истинная скорость окисления при температуре 1323 К имеет величину  $5.9 \cdot 10^{-4} \text{ кг. м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ , а при температуре 1373 К возрастает до  $7.01 \cdot 10^{-4} \text{ кг. м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Кажущаяся энергия активации при этом составляет 54.76 кДж/ моль.

Сплав, богатой сурьмой (70мас.%) окисляли при температурах 1373К и 1423 К. Кинетические кривые, характеризующие динамику формирования оксидной пленки во времени приведены на рисунке бд. Интенсивное окисление сплава наблюдается за первые 15 минут и кривые имеют прямолинейный вид. Дальнейшая выдержка образца при исследованных температурах на воздухе не приводить к заметному увеличению привеса. Окисление протекает по механизму толстых пленок и подчиняется параболическому закону. Истинная скорость окисления составляет  $5.4 \cdot 10^{-4}$  и  $6.3 \cdot 10^{-4} \text{ кг. м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ , соответственно, с кажущейся энергией активации равной 51.41 кДж/моль.

Характерной особенностью кинетических кривых окисления чистой сурьмы при температурах 1023К и 1073К является резкое увеличение удельной массы в начальных стадиях окисления (рисунок бе). Графическая зависимость удельной массы от времени первоначально характеризуется прямой линией. Результирующие кривые показывают, что пленка, образующая на поверхности расплава, пока не приобретает достаточную толщину, не может защищать расплав от окисления. Скорость окисления имеет достаточно высокие значения и составляют  $11.6 \cdot 10^{-4}$  и  $16.8 \cdot 10^{-4} \text{ кг. м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  соответственно при температурах 1023К и 1073К.

Результаты рентгенофазового анализа и ИК - спектроскопии указывают на то, что алюминиево-сурьмяные сплавы зависят как от химического состава, так и от температуры. Некоторые спектры, полученные методом ИКС, приведены на рисунке 7 в котором полосы поглощения 463, 497-510, 600, 465, 1090  $\text{см}^{-1}$  могут быть отнесены к фазам  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а 440 , 540, 580 и 690  $\text{см}^{-1}$  относятся к  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .



**Рисунок 7 – ИК-спектры продуктов окисления алюминиево-сурьмяных сплавов, содержащих 1-30; 2-50 мас.% сурьмы**

Для сравнительного анализа влияния легирующих добавок на кинетику процесса окисления алюминия, легированного сурьмой и висмутом, в таблице 14 представлен состав сплавов и обобщены их эффективная энергия активации. На основании проведённых исследований кинетики окисления алюминия, легированного сурьмой и висмутом, в жидким состоянии можно заключить, что скорость окисления растёт с повышением концентрации сурьмы и висмута. Также из таблицы 14 видно, что значение эффективной энергии активации окисления алюминия, легированного от 0.18 до 30.0 мас.% сурьмой уменьшается, что сопровождается, соответственно увеличением скорости окисления сплавов. Значение эффективной энергии активации процесса окисления, для сплавов системы Al-Bi с ростом содержания висмута в сплаве уменьшается и при этом соответственно увеличивается скорость окисления.

Динамику процесса окисления металлов и сплавов можно определить путём исследования состава продуктов, образовавшихся при окислении над расплавом и их влияния на процесс окисления.

Результаты РФА продуктов окисления сплавов системы алюминий-сурьма в виде штрих-дифрактограмм показывают, что основными продуктами окисления являются  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и  $\text{AlSbO}_4$ . Полосы поглощения при 463, 497-510, 600, 465, 1090  $\text{cm}^{-1}$  относятся к фазам  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а при 440, 540, 580 и 690  $\text{cm}^{-1}$  относятся к  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Исследование продуктов окисления алюминиево-висмутовых сплавов, методом рентгенофазового анализа показывает, что основными продуктами окисления являются  $\gamma, \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{BiAlO}_4$ . С увеличением концентрации висмута в сплавах, количество пиков на рентгенограмме, относящиеся к  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{BiAlO}_4$  увеличивается. Всё это свидетельствует о том, что преобладающей фазой продуктов окисления наряду с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  являются  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{BiAlO}_4$ .

**Таблица 14** - Зависимость эффективной энергии активации процесса окисления сплавов системы Al-Sb (Bi), в жидким состоянии

Содержание сурьмы в алюминии, мас.%	Энергия активации, кДж/моль	Содержание висмута алюминии, мас.%	Энергия активации, кДж/моль
0.0	77.12	0.0	77.12
0.18	47.12	1.0	63.05
10.0	31.76	2.0	58.94
30.0	38.40	3.0	52.83
50.0	54.76	3.4	50.43
70.0	51.41		

Анализ кинетических параметров процесса окисления сплавов показывают, что добавки висмута увеличивает окисляемость алюминия, т.е. уменьшается жаростойкость алюминия. С точки зрения влияния продуктов

окисления на окисляемость сплавов рост скорости окисления объясняется образованием оксидов состава  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{BiAlO}_4$ , которые по – видимому, разрушают оксидную плёнку алюминия и тем самым благоприятствуют доступу кислорода к поверхности расплава.

**Влияние добавок сурьмы и висмута на кинетику высокотемпературного окисления алюминиево-кремниевого сплава (АК8) в жидком состоянии.** Для установления влияния сурьмы и висмута на высокотемпературную коррозию алюминиево-кремниевого сплава с содержанием 8.0 мас.% кремния был синтезирован алюминиево-кремниевый сплав АК8 с содержанием 0.01, 0.05, 0.1 и 0.5 мас.% сурьмы и столько же висмута.

Результаты проведённых исследований по установлению кинетических и энергетических параметров и определению состава продуктов окисления представлены на рисунках 8-13 и таблицах 15-16.

Для точного анализа влияния сурьмы и висмута на окисляемость алюминиево-кремниевого сплава все сплавы подвергались окислению при одинаковых температурах, т.е. при 973 и 1023К.

На рисунках 8 а, б, в, г кинетические кривые относятся к сплавам АК8, содержащим 0.01; 0.05; 0.1 и 0.5 мас.% сурьмы, соответственно.

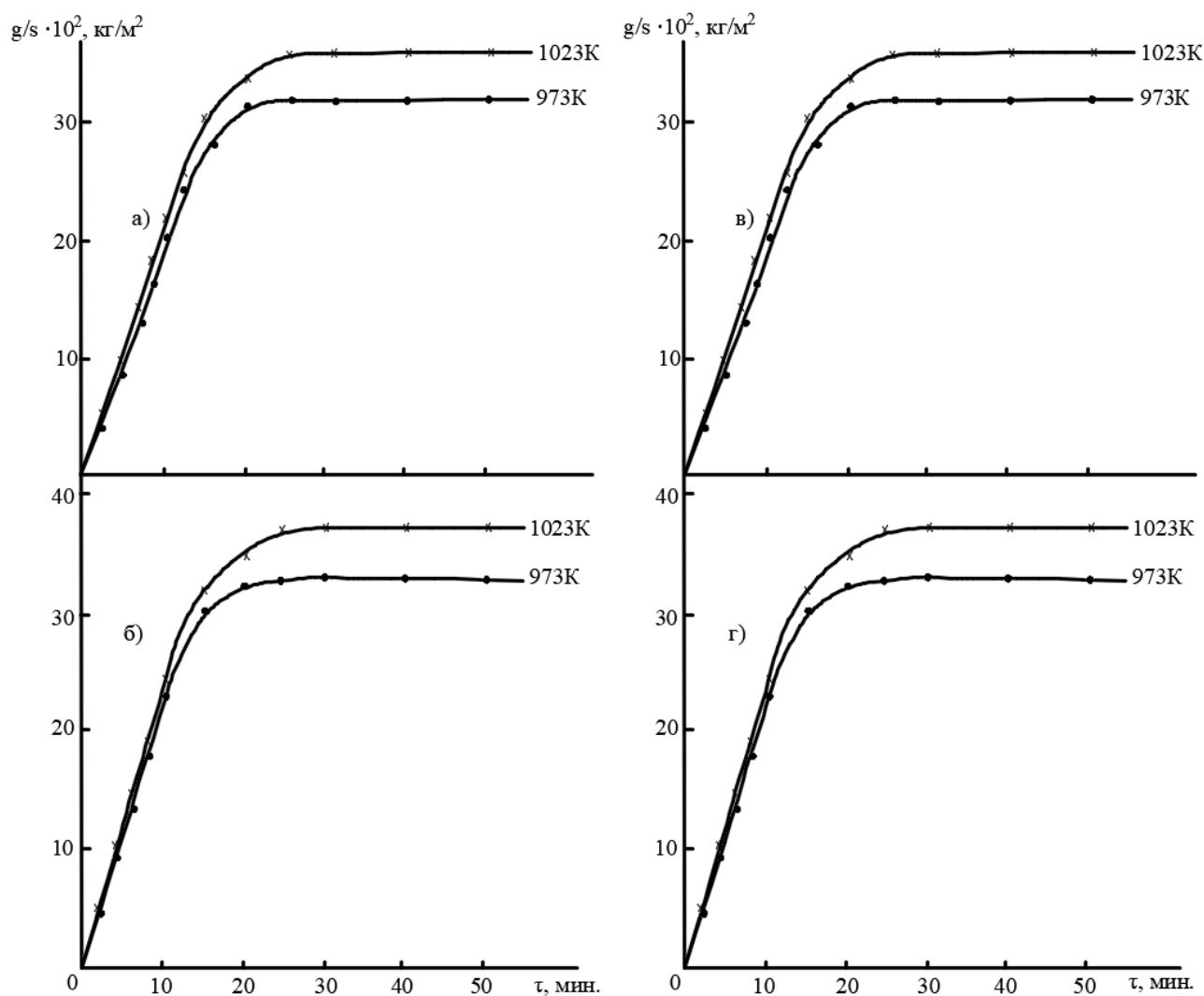
В начальный период окисление всех сплавов протекает по линейному закону. По мере увеличения толщины окисной плёнки процесс окисления замедляется. С ростом температуры процесс окисления возрастает. Характерной особенностью данных кривых являются высота уровня, при котором начинает происходить замедление скорости процесса окисления. Минимальной высотой обладают сплавы, содержащие 0.01 и 0.05 мас.% сурьмы. Высокая скорость окисления сплавов, по видимому, характеризуется тем, что образующаяся плёнка не содержит большого количества оксида алюминия и процесс окисления протекает по механизму толстых плёнок. Скорость реакции окисления  $K = g/\text{s} \cdot \tau$ , вычисленные по касательным, проведенным из начала координат к кривым, имеют порядок  $10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup>·сек<sup>-1</sup> (таблица 15).

Изохронны окисления сплавов, легированных сурьмой, соответствующие температуре 1023 К, приведены на рисунке 9. В этих условиях минимальной скоростью окисления обладают сплавы с малым содержанием сурьмы.

Для установления фаз состава продуктов окисления был выполнен рентгенофазовый анализ плёнок на установке ДРОН – 1.5. Полученные данные показывают, что одной фазой продукта окисления сплавов является  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а другая представляет  $\text{AlSbO}_4$  и  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ .

Окисление алюминиевого сплава с кремнием проводили при температурах 973–1073К. Окисление данного сплава подчиняется параболическому закону. С ростом температуры скорость окисления значительно растёт. Так, если при 973К она составляет  $3,70 \cdot 10^{-4}$ , при 1073К растёт до  $14,1 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>. Энергия активации составляет 61.12 кДж/моль.

Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АК8, легированного 0.01 мас.% висмутом, приведены на рисунке 10а. Кривые показывают, что окисление протекает по параболическому закону. Образование защитной плёнки заканчивается к 30 минутам. Истинная скорость окисления при 973, 1023 К равна, соответственно,  $4.82 \cdot 10^{-4}$ ,  $6.2 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>. Кажущаяся энергия активации имеет величину 47.65 кДж/моль (таблица 3.4).



**Рисунок 8** – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АК8, содержащего 0.01 (а), 0.05 (б), 0.1 (в), и 0.5 (г) мас.% сурьмы, в жидкоком состоянии

Окисление алюминиевого сплава АК8, содержащего 0.05 мас.% висмута (рисунок 10б), в течение 10 мин протекает по линейной зависимости от времени, далее плавно переходит в параболу.

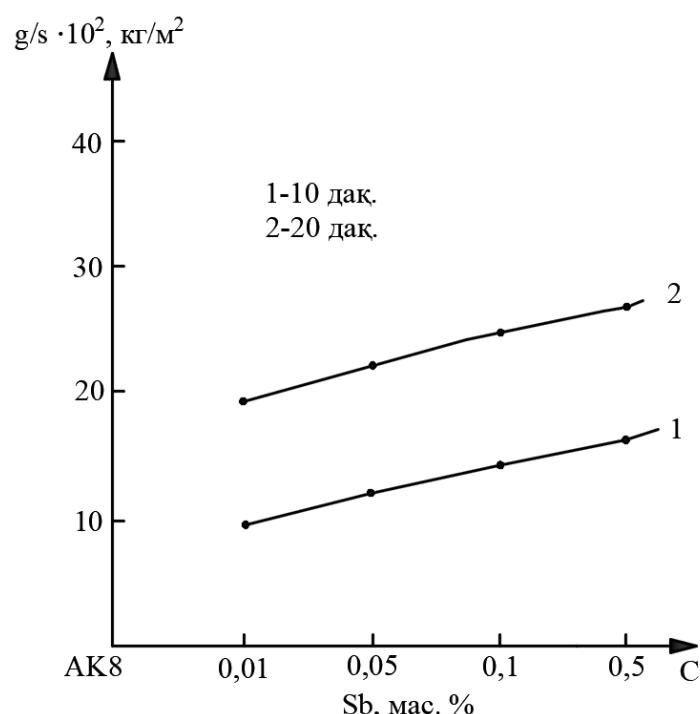
Рассчитанные значения скорости окисления изменяются от  $5.6 \cdot 10^{-4}$  до  $6.7 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>. Кажущаяся энергия активации окисления составляет 38.24 кДж/моль (таблица 16).

Из рисунка 10в видно, что начальный участок кинетических кривых окисления алюминиево-кремниевого сплава, содержащего 0.1 мас.% висмута, в

интервале температур 973-1023 К имеет линейный вид. Это подтверждает, что окисление протекает по механизму толстых пленок, т.е. защитные свойства оксидной пленки проявляются при значительных толщинах. При исследованных температурах истинная скорость окисления изменяется от  $6.22 \cdot 10^{-4}$  до  $7.43 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup> с кажущейся энергией активации равной 31,87 кДж/моль (таблица 16).

**Таблица 15** – Кинетические параметры процесса окисления алюминиево-кремниевого сплава, легированного сурьмой

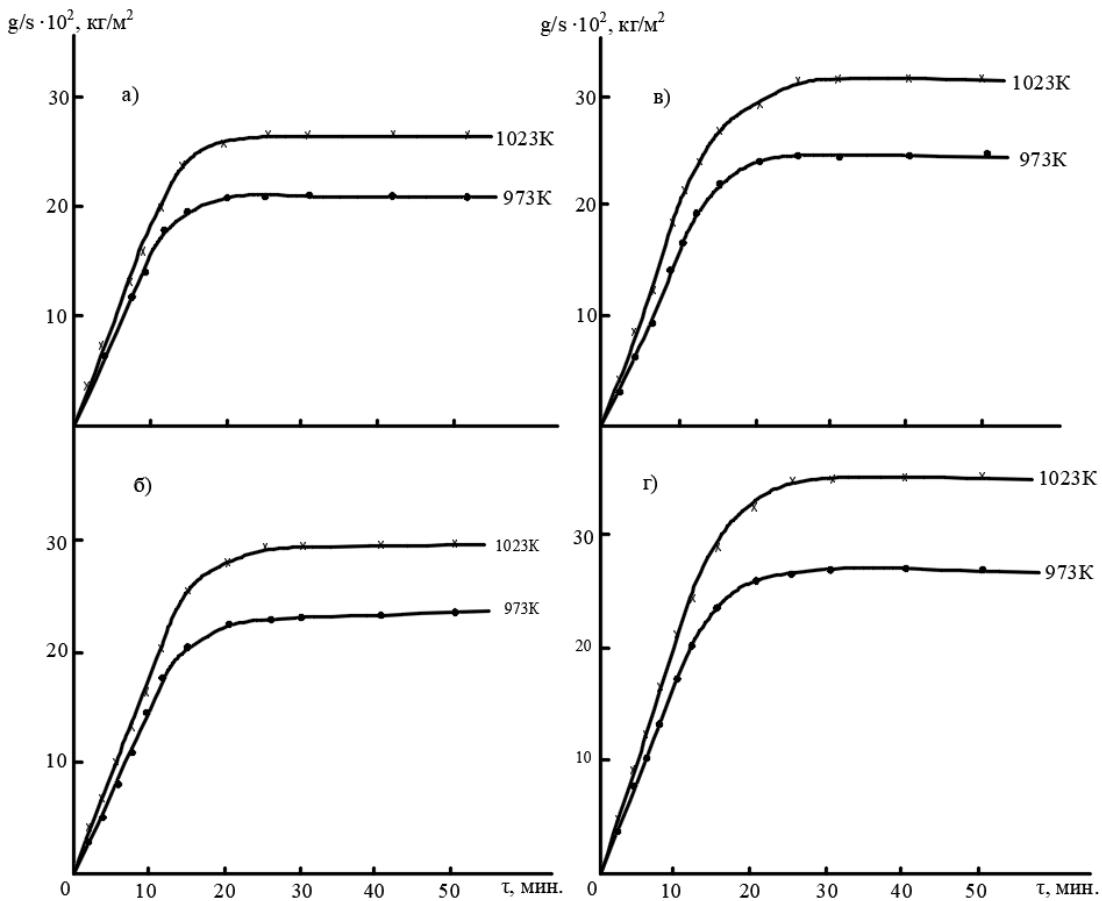
Состав сплавов, мас.%	К, кг·м <sup>-2</sup> ·сек <sup>-1</sup>			E, кДж/моль
	973 К	1023К	1073К	
AK8	$3.70 \cdot 10^{-4}$			61.12
AK8 + 0.01 Sb	$3.95 \cdot 10^{-4}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$		60.1
AK8 + 0.05 Sb	$4.36 \cdot 10^{-4}$	$6.06 \cdot 10^{-4}$	$14.1 \cdot 10^{-4}$	54.7
AK8 + 0.1 Sb	$5.1 \cdot 10^{-4}$	$6.7 \cdot 10^{-4}$		47.8
AK8 + 0.5 Sb	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$7.16 \cdot 10^{-4}$		42.5



**Рисунок 9** – Изохронны окисления алюминиевого сплава AK8, легированного сурьмой

Кинетические кривые окисления сплава, легированного 0.5 мас.% висмута, помещены на рисунке 10г. Максимальная скорость процесса отмечена в начальный период. Со временем она замедляется и становится близкой к нулю. На этом графике так же проявляется закономерность повышения скорости окисления с увеличением концентрации висмута в сплаве. Так, если сплав, содержащий 0.01 мас.% висмута, при 1023 К имеет скорость окисления  $6.21 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>, то последний с 0.5 мас.% при этой же температуре имеет

величину скорости окисления равной  $8.34 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>. Удельный вес при этой температуре для первого сплава составляет 27 мг/см<sup>2</sup>, для последнего 36 мг/см<sup>2</sup>.



**Рисунок 10** – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава AK8, содержащего 0.01 (а) и 0.05 (б) 0.1 (в) и 0.5 (г) мас.% мас.% висмута, в жидком состоянии

**Таблица 16** – Кинетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава AK8, легированного висмутом

Состав сплавов, мас.%	К, кг·м <sup>-2</sup> ·сек <sup>-1</sup>		Е, кДж/моль
	973 К	1023К	
AK8+0.01 Bi	$4.82 \cdot 10^{-4}$	$6.21 \cdot 10^{-4}$	47.65
AK8 + 0.05 Bi	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$6.7 \cdot 10^{-4}$	38.24
AK8 + 0.1 Bi	$6.22 \cdot 10^{-4}$	$7.43 \cdot 10^{-4}$	31.87
AK8 + 0.5 Bi	$7.31 \cdot 10^{-4}$	$8.34 \cdot 10^{-4}$	27.29

По результатам проведённых исследований можно выявить некоторые закономерности изменения величины, кажущейся энергии активации процесса окисления сплава AK8, легированного сурьмой и висмутом (таб.17). Из таблицы 17 видно, что при переходе от сплавов с сурьмой к сплавом с висмутом наблюдается уменьшение величины эффективной энергии активации процесса окисления сплава AK8.

**Таблица 17** – Зависимость эффективной энергии активации окисления алюминиево-кремниевого сплава АК8 с сурьмой и висмутом, в жидкоком состоянии

Содержание сурьмы и висмута в сплаве, мас.%	Энергии активации, кДж/моль			
	Добавка, мас.%			
	0.0	0.05	0.1	0.5
Sb	61.12	54.7	47.8	42.5
Bi	61.12	38.24	31.87	27.29

**Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом в твёрдом состоянии.** В различных отраслях промышленности в качестве материала для изготовления 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. Учитывая вышесказанное, при конструировании деталей и механизмов необходимо всестороннее изучение свойств этих сплавов.

В последние годы интерес к созданию и внедрению принципиально новых конструкционных материалов, обладающих повышенными механическими и демпфирующими свойствами по сравнению с традиционными материалами, возрастает. Поэтому разработка и исследование новых алюминиевых сплавов с различными легирующими компонентами, устойчивых к агрессивным средам и способных к рассеиванию энергии колебаний, являются весьма актуальными.

Кинетику окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, в твердом состоянии изучали термогравиметрическим методом. Сплавы, для исследования были получены в печах 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 18-20 и на рисунках 11-17.

Кинетику окисления исходного алюминиевого сплава АЖ4.5, в твердом состоянии исследовали при температурах 773, 823 и 873К. Сформировавшаяся оксидная плёнка в начальных стадиях процесса, по-видимому, не обладает достаточными защитными свойствами, о чём свидетельствует рост скорости окисления от температуры (таблица 18).

Окисление алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего 0.05 и 0.1 мас.% свинца (рисунок 11а,б), является более растянутым с точки зрения 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 окисления, 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  $1.99 \cdot 10^{-4}$

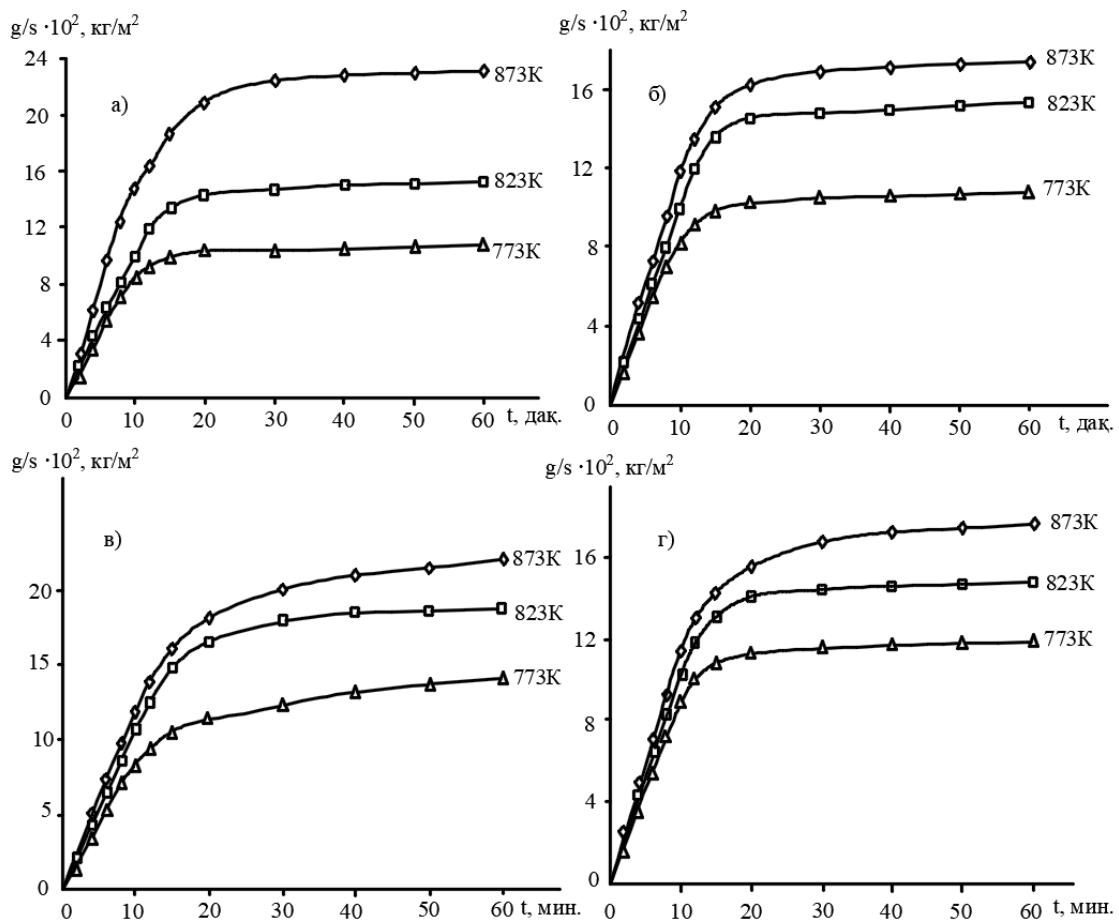
$\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$ , соответственно для выше указанных сплавов. Энергии активации окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg K - 1/T$ , составляет 157.8 и 145.3 кДж/моль, соответственно, (таблица 18).

**Таблица 18 – Влияние добавок свинца на кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АЖ4.5**

Содержание свинца в сплаве, мас.%	Температура окисления, $K$	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$ , $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$	Энергии 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	

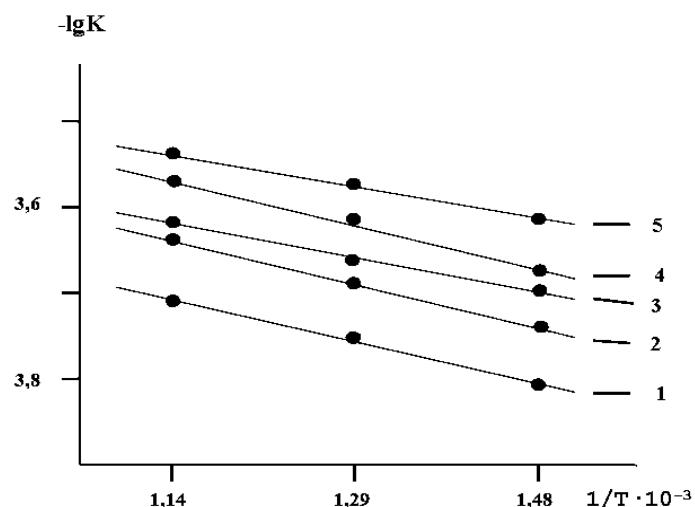
Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего 0.05 и 0.1 мас.% свинца, приведенные на рисунке 11 а,б показывают, что в течение 15 минут процесс окисления развивается практически по линейному закону, а затем протекает по параболическому. Следует отметить, что на ранних стадиях окисления происходит с образованием рыхлой (несплошной плёнки), затем по мере образования плотного оксидного слоя процесс окисления протекает с диффузионными затруднениями.

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 11 в,г. 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 18).



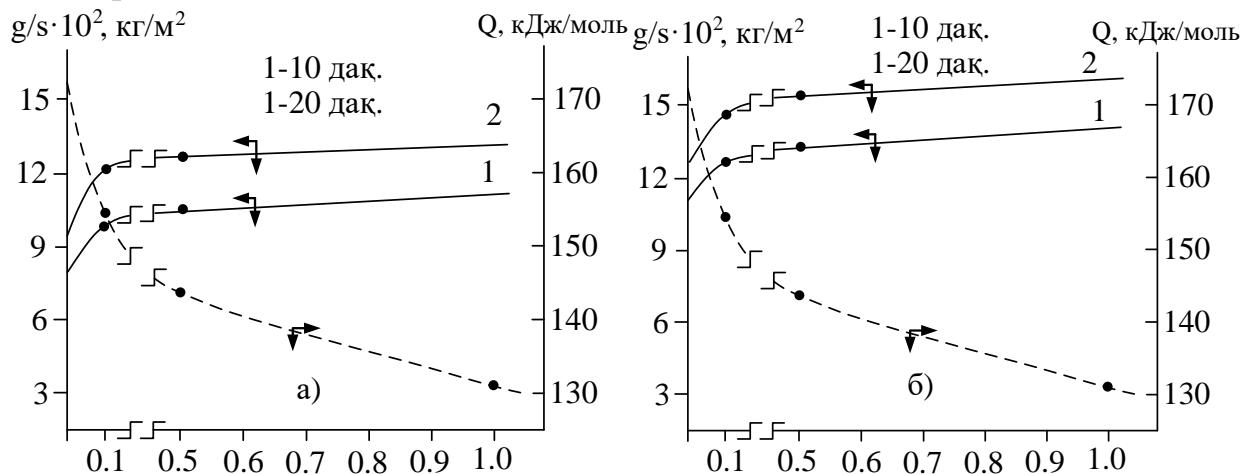
**Рисунок 11** – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного мас.% свинцом: 0.05(а); 0.1(б); 0.5(в); 1.0(г)

На рисунке 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 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

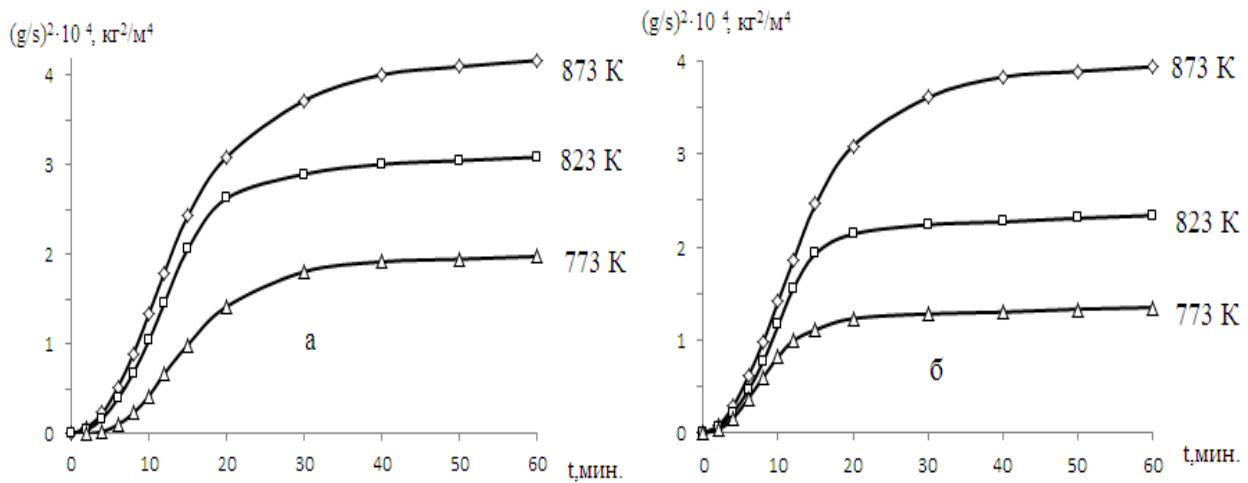
Изохронны окисления сплавов, легированных свинцом, представлены на рисунке 13. Видно, что с увеличением концентрации свинца скорость окисления уменьшается как при 10-минутной выдержке сплавов в окислительной атмосфере (кривая 1), так и при 20-минутной выдержке (кривая 2). Эта закономерность более четко выражается при 873К, о чём также свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации с ростом концентрации свинца.



**Рисунок 13 –** Изохронны окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом при 773 К(а) и 873 К(б)

Судя по нелинейной зависимости  $(g/s)^2 \cdot t$  (рисунок 14) и данным таблицы 19, следует, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости.

В результате экспериментальных исследований кинетики окисления сплавов установлено, что добавки свинца увеличивают скорость окисления исходного сплава.



**Рисунок 14 –** Квадратические кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, мас.%: 0.05(а); 0.1(б)

**Таблица 19** – Результаты обработки квадратичных кинетических кривых окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, в твердом состоянии

Содержание свинца в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических 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	$y^* = -0.5x^4 \cdot 10^{-1} + 0.000x^3 - 0.049x^2 + 1.218x^{**}$	0.991
0.05	773	$y^* = -0.6x^4 \cdot 10^{-1} + 0.0004x^3 - 0.0387x^2 + 1.501x^{**}$	0.997
	823	$y^* = -0.7x^4 \cdot 10^{-8} + 0.0002x^3 - 0.0291x^2 + 1.3029x^{**}$	0.994
	873	$y^* = -0.6x^4 \cdot 10^{-2} - 0.05x^3 - 0.0192x^2 + 1.0233x$	0.990
0.1	773	$y^* = -0.6x^4 \cdot 10^{-3} + 0.0006x^3 - 0.0481x^2 + 1.613x^{*}$	0.998
	823	$y^* = -0.6x^4 \cdot 10^{-4} + 0.0008x^3 - 0.0527x^2 + 1.5167x^{**}$	0.994
	873	$y^* = -0.6x^4 \cdot 10^{-6} + 0.001x^3 - 0.0559x^2 + 1.3428x^{**}$	0.995
0.5	773	$y^* = -0.7x^4 \cdot 10^{-7} + 0.0004x^3 - 0.0381x^2 + 1.5255x^{**}$	0.997
	823	$y^* = -0.7x^4 \cdot 10^{-5} + 0.0002x^3 - 0.0303x^2 + 1.3436x^{**}$	0.995
	873	$y^* = -0.6x^4 \cdot 10^{-4} + 0.0007x^3 - 0.0408x^2 + 1.1608x^{**}$	0.996
1.0	773	$y^* = -0.6x^4 \cdot 10^{-3} + 0.0006x^3 - 0.0486x^2 + 1.5926x^{**}$	0.996
	823	$y^* = -0.6x^4 \cdot 10^{-4} + 0.0008x^3 - 0.0521x^2 + 1.4537x^{**}$	0.998
	873	$y^* = -0.6x^4 \cdot 10^{-6} + 0.0009x^3 - 0.0525x^2 + 1.2968x^{**}$	0.995

Примечание:  $y^*$  - привес массы сплавов  $((\text{g}/\text{s})^2 \text{кг}/\text{м}^2)$ ;  $x^{**}$  - продолжительность времени окисления (мин).

Обобщенные величины энергии активации и обработки кинетических кривых окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом, различной концентрации (таблицы 20,21) показывают, что среди сплавов наибольшее значение энергии активации имеют сплавы с оловом (таблица 20).

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  $10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ ; выявлено, что самые максимальные значения кажущейся энергии активации имеет алюминиевый сплав АЖ4.5 с 1.0 мас.% оловом, а минимальные – относятся к сплаву, легированного 1.0 мас.% свинцом.

Результаты рентгенофазового анализа плёнок продуктов окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом показывают, что продукты окисления указанных сплавов состоят из следующих

простых и сложных оксидов:  $\gamma$ ,  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ;  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SnO}_2$ ;  $\text{PbO}$ ;  $\text{PbO}_2$ ;  $\text{FeO}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Al Sb O}_4$ ;  $\text{Bi Al O}_4$ ;  $\text{FeAlO}_3$ ;  $\text{Fe}_{0.130}\text{Al}_{1.83}\text{O}_4$ ;  $\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$ ;  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ;  $\text{Pb Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ;  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  и  $\text{Fe}_{1.874}\text{Sn}_{0.096}\text{O}_3$ .

**Таблица 20** – Зависимость энергии активации процесса окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, в твердом состоянии от содержания олова, свинца и висмута

Содержание компонентов в сплаве, мас.%	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 21** – Результаты математической обработки кинетических кривых окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом, в твёрдом состоянии

Содержание Sn, Pb и Bi в сплаве. мас.%	Температура окисления. К	Полиномы кинетических кривых окисления алюминиевого сплава АЖ4.5. с оловом, свинцом и висмутом в твёрдом состоянии	Коэффициент корреляции R.
0.0	773	$y^* = -0.5x^4 \cdot 10^{-3} + 0.000x^3 - 0.059x^2 + 1.948$	0.997
	873	$y^* = -0.5x^4 \cdot 10^{-1} + 0.000x^3 - 0.049x^2 + 1.218$	0.991
1.0 Sn	773	$y^* = 0.000x^3 - 0.051x^2 + 1.547$	0.996
	873	$y^* = 0.000x^3 - 0.044x^2 + 1.229$	0.989
1.0 Pb	773	$y^* = -0.6x^4 \cdot 10^{-3} + 0.0006x^3 - 0.0486x^2 + 1.5926$	0.996
	873	$y^* = -0.6x^4 \cdot 10^{-6} + 0.0009x^3 - 0.0525x^2 + 1.2968$	0.995
1.0 Bi	773	$y^* = 0.000x^3 - 0.036x^2 + 1.407$	0.996
	873	$y^* = 0.000x^3 - 0.035x^2 + 1.156$	0.986

Примечание:  $y^*$  - привес массы сплавов  $((\text{g}/\text{s})^2\text{kg}/\text{m}^2)$ ;  $x^{**}$  - продолжительность времени окисления (мин).

## ГЛАВА 4. КОРРОЗИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ЖЕЛЕЗОМ, КРЕМНИЕМ, ОЛОВОМ, СВИНЦОМ, СУРЬМОЙ И ВИСМУТОМ

При изучении электрохимических свойств, сплавов систем  $\text{Al-Sb}$ ,  $\text{Al-Bi}$ ,  $\text{Al-Si-Sb}$ ,  $\text{Al-Si-Bi}$ , АЖ4.5-Bi, АЖ4.5-Sn, АЖ4.5-Pb, был использован нижеследующий метод получения, подготовки и исследования сплавов. Сплавы, для исследования получали в шахтных лабораторных печах типа СШОЛ из алюминия марок А85 и АО, кремния марки КР0, сурьмы и висмута марки "чистый". Сплав АЖ4.5 извлекли непосредственно из одного электролизных цехов Таджикской Алюминиевой Компании ГУП «ТАЛКО». Далее данный сплав был легирован с оловом, свинцом и висмутом марки

«чистый». Дальнейшим исследованиям подвергали сплавы, вес которых отличался от веса шихты не более чем на 1 мас.%. Из полученных сплавов, в графитовой изложнице отливали цилиндрические образцы диаметром 8 мм и длиной 140мм, торцевая часть которых служил рабочим электродом.

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

В данном разделе работы приведены результаты исследования анодного поведения алюминиевых сплавов с сурьмой и висмутом, в среде раствора 3%-ного NaCl.

Известно, что система Al-Sb является эвтектической. В равновесии находится фаза SbAl и Al. Эвтектика в системе Al-Sb образуется при 1.0 мас.% Sb и температуре 675°C. Растворимость сурьмы в алюминии при эвтектической температуре составляет менее 0.10 мас.%.

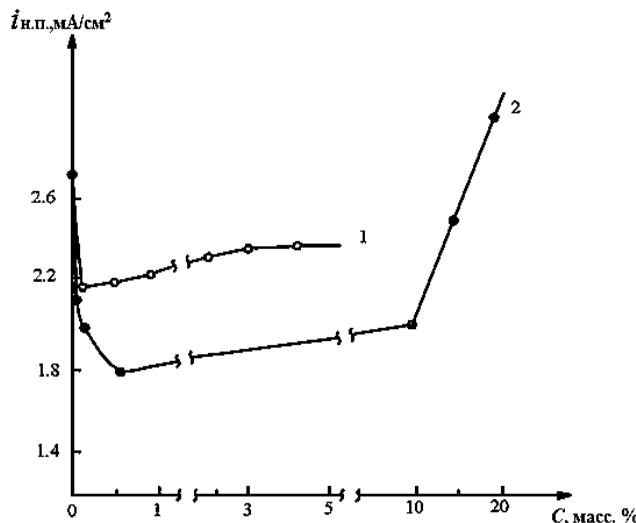
Результаты исследования представлены на рисунках 15-17 и в таблицах 22,23.

На рисунке 15 представлена зависимость плотности тока, начала пассивации сплавов систем Al-Sb и Al-Bi от содержания сурьмы и висмута в них. Видно, что добавки сурьмы и висмута в пределах до 0.1 мас.% вызывают резкое уменьшение плотности тока начала пассивации; в дальнейшем с ростом концентраций легирующего элемента до 20 мас.%  $i_{h.n.}$  заметно увеличивается. Резкое повышение  $i_{h.n.}$  с ростом концентрации сурьмы в алюминии отмечается при значительно больших концентрациях легирующего элемента. Из рисунка 15 видно, что по абсолютной величине  $i_{h.n.}$  образцов алюминиево-сурьмяных сплавов лежат ниже, чем алюминиево-висмутовых сплавов. По видимому, это связано с образованием более устойчивой защитной плёнки на поверхности алюминиево-сурьмяных сплавов, по сравнению со сплавами системы Al-Bi. Следует отметить, что при концентрациях сурьмы в алюминии более 5 мас.%, поверхность электрода покрывается тонкой плёнкой чёрного цвета, что связано на наш взгляд с его селективным растворением и обогащением у поверхности электрода.

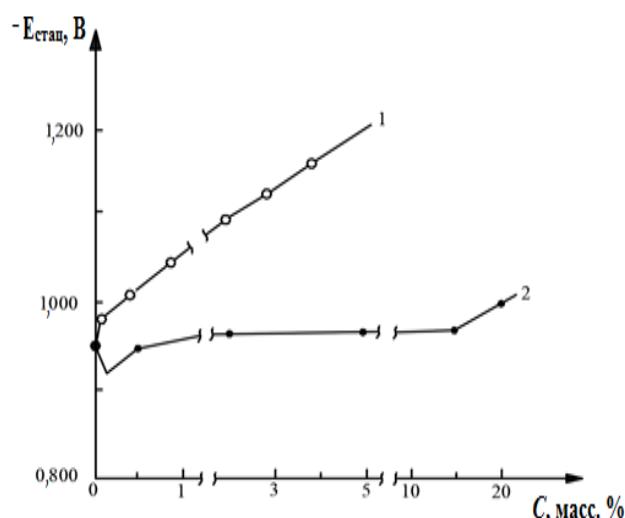
На рисунке 16 приведены кривые, характеризующие зависимость изменения стационарного потенциала ( $E_{стаци.}$ ) алюминиевых сплавов от содержания сурьмы и висмута в них. Как видно, наблюдается определенная зависимость  $E_{стаци.}$  от содержания легирующих металлов. При малых добавках сурьмы и висмута (до 0.1 мас.%) наблюдается некоторый сдвиг стационарного потенциала в положительную область. В дальнейшем, с ростом концентрации легирующего элемента происходит сдвиг стационарного потенциала в отрицательную область, особенно у сплавов системы алюминий – висмут.

На рисунке 17 приставлены потенциодинамические поляризационные кривые, характеризующее анодное поведение алюминиевых сплавов, содержащих сурьму и висмута. На потенциодинамических кривых сплавов и алюминия, хорошо выявляются активно-пассивная, пассивная и транспассивная

области. При скоростях развертки потенциала 10 мВ/с, на потенциодинамических кривых область активно-пассивного состояния проявляется слабо. У сплавов, по сравнению с алюминием, на потенциодинамических кривых область активно-пассивного состояния смешена в сторону положительных значений потенциалов.



**Рисунок 15** – Зависимость плотности тока начала пассивации  $i_{н.п.}$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) потенциодинамических кривых (10 мВ/с) от содержания висмута (1) и сурьмы (2) в алюминии



**Рисунок 16** – Зависимость стационарного потенциала ( $E_{стаци.}$ , В) от содержания висмута (1) и сурьмы (2) в алюминии

**Таблица 22** – Электрохимические характеристики (х.с.э.) сплавов системы алюминий-висмут (скорость развертки потенциала 10 мВ/с, в среде 3%-ного раствора NaCl)

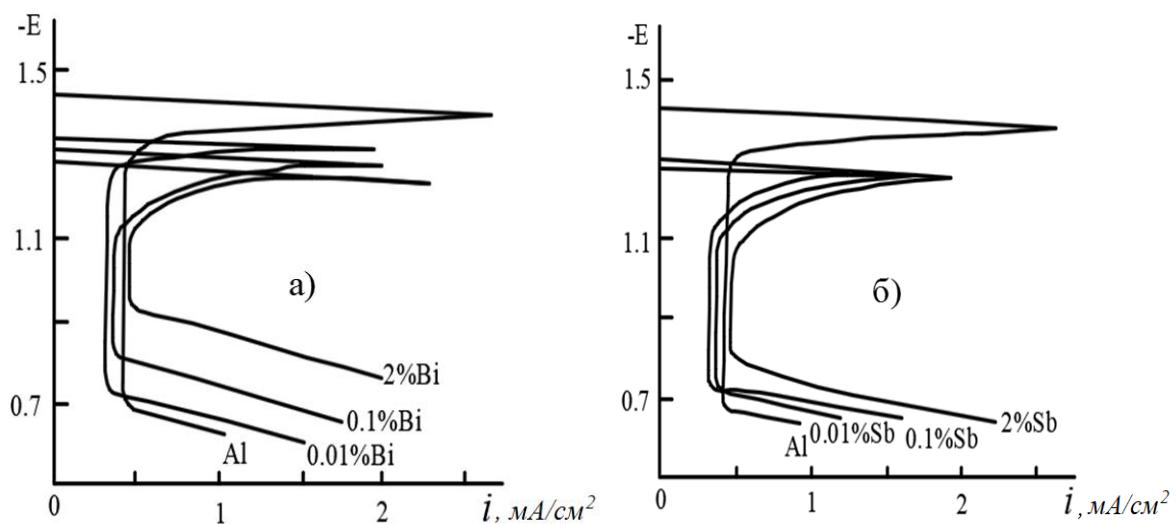
Содержание висмута в алюминии, мас.%	$-E_{ст}$	$-E_{н..п.}$	$-E_{п.п.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{реп}$	$i_{н.п.}$	$i_{п.п.}$
	В					$\text{mA}/\text{cm}^2$	
0.00	0.94	1.44	1.37	0.70	0.75	2.60	0.40
0.005	0.93	1.34	1.10	0.74	0.76	1.98	0.28
0.01	0.93	1.33	1.10	0.74	0.75	1.98	0.32
0.03	0.93	1.30	1.15	0.74	0.76	1.95	0.32
0.07	0.93	1.30	1.15	0.84	0.80	1.94	0.32
0.10	1.02	1.30	1.15	0.84	0.85	1.86	0.34
0.50	1.04	1.28	1.15	0.95	0.97	2.20	0.36
1.00	1.07	1.28	1.20	0.96	0.97	2.25	0.36
2.00	1.12	1.29	1.19	0.97	0.98	2.24	0.40
3.50	1.15	1.29	1.20	0.97	0.99	2.30	0.40
4.00	1.22	1.30	1.20	0.97	0.98	2.30	0.41

Протяжённость активно-пассивной области у сплавов, содержащих до 0,1 мас.% легирующего элемента меньше, чем у чистого алюминия (рисунок

17). С ростом концентрации легирующего элемента происходит рост величины плотности токов начальной пассивации и полной пассивации. Это в свою очередь сопровождается сдвигом потенциала питтингообразования в отрицательную область, и как следствие этого происходит значительное сужение протяжённости пассивной области на потенциодинамических кривых, что в целом свидетельствует об ухудшении коррозионной устойчивости сплавов. Следует отметить, что добавки висмута более интенсивно сужают ширину пассивной области на потенциодинамических кривых, чем добавки сурьмы.

**Таблица 23** – Электрохимические характеристики (х.с.э.) сплавов системы алюминий-сурьма (скорость развертки потенциала 10 мВ/с, в среде 3%-ного раствора NaCl)

Содержание сурьмы в алюминии, мас.%	$-E_{cm}$	$-E_{u.n}$	$-E_{n.n.}$	$-E_{n.o}$	$-E_{pen}$	$-i_{u.n.}$	$-i_{n.n}$
	<i>B</i>					$mA/cm^2$	
0.00	0.94	1.44	1.37	0.70	0.75	2.66	0.40
0.01	0.91	1.30	1.13	0.74	0.75	1.72	0.32
0.03	0.91	1.31	1.13	0.74	0.75	1.71	0.32
0.07	0.90	1.31	1.13	0.74	0.76	1.72	0.31
0.10	0.90	1.31	1.13	0.75	0.77	1.72	0.32
0.50	0.93	1.29	1.13	0.80	0.81	1.78	0.32
2.00	0.93	1.29	1.12	0.85	0.89	1.90	0.44
5.00	0.94	1.30	1.11	0.90	0.92	1.96	0.44
10.00	0.94	1.30	1.05	0.91	0.93	2.00	0.45
15.00	0.94	1.31	1.04	0.91	0.95	2.50	0.45
20.00	0.98	1.30	1.01	0.92	0.96	2.90	0.45



**Рисунок 17** – Потенциодинамические (10 мВ/с) кривые алюминиево-висмутовых (а) и алюминиево-сурьмяных (б) сплавов. Е-потенциал (В) i-плотность тока ( $mA/cm^2$ )

Таким образом, установлен двойственный характер влияния добавок висмута и сурьмы на электрохимические свойства алюминия. Это означает, что при концентрациях легирующего элемента до 0,1 мас.% наблюдается уменьшение токовых показателей коррозионного процесса, а при более высоких концентрациях сурьмы и висмута происходит рост плотности тока начальной пассивации и уменьшение протяженности пассивной области на потенциодинамических кривых, что свидетельствует об ухудшении коррозионной стойкости сплавов.

Обобщённые результаты исследования коррозионно-электрохимических характеристик сплавов систем Al-Sb, Al-Bi представлены в таблице 24.

Сравнительный анализ электрохимических характеристик (х.с.э.) сплавов систем Al-Sb (Bi) показывает, что алюминиевым сплавом с малыми добавками сурьмы и висмута соответствуют пониженные значения плотности токи начала пассивации ( $i_{n.p.}$ ) и полной пассивации ( $i_{p.p.}$ ). С повышением содержания сурьмы и висмута в алюминии, стационарный потенциал ( $E_{ct.}$ ), потенциалы питтингообразования ( $E_{п.о.}$ ) и репассивации ( $E_{реп.}$ ) смешаются в отрицательную область. При этом потенциалы  $E_{п.о.}$  и  $E_{реп.}$  у сплавов алюминия с 20 мас.% Sb и 4.0 мас.% Bi смешаются в отрицательную область, соответственно на 220, 275 и 210, 230 мВ по сравнению с нелегированным металлом (таблица 24).

**Таблица 24** – Электрохимические характеристики (х.с.э.) сплавов систем алюминий-сурьма и алюминий-висмут (скорость развертки потенциала 10 мВ/с), в среде электролита 3%-ного NaCl.

Содержание Sb и Bi в алюминии, мас.%		$-E_{cm}$	$-E_{n.p.}$	$-E_{n.n.}$	$-E_{n.o.}$	$-E_{pen}$	$i_{n.p.}$	$i_{n.n.}$
		<i>B</i>					<i>mA/cm<sup>2</sup></i>	
Sb	0.00	0.94	1.44	1.37	0.70	0.75	2.66	0.40
	0.10	0.90	1.31	1.13	0.75	0.77	1.72	0.32
	2.00	0.93	1.29	1.12	0.85	0.89	1.90	0.44
	5.00	0.94	1.30	1.11	0.90	0.92	1.96	0.44
	10.0	0.94	1.30	1.05	0.91	0.93	2.00	0.45
	20.0	0.98	1.30	1.01	0.92	0.96	2.90	0.45
Bi	0.00	0.94	1.44	1.37	0.70	0.75	2.60	0.40
	0.10	1.02	1.30	1.15	0.84	0.85	1.86	0.34
	0.50	1.04	1.28	1.16	0.95	0.97	2.20	0.36
	2.00	1.12	1.29	1.19	0.97	0.98	2.24	0.40
	3.00	1.15	1.29	1.20	0.97	0.98	2.30	0.40
	4.00	1.22	1.30	1.20	0.97	0.98	2.30	0.41

Также из таблицы 24 видно, что добавки сурьмы и висмута в пределах до 0.10 мас.% вызывают уменьшение плотности токи начала пассивации; в дальнейшем с ростом концентрации легирующего элемента токи начала пассивации ( $i_{n.p.}$ ) и полной пассивации заметно увеличиваются. Это в свою очередь сопровождается сдвигом потенциала питтингообразования в

отрицательную область, что в целом свидетельствует об ухудшении коррозионной устойчивости сплавов к питтинговой коррозии. Видно, что по абсолютному значению ( $i_{\text{н.п.}}$ ) алюминиево-сурьмяные сплавы уступают алюминиево-висмутовым сплавом. По-видимому, это связано с образованием более устойчивой защитной плёнки на поверхности алюминиево-висмутовых сплавов, по сравнению со сплавами системы алюминий-сурьмы.

### **Исследование влияние добавок сурьмы и висмута на электрохимическую коррозию алюминиево-кремниевого сплава АК8.**

*Исследование влияния добавок сурьмы на электрохимическую коррозию литьевого алюминиево-кремниевого сплава АК8, в нейтральной среде.* Зависимость стационарного потенциала (потенциала коррозии) металлов и сплавов от времени играют важную роль в установлении состояния пассивации поверхности в различных средах. Алюминиевые сплавы, в частности силумины, широко используются, как конструкционные материалы. Поведение силуминов частично исследовано в кислых и щелочных средах.

В данном разделе представлены результаты исследования потенциала коррозии алюминиево-кремниевого сплава АК8 от времени и содержания сурьмы, в среде 3%-ного электролита NaCl.

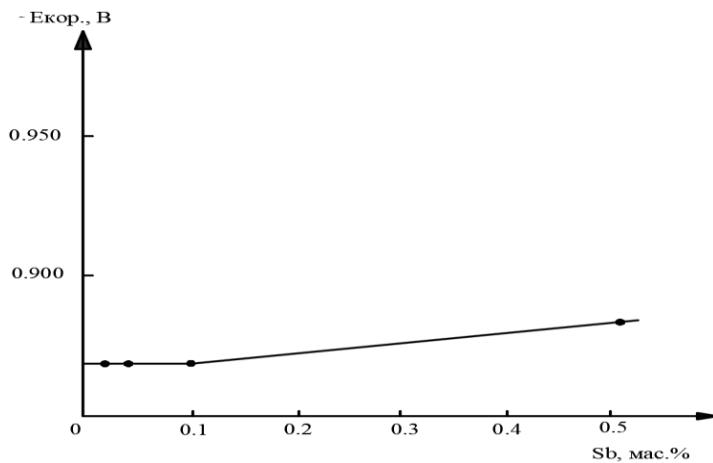
Зависимость потенциала коррозии (-E, В, х.с.э.) алюминиево-кремниевого сплава АК8 с добавками сурьмы от времени в электролите 3%-ного хлорида натрия представлены в таблице 25. Как видно, при легировании силумина АК8 (8,0% кремния) сурьмой в незначительных количествах отмечается сдвиг потенциала в отрицательную сторону. Потенциал коррозии силумина устанавливается быстрее при добавлении сурьмы. Легирование силумина АК8 сурьмой переводит поверхность образцов в пассивное состояние.

**Таблица 25 –** Зависимость потенциала коррозии (-E, В, х.с.э.) сплава АК8 от содержания сурьмы и времени

Время, в минутах	Содержание Sb в сплаве АК8, масс. %				
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0.15	0.962	1.046	1.057	1.060	1.074
0.30	0.952	1.043	1.045	1.049	1.057
0.45	0.950	1.010	0.970	0.975	1.043
1	0.939	0.945	0.905	0.902	1.015
3	0.927	0.890	0.890	0.885	0.920
5	0.925	0.870	0.880	0.885	0.900
10	0.905	0.865	0.879	0.880	0.885
20	0.890	0.865	0.876	0.875	0.885
30	0.870	0.865	0.868	0.870	0.880
40	0.860	0.865	0.865	0.865	0.875
50	0.855	0.860	0.860	0.865	0.875
60	0.845	0.850	0.860	0.860	0.870
90	0.840	0.850	0.856	0.856	0.865
120	0.835	0.850	0.850	0.850	0.855

Изменение потенциала коррозии образцов сплавов от концентрации сурьмы показано на рисунке 18. Как видно из рисунка, кривая зависимости стационарного потенциала силумина AK8 от концентрации сурьмы имеет прямолинейный характер. Небольшой минимум на кривой зависимости потенциала коррозии от содержания сурьмы соответствует сплавам, содержащим 0.05 ваз.% сурьмы. Дальнейшее увеличение концентрации сурьмы в силумине AK8 приводит к смещению потенциала в отрицательную область, что свидетельствует об ухудшении коррозионной стойкости сплавов.

Анодное поведение силумина AK8 с добавками сурьмы, в среде 3%-ного раствора хлорида натрия, нами исследовано при скорости развёртки потенциала 10 мВ/с. Результаты исследования представлены на таблице 26 и в рисунках 19-20.



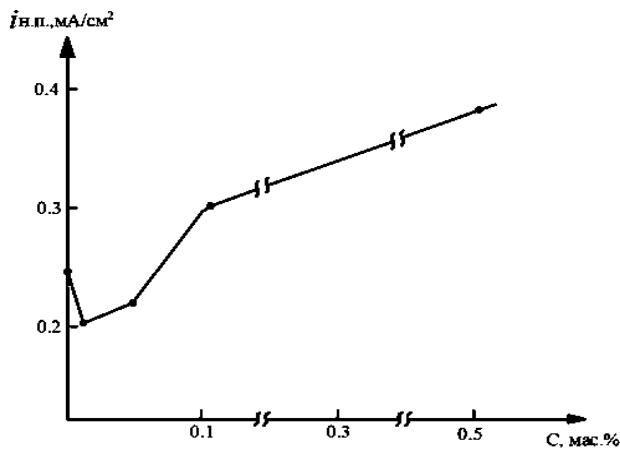
**Рисунок 18** – Зависимость потенциала коррозии силумина AK8 от концентрации сурьмы, в среде 3%-ного электролита NaCl

Анализ потенциодинамических кривых показывает, что силумины с малыми добавками сурьмы характеризуются низкими значениями плотности токов начала пассивации ( $i_{\text{н.п.}}$ ) и полной пассивации, при этом потенциал коррозии с повышением содержания сурьмы в силумине, потенциалы питтингообразования и репассивации ( $E_{\text{реп.}}$ ) смещаются в отрицательную область. Дальнейшее увеличение содержания сурьмы до 0,5 мас.%, приводит к возрастанию всех электрохимических характеристик сплавов (таблице 26).

**Таблица 26** – Электрохимические характеристики (х.с.э.) силумина AK8 с добавкой сурьмы в средах 3%-ного раствора Na Cl (скорость развёртки потенциала 10 мВ/с)

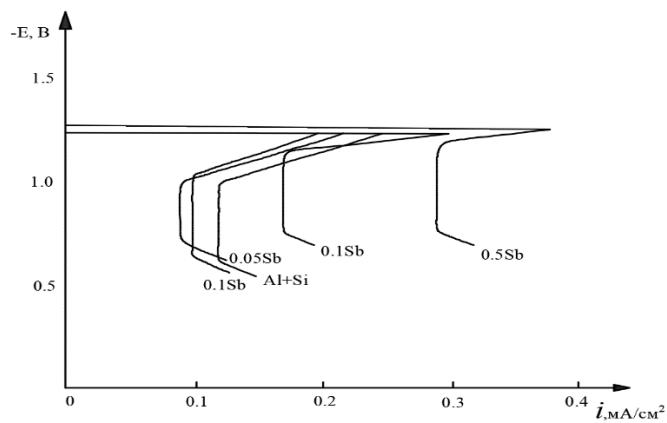
Содержание сурьмы в силумине	$-E_{\text{ст.}}$	$-E_{\text{н.п.}}$	$-E_{\text{п.п.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{реп.}}$	$i_{\text{н.п.}}$	$i_{\text{п.п.}}$
	В					$\text{mA}/\text{cm}^2$	
0.00	0.670	1.25	1.00	0.630	0.690	0.25	0.12
0.01	0.870	1.25	1.03	0.660	0.700	0.20	0.10
0.05	0.870	1.25	1.10	0.720	0.722	0.22	0.09
0.10	0.870	1.25	1.10	0.760	0.764	0.30	0.17
0.50	0.878	1.27	1.20	0.770	0.771	0.38	0.29

На рисунке 19 представлена зависимость плотности тока начальной пассивации сплава АК8 от содержания сурьмы в них. Видно, что добавки сурьмы в пределах до 0.05 масс % вызывают резкое уменьшение плотности тока начала пассивации. В дальнейшем, с ростом концентрации легирующего элемента до 0.5 мас.%, плотность тока начала пассивации ( $i_{\text{н.п.}}$ ) заметно увеличивается. По-видимому, это связано с образованием более устойчивой защитной плёнки на поверхности силумина, т.е. модифицирующим влиянием на структуру алюминиево-кремниевой эвтектики, как составляющей структуру силуминов.



**Рисунок 19** – Влияние добавок сурьмы на плотность тока начала пассивации потенциодинамических кривых (10 мВ/с) силумина АК8, в среде 3% - ного электролита NaCl

На рисунке 20 представлены, потенциодинамические поляризационные кривые, характеризующие анодное поведение силумина, легированного сурьмой.



**Рисунок 20** – Анодные потенциодинамические (10 мВ/с) кривые силумина, легированного сурьмой. На кривых показано содержание сурьмы в силуминах

Потенциодинамические кривые иллюстрируют возникающей области активно-пассивной, пассивной и транспассивной областях. Добавка сурьмы в количестве 0.5 мас.% смещает область активно – пассивного состояния в отрицательную сторону. Сплавы, содержащих до 0,05 мас.% сурьмы имеют

малую протяженность активно-пассивной, чем у силуминов. Увеличение концентрации сурьмы способствует росту величины плотности тока начала и полной пассивации. Такая ситуация порождает сдвиги потенциала питтингообразования в отрицательную область и, по этому причине происходит укорачивание протяжённости пассивной области на потенциодинамических кривых. Подобная картинка свидетельствует об ухудшении коррозионной устойчивости сплавов. Следует отметить, что большие добавки сурьмы более интенсивно уменьшают ширину пассивной области на потенциодинамических кривых, чем её незначительные количества.

Таким образом, установлен двойственный характер влияния сурьмы: до 0.05 mass% наблюдается уменьшение токовых показателей коррозионного процесса, а при более высоких концентрациях сурьмы происходит рост плотности тока начала пассивации и уменьшение протяженности пассивной области на потенциодинамических кривых, что свидетельствует об ухудшении коррозионной стойкости сплавов.

Обобщенные результаты исследования коррозионно-электрохимических характеристик силумина AK8 с добавкой сурьмы и висмута в среде 3%-ного раствора NaCl представлены в таблице 27.

**Таблица 27 – Электрохимические характеристики (-E, х.с.э.) силумина AK8 с добавкой сурьмы и висмута в среде электролита 3%-ного NaCl (скорость развёртки потенциала 10 мВ/с)**

Содержание Sb и Bi в сплаве, мас.%		$-E_{ct}$	$-E_{h..p}$	$-E_{p..p}$	$-E_{p..o}$	$-E_{rep}$	$i_{h..p}$	$i_{p..p}$
		B					mA/cm <sup>2</sup>	
Sb	0.00	0.670	1.25	1.00	0.630	0.690	0.25	0.12
	0.01	0.870	1.25	1.03	0.660	0.700	0.20	0.10
	0.05	0.870	1.25	1.10	0.720	0.722	0.22	0.09
	0.10	0.870	1.25	1.10	0.760	0.764	0.30	0.17
	0.50	0.878	1.27	1.20	0.770	0.771	0.38	0.29
Bi	0.00	0.870	1.25	1.00	0.630	0.690	0.25	0.12
	0.01	0.890	1.25	1.10	0.730	0.770	0.18	0.08
	0.05	0.900	1.25	1.10	0.760	0.780	0.20	0.10
	0.10	0.913	1.30	1.10	0.820	0.835	0.27	0.20
	0.50	0.928	1.32	1.10	0.830	0.837	0.41	0.35

Данные таблицы 27 показывают, что силумин марки AK8 с добавками 0.01-0.05 сурьмы и висмута обладает более низким значением плотности токов начала пассивации ( $i_{h..p}$ ) и полной пассивации ( $i_{p..p}$ ), чем нелегированный сплав. В дальнейшем с повышением содержания сурьмы и висмута в силумине AK8 значения плотности токов начала пассивации ( $i_{h..p}$ ) и полной пассивации ( $i_{p..p}$ ) заметно увеличиваются. При этом стационарный потенциал коррозии ( $E_{ct}$ ), потенциалы питтингообразования ( $E_{p..o}$ ) и репассивации ( $E_{rep}$ ) с повышением содержания сурьмы и висмута в силумине AK8 смещаются в отрицательную область.

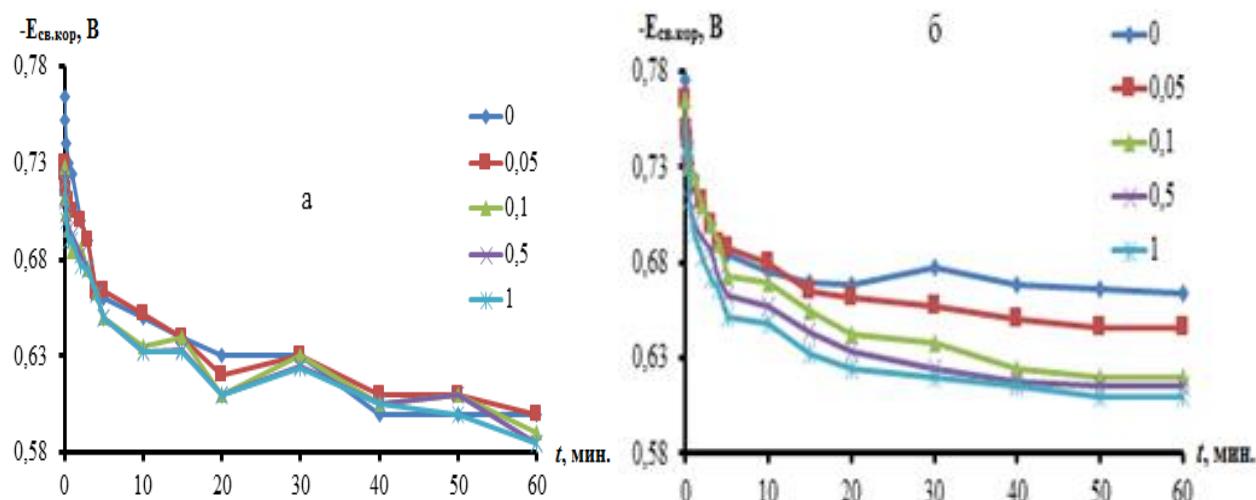
Таким образом, установлен двойственный характер влияния сурьмы и висмута на коррозионно -электрохимические характеристики сплавов АК8, т.е. до 0.05 мас.% наблюдается уменьшение токовых показателей коррозионного процесса, а при более высоких концентрациях сурьмы и висмута происходит рост плотности тока начала пассивации и смещение потенциалов питтингообразования ( $E_{\text{п.о.}}$ ) и репассивации ( $E_{\text{реп.}}$ ) в отрицательной области. Это свидетельствует о том, что малые добавки сурьмы и висмута улучшают коррозионную стойкость сплавов, а при более высоких концентрациях сурьмы и висмута, наоборот происходит рост скорости коррозии сплавов.

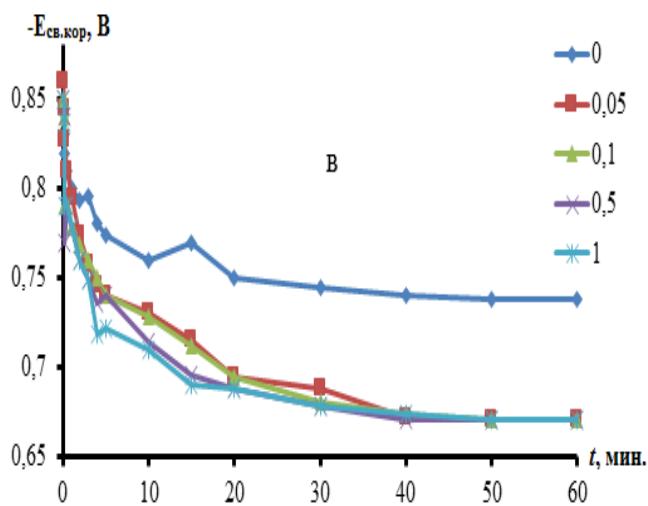
**Влияние добавок олова, свинца и висмута на анодное поведение алюминиевого сплава АЖ4.5 в нейтральной среде.** Исследование анодного поведения алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, проводили в среде электролита  $\text{NaCl}$ , различной концентрации. Сплав АЖ4.5 извлеклось непосредственно из одной электролизных ванн алюминиевой компании ГУП «ТАЛКО».

Фактически, на основе данного металла, необходимо разработать сплав, не разбавляя его более чистым металлом и превратить некондиционный металл для реализации на сторону.

Зависимость потенциала свободной коррозии алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, от времени в среде 0.03; 0.3; 3.0%-ного раствора хлорида натрия представлена на рисунке 21.

Как видно из рисунка 21, со временем в течении часа во всех изученных средах,  $E_{\text{с.к}}$  исходного сплава и легированных свинцом сплавов смещаются в положительную сторону. Однако наиболее отрицательное значение потенциала приобретают сплавы, в среде электролита 3%-ного  $\text{NaCl}$ . С увеличением концентрации свинца в сплаве АЖ 4.5 потенциалы также облагораживаются. Сплавы со свинцом, аналогичны исходному сплаву, с ростом концентрации хлорид-ионов отмечается падение потенциала свободной коррозии ( $E_{\text{с.к.}}$ ). Следует отметить, что изменение потенциал свободной коррозии носит временной характер и определяет закон формирования защитных плёнок на поверхности исследуемых образцов.





**Рисунок 21** – 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

В таблице 28 приведены коррозионно-электрохимические характеристики сплава АЖ 4.5, легированного свинцом, в среде раствора хлорида натрия. Как видно из таблицы 28 по мере увеличении концентрации свинца в исходном сплаве АЖ 4.5 во всех исследованных концентрациях среды наблюдается смещение потенциала коррозии ( $E_{кор.}$ ) в положительную область, а также потенциалов питтингообразования ( $E_{п.о.}$ ) и репассификации ( $E_{реп.}$ ). Указанные потенциалы в среде раствора NaCl (3%) имеют более отрицательное значение, как в наиболее агрессивной среде. Интересен тот факт, что коррозия сплава АЖ 4.5 с 1 мас.% свинцом в среде раствора 0.03%-ного NaCl равняется -0.700В, тогда в 3%-ном NaCl он равняется -0.928В. Если в исходном сплаве АЖ 4.5 достигает указанный потенциал, то процесс коррозии снижается в 2-раза. Это положительно влияет на скорость электрохимического процесса коррозии, т.е. замедляется анодный процесс у легированных свинцом сплавов.

В тройных сплавах, в результате измельчения структуры эвтектики  $\alpha$ -Al+FeAl<sub>3</sub>, которые образованы под действием модифицирующего эффекта свинца, потенциал смещается в положительную сторону. При этом электрохимические параметры процесса коррозии, облагораживаются. Одним из способов нарушение пассивного состояния сплавов алюминия заключается в питтингообразовании. Когда потенциал пробоя (питтинга) возрастает до установленной величины, коррозия автокаталически поддерживается за счет изменения состава раствора, в котором уменьшается всплошную питтинга. Почти все алюминиевые сплавы склонны к питтинговой коррозии, поскольку значения потенциалов пробоя в одинаковых средах мало различаются.

Процесс питтингообразования в случае добавки свинца в количестве 1% (мас.) потенциал сплава АЖ 4.5 значительно облагораживается и вызывает уменьшению скорости коррозии. По своим электрохимическим характеристикам, рассмотренные сплавы вполне могут применяться в качестве

протекторной защиты от коррозии стальных сооружений. Достигнутые потенциалы коррозии в пределах  $-0.738 \div -0.670$ , в растворе NaCl (3%), могут с разностью потенциала  $-0.35\text{В}$  обеспечить защиту стальных конструкций и изделий в пределах 90 – 95%.

**Таблица 28** – 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	
		$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{кор.}}$	$-E_{n.o.}$	$-E_{p.n.}$	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						$A/m^2$	$g/m^2 \cdot ч$
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

Обобщённые результаты исследования коррозионно-электрохимических характеристик алюминиевых сплавов систем АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) представлены в таблицах 29, 30.

Анализ электрохимических характеристик алюминиевых сплавов систем АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) показывает, что с ростом концентрации олова, свинца и висмута потенциалы свободной коррозии ( $-E_{\text{св.кор.}}$ ) и питтингообразования ( $-E_{n.o.}$ ) смещаются в отрицательную область по сравнению с исходным алюминиевым сплавом АЖ4.5 (таблица 29). 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. Это свидетельствует о нарушении пассивной поверхности образцов при контакте с электролитом.

Следует отметить, что независимо от содержания легирующего компонента, величина потенциала свободной коррозии при переходе от слабого электролита к более сильному электролиту уменьшается.

**Таблица 29** – Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ( $-E_{\text{св.кор.}}$ , 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 в сплаве, мас.%	Сплавы с Sn		Сплавы со Pb		Сплавы с Bi	
		$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
0.03	-	0.482	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	0.646	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

В таблице 30. приведена зависимость скорости коррозии сплавов систем АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) от содержания олова, свинца и висмута, в среде электролита NaCl. Видно, что с ростом концентрации хлорид-иона в электролите плотность тока коррозии и, соответственно, скорость коррозии алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом увеличивается.

Данная зависимость характерна для всех сплавов независимо от их состава и особенностей физико-химических свойств легирующего элемента. Наблюдается уменьшение скорости коррозии при переходе от алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом к сплавам со свинцом и висмутом, что связано со свойствами самих олова, свинца и висмута. Для алюминиевого сплава АЖ4.5 также характерен рост скорости коррозии с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите (таблица 30).

Положительное действие олова, свинца, висмута на анодное поведение 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 модификации структуры эвтектики ( $\alpha - \text{Al} + \text{FeAl}_3$ ), которая является основной фазой сплавов. Добавки олова, свинца, висмута значительно измельчают структуру эвтектики ( $\alpha - \text{Al} + \text{FeAl}_3$ ), изменяя величину кристаллов фазы  $\text{FeAl}_3$  в эвтектике.

**Таблица 30** – Зависимость скорости коррозии алюминиевых сплавов систем АЖ4.5- Sn (Pb, Bi) от содержания олова, свинца и висмута в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание Sn, Pb, Bi в сплаве, мас.%	Скорость коррозии					
		сплавов с Sn		сплавов со Pb		сплавов с Bi	
		$i_{\text{корр.}} \cdot 10^2$ , А/м <sup>2</sup>	K · 10 <sup>3</sup> , г/м <sup>2</sup> ·час	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^2$ , А/м <sup>2</sup>	K · 10 <sup>3</sup> , г/м <sup>2</sup> ·час	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^2$ , А/м <sup>2</sup>	K · 10 <sup>3</sup> , г/м <sup>2</sup> ·час
0.03	-	0.012	4.02	0.012	4.02	0.012	4.02
	0.05	0.011	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	0.013	4.52	0.012	4.02	0.011	3.69
	1.0	0.012	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	0.015	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

Сравнительный анализ анодного поведения алюминиевых сплавов систем АЖ4.5- Sn (Pb, Bi) показывает, что легирование Sn, Pb и Bi алюминиевого сплава АЖ4.5 до 1.0 мас.% увеличивает его анодную устойчивость в 1.5-2 раза, в среде раствора NaCl. При этом с увеличением концентрации легирующего компонента потенциалы свободной коррозии и питтингообразования сдвигаются в отрицательную сторону, а с увеличением концентрации хлорид иона в электролите уменьшаются, а скорость коррозии увеличивается.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### *Основные научные результаты диссертации:*

1. В диссертационной работе приведены сведения по разработке способов синтеза двойных алюминиевых сплавов систем Al-Sn (Pb, Sb, Bi) и сплавов АК8; АЖ4.5, легированными оловом, свинцом, сурьмой и висмутом с учетом диаграмм состояний данных систем [12,32-А].

2. На основании проведенных исследований физико-химических свойств установлены следующие закономерности: температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплавов систем Al-Sn (Pb, Sb, Bi) и АЖ4.5- Sn (Pb, Bi);

- выявлено, что значение теплоемкости с ростом температуры для всех алюминиевых сплавов систем Al-Sn (Pb, Sb, Bi) растёт, а от количества добавок легирующих компонентов уменьшается. Определено, что минимальное

значение теплоемкости относится к сплавам системы Al-Sn, а максимальное к сплавам систем Al-Pb и Al-Sb [2,22-А];

- впервые получены полиномы, описывающие температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций (энталпия, энтропия, энергия Гиббса) сплавов двойных систем Al-Sn (Pb, Sb, Bi) в интервале температур 300 К – 450 К. С помощью полученных полиномных зависимостей показано, что с ростом температуры энталпия и энтропия указанных сплавов увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. Добавки олова, свинца, сурьмы и висмута в изученном концентрационном интервале (0,5 – 5,0 мас.%) уменьшают энталпию, энтропию и увеличивают значение энергии Гиббса [2,27-А];

- установлены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций (энталпия, энтропия и энергия Гиббса) алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом, висмутом, характеризуемые коэффициентом корреляции  $R_{\text{корр}} = 0,995$  [1,6,9-А];

- установлено, что с ростом температуры и содержания легирующего компонента теплоемкость алюминиевого сплава АЖ4.5 уменьшается, а при переходе от сплавов с оловом к сплавам со свинцом величина теплоемкость незначительно растёт, к сплавам с висмутом уменьшается [1,6,37-А];

- исследования изменений термодинамических функций 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 незначительное повышение энталпии, энтропии и снижение энергии Гиббса [1,6,35,38-А].

3. Методом термогравиметрии исследованы кинетические и энергетические параметры процесса высокотемпературного окисления алюминиево–сурьмяных и алюминиево–висмутовых сплавов в жидким состоянии, а также сплавов АК8 и АЖ4.5, легированных оловом, свинцом, сурьмой и висмутом в твердом состоянии. Показано, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону, а средняя скорость окисления имеет порядок  $10^{-4} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$  [16,32-А].

На основании проведенных исследований установлены следующие закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик процесса окисления сплавов:

- кинетические и энергетические параметры процесса высокотемпературного окисления алюминиевых сплавов систем Al-Sb (Bi) в жидком состоянии показывают, что с повышением содержанию сурьмы и висмута скорость окисления алюминия растёт, а значение эффективной энергии активации уменьшается [33-А];

- температурная и концентрационная зависимость скорости окисления алюминиевых сплавов систем Al-Sb(Bi) показывают, что алюминиево–висмутовые сплавы имеют более высокие значения скорости окисления, чем алюминиево – сурьмяные сплавы [16-А];

- установлено влияние добавок сурьмы и висмута на кинетические параметры высокотемпературного окисления литейного алюминиево-кремниевого сплава АК-8. Выявлено, что малые добавки сурьмы и висмута до (0,05 мас. %) незначительно увеличивают окисляемость литейного сплава АК-8. Скорость окисления сплавов при исследованных температурах имеют порядок  $10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>. сек<sup>-1</sup> [32-А].

- определено, что у алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом, наблюдается общая тенденция к увеличению скорости окисления с повышением температуры и концентрации в сплаве легирующего компонента до 1.0 мас. %; величины привеса оксидной пленки алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом близки между собой [34,36,37-А];

- выявлено, что значение эффективной энергии активации процесса окисления сплава АЖ4.5 с содержанием олова, свинца и висмута до 1.0 мас.% при переходе от сплавов с оловом к свинцу уменьшается, а от сплавов со свинцом к висмуту увеличивается [34,36,37-А].

4. Методами РФА и ИК-спектроскопии идентифицированы фазовые составляющие продуктов окисления исследованных сплавов. Определена их роль в процессах окисления. Установлено, что продукты окисления двойных и тройных сплавов состоят из простых и сложных оксидов:  $\gamma, \alpha - Al_2O_3$ ;  $Sb_2O_3$ ;  $\beta-Bi_2O_3$ ;  $Bi_2O_3$ ;  $SnO_2$ ;  $PbO$ ;  $PbO_2$ ;  $FeO$ ;  $Fe_2O_3$ ;  $Al Sb O_4$ ;  $Bi Al O_4$ ;  $FeAlO_3$ ;  $Fe_{0.130} Al_{1.83} O_4$ ;  $Al_2Fe_2O_6$ ;  $Al_3Fe_5O_{12}$ ;  $Pb Fe_{12}O_{19}$ ;  $Al_{13} Fe_4$  и  $Fe_{1.874} Sn_{0.096} O_3$  [31,37-А].

5. Потенциодинамическим методом со скоростью развёртки потенциала 10 мВ/с изучены электрохимические характеристики сплавов алюминия с сурьмой и висмутом в среде электролита 3% -ного хлорида натрия. Установлен двойственный характер влияния добавок висмута и сурьмы на электрохимические свойства алюминия, т.е. при малых добавках легирующего элемента (до 0,1 мас. %), наблюдается уменьшение токовых показателей коррозии, а при более высоких концентрациях сурьмы и висмута происходит рост плотности тока начала пассивации и уменьшения протяжённости пассивной области, что свидетельствует об ухудшении коррозионной стойкости сплавов [18,32,50,51-А].

6. Определены влияние сурьмы и висмута на электрохимические свойства алюминиево - кремниевого сплава марки АК – 8, в среде 3 % -ного электролита хлорида натрия. Установлен оптимальный состав легирующих компонентов (0,05 мас. %), улучшающих коррозионную стойкость литейного алюминиево-кремниевого сплава марки АК- 8 в нейтральной среде [12,13,17,20-А].

7. 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 электролита NaCl различной концентрации. 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 [10,14,18-А].

8. Электрохимические характеристики алюминиевых сплавов систем АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) показывает, что с ростом концентрации олова, свинца и висмута потенциалы свободной коррозии ( $-E_{\text{св.корр}}$ ) и питтингообразования ( $-E_{\text{п.о.}}$ ) смещаются в отрицательную область по сравнению с исходным алюминиевым сплавом АЖ4.5, а с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите уменьшаются, а скорость коррозии увеличивается [14,47,48-А].

9. Проведённые исследования явились теоритической основой для разработки состава новых алюминиевых сплавов на основе систем АЖ4.5-Sn (Pd, Bi), которые защищены 5 малыми патентами Республики Таджикистан [21,23,24,25-А].

10. Разработана установка для измерения теплоёмкости и теплопроводности веществ, которая защищена малым патентом Республики Таджикистан № TJ 877, МПК G01N25/00; G01N1/20; G01K17/08. Установка внедрена в практике исследования ГНУ «Института химии им. В.И. Никитина» НАНТ, ГНУ «Центра исследования инновационных технологий» при НАНТ и ГНУ «Физико-технический институт им. С. Умарова» НАНТ. Данная установка позволяет одновременно произвести измерения теплоемкости нескольких образцов в широком интервале температур с высокой точностью и автоматической обработкой результатов измерений [22-А].

***Рекомендации по практическому использованию результатов:***

- разработанная установка, для измерения теплоёмкости и теплопроводности веществ внедрена при выполнении научно-исследовательских работ при Институте химии им. В.И. Никитина НАНТ, ГНУ «Центра исследования инновационных технологий» при НАНТ и Физико-технического института им. С. Умарова НАНТ;
- сплавы с наибольшей стойкостью к окислению могут использоваться для получения жаростойких изделий из них;
- полученные новые данные по свойствам исследованных сплавов пополняют банк термодинамических характеристик;
- по совокупности результатов могут быть применены для разработки новых многокомпонентных сплавов;
- отдельные результаты работ можно рекомендовать студентам средних и высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Металлургия цветных металлов»;
- полученные сплавы могут использоваться в качестве протекторов защиты от коррозии стальных сооружений и конструкций.

**СПИСОК НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ  
СТЕПЕНИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

*Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК при  
Президенте Республики Таджикистан:*

[1-А]. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и изменении термодинамических функций сплава АЖ4.5 с висмутом. / И.Н. Ганиев, А.Г.

**Сафаров, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов, К. Кабутов // Журнал Металлы. -2020. -№ 1. -С. 21-29 (Scopus).**

[1-А]. Ganiev, I.N. Temperature dependence of the specific heat and the changes in the thermodynamic functions of a bismuth-bearing AZh4.5 Alloy / I.N. Ganiev, A.G. Safarov, F.R. Odinaev, U.Sh. Yakubov, K. Kabutov // Russian Metallurgy (Metally). - 2020. -No. 1. -P. 17-24.

[2-А]. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов системы Al-Sn / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, М.Дж. Асоев, У.Ш. Якубов, Ф.Р. Одинаев, К. Кабутов // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. -2020. -№ 3 -С 54-60.

[3-А]. Ганиев, И.Н. Теплофизические и термодинамические свойства сплавов системы Al - Bi / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, М.Дж. Асоев, У.Ш. Якубов, К.К. Кабутов // Вестник Казанского государственного технического университет им. А.Н.Туполева. -2020. -№3. -С. 32-34.

[4-А]. Ганиев, И.Н. Влияние добавок меди на теплоемкость и термодинамические функции алюминия марки А7 / И.Н. Ганиев, А.Р. Рашидов, Х.О. Одиназода, А.Г. Сафаров, Дж.Х. Джайлоев // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. -2020. -№ 3. -С. 4-12 (Scopus).

[4-А]. Ganiev, I.N. Influence of copper additives on heat capacity and thermodynamic functions of A7E brand aluminum / I.N. Ganiev, A.R. Rashidov, H.O. Odinazoda, A.G. Safarov, J.H. Jayloev // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. - 2020. -Vol. 61. -No. 4. -P. 397-403.

[5-А]. Ганиев, И.Н. Влияния лития на удельную теплоемкость и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АБ1 / И.Н. Ганиев, М.Т. Назарова, У.Ш. Якубов, А.Г. Сафаров, М.З. Курбонова // Термофизика высоких температур. -2020. -Т. 58. -№ 1. -С. 55-60 (Scopus).

[5-А]. Ganiev, I.N. Influence of lithium on specific heat capacity and changes in the thermodynamic functions of aluminum alloy AB1 / I.N. Ganiev, M.T. Nazarova, U.Sh. Yakubov, A.G. Safarov, M.Z. Kurbonova // High Temperature. 2020. Vol. 58. No. 1. P. 58-63.

[6-А]. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и изменении термодинамических функций сплава АЖ4.5 с оловом / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов, К. Кабутов // Известия вузов. Цветная металлургия. -2019. -№ 1. -С. 50-57 (Scopus).

[6-А]. Ganiev, I.N. Temperature dependence of heat capacity and the variation in thermodynamic function of the AZh 4.5 alloy doped with tin / I.N. Ganiev, A.G. Safarov, F.R. Odinaev, U.Sh. Yakubov, K. Kabutov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. -2019. -Vol. 60. -No. 2. -pp. 139-145.

[7-А]. Ганиев, И.Н. Влияния кальция на температурную зависимость удельной теплоемкость и изменений термодинамических функции алюминиевого сплава АЖ5К10 / И.Н. Ганиев, У.Ш. Якубов, М.М. Сангов, А.Г. Сафаров // Вестник Казанского технологического университета. (г.Казань) -2018. -Т. 21. -№ 8. -С. 11-15

[8-А]. 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.

[9-А]. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5, 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.

[10-А]. Одинаев, Ф.Р. Стационарные потенциалы и анодное поведение сплава АЖ4.5, легированного висмутом / Ф.Р. Одинаев, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, У.Ш. Якубов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).-2017.-№ 38.-С.8-13.

[11-А]. Одинаев, Ф.Р. Потенциодинамическое исследования 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. Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, - 2016. -№2. -С. 64-68.

[12-А]. Сафаров, А.Г. Анодное поведение силумина АК8, модифицированного сурьмой, в среде электролита NaCl / А.Г. Сафаров, И.Н. Ганиев, К. Кабутов, Ф.Р. Одинаев, Н.Р. Нуров // Доклады Академии наук Республики Таджикистан». -2017. -Т. 60. -№ 3-4. -С. 173-178.

[13-А]. Сафаров, А.Г. Влияние висмута на коррозионный потенциал силумина АК8 в среде электролита NaCl различной концентрации / Сафаров А.Г., Якинов К.Г., Кучакшоев Д.С., Сайдшоев П.А., Ганиев И.Н. // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук.- 2016.- № 1-1 (192).- С. 250-252.

[14-А]. Одинаев, Ф.Р. Влияние олова на анодное поведение сплава АЖ4.5, в среде электролита NaCl / Ф.Р. Одинаев, А.Г. Сафаров, Д.С. Кучакшоев, А.А. Акобиров, И.Н. Ганиев // Доклады Академии наук Республики Таджикистан». - 2015. -Т. 58. -№ 9. -С. 835-840.

[15-А]. Сафаров, А.Г. Влияние сурьмы на коррозионный потенциал силумина АК8 в среде NaCl различной концентрации / А.Г.Сафаров., Н.И. Ганиев, К.Г. Якинов // Доклады Академии наук Республики Таджикистан, 2013, Т. 56 , №4. –С. 330-334.

[16-А]. Сафаров, А.Г. Исследование высокотемпературной коррозии жидких сплавов системы алюминий-висмут / А.Г.Сафаров, И.Н.Ганиев, А.Ш.Муродиён, С.Э. Якубов, Б.Б. Эшов, А.А. Акобиров // Доклады Академии наук Республики Таджикистан, 2010., Т. 53, №1., –С.50-55.

[17-А]. Сафаров, А.Г. Анодное поведение силумина с добавкой сурьмы и висмута в среде 3%-ного раствора NaCl / А.Г.Сафаров, А.Ш. Муродиён., И.Н Ганиев., М.Ш. Шукроев. // Доклады Академии наук Республики Таджикистан, 1998г, Т. XLI , №11-12. –С.45-52.

[18-А]. **Сафаров, А.Г.** Потенциодинамические исследования сплавов системы Al-Si-Bi в среде 3%-ного NaCl / Сафаров А.Г., Муродиён А.Ш. Ганиев И.Н., Камолов Г.К., // Вестник Таджикского педагогического университета (серия естественных наук). Душанбе-1998. №3. –С.109-111.

[19-А]. **Сафаров, А.Г.** Электрохимическое исследование сплавов системы Al-Si-Sb в нейтральной среде. / Сафаров А.Г., Муродиён А.Ш. Ганиев И.Н., Шукроев М. // Вестник Таджикского педагогического университета (серия естественных наук). Душанбе-1998. №3. –С.112-114.

[20-А]. **Сафаров, А.Г.** Изменение стационарного потенциала сплавов систем Al-Si-Sb и Al-Si-Bi от времени в среде 3% NaCl / А.Г. Сафаров, А.Ш. Муродиён., И.Н Ганиев., М.Ш. Шукроев // Доклады Академии наук Республики Таджикистан, 1996, Т. XXXIX , №11-12. –С.45-52.

#### *Изобретений:*

[21-А]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 1004, МПК C22C 21/00. Протекторный сплав на основе алюминия / **А.Г. Сафаров**; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Л.А. Бокиев, А. Х. Хакимов, У.Ш. Якубов, Н. И. Ганиева, Дж.Х. Джайлоев / №1901275; заявл.1.01.2019; опубл. 25.06.2019.

[22-А]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 877, МПК G01N25/00; G01N1/20;G01K17/08. Установка для измерения теплоёмкости и теплопроводности веществ / **А.Г.Сафаров**; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Х.Х. Муминов, И.М. Ганиева, Ф.Р. Одинаев, Н.Ф. Ибрахимов, К. Кабутов, Ш.М. Асламшоев, Ф.Ш. Зокиров / №1701106; заявл.20.04.2017; опубл. 19.02.2018.

[23-А]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 840, МПК C22C1/02. Способ получения коррозионностойких алюминиево-железовых сплавов / **А.Г.Сафаров**; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Ф.Р. Одинаев, К. Кабутов, Х.Х. Муминов, И.Т. Амонов, С. Раджабалиев / №1601078; заявл.01.12.2016; опубл. 12.06.2017.

[24-А]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 839, МПК C22C21/00. Протекторный сплав на основе алюминия / **А.Г. Сафаров**; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Ф.Р.Одинаев, К. Кабутов, Х. Муминов, У.Ш. Якубов / №1601077; заявл.01.12.2016; опубл. 12.06.2017.

[25-А]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 782, МПК C22C21/00. Сплав на основе алюминия с железом / **А.Г. Сафаров**; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Ф.Р. Одинаев, К.Г. Якинов, Д.С. Кучакшоев, К. Кабутов, М.М. Сангов / №16010112; заявл.22.02.2016; опубл. 29.07.2016.

#### *Статьи, опубликованные в материалах конференций:*

[26-А]. Нуров, Н.Р. Потенциодинамическое исследование алюминиевого сплава АЖ5К10, легированного оловом в среде 0,03%-ного электролита NaCl / Н.Р. Нуров, И.Н. Ганиев, **А.Г.Сафаров**, Ф.Р.Одинаев, У.Ш. Якубов. // Мат. Международной научно-практической конференции современные проблемы физики. -2020. -С. 48-53.

[27-А]. Ганиев, И.Н. Коэффициент теплоотдачи сплавов алюминия с висмутом / И.Н. Ганиев, **А.Г. Сафаров**, М.Дж. Асоев У.Ш. Якубов, К.К. Кабутов // Мат.

Международной научно-практической конференции современные проблемы физики. -2020. -С. 62-65.

[28-А]. **Сафаров, А.Г.** Влияние добавок олова на коэффициент теплоотдачи алюминия / А.Г. **Сафаров**, М.Дж. Асоев, К.К. Кабутов, У.Ш. Якубов, Ф.Р. Одинаев // Мат. Международной научно-практической конференции современные проблемы физики. -2020. -С. 72-74.

[29-А]. **Сафаров, А.Г.** Анодное поведение сплавов алюминия с висмутом и сурьмой в среде электролита NaCl / А.Г. Сафаров, И.Н. Ганиев, Н.Р. Х. Азимов, К.К. Кабутов, М. Яров // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан», Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими. Душанбе. -2020. -С. 52-54.

[30-А]. **Сафаров, А.Г.** Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом в твердом состоянии / А.Г. Сафаров, И.Н. Ганиев, Н.Р. У.Ш. Якубов, Ф.Р.Одинаев, К.К. Кабутов // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан», Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими. Душанбе. -2020. -С. 149-152.

[31-А]. **Сафаров, А.Г.** Стационарные потенциалы алюминиевого сплава АЖ5К10, легированного оловом в среде 0,3%-ного электролита NaCl / А.Г. Сафаров, И.Н. Ганиев, Н.Р. Нуров, Э.С. Додхоеев, У.Ш. Якубов // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан», Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими. Душанбе. -2020. -С. 152-154.

[32-А]. **Сафаров, А.Г.** Высокотемпературная и электрохимическая коррозия алюминиевых сплавов с кремнием, сурьмой и висмутом // Дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Душанбе. - 2000. – С.130

[33-А]. **Сафаров, А.Г.** Кинетика окисления алюминиевых сплавов с сурьмой в жидким состоянии / А.Г. Сафаров, И.Н. Ганиев, К.К. Кабутов, У.Ш. Якубов // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан», Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими. Душанбе. -2020. -С. 154-157.

[34-А]. **Сафаров, А.Г.** Кинетика окисления сплава АЖ4.5 с оловом / А.Г. Сафаров, К.К. Кабутов, И.Н. Ганиев, К. Ботуров, Ф.Р. Одинаев // Мат. Республиканской научно-практической конференции современные проблемы физики полупроводниковый, Кулябский государственный университет им. Абуабдуллах Рудаки. Куляб. -2019. -С. 31-34.

[35-А]. 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. Международной научно-практической конференции студентов, магистрантов, соискателей и учёных «Мухандис-2019». ТТУ им. М.С. Осими. - 2019. -С. 52-57.

[36-А]. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления алюминиевого – железового сплава АЖ4.5 со свинцом, в твердом состоянии / И.Н. Ганиев, А.Г. **Сафаров**, Ф.Р. Одинаев, 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.

[37-А]. Ганиев, И.Н. Влияние добавок свинца на кинетику окисления алюминиево-железового 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.

[38-А]. Сафаров, А.Г. Полиномы температурной зависимости термодинамических функций сплава АЖ4.5, легированного висмутом / А.Г. Сафаров, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Одинаев, Н.Ф. Ибрагимов, К. Кабутов // Материалы Международной научно-практической конференции «Современные проблемы математики и её приложений», посвященная 70-летию академика Илолова М. Институт математики АН РТ. -2018. -С. 184-188.

[39-А]. 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 // Мат. VIII Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан», посвященной «Дню химика». 2018. -С. 28-32.

[40-А]. Сафаров, А.Г. Коррозионные характеристики силумина с добавкой сурьмы в среде NaCl / А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, К. Ботуров, И.Н. Ганиев // Мат. V Международной конференции «Современные проблемы физики, посвященной 25-летию Государственной независимости Республики Таджикистан. -2016. -С. 54-56.

[41-А]. Сафаров, А.Г. Влияние висмута на коррозионный потенциал сплава АЖ4.5, в среде электролита NaCl, различной концентрации / А.Г. Сафаров, И.Н. Ганиев, Н.Р. Нуров, Ф.Р. Одинаев, М.Дж. Асоев // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан», Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими. -2019. -С. 52-54.

[42-А]. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплава АЖ4.5, легированного свинцом / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, К. Кабутов, К. Ботуров // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Наука и техника для устойчивого развития». Технологический университет Таджикистана. -2018. -С. 181-184.

[43-А]. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов // Мат. 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 Республике Таджикистан на 2009-2019 годы», РТСУ. -2018. -С. 54-58.

[44-А]. Одинаев, Ф.Р. Исследование анодного поведения сплава АЖ4.5, легированного свинцом в среде электролита NaCl / Ф.Р. Одинаев, А.Г. Сафаров, И.Н. Ганиев, К. Кабутов, К. Ботуров // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Развития естественных наук в период независимости Республики Таджикистан», г. Бустон. -2017. -С. 97-99.

[45-А]. Ганиев, И.Н. Влияние висмута на температурную зависимость теплоемкости сплава АЖ4.5. / И.Н. Ганиев, **А.Г. Сафаров**, К.Кабутов, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы естественных наук», Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в г. Душанбе. -2017. -С. 131-134.

[46-А]. Одинаев, Ф.Р. Влияние висмута на анодные характеристики сплава АЖ4.5 / Ф.Р. Одинаев, И.Н. Ганиев, **А.Г. Сафаров**, М.Т. Норова // Мат. 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. -2016. -С. 180-184.

[47-А]. Одинаев, Ф.Р. Стационарные потенциалы сплава АЖ4.5, легированного свинцом, в среде электролита  $\text{NaCl}$  / И.Н. Ганиев, **А.Г. Сафаров**, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан» посвященной «Дню химика» и 80-летию со дня рождения д.т.н., профессор, академика Вахобова А.В. -2016. -С. 68-71.

[48-А]. **Сафаров, А.Г.** Потенциодинамическое исследования сплава АЖ4.5, легированного оловом / А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, Д.С. Кучакшоев, А.А. Акобиров, И.Н. Ганиев // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Технология комплексной переработки полезных ископаемых Таджикистана», Горно-металлургический институт Таджикистана. – Бустон. - 2016. -С. 65-67.

[49-А]. **Сафаров, А.Г.** Получение сплавов Al-Si-Sb и его электропроводность / А.Г. Сафаров, А.А. Акобиров, Х. Азизов // Материалы Международной научно-практической конференции «Современные проблемы физики», посвященной Году образования и технического знания. Душанбе. -2010. -С. 55-56.

[50-А]. Ганиев, И.Н. Электрохимическое исследование сплавов системы Al-Sb в нейтральной среде / М. Ш. Шукроев, А.Ш. Муродиён, **А.Г. Сафаров** // Международной научно-практической конференции, «Научно-технические нововведения и вопросы охраны окружающей среды» г. Душанбе. -Худжанд, 1996. С-48.

[51-А]. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование сплавов системы алюминий-висмут / И.Н. Ганиев, М. Ш. Шукроев, А.Ш. Муродиён, **А.Г. Сафаров** // Международной научно-практической конференции, «Научно-технические нововведения и вопросы охраны окружающей среды» г. Душанбе. -Худжанд, -1996. -С.49-50.

[52-А]. **Сафаров, А.Г.** Высокотемпературная и электрохимическая коррозия алюминиевых сплавов с кремнием, сурьмой и висмутом. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Душанбе. – 2000. -С. 24

**АКАДЕМИЯИ МИЛЛИИ ИЛМҲОИ ТОЧИКИСТОН  
ИНСТИТУТИ КИМИЁИ БА НОМИ В.И. НИКИТИНИ**

Бо ҳуқуқи дастнавис  
УДК 621.785.53



**САФАРОВ Амиршо Гойбович**

**ХОСИЯТҲОИ ФИЗИКИЮ ХИМИЯВИИ ХӮЛАҲОИ  
АЛЮМИНИЙ БО СИЛИТСИЙ, ОҲАН, ҚАЛЬАГӢ, СУРБ,  
СУРМА ВА ВИСМУТ**

**АВТОРЕФЕРАТ  
барои дарёфти дараҷаи илмии  
доктори илмҳои техникӣ аз рӯи ихтисоси  
05.02.01 – Маводшиносӣ (дар мошинсозӣ)**

**Душанбе – 2021**

Диссертатсия дар «Маркази омӯзиш ва истифодабарии манбаъҳои барқароршавандай энергия»-и назди Институти физикаю техникаи ба номи С.У. Умарови Академияи милли илмҳои Тоҷикистон ва озмоишгоҳи «Маводи ба зангзани тобовар»-и Институти кимиёи АМИТ ба номи В.И. Никитин иҷро гардид.

**Мушовири илмӣ:**

доктори илмҳои химия, профессор, академики АМИ Тоҷикистон,  
**Ганиев Изатулло Наврӯзович**

**Муқарризони расмӣ:**

доктори илмҳои химия, профессор, ҳодими асосии илмии МДФБИ Институти химияи умумӣ ва ғайриорганикии ба номи Н.С.Курнакови АИР,  
**Сергей Федорович Маренкин.**

доктори илмҳои техникӣ, профессор, мушовири илмии ПИТ «Соҳтмон ва меъморӣ» -и Комитети меъморӣ ва соҳтмон дар назди Ҳукумати Ҷумҳурии Тоҷикистон, **Шарифов Абдуумин.**

доктори илмҳои химия, дотсент, мудири кафедраи «Химияи органикӣ ва биологӣ»-и Донишгоҳи давлатии Бохтар ба номи Н.Хусрав,  
**Ғафуров Бобомурод Абдукаҳорович.**

**Муассисаи пешбар:**

Донишкадаи кӯҳӣ-металлургии Тоҷикистон

Ҳимояи диссертатсия 24 майи 2021, соати 9<sup>00</sup> дар ҷаласаи Шӯрои диссертационии 6D.KOA-007 назди Институти кимиёи ба номи В.И. Никитини Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон баргузор мегардад. Суроға: 734063, ш. Душанбе, хиёбони Айнӣ, 299/2.

E-mail: [z.r.obidov@rambler.ru](mailto:z.r.obidov@rambler.ru)

Бо матни пурраи диссертатсия метавонед дар китобхонаи илмӣ ва дар сомонаи интернетии Институти кимиёи ба номи В.И. Никитини Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон шинос шавед: [www.chemistry.tj](http://www.chemistry.tj)

Автореферат санаи «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ соли 2021 тавзъе шудааст.

**Котиби илмии  
Шӯрои диссертационӣ,  
номзади илмҳои химия**



**Махқамов X.Қ.**

## МУҚАДДИМА

*Мұбрамияти таҳқиқот.* Рушди илм ва техникаи мусосир нисбат ба сатхи самаранокі, сифат ва гуногуни хосиятхой маҳсулотхой аз металлхой ранга талаботхой доимоафзояндаро ба миён мегузорад.

Дар маводхой мусосир бояд хосият ва сифатхой баланд, барои таъмини захираҳои зарурӣ ва эътиомиднокии кори маҳсулотхой технологияи қайҳонӣ, мошинсозӣ, энергетикаи ҳастай, радиотехника, электроника ва ғайра ба эътибор гирифта шавад. Дар ин робита, истеҳсолу истифодаи алюминий ва ҳӯлаҳои он, ки дорои хосиятхой баланди тобоварии зангзаний, мустаҳкамии механикӣ ва дигар хосиятхой мушаххас мебошанд, аҳамияти маҳсус доранд.

Ҳӯлаҳои алюминий мустаҳкам рехтагарӣ бо хосиятхой ҳӯлаҳои якхела коркардшуда, барои мошинсозии мусосир таваҷҷуҳи хоса доранд. Омили асосие, ки хосиятхой механикӣ ва технологияи ҳӯлаи рехтагариро муайян мекунад, таркиби он, аз ҷумла таркиби ҳолисҳо ва ғашҳои заравар ва газҳои нейтралӣ вобаста ба технологияи гудозиш, инчунин таркиби ашёи ибтидой, обшавӣ ва флюсҳо мебошад.

Солҳои охир дар адабиётҳо дар бораи дурнамои истифодаи сурма ва висмут ба сифати тағиирдиҳандай ҳӯлаҳои алюминий-силитсий гузориш дода шудааст. Ин элементҳо ба соҳтори эвтектикаи алюминий-силитсий таъсири судманд мерасонанд, алалхусус вақте ки ба қолаби металлӣ мерезанд. Ҳангоми ворид намудани 0.1-0.2% сурма соҳтори эвтектика бо фарқ аз шакли ғалладона шакли лавҳаҳои тунукро мегирад, бинобар ин дендритҳои марҷоншакли борики сершоҳаи силитсийӣ ба вучуд намеоянд.

Сарфи назар аз мұбрамияти масъалаи истифодаи сурма ва висмут, ҳамчун модификатор ё компоненти ҳӯлаҳои рехтагарии алюминий- силитсий, дар адабиёт маълумотҳо дар бораи зангзаний баландхароратӣ ва электрохимиявии силуминҳои бо қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут коркардшуда, мавҷуд нест.

Зиёдшавии миқдори ғашҳо, аз қабили силитсий ва оҳан дар алюминий ва ҳӯлаҳои алюминий монеаи асосии васеъи истифодаи онҳо дар соҳаҳои гуногуни истеҳсолот мебошанд. Ғазаҳои алюминий, ки аз омехтаҳои силитсий ва оҳан ҳосил мешаванд, дар ниҳоят нуқсонҳои дохилӣ ҳамчун соҳтори ғайриякчинсагиҳоро ба вучуд меоранд, ки ба сифати маҳсулот таъсири манғӣ мерасонанд.

Мутаассифона, имрӯз диққати якҷояи муҳаққиқон оид ба саволи коркарди ососии назариявӣ барои интихоби композитсияҳои зарурии ҳӯлаҳо, аз ҷумла ҳӯлаҳои алюминий сарфи назар мондааст. Ба чунин системаҳо ҳӯлаҳои алюминий-силитсий ва ҳӯлаи алюминий-оҳан АЖ4.5 ( $Al + 4.5$  масс.% Fe) бо иштироки қалъагӣ, сурб, сурма ва висмутро метавон нисбат дод.

Вобаста ба ин, дар кори диссертационӣ гузаронидани таҳқиқотҳо оид ба таъсири қалъагӣ, сурб, сурма, висмут, ки алюминий, ҳӯлаи алюминий-силитсий АК8 ва ҳӯлаи алюминий-оҳан АЖ4.5 бо онҳо ҷавҳаронида шудаанд ва хосиятҳои физико-химиявии онҳо ба нақша гирифта шудааст. Оптимизатсияи таркиб ва хосиятҳои ин ҳӯлаҳо бо назардошти омӯзиши хосиятҳои физико-химиявии онҳо, ба монанди гармиғунҷоиш, тағиирёбии функсияҳои

термодинамикӣ (энталпия, энтропия, энергияи Гиббс), муайян кардани хусусиятҳои кинетикий ва энергетикии раванди оксидшавӣ, муқаррар намудани рафтори анодии онҳо дар муҳити агресивӣ гузаронида шуд. Хӯлаҳои алюминийи Al-Sn (Pb, Sb, Bi) ва AK8, АЖ4.5 бо иловаҳои ҷавҳаронидани қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут, хусусан ҳосиятҳои ҷолиби физико-химиявӣ нишон медиҳанд. Дар айни замон, бидуни таҳияи усуљҳои аз ҷиҳати илмӣ асосёфтай синтези ин ҳӯлаҳо, бо назардошти диаграммаҳои ҳолати ин системаҳо, ба ҳадафи гузошташуда ноил шудан ғайри имконпазир аст, яъне. гирифтани маводҳо бо муқовимати зиёд ба зангзани.

**Дараҷаи омӯзиши проблемаи илмӣ, заминаи назариявии методологӣ** дар он аст, ки пешрафти пайвастаи техникӣ дар саноати автомобилсозӣ, тракторсозӣ ва дигар соҳаҳои ҳочагии ҳалқ афзоиши назарраси ҳаҷми истеҳсоли ҳӯлаҳои гуногуни металлҳои ранга ва баланд бардоштани сифати онҳоро талаб менамояд. Барои ҳалли ин масъала алюминий ва ҳӯлаҳои дар асоси он мавқеи маҳсус доранд. Зичии фарқунандай нисбатан паст дар якҷоягӣ бо хусусиятҳои баланди механикӣ ва инчунин захираҳои назарраси ашёи хом ба васеъ паҳн шудани алюминий ва ҳӯлаҳои алюминий дар соҳаҳои гуногуни саноат мусоидат меқунад.

## ТАВСИФИ УМУМИИ РИСОЛА

**Мақсади таҳқиқот** ин омӯзиши вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиш ва тағиیرёбии функцияҳои термодинамикӣ (энталпия, энтропия, энергияи Гиббс), кинетикаи оксидшавии баландҳароратӣ, рафтори электрохимиявии алюминий, ҳӯлаи алюминий-силитсий AK8 ва ҳӯлаи алюминий-оҳан АЖ4.5, ки бо қалъагӣ, сурб, сурма висмут ҷавҳаронида шудаанд ва коркарди таркиби ҳӯлаҳои алюминийи рехтаи нав бо соҳтори дигаргуншуда ба шумор меравад.

**Объекти таҳқиқот** ҳӯлаҳои рехташудаи алюминий, коркарди технологияи ҳосилкуни онҳо ва рехтани рехтагарииҳо аз онҳо ва инчунин речай коркарди ҳароратии ҳӯлаҳо хизмат меқунанд.

**Предмети таҳқиқот** синтези системаҳои ҳӯлаҳои алюминии Al-Sn (Pb,Sb,Bi), ҳӯлаҳои AK8, АЖ4.5 бо иловаи қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут, муайянкуни таркиб ва тавсифи физико-кимёвии онҳо мебошад, муқаррар намудани қонунияти тағиирёбии ҳосияти ҳӯлаҳо вобаста аз табииати элементҳои ҷавҳаронида.

### Ҳадафҳои таҳқиқот:

- омӯзиши вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиш ва тағиирёбии функцияҳои термодинамикии ҳӯлаҳои алюминии системаҳои Al-Sn (Pb, Sb, Bi) ва ҳӯлаи алюминий - оҳан АЖ4.5 бо қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут ;

- омӯзиши кинетикаи оксидшавии ҳӯлаҳои алюминии системаҳои Al-Sb (Bi), ҳӯлаҳои AK8 ва АЖ4.5 бо иловаҳои қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут, дар ҳолатҳои моеъ ва саҳт ва муайян кардани механизми оксидшавии онҳо;

- омӯзиши таъсири иловаҳои қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут ба рафтори анодӣ ва устуворӣ ба зангзани алюминий, ҳӯлаҳои AK8 ва АЖ4.5 дар муҳити нейтралии электролити NaCl;

- муносибкунни таркиби хұлаҳои дучанда ва сечанда дар асоси мұқаррар намудани сохтори онҳо, омӯзиши хосиятҳои физико-кимиёй, механикӣ ва муайян кардани соҳаҳои имконпазири истифодаи онҳо.

**Усулҳои таҳқиқот.** Барои омӯзиши хосиятҳои физико-кимиёвии хұлаҳои алюминий системаҳои Al-Sn (Pb,Sb,Bi), хұлаҳои АК8, АЖ4.5 бо иловаҳои ҷавҳаронидашудаи қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут гирифташуда, чунин усулҳои физико-кимиёвии муосир ва асбобҳо истифода бурда шуданд: таҳқиқи гармиғунчиши хұлаҳо дар речай “хунуккунӣ”; усули термогравиметрии омӯзиши кинетикаи оксидшавии хұлаҳо дар ҳолати саҳтӣ ва моеъ; усули ИК-спектроскопия ва РФА барои омӯхтани маҳсулоти оксидшавии хұлаҳои таҳқиқшаванд; усули потенсиостатикии таҳқиқоти тавсифии анодии хұлаҳо дар речай потенсиодинамикӣ (потенсиостати ПИ-50.1.1).

**Соҳаи таҳқиқот.** Хұлаҳои алюминий бо силитсий, оҳан, қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут ҷавҳаронидашуда гурӯҳи маводҳои васеъ паҳншудае мебошанд, ки дар соҳаҳои гуногунтарини технологияи муосири маводшиносӣ ва мошинсозӣ васеъ истифода бурда мешаванд.

**Марҳилаҳои таҳқиқот** синтези хұлаҳои системаҳои Al-Sb, Al-Bi, Al-Si-Sb, Al-Si-Bi, АЖ4.5-Bi, АЖ4.5-Sn, АЛЖ4.5-Pb, инчунин таҳқиқи физико-кимиёвии онҳо, ба монанди гармиғунчиш, тағйирёбии функцияҳои термодинамикӣ (энталпия, энтропия, энергияи Гиббс), муайянкунни тавсифоти кинетикӣ ва энергетикии раванди оксидшавӣ, барқароркунни рафтори анодии онҳо дар муҳитҳои хуранда (агресивӣ)-ро дар бар мегирад.

**Маълумоти асосӣ ва базаи таҷрибавӣ.** Маълумоти базавии кори рисолаи мазкур корҳои илмӣ-монографияҳо, рисолаҳо, китобҳо, маҷалаҳои даврии илмӣ, маводҳои симпозиумҳои илмӣ, конференсияҳо ва шабакаи интернетие, ки ба хұлаҳои металлии дар асоси алюминий баҳшидашудаанд, мебошад.

Ҳангоми иҷрои рисолаи илмӣ аз тарафи мо дастгоҳ барои чен намудани гармиғунчиш ва ғармиғузаронии моддаҳо коркард карда шуд, ки бо патенти хурди Ҷумҳурии Тоҷикистон ҳимоя карда шуд. Дастгоҳи мазкур имконият медиҳад, ки якбора гармиғунчиши якчанд намунаҳо дар ҳудуди васеъ бо саҳеҳияти баланд ва коркарди автоматикии натиҷаҳо иҷро карда шавад. Инчунин дар пойгоҳҳои таҷрибавӣ Институти химияи ба номи В.И. Никитина АМИТ, МИД «Маркази инноватсионии таҳқиқоти технологӣ» дар назди АМИТ ва Институти физикаю техникаи ба номи С.У.Умаров АМИТ истифода карда шуд. Коркарди натиҷаҳои ченқунӣ бо ёрии барномаи «MS Excel» иҷро гардид. Графикҳо бо истифодаи барномаи «Sigma Plot» сохта шуданд.

**Эътиимоднокии натиҷаҳои рисола.** Эътиимоднокии натиҷаҳои бадастомада тавассути тақрорпазирии онҳо, дар кор истифодаи усулҳои муосири санҷидашудаи таҳлилии физикию химиявӣ ва дастгоҳҳои сертификатдор тасдиқ карда шуд.

**Навоварии илмии таҳқиқот.** Дар асоси таҳқиқоти таҷрибавӣ мұқаррар карда шуд:

- вобастагии ҳароратии гармиғунчиш ва тағйирёбии функцияҳои термодинамикии (энталпия, энтропия, энергия Гиббс) хұлаҳои алюминий

системаҳои Al-Sn (Pb, Sb, Bi) ва хӯлаи АЖ4.5 бо иловаҳои сурб, сурма ва висмут;

- тавсифи кинетикӣ ва энергетикии раванди оксидшавии хӯлаҳои системаҳои Al-Sb (Bi) ва хӯлаҳои AK8 ва АЖ4.5 бо иловаҳои қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут;

- ҷойгоҳи элементҳои тағйирдиҳанда дар ташаккули таркиби фазавии маҳсулоти оксидшавии хӯлаҳои алюминии дар боло зикршуда бо қалъагӣ, сурб, сурма, висмут ва муайян кардани нақши онҳо дар механизми оксидшавӣ;

- қонунияти тағйирёбии хусусиятҳои анодии хӯлаҳои системаҳои Al-Sb (Bi) ва хӯлаҳои AK8, АЖ4.5 бо илова намудани қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут, дар муҳити электролитии NaCl-и концентратсияҳои гуногун.

**Арзиши назариявии таҳқиқот** аз коркарди маводҳои нав дар асоси алюминий бо иловаҳои силитсий, оҳан, қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут иборат мебошад, ки аз ҷиҳати хусусиятҳояшон аз хусусиятҳои истифодашуда бартарӣ доранд; дар муайян кардани шароити оптималии ҳосилкунии хӯлаҳо, омӯзиши таркиб ва ҳосиятҳои онҳо барои ҳалли масъала таҷрибаи муҳаққиқони дигар давлатҳои ҷаҳон истифода карда шудааст.

Мавҷудияти маълумотҳои эътиимоднок оид ба ҳосиятҳои физикаи гармо ва электрохимиявии хӯлаҳои алюминии системаҳои Al-Sn (Pb, Sb, Bi) ва хӯлаҳои AK8, АЖ4.5 бо иловаҳои қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут ҷавҳаронидашуда имконият медиҳад, ки қонунияти тағйирёбии онҳо таҳти таъсири омилҳои доҳилӣ ва берунӣ, истифодаи васеи хӯлаҳои алюминиро муқаррар намоем.

**Арзиши амалии таҳқиқот** аз коркарди усули металлургии беҳтарнамоии устуворӣ ба зангзании хӯлаҳои алюминии AK8 ва АЖ4.5 бо роҳи микрочавҳаронидани онҳо бо иловаҳои ками қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут иборат аст. Натиҷаҳои таҳқиқот бо 5 патенти хурди Ҷумҳурии Тоҷикистон ҳимоя карда шудаанд.

### **Муқаррарот барои дифоъ:**

- натиҷаҳои таҳқиқоти вобастагиҳои ҳароратии гармиғунҷоиш ва тағйирёбии функцияҳои термодинамикии хӯлаҳои системаҳои Al-Sn (Pb, Sb, Bi) ва хӯлаи АЖ4.5 бо қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут;

- параметрҳои кинетикӣ ва энергетикии раванди оксидшавии хӯлаҳои системаҳои Al-Sb (Bi) ва хӯлаҳои AK8; АЖ4.5 бо қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут, инчунин механизми оксидшавии ин хӯлаҳо. Маҳсулоти оксидшавии хӯлаҳо рамзгузорӣ гардида, нақши онҳо дар ташаккули механизми оксидшавӣ муқаррар карда шудааст;

- вобастагии хусусиятҳои анодӣ ва суръати зангзании хӯлаҳои Al-Sb (Bi) ва хӯлаҳои AK8; АЖ4.5 бо қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут аз концентратсияи компонентҳои ҷавҳаронидашаванда, дар муҳити электролити NaCl;

- таркиби оптималии хӯлаҳо, ки бо оксидшавии хурдтарин ва устувории баланд ба зангзани фарқ мекунанд, метавонанд ба сифати маводи анодӣ барои соҳтани протектор, барои муҳофизат аз зангзании конструксияҳои пӯлодӣ истифода шаванд.

**Саҳми шахсии муаллиф** дар таҳлили маълумоти адабиётҳо, дарёғти роҳҳои самарарабаҳши ҳалли масъалаҳои гузошташуда; омодагӣ ва гузаронидани таҳқиқот дар шароити лабораторӣ; коркарди омории натиҷаҳои таҷрибавӣ; таҳияи муқаррарот ва хулосаҳои асосии рисола иборат мебошад.

**Арзёбии рисола ва маълумот оид ба истифодай натиҷаҳои он. Муқаррароти асосии кори диссертационӣ гузориш шудаст:**

**Байналмилалий:** Конфронси XXI-уми байналмилалии илмӣ ва амалий «Металлургия: технология, инноватсия, сифат» дар 2 ч. К. 1. СибГИУ (ш.Новокузнес, 2019); Конфронси байналмилалии илмӣ ва амалии донишҷӯён, магистрҳо, унвонҷӯён ва олимон «Муҳандис-2019» ДТТ ба номи М.С.Осими (ш.Душанбе, 2019); Конфронси VIII-уми байналмилалии илмӣ ва амалий «Дурнамои истифодабарии маводҳои ба коррозия тобовар дар саноати Ҷумҳурии Тоҷикистон» (ш.Душанбе, 2018); Конфронси байналмилалии илмӣ ва амалий «Проблемаҳои муосири математика ва замимаҳои он», баҳшида ба 70 солагии академики АМИТ Илолов М. Институти математика АМИТ (ш.Душанбе, 2018); Конфронси XIII-уми байналмилалии илмӣ ва амалий «Хониши Нумонӣ», баҳшида ба 70 - солагии бунёди Институти химияи В.И.Никитини АИҶТ ва пешравиҳои илми химия дар 25 соли истиқлолияти давлатии Ҷумҳурии Тоҷикистон (ш.Душанбе, 2016); Конфронси байналмилалии илмӣ ва амалий баҳшида ба 80 - солагии рӯзи таваллуди яке аз асосгузори Доғишгоҳи техникии Тоҷикистон Сулаймонов А.С. (ш.Душанбе, 1998); Конфронси XI-уми байналмилалии илмӣ ва амалий «Дурнамои рушди илм ва таҳсилот дар асри XXI» баҳшида ба 50 - солагии ДТТ ба н. М.Осими (ш.Душанбе, 2007); Конфронси байналмилалии илмӣ ва амалий «Навовариҳои илмию техникӣ ва масъалаҳои муҳофизати муҳити атроф» (ш.Душанбе-Хӯҷанд, 1996);

**Ҷумҳурияйӣ:** Конференсияи илмӣ-амалии ҷумҳурияйӣ «Рушди соҳаи энергетикаи Ҷумҳурии Тоҷикистон», коллеҷи техникии ДТТ ба н.М.Осими (ш.Душанбе, 2019); Конференсияи XV-уми илмӣ-амалии ҷумҳуриявии хониши Нумонӣ «Ҳолати муосири илми химия ва истифодабарии дастовардҳои он дар хоҷагии ҳалқи Ҷумҳурии Тоҷикистон» (ш.Душанбе, 2019); Конференсияи илмӣ-амалии ҷумҳурияйӣ «Илм ва техника барои рушди устувор» (ш.Душанбе, 2018); Конференсияи илмӣ-амалии ҷумҳурияйӣ «Дурнамои инкишофи илмҳои табииӣ», баҳшида ба амаликунонии «Барномаи инкишофи илмҳои табииӣ, математикӣ ва химияйӣ дар солҳои 2010-2020» ва «Барномаҳои давлатии экологӣ дар ҶТ дар солҳои 2009-2019» ДРСТ (ш.Душанбе, 2018); Конференсияи илмӣ-амалии ҷумҳурияйӣ «Проблемаҳои муосири илмҳои табииӣ», филиали УДМ ба н.М.В.Ломоносов дар ш.Душанбе (ш.Душанбе, 2017); Конференсияи илмӣ-амалии ҷумҳурияйӣ «Технологияи коркарди комплексии канданиҳои фоиданоки Тоҷикистон». ДКҶТ (ш.Бустон, 2016); Конференсияи илмӣ-амалии ҷумҳурияйӣ «Проблемаҳои маводшиносӣ дар Ҷумҳурии Тоҷикистон», Институти химияи ба н. В.И.Никитини АИ ҶТ (ш.Душанбе, 2016); Конференсияи илмӣ-амалии ҷумҳурияйӣ «Проблемаҳои муосири физика», ИФТ ба н. С.Умарови АИ ҶТ (ш.Душанбе, 2011);

**Нашри натиҷаҳои рисола.** Тибқи натиҷаҳои таҳқиқот, 52 нашрияи илмӣ ба табъ расидааст, ки аз инҳо 25 мақола дар мачаллаҳои тақризие, ки КОА назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон тавсия додааст: «Металлҳо»; «Ахбороти Донишгоҳҳо. Металлургияи ранга»; Ахбороти институти давлатии технологий Санкт-Петербург (Донишгоҳи техникӣ); «Паёми Донишгоҳи давлатии техникии ба номи Г.И. Носов-и Магнитогорск»; «Паёми Донишгоҳи давлатии индустриси Сибир»; «Коркарди материалҳои яклюҳт ва қабатдор (ДТМГ ба номи Г.И. Носов)»; «Маводшиносӣ ва коркарди ҳароратии металлҳо»; «Гузоришҳои Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон»; «Паёми Донишгоҳи педагогӣ (маҷмӯи илмҳои табии)»; «Пайёми Донишгоҳи миллии Тоҷикистон (маҷмӯи илмҳои табии)» ва дар 27 маводи конфронсҳои байнамилалӣ ва ҷумҳурияйӣ, инчунин 5 патенти хурди Ҷумҳурии Тоҷикистонро ба даст оварда, ҷой шудаанд.

**Соҳтор ва ҳаҷми диссертатсия.** Кори рисола аз муқаддима, ҷорӣ боб, баррасии адабиётҳо, маводи таҷрибавӣ, ҳулосаҳо, рӯйхати адабиётҳои истифодашуда ва замимаҳо иборат аст. Рисола дар 281 саҳифаи маҷмӯаи компьютерӣ, аз ҷумла 77 ҷадвал, 94 расм ва 195 сарчашмаи адабиётҳо пешниҳод шудааст.

## МУНДАРИЧАИ АСОСИИ КОР

**Дар муқаддима** заминаҳо ва масъалаи асосии таҳқиқот баён ёфта, аҳамияти асар асоснок ва соҳтори рисола ошкор карда шудааст.

**Дар боби аввал** соҳторҳосилкунии ҳӯлаҳои алюминий бо оҳан, қалъагӣ, сурб ва висмут ва ҳосиятҳои термофизикии онҳо; ҳусусиятҳои оксидкуниӣ ва рафтори коррозия-электрохимиявии ҳӯлаҳои алюминий бо силитсий, оҳан, қалъагӣ, сурб ва висмут дар муҳити гуногун баён шудааст. Дар асоси баррасии адабиётҳо, маълум гардид, ки ҳосиятҳои термофизикии ҳӯлаҳои алюминийи дучанда бо силитсий, оҳан, қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут омӯхта нашудаанд. Дар бораи таъсири ҳарорат ва тозагии металлҳо ба ҳосиятҳои ҳароратӣ ва термофизикии онҳо маълумот мавҷуд аст. Аммо дар адабиёт маълумот оид ба ҳусусиятҳои термодинамикиӣ, кинетикиӣ ва анодии ҳӯлаҳои алюминий бо силитсий, оҳан, сурб, қалъагӣ, сурма ва висмут мавҷуд нест.

Ҳамин тариқ, дар рисолаи мазкур дар алоқамандӣ бо набудани маълумоти систематикӣ оид ба ҳусусиятҳои термодинамикиӣ, кинетикиӣ ва анодии ҳӯлаҳои системаҳои Al-Sn (Pb, Sb, Bi) ва ҳӯлаҳои AK8, АЖ4.5 бо қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут ба сифати объекти таҳқиқот дар кори диссертатсия гирифта шуданд.

**Дар боби дуюм** натиҷаҳои таҳқиқоти вобастагии ҳароратии гармиунҷоиш ва тағиیرёбии функсияҳои термодинамикии ҳӯлаҳои системаҳои Al-Sn (Pb, Sb, Bi) ва ҳӯлаи АЖ4.5 бо қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут оварда шудаанд.

**Боби сеом** ба таҳқиқоти таҷрибавии кинетикаи оксидшавии ҳӯлаҳои системаҳои Al-Sb (Bi) ва ҳӯлаҳои AK8; АЖ4.5 бо қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут дар ҳолатҳои моеъ ва саҳт бахшида шудааст.

**Дар боби чорум** натичаҳои таҳқиқотҳои рафтори анодии хӯлаҳои системаҳои Al-Sb (Bi) ва хӯлаҳои АК8, АЖ4.5 бо қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут дар муҳити электролитии NaCl оварда шудаанд;

Кори рисола бо хулосаҳои умумӣ, рӯйхати адабиётҳои овардашуда ва замима ба итном мерасад.

## **БОБИ 2. ВОБАСТАГИИ ҲАРОРАТИИ ГАРМИГУНЧОИШ ВА ТАҒӢИРЁБИИ ФУНКСИЯҲОИ ТЕРМОДИНАМИКИИ ХӮЛАҲОИ АЛЮМИНИЙ БО ҚАЛЪАГӢ, СУРБ, СУРМА ВА ВИСМУТ**

Дар айни замон хӯлаҳои алюминий дар соҳаҳои гуногуни саноат ба таври васеъ истифода гардида, мавриди таваҷҷуҳи муҳаққиқон қарор гирифтаанд. Бо вуҷуди ин, маълумот дар бораи вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиши хӯлаҳои алюминий бо металлҳои гузариш дар адабиёти оммавӣ ва сомонаи интернет мавҷуд нест. Инчунин, мавҷудияти корҳо оид ба тадқиқоти гармиғунҷоиши металлҳои тоза, ки дар ҳолати "хунуккунӣ" ба даст овардан мумкин аст, каманд. Тағӣироти якранг дар речай "гармиҷиҳии" ҳарорати объект бо сабаби мавҷудияти як қатор омилҳои беруна (гармиғузарони муҳити атроф, шиддат дар шабакаи таъминоти кӯраҳо ва ф.) ба даст овардан душвор аст, зоро маълумотҳои таҷрибавӣ бисёромила мебошанд. Аз ин нуқтаи назар, омӯзиши намунаҳо дар речай "хунуккунӣ" соддатар ва қобили қабул дониста мешавад.

Гармиғунҷоиши яке аз муҳимтарин хосиятҳои физикии ҷисмҳои саҳт мебошад, ки тағӣирёбии ҳолати моддаро бо ҳарорат тавсиф меқунад. Омӯзиши гармиғунҷоиши яке аз усулҳои асосии омӯхтани табдилотҳои соҳторӣ ва фазавӣ дар хӯлаҳо мебошад. Аз вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиши дигар хусусиятҳои физикии ҷисми саҳтро муайян кардан мумкин аст: ҳарорат ва навъи табдили фаза, ҳарорати Дебай, энергияи ташаккули ҷойҳои ҳолӣ, коэффициенти гармиғунҷоиши электронӣ ва ф.

Дар адабиёт усулҳои зиёди омӯзиши таҷрибавии хосиятҳои физикии ҷисмҳои саҳт мавҷуданд, ки тағӣирёбии ҳолати моддаро бо ҳарорат тавсиф меқунанд. Аз ҳама маъмултарин усули муқоисаи суръати хунуккунии ду намуна, тадқиқшаванда ва этalon тибқи қонуни хунуккунии Нютон - Рихман мебошад, ки имкон медиҳад на танҳо ҳарорати табдили фаза, балки дигар хусусиятҳои физикии ҷисми саҳт бевосита муайян карда шавад. Усули муқоисаи суръати хунуккунии ду намуна имкон медиҳад, ҳарорате, ки бо таъсири гармӣ ҳамроҳ аст, бидуни тағӣироти ҷиддии ҳаҷми хоси система ва инчунин вобастагии гармиғунҷоиши моддаҳо аз ҳарорат саҳех муайян карда шавад.

Яке аз хусусиятҳои муҳими инфиродии ҷисмҳои саҳт гармиғунҷоиши  $C_p^0$  мебошад. Ҳангоми ҳисоб кардани функцияҳои термодинамикӣ вобастагии гармиғунҷоиши моддаҳо аз ҳарорат васеъ истифода бурда мешавад. Гармиғунҷоиши моддаҳои саҳт, моеъ ва газшакл бо баланд шудани ҳарорат меафзояд. Барои газҳои якатома (бузур) ин қоида иҷро намешавад, зоро гармиғунҷоиши онҳо аз ҳарорат вобаста нест. Вобастагии мураккаб  $C_p^0 = f(T)$  барои ҷисми саҳт мушоҳида карда мешавад. Бори аввал таҳияи назарияи

гармиғунчиши чисмро А.Эйнштейн ба зимма гирифт. Дар гиреҳҳои панҷараи кристаллии чисми саҳти якатома, атомҳо дар ҳаракати бефосилаи лапланда мебошанд. Мувофиқи назарияи гармиғунчиши чисм, ки онро А.Эйнштейн таҳия кардааст, лаппишҳои атомҳо гармоникӣ мебошанд. Назарияи квантии гармиғунчиши чисмҳо дар корҳои Дебай ва як қатор олимони дигар боз ҳам инкишоф ёфт. Дебай чисми саҳтро дар ҳарорати паст таҳлил намуда, онро ҳамчун муҳити бефосилаи ҷандирӣ мешуморад, ки дар натиҷаи таъсироти байниядигарии атомҳо, гурӯҳи атомҳо, ионҳо лапишҳои басомадашон гуногун ба вучуд меоянд. Барои ифодаи вобастагии гармиғунчиши чисм ба ҳарорат дар доираи васеи он таносуби оддии математикӣ вучуд надорад. Барои ин, ибораҳои дақиқтар дар шакли формулаҳо ё функцияҳои Дебай, Эйнштейн ва Нернст-Линдеман, ки ба консепсияҳои квантӣ-механикӣ соҳти модда асос ёфтаанд, пешниҳод шудаанд. Дар ҳарорати баланд гармиғунчиши моддаҳои соҳташон мураккабтар аз назарияи Дебай майл мекунад.

Барои ҳисобҳои амалии замонавӣ ва равандҳои технологияи дараҷаи саҳеҳиашон кофӣ, гармиғунчиши чисмҳои саҳтро танҳо бо таҷриба дақиқ муайян кардан мумкин аст. Дар ҳарорати дилҳоҳ барои маводи номаълум ба даст овардани қимати гармиғунчиши мураккаб ва дар айни замон масъалаи хеле муҳими илмӣ-техникӣ мебошад.

Дар кор усули аслӣ, ки бо принсиҳи муайян кардани гармиғунчиши хоси намунаи номаълум аз гармиғунчиши хоси намунаи маълуми дигар (этalon) дар ҳарорати баланд асос ёфтааст, истифода шудааст. Талаботҳои зарурӣ барои иҷрои кор:

1) барои гарм ва хунук намудани чисмҳо дар фосилаи якхелаи муайянӣ қатъии ҳарорат, чисмҳо бояд дорои коэффициентҳои интиқоли гармии наздиқ бо ҳам дошта бошанд;

2) намунаҳо бояд шакл ва масоҳати якхела дошта бошанд, дар акси ҳол муайян кардани гармиғунчиши хос нодуруст ҳоҳад буд.

Намунаҳо дар шакли силиндрҳои хурд аз хӯлаи таҳқиқшаванд ва металл (этalon) соҳта мешаванд, ки вобастагии ҳароратии гармиғунчиши онҳо маълум аст. Ҳар яки онҳоро то ҳарорати кофии баланд гарм намуда, сипас бо имконияти хунукшавӣ ҳароратро дар фосилаи муайян сабт мекунанд, яъне қаҷии хунуккуниро ҳосил мекунанд. Шароити хунук кардани намунаҳо бояд якхела бошад.

Ҳисобкуни гармиғунчиши ба муодилаҳои зерин асос ёфтааст. Микдори гармии ҳаҷми  $dV$ -и металл гумкарда дар давоми вақти  $d\tau$  баробар аст.

$$\delta Q = C_p^0 \cdot \rho \frac{dT}{d\tau} \cdot dV \cdot d\tau, \quad (1)$$

ки  $C_p^0$  - гармиғунчиши хоси металл;  $\rho$  - зичии металлҳо;  $T$  - ҳарорати намуна (дар ҳама нуқтаҳои намуна якхела ҳисоб карда мешавад, зоро андозаи ҳаттии чисм хурд ва гармиғунчиши металл баланд аст).

Бузургии  $\delta Q$ -ро метавон тибқи қонуни Нютон-Рихман ҳисоб кард:

$$\delta Q = \alpha (T - T_0) \cdot dS \cdot d\tau, \quad (2)$$

ки дар он  $dS$  - چузъи сатхӣ аст;  $T_0$  - ҳарорати атроф;  $\alpha$ -коэффициенти интиқоли гармӣ мебошад. Ифодаҳои (1) ва (2)-ро баробар карда, ба даст меорем:

$$C_p^0 \cdot \rho \frac{dT}{d\tau} dV = \alpha (T - T_0) \cdot dS, \quad (3)$$

Миқдори гармӣ, ки тамоми ҳаҷми намуна аз даст медиҳад, баробар:

$$Q = \int_V C_p^0 \cdot \rho \frac{dT}{d\tau} \cdot dV = \int_S \alpha (T - T_0) \cdot dS, \quad (4)$$

Фарз мекунем, ки  $C_p^0, \rho, \frac{dT}{d\tau}$  аз координатаҳои нуқтаҳои ҳаҷм ва  $\alpha, T, T_0$  аз координатҳои нуқтаҳои сатҳи намуна вобаста нестанд, он гоҳ навишта метавонем:

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

ё

$$C_p^0 \cdot m \frac{dT}{d\tau} = \alpha (T - T_0) S, \quad (6)$$

ки  $V$  – ҳаҷми тамоми намуна, ва  $\rho \cdot V = m$  – масса,

$S$  – масоҳати сатҳи тамоми намуна.

Ифодай (6)-ро барои ду намунаи андозаашон якхела менависем. Дар ин ҳолат  $S_1 = S_2, T_1 = T_2, \alpha_1 = \alpha_2$ . Як ифодаро ба дигарааш тақсим намуда, ҳосил мекунем:

$$C_{P1}^0 = C_{P2}^0 \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left( \frac{dT}{d\tau} \right)_2}{\left( \frac{dT}{d\tau} \right)_1} = C_{P1}^0 \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left( \frac{\Delta T}{\Delta \tau} \right)_2}{\left( \frac{\Delta T}{\Delta \tau} \right)_1}, \quad (7)$$

Пас, массаи намунаҳо  $m_1$  и  $m_2$ , суръати хунукшавии онҳо ва гармиғунҷоиши ҳоси этalon  $C_{P2}^0$ -ро дониста, гармиғунҷоиши ҳоси намунаро аз муодилаи зерин ёфтани мумкин аст:

$$C_{P1}^0 = C_{P2}^0 \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left( \frac{dT}{d\tau} \right)_2}{\left( \frac{dT}{d\tau} \right)_1}, \quad (8)$$

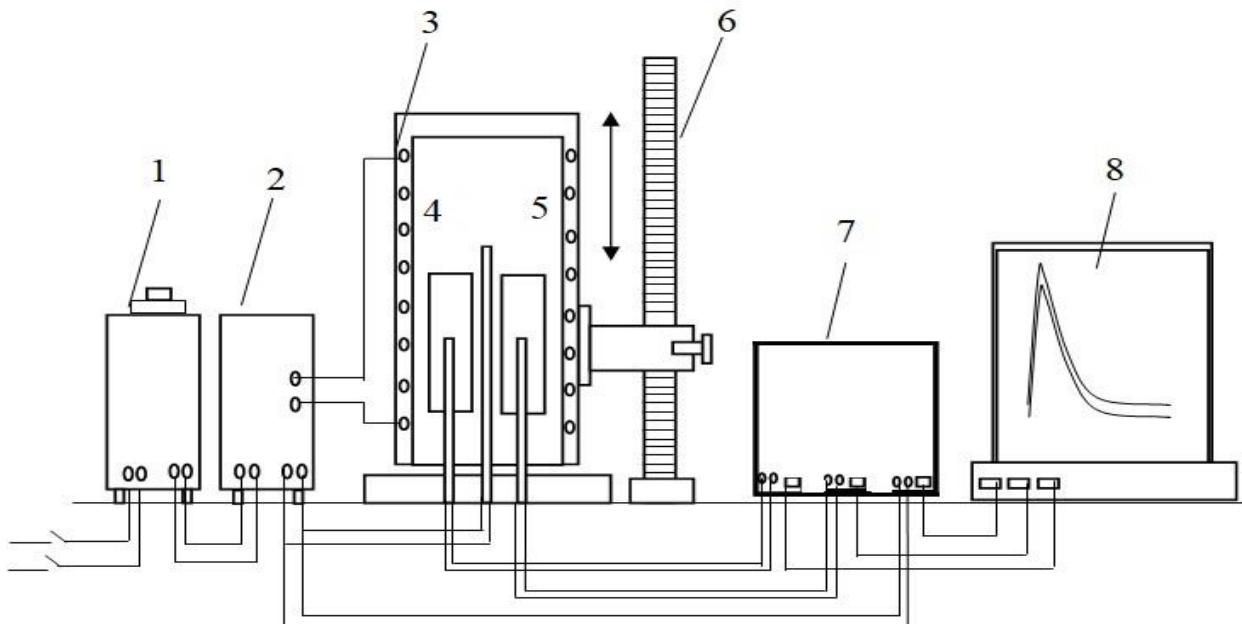
ки  $m_1 = \rho_1 V_1$  – массаи намунаи якум,  $m_2 = \rho_2 V_2$  – массаи намунаи дуюм,  $\left( \frac{dT}{d\tau} \right)_1, \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_2$  – суръати хунукшавии намунаи омӯҳташаванд аз этalon

дар температураи додашуда.

Барои муайян кардани гармиғунҷоиши қаҷиҳои хунуккунии намунаҳои таҳқиқшаванд аз этalon (Cu) соҳта мешаванд. Ҳатти хунукшавӣ вобастагии ҳарорати намунаро (термограмма) аз вақти ҳангоми хунук кардани он дар ҳавои беҳаракат, тавсиф медиҳад.

Интиқоли гармӣ аз ҷисми тафсон ба ҷисми камтар тафсон ин раванди майлкунӣ ба барқароршавии мувозинати термодинамикӣ дар системаи иборат аз шумораи зиёди зарраҳо, яъне ин раванди релаксационӣ аст, ки онро бо вақт

ба таври экспоненталӣ тавсиф кардан мумкин аст. Дар ин ҳолат, чисми тафсон гармии худро ба муҳити атроф интиқол медиҳад (яъне ба чисме, ки гармиғунҷоиши бениҳоят баланд дорад). Аз ин рӯ, ҳарорати муҳити атрофро доимӣ ҳисобидан мумкин аст ( $T_0$ ). Он гоҳ қонуни тағйирёбии ҳарорати чисмро аз вақт ба шакли зерин навиштан мумкин аст  $\Delta T = \Delta T_1 e^{-\tau/\tau_1}$ , ки  $\Delta T$  фарқияти ҳарорати байни чисми тафсон ва муҳити атроф;  $\Delta T_1$  - фарқи байни ҳарорати чисми тафсон ва муҳити атроф дар лаҳзаи оғози ченқуниҳо, яъне дар  $\tau = 0$ ;  $\tau_1$  доимии хунуккунӣ мебошад, ки ададан ба вақте баробар аст, ки дар муддати он фарқияти ҳарорати байни чисми тафсон ва муҳити атроф  $e$  баробар кам мешавад. Гармиғунҷоиш дар дастгоҳе чен карда шуд, ки схемаи он дар расми 1 оварда шудааст.



**Расми 1** - Нақшаи дастгоҳ барои муайян кардани гармиғунҷоиши чисмҳои саҳт дар речай «хунуккунӣ»

Дастгоҳ аз қисмҳои зерин иборат аст: печи барқӣ (3) дар тири (6) наасб карда шудааст, ки дар баробари он вай метавонад ба боло ва поён ҳаракат кунад (порчаҳои самтдор самти ҳаракатро нишон медиҳанд). Намунаи (4) ва этalon (5) (инчунин метавонанд ҷой иваз кунанд) силиндри дарозиаш 30 мм ва диаметри 16 мм аст, ки дар он аз як тараф канал парма карда шудааст ва ба онҳо термопарҳо (4 ва 5) ворид карда шудаанд. Охирҳои термопараҳо ба термометри бисёрканалии рақамӣ (7) гузаронида шудаанд. Ҳароратсанчи бисёрканалии рақамӣ ба компьютер пайваст карда шудааст (8).

Коркарди натиҷаҳои ченқунӣ бо истифода аз барномаи MS Excel амалӣ карда шуданд. Графикҳо бо истифодаи барномаи Sigma Plot соҳта шудаанд. Коэффициенти таносуби  $R_{corr} \geq 0.995$  дурустии интиҳоби функцияи таҳминиро тасдиқ кард. Барои муайян кардани ҳарорат термометри бисёрканалии рақамие истифода гардид, ки имконияти мустақиман сабти натиҷагириҳои ченшударо дар компьютер дар шакли ҷадвал медиҳад. Дурустии ченқунии ҳарорат  $0.1^\circ\text{C}$ , фосилаи вақт қайдгирӣ 10с-ро ташкил мекунад. Ҳатогии нисбии ченқунии

ҳарорат  $\pm 1\%$  дар ҳудуди аз  $40$  то  $400$  ° С ва  $\pm 2.5\%$  - зиёда  $400$  ° С аст. Хатогии чен кардани гармиғунчиш бо усули пешниҳодшуда аз  $4\%$  зиёд нест.

Вобастагиҳои гирифташудаи ҳарорати ҳӯлаҳо аз вақт бо дақиқии кофӣ тавассути муодилаи зайл тавсиф карда мешаванд:

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (9)$$

ки дар инчо  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$  бузургиҳои доимӣ барои намунаи додашуда,  $\tau$  -вақти хунуккунӣ мебошад.

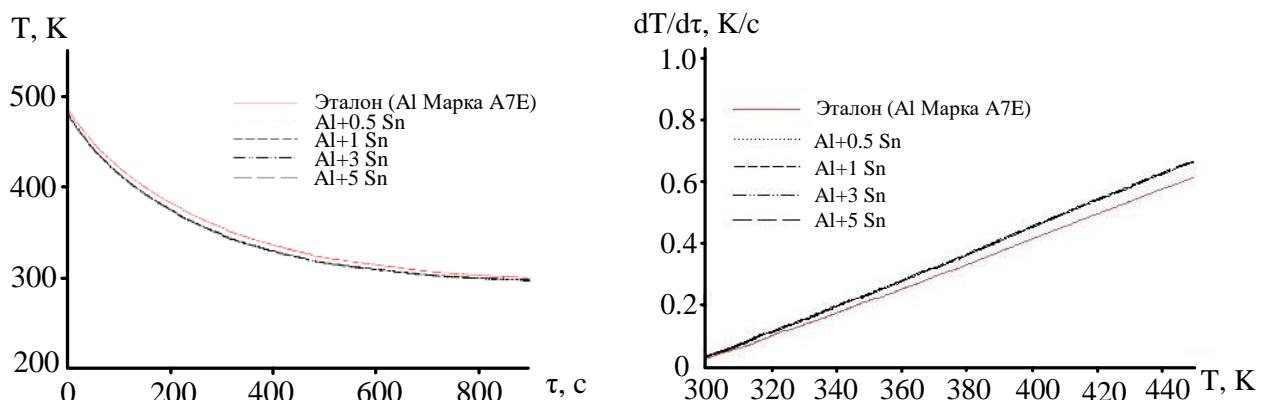
Муодилаи (9)-ро нисбати  $\tau$  дифференсионида, барои муайян кардани суръати хунуккунии ҳӯлаҳо муодилаи зеринро ҳосил менамоем:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}, \quad (10)$$

Бо истифода аз ин формула, суръати хунуккунии этalon ва намунаҳоро аз ҳӯлаҳои системаҳои алюминий-қалъагӣ (сурб, сурма, висмут) ва ҳӯлаи АЖ4.5 бо қалъагӣ, сурб ва висмут ҳисоб кардем.

### Таҳқиқи вобастагии ҳароратии гармиғунчиш ва тағиیرёбии функцияҳои термодинамикии ҳӯлаҳои системаҳои Al-Sn (Pb, Sb, Bi).

Дар речай "хунуккунӣ" вобастагии ҳароратии гармиғунчиши ҳос ва тағиирёбии функцияҳои термодинамикии ҳӯлаҳои системаи алюминий-қалъагӣ дар доираи ҳарорати  $300$ - $450$  К таҳқиқ карда шуд. Вобастагии  $T = f(\tau)$  барои ҳӯлаҳои омӯхташуда дар расми 2а нишон дода шудааст. Равандҳои хунуккунӣ барои ҳамаи намунаҳо ба яқдигар ба қадри кофӣ наздиканд ва ҳарорат яҳела кам мешавад. Ҳангоми хунуккунӣ дар қаҷиҳои  $T = f(\tau)$  барои намунаҳое, ки аз ҳӯлаҳои системаи алюминий-қалъагӣ соҳта шудаанд, ягон тағиироти термикии марбут ба гузариш ё табдилёбии фаза мушоҳида нагардид.



**Расми 2 – Графики вобастагии ҳарорат аз вақти хунуккунӣ (а) ва суръати хунуккунӣ аз ҳарорат (б) барои намунаҳо аз ҳӯлаҳои системаи алюминий-қалъагӣ ва этalon (Al тамғаи A7E)**

Коркарди қаҷиҳои хунуккунӣ қиматҳои таҷрибавии коэффициентҳои  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  -и муодилаи (10)-ро муқаррар менамояд, ки дар ҷадвали 1 оварда шудаанд. Ҳисобкуни суръати хунуккунии намунаҳо мувофиқи муодилаи (10) гузаронида шуд. Хатҳои суръати хунукшавии ҳӯлаҳо дар расми 2б нишон дода шудаанд.

Муайян кардани гармиғунчиши хоси хұлақои системаи алюминий-қалъагүй мұвоғиқи формулаи (8) гузаронида шуд. Полиномҳои вобастагии ҳароратии гармиғунчиши хоси хұлақои системаи алюминий-қалъагүй ва эталон (Al тамғаи A7E) бо муодилаи намуди зерин ба даст оварда шудаанд:

$$C_P^0 = a + bT + cT^2 + dT^3, \quad (11)$$

ки дар инчо a, b, c, d - коэффициентҳои эмпирикі буда, барои ҳар як намуна ба тариқи таҷрибай ёфта шудаанд; Т-ҳароратест, ки дар он гармиғунчиши намунаҳо муайян карда мешавад. Қиматҳои коэффициентҳои муодилаи (11) дар ҷадвали 2 нишон дода шудаанд.

**Ҷадвали 1 – Қиматҳои коэффициентҳои a, b, p, k, ab, pk муодилаи (10) барои хұлақои системаи Al-Sn**

Миқдори қалъагүй дар алюминии тамғаи A7E, мас.%	a, K	b, $c^{-1}$	p, K	$k \cdot 10^{-4}$ , $c^{-1}$	$a \cdot b$ , $K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-3}$ , $K \cdot c^{-1}$
Эталон	182.354	3.91	299.5973	0.199	0.714	5.98
0.5Sn	180.964	4.16	294.954	0.111	0.753	3.27
1.0Sn	181.592	4.17	296.218	0.119	0.757	3.51
3.0Sn	180.964	4.16	295.953	0.111	0.753	3.27
5.0Sn	181.592	4.17	295.218	0.119	0.757	3.51

**Ҷадвали 2 - Қиматҳои коэффициентҳои a, b, c, d ба муодилаи (11) барои алюминийи навъи A7E бо қалъагүй ҷавхаронида**

Миқдори қалъагүй дар алюминии тамғаи A7E, мас.%	$a$ , $\text{W}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	$b$ , $\text{W}/(\text{kg} \cdot \text{K}^2)$	$c$ , $\text{W}/(\text{kg} \cdot \text{K}^3)$	$d \cdot 10^{-4}$ , $\text{W}/(\text{kg} \cdot \text{K}^4)$	Коэффициенти коррелясия R
Эталон	690.098	1.0123	-0.00127	0.00913	1.0
0.5Sn	-11504.181	92.60	-0.2306	1.92	0.9954
1.0Sn	-10831.640	86.98	-0.2152	1.78	0.9958
3.0Sn	-11562.630	92.80	-0.2305	1.91	0.9956
5.0Sn	-10706.855	86.23	-0.2139	1.77	0.9957

Дар ҷадвали 3 натижаҳои ҳисобкуниҳои вобастагии ҳароратии гармиғунчиши хоси хұлақои системаи алюминий-қалъагүй оварда шудаанд. Дида мешавад, ки дар ҳудуди ҳароратҳои таҳқиқшуда, гармиғунчиши хұлақои системаи алюминий-қалъагүй бо зиёдшавии ҳарорат зиёд мешаванд ва бо миқдори қалъагүй дар алюминий кам мешавад.

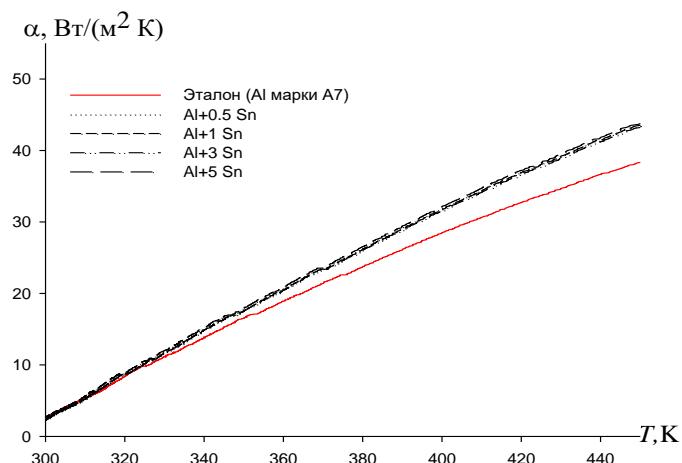
**Чадвали 3 - Вобастаги ҳароратии гармифунчоиши хоси ( $\text{кЧ}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ ) хӯлаҳои системаи алюминий-қалъагӣ**

Микдори қалъагӣ дар алюминии тамғаи A7E, мас.%	Т.К					
	300	325	350	400	425	450
Эталон	904.14	916.29	927.97	950.24	961.01	971.65
0.5Sn	705.80	824.67	889.30	927.80	937.67	965.30
1.0Sn	700.28	816.67	881.01	920.24	928.51	951.47
3.0Sn	689.40	807.50	870.27	901.40	905.57	926.02
5.0Sn	681.10	790.99	849.225	877.10	879.92	897.47

Маълумотҳои хисобгардидаи гармиғунҷоиши хӯлаҳои системаи алюминий-қалъагӣ ва суръати хунуккунии таҷрибавӣ гирифташудаи намунаҳоро истифода намуда, коэффициенти интиқоли гармӣ  $\alpha$  (Т) барои этalon (Al тамғаи A7E) ва хӯлаҳои системаи алюминий - қалъагӣ аз рӯи формулаи зерин ҳисоб карда шуданд:

$$\alpha = \frac{C_p^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S} \quad (12)$$

Барои хӯлаҳои системаи алюминий-қалъагӣ вобастагии ҳароратии коэффиценти интиқоли гармӣ дар расми З нишон дода шудааст. Дида мешавад, ки бо зиёд шудани микдори қалъагӣ дар алюминий, коэффиценти интиқоли гармӣ кам мешавад.



**Расми 3** - Вобастагии ҳароратии коэффициенти интиқоли хӯлаҳои системаи алюминий-қалъагӣ ва эталон (Al тамғаи A7E)

Барои ҳисоб кардани вобастагии ҳароратии тағйирёбии энталпия, энтропия ва энергияи Гибbs аз муодилаҳои (13)-(15) барои хӯлаҳои системаи алюминий-қалъагӣ, интегралҳо аз гармиғунҷоиши хос аз муодилаи (10) истифода шуданд:

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4), \quad (13)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3), \quad (14)$$

$$[G^o(T) - G^o(T_0)] = [H^o(T) - H^o(T_0)] - T[S^o(T) - S^o(T_0)], \quad (15)$$

ки дар ин чо  $T_0 = 298,15$  К.

Натицаҳои ҳисобшудаи тағийирёбии вобастагии ҳароратии энталпия, энтропия ва энергияи Гиббс пас аз 25 К дар ҷадвали 4 оварда шудаанд. Ҷӣ тавре ки дидо мешавад, тағийироти энталпия ва энтропияи ҳӯлаҳои таҳқиқшудаи системаи алюминий-қалъагӣ дар ҳудуди 300-450<sup>0</sup>К аз миқдори қалъагӣ коҳиш ёфта, аз ҳарорат зиёд мешавад ва қимати энергияи Гиббс вобастагии баръакс дорад.

Ҳамин тариқ, мо полиномҳои вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиш ва тағийирёбии функсияҳои термодинамикиро (энталпия, энтропия ва энергияи Гиббс) барои ҳӯлаҳои системаи алюминий-қалъагӣ ба даст овардем, ки бо коэффиценти коррелятсионии  $R_{\text{кор}} = 0.995$  тағийироти онҳоро тавсиф мекунад. Нишон дода шудааст, ки бо баланд шудани ҳарорат, гармиғунҷоиши хос, энталпия ва энтропияи ҳӯлаҳои системаи алюминий-қалъагӣ зиёд гардида, энергияи Гиббс кам мешавад. Гармиғунҷоиши ҳӯлаи аввалия аз миқдори қалъагӣ андаке кам мешавад.

**Ҷадвали 4** - Вобастагии ҳароратии тағийирёбии функсияҳои термодинамикии алюминийи тамғаи A7E, бо қалъагӣ ҷавҳаронидашуда

Миқдори қалъагӣ дар алюминии тамғаи A7E, мас.%	$[H^o(T) - H^o(T_0^*)]$ , кЧ/кг барои ҳӯлаҳо					
	300 К	325К	350К	400К	425К	450К
Эталон	1.6718	24.4283	47.4825	94.4431	118.3343	142.4929
0.5Sn	1.2952	20.5579	42.0769	87.8085	111.1087	134.8402
1.0Sn	1.2853	20.3731	41.6852	87.0279	110.1241	133.5759
3.0Sn	1.2649	20.1102	41.1791	85.7965	108.3684	131.2108
5.0Sn	1.2502	19.7763	40.3693	83.8352	105.7847	127.9543
$[S^o(T) - S^o(T_0^*)]$ , кЧ/(кг·К) барои ҳӯлаҳо						
Эталон	0.0056	0.0784	0.1468	0.2722	0.330092	0.385323
0.5Sn	0.0043	0.0659	0.1297	0.2518	0.308278	0.362529
1.0Sn	0.0043	0.0653	0.1284	0.2495	0.305539	0.359152
3.0Sn	0.0042	0.0645	0.12693	0.2460	0.300779	0.352998
5.0Sn	0.0042	0.0634	0.1244	0.2405	0.293724	0.344406
$[G^o(T) - G^o(T_0^*)]$ , кЧ/кг барои ҳӯлаҳо						
Эталон	-0.0052	-1.06571	-3.88971	-14.4205	-21.9546	-30.9026
0.5Sn	-0.0040	-0.87287	-3.31828	-12.9029	-19.9095	-28.2978
1.0Sn	-0.0039	-0.86534	-3.28824	-12.7855	-19.730	-28.0423
3.0Sn	-0.0039	-0.85344	-3.24634	-12.6207	-19.4624	-27.6385
5.0Sn	-0.0038	-0.84065	-3.18975	-12.3636	-19.0478	-27.0284

$T_0 = 298,15$  К.

Дар ҷадвалҳои 5, 6 натицаҳои ҷамъбастшудаи омӯзиши гармиғунҷоиш ва функсияҳои термодинамикии ҳӯлаҳои системаҳои Al-Sn (Pb, Sb, Bi) нишон дода шудаанд. Аз ҷадвали 5 дидо мешавад, ки қимати гармиғунҷоиш бо баланд

шудани ҳарорат барои хӯлаҳои алюминии системаҳои Al-Sn (Pb, Sb, Bi), ки ҳар кадоме 5.0 мас.% таркиби ҷавҳаронида доранд, зиёд мешаванд. Қимати ҳурдтарини гармиғунҷоиш ба хӯлаҳои системаи Al-Sn ва қалонтарин ба хӯлаҳои системаҳои Al-Pb ва Al-Sb тааллук доранд. Аз рӯи бузургии гармиғунҷоиши хос, хӯлаҳои системаҳои дучанда аз алюминий тамғаи A7E пасттар мебошанд (ҷадвали 5).

**Ҷадвали 5** - Вобастагии гармиғунҷоиши хоси ( $\Psi/\text{кг К}$ ) алюминий бо 5.0 мас.% қалъагӣ, сурб, сурма, висмут ва этalon (Al тамғаи A7E) аз ҳарорат

Миқдори компонентаҳои ҷавҳаронида дар алюминии A7E, мас.%	Т. К					
	300	325	350	400	425	450
Эталон	904.13	916.29	927.97	950.24	961.01	971.65
5.0Sn	681.10	790.99	849.22	877.10	879.92	897.47
5.0Pb	735.79	836.29	888.79	915.79	939.79	983.29
5.0Sb	804.46	838.59	867.44	911.53	927.90	941.23
5.0Bi	774.76	823.30	856.09	889.46	897.54	904.92

**Ҷадвали 6** - Вобастагии тағйирёбии энталпия, энтропия ва энергияи Гиббс барои хӯлаҳои алюминий бо 5.0 мас.% қалъагӣ, сурб, сурма, висмут ва этalon (A7E) аз ҳарорат

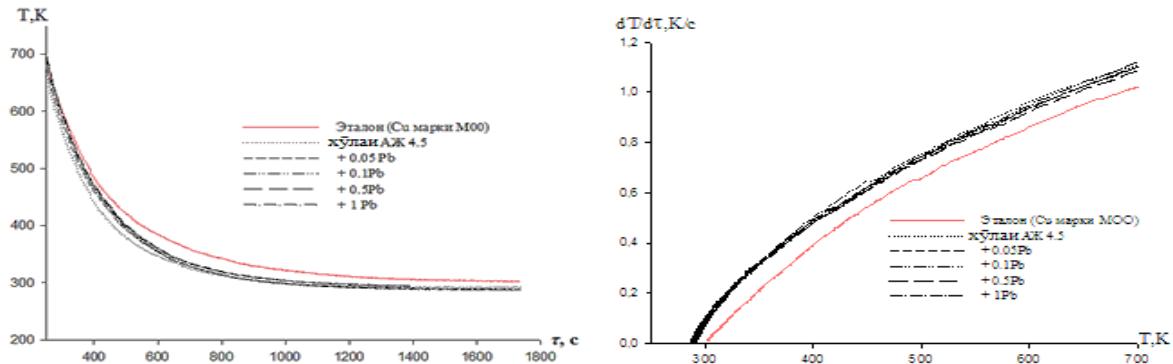
Миқдори компонентаҳои ҷавҳаронида дар алюминии A7E, мас.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$ , к $\Psi/\text{кг}$ барои хӯлаҳо					
	300 К	325К	350К	400К	425К	450К
Эталон	1.6718	24.4283	47.4825	94.4431	118.3343	142.4929
5.0% Sn	1.2502	19.7763	40.3693	83.8352	105.7847	127.9543
5.0% Pb	1.3566	40.9055	84.1856	129.3595	175.7147	223.6635
5.0% Sb	1.4857	22.0355	43.3714	87.91515	110.9149	134.2849
5.0% Bi	1.4293	21.4418	42.4633	86.2394	108.5825	131.1110
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$ , к $\Psi/(\text{кг}\cdot\text{К})$ барои хӯлаҳо						
Эталон	0.0056	0.0784	0.1468	0.2722	0.3300	0.3853
5.0% Sn	0.0042	0.0634	0.1244	0.2405	0.2937	0.3444
5.0% Pb	0.0045	0.1262	0.2417	0.3481	0.4458	0.5371
5.0% Sb	0.0049	0.0707	0.1339	0.2528	0.3086	0.3620
5.0% Bi	0.0047	0.0688	0.1311	0.2479	0.3021	0.3536
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$ , к $\Psi/\text{кг}$ барои хӯлаҳо						
Эталон	-0.0052	-1.0657	-3.8897	-14.4205	-21.9546	-30.9026
5.0% Sn	-0.0038	-0.8406	-3.1897	-12.3636	-19.0478	-27.0284
5.0% Pb	-0.0042	-3.2879	-12.5242	-27.3116	-47.1934	-71.7876
5.0% Sb	-0.0046	-0.9562	-3.5205	-13.2334	-20.2573	-28.6459
5.0% Bi	-0.0044	-0.9270	-3.4310	-12.9556	-19.8383	-28.0416

$T_0 = 298,15 \text{ К.}$

Полиномчо, ки вобастагии ҳароратии гармиғунчиш ва тағийрёбии функцияҳои термодинамикии (энталпия, энтропия, энергияи Гиббс) хӯлаҳои системаҳои дучандай Al-Sn (Pb, Sb, Bi)-ро дар худуди ҳароратҳои 300 К- 450 К тавсиф мекунанд, ба даст оварда шудаанд. Бо ёрӣ аз вобастагиҳои полиномии бадастомада нишон дода мешавад, ки бо зиёдшавии ҳарорат энталпия ва энтропияи ин хӯлаҳо зиёд шуда, энергияи Гиббс кам мешавад (ҷадвали 6). Ҳангоми аз алюминии тамғаи А7Е ба хӯлаҳои 5.0 мас.%-и қалъагӣ гузаштан гармиғунчиш, энталпия ва энтропияи хӯлаҳо кам шуда, баъдан ба хӯлаҳои бо сурб меафзояд ва ба хӯлаҳо бо сурма ва висмут кам мешавад. Тағийрёбии энергияи Гиббс қимати баръакс дорад.

#### **Таъсири иловаҳои сурб, қалъагӣ ва висмут ба вобастагии ҳароратии гармиғунчиш ва тағийроти функцияҳои термодинамикии хӯлаи алюминий АЖ4.5.**

Дар асоси натиҷаҳои таҷрибаҳои гузаронидашуда, графики вобастагии ҳароратии намунаҳо аз вақти хунуккунӣ барои хӯлаҳои системаи АЖ4.5-Pb, дар расми 4 оварда шудааст. Дида мешавад, ки раванди хунуккунӣ барои ҳамаи намунаҳо ба якдигар хеле наздик буда, якхела кам мешаванд. Дар қаҷхатиҳои хунуккунӣ ягон тағийроти ҳароратии марбут ба гузариши фаза ё табдилёбӣ мушоҳида нагардид.



**Расми 4** - Графики вобастагии ҳарорат аз вақти хунуккунӣ (а) ва суръати хунуккунӣ (б) барои намунаҳои аз хӯлаи алюминий АЖ4.5, бо сурб ҷавҳаронидашуда ва эталони (Си тамғаи М00)

Коркарди қаҷхатиҳои хунуккунӣ, қиматҳои таҷрибавии коэффициентҳои  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$ -и муодилаи (10)-ро муқаррар намуданд, ки дар ҷадвали 7 оварда шудаанд.

**Ҷадвали 7** - Қиматҳои коэффициентҳои  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$ -и муодилаи (10) барои хӯлаи АЖ4.5, бо сурб ҷавҳаронидашуда ва эталон (Си тамғаи М00)

Микдори сурб дар хӯла, мас.%	$a, K$	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	$p, K$	$k \cdot 10^{-12}, c^{-1}$	$ab, Kc^{-1}$	$pk \cdot 10^{-10}, Kc^{-1}$
Хӯла АЖ4.5	728.04	3.61	281.27	2.82	2.62	7.93
+0.05 Pb	734.57	3.38	276.67	3.31	2.48	9.15
+0.1 Pb	761.89	3.37	275.02	3.52	2.57	9.69
+0.5 Pb	747.41	3.20	271.34	8.70	2.39	2.36
+1.0 Pb	759.87	3.25	271.84	8.51	2.47	2.31
Эталон	703.64	3.15	292.68	2.58	2.21	7.54

Хисобкунии суръати хунуккунии намунаҳо бо муодилаи (10) гузаронида шуд. Барои муайян кардани гармиғунҷоиши хоси хӯлаи алюминийи АЖ4.5 бо сурб ҷавҳаронидашуда, формулаи (8)-ро истифода кардем. Вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиши хоси хӯлаи алюминийи АЖ4.5 бо сурб бо муодилаи чораъзогии (11) тавсиф карда мешавад, ки қиматҳои коэффициентҳои он дар ҷадвали 8 оварда шудаанд.

**Ҷадвали 8** - Қиматҳои коэффициентҳои  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ -и муодилаи (11) барои хӯлаи АЖ4.5, бо сурб ҷавҳаронидашуда ва этalon (Си тамғаи M00)

Микдори сурб дар хӯла, мас.%	$a$ , Ч/(кг·К)	$b$ , Ч/(кг·К <sup>2</sup> )	$c$ , Ч/(кг·К <sup>3</sup> )	$d \cdot 10^{-5}$ , Ч/(кг·К <sup>4</sup> )	Коэффициенти коррелясия R
Хӯла АЖ4.5	-4401.48	31.54	-0.0594	3.68	0.9544
+0.05Pb	-2063.04	18.16	-0.034	2.11	0.9609
+0.1Pb	-3843.64	28.09	-0.052	3.2	0.9630
+0.5Pb	-2773.51	21.09	-0.038	2.32	0.9834
+1.0Pb	-2678.26	20.40	-0.036	2.21	0.9826
Эталон	324.454	0.28	$2.87 \cdot 10^{-4}$	142	1.00

Натиҷаҳои ҳисобҳои вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиши хӯлаи алюминийи АЖ4.5 бо сурб ҷавҳаронида ва этalon (Си тамғаи M00) бо муодилаи (11) дар ҷадвали 9 оварда шудаанд. Тавре ки аз ҷадвали 9 дида мешавад, дар доираи ҳароратҳои таҳқиқшуда бо баланд шудани ҳарорат, гармиғунҷоиши хӯлаи АЖ4.5 бо сурб меафзояд ва аз мис бошад каме тағйир меёбад.

**Ҷадвали 9** - Вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиши хоси (кЧ/(кг·К)) хӯлаи алюминийи АЖ4.5 бо сурб ва этalon (Си тамғаи M00)

Микдори сурб дар хӯла, мас.%	Т.К				
	300	400	500	600	700
Хӯла АЖ4.5	0.71	1.07	1.12	1.09	1.19
+0.05Pb	0.89	1.11	1.16	1.15	1.23
+0.1Pb	0.74	1.09	1.15	1.13	1.22
+0.5Pb	0.74	1.03	1.12	1.14	1.22
+1.0Pb	0.73	1.02	1.10	1.12	1.19
Эталон	0.38	0.39	0.41	0.42	0.43

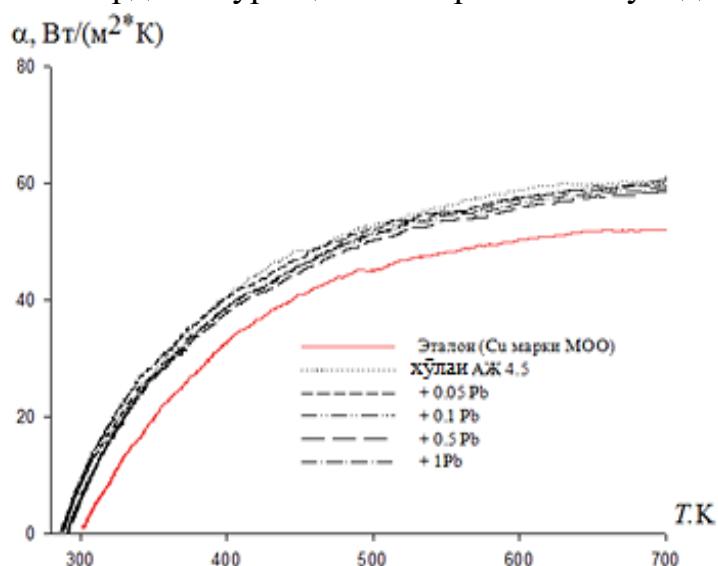
Муқоисаи гармиғунҷоиши хӯлаи аввалия бо хӯлаҳои бо сурб ҷавҳаронидашуда нишон медиҳанд, ки афзоиши гармиғунҷоиши хӯлаи аввали алюминийи АЖ4.5 аз 300 то 700 К 67%, барои хӯлаи АЖ4.5 бо сурб 0.05% - 38%, барои хӯлаи АЖ4.5 бо 0.1% сурб - 64%, барои хӯлаи бо 1% сурб - 63% аст.

Аз микдори сурб афзоиши гармиғунҷоиш дар 500К 1.7%, дар 600 – 2.7%, дар 700К (0%) зиёд намешавад. Мувофиқи маълумотномаҳо, зиёдшавии

гармиғунчиш дар ҳудуди муайяншудаи ҳарорат барои алюминий 25%, оҳан 50% ва мис 12% -ро ташкил медиҳад.

Ҳамин тариқ, афзоиши назарраси гармиғунчиши ҳӯлаи АЖ4.5 бо сурб асосан аз таъсири оҳан ба он муайян карда мешавад. Бо истифода аз маълумотҳои ҳисобшуда оид ба гармиғунчиши ҳӯлаи АЖ4.5 бо сурб ҷавҳаронидашуда ва қиматҳои таҷрибии бадастомадаи суръати хунуқкунни намунаҳо коэффиценти интиқоли гармиро  $\alpha$ , ( $\text{Вт}/(\text{К} \cdot \text{м}^2)$ ) барои ҳӯлаи АЖ4.5-и бо сурб ҷавҳаронидашуда, аз руи формулаи (12) ҳисоб намудем.

Барои ҳӯлаи алюминии АЖ4.5 бо сурб ҷавҳаронида, вобастагии ҳароратии коэффиценти интиқоли гармӣ дорои чунин намуд аст (расми 5). Дида мешавад, ки илова кардани сурб қимати  $\alpha$ -ро кам меқунад.



**Расми 5** - Вобастагии ҳароратии коэффиценти интиқоли гармии ҳӯлаи АЖ4.5, бо сурб ҷавҳаронидашуда

Барои ҳисоб кардани вобастагии ҳароратии тағйирёбии энталпия, энтропия ва энергияи Гиббс барои ҳӯлаи алюминии АЖ4.5, бо сурб ҷавҳаронида аз муодилаи (11) истифода намуда, аз гармиғунчиши хос интеграл мегирем. Натиҷаҳои ҳисобҳои вобастагии ҳароратии тағйирёбии энталпия, энтропия ва энергияи Гиббс барои ҳӯлаи АЖ4.5 бо сурб ва этalon (Cu тамғаи M00) бо муодилаҳои (13) - (15) пас аз  $100\text{ }^{\circ}\text{K}$  дар ҷадвали 10 оварда шудаанд.

Полиномҳои вобастагии ҳароратии гармиғунчиш ва тағйирёбии функцияҳои термодинамики (энталпия, энтропия ва энергияи Гиббс) барои ҳӯлаи АЖ4.5 бо сурб ҷавҳаронида ва этalon (Cu тамғаи M00) ҳосилкарда, тағйирёбии онҳо бо коэффиценти коррелятсияи  $R_{\text{корр}} = 0.995$  тавсиф карда мешавад.

Нишон дода шудааст, ки бо баланд шудани ҳарорат, гармиғунчиши хос, энталпия ва энтропияи ҳӯлаи АЖ4.5 бо сурб ҷавҳаронидашуда зиёд гардида, қимати энергияи Гиббс кам мешавад. Иловажои сурб амалан ба гармиғунчиши ҳӯлаи ибтидоии АЖ4.5 таъсири намерасонанд, энталпия ва энтропияро кам намуда, қимати энергияи Гиббсро каме зиёд меқунанд.

**Чадвали 10** - Вобастагии ҳароратии тағиироти функцияҳои термодинамикии хӯлаи алюминийи АЖ4.5 бо сурб ва эталон (Су тамғаи М00)

Миқдори сурб дар хӯла, мас.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$ , кҶ/кг барои хӯлаҳо				
	300К	400К	500К	600К	700К
Хӯла АЖ4.5	1.2997	93.4342	204.2437	314.2882	426.2077
+0.05Pb	1.5392	99.6997	211.3472	323.8217	438.9832
+0.1Pb	1.3776	96.3986	209.9296	323.9706	439.7216
+0.5Pb	1.3668	92.6540	201.7961	315.0333	432.5255
+1.0Pb	1.3531	91.5813	199.3944	311.0626	426.1158
Эталон	0.7120	39.8675	80.1667	121.4190	163.5190
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$ , кҶ/(кг·К) барои хӯлаҳо					
Хӯла АЖ4.5	0.0043	0.2669	0.5140	0.7147	0.8870
+0.05Pb	0.0055	0.2987	0.5539	0.7642	0.9459
+0.1Pb	0.0046	0.2756	0.5287	0.7367	0.9150
+0.5Pb	0.0046	0.2652	0.5084	0.7148	0.8957
+1.0Pb	0.0045	0.2621	0.5023	0.7059	0.8831
Эталон	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3449
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$ , кҶ/кг барои хӯлаҳо					
Хӯла АЖ4.5	-0.0040	-13.3399	-52.7514	-114.5451	-194.7257
+0.05Pb	-0.1177	-19.7979	-65.6083	-134.7558	-223.2159
+0.1Pb	-0.00425	-13.8519	-54.4252	-118.0481	-200.7537
+0.5Pb	-0.00422	-13.4106	-52.3796	-113.8241	-194.4686
+1.0Pb	-0.00418	-13.2601	-51.7724	-112.4749	-192.0590
Эталон	-0.0022	-6.1071	-22.2427	-46.5847	-77.9021

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

Шабеҳан низ вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиш ва функцияҳои термодинамикии хӯлаи алюминийи АЖ4.5 бо қалъагӣ ва висмут ҷавҳаронида, таҳқиқ карда шуд. Дар ҷадвалҳои 11 ва 12 вобастагии гармиғунҷоиш ва функцияҳои термодинамикии хӯлаи алюминийи АЖ4.5, ки таркибашон 1.0 мас.% қалъагӣ, сурб ва висмут доранд дар ҳудуди ҳарорати 300-700 К ҷамъбаст карда шудаанд. Дида мешавад, ки ҳангоми баланд шудани ҳарорат, гармиғунҷоиши хоси хӯлаи алюминийи АЖ4.5 ибтидой меафзояд ва дар маҷмӯъ аз миқдори қалъагӣ, сурб ва висмут андаке кам мешавад (ҷадвали 11).

Полиномҳои вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиш ва тағиирёбии функцияҳои термодинамикии (энталпия, энтропия ва энергияи Гиббс) хӯлаи алюминийи АЖ4.5 бо қалъагӣ, сурб, висмут ва эталон ҷавҳаронидашуда муқаррар шуда, бо коэффициенти коррелятсияи  $R_{\text{корр}} = 0.995$  тавсиф мешаванд.

**Чадвали 11** - Вобастагии гармигунчиши хоси ( $\text{к}\text{Ч}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ ) хұлаи алюминийи АЖ4.5 бо қалъагүй, сурб ва висмут ва эталон (Си тамғаи М00) аз ҳарорат

Микрори компонентҳои чавхаронидашуда дар хұла, мас.%	$T, \text{К}$				
	300	400	500	600	700
Хұла АЖ4.5	0.71	1.07	1.12	1.09	1.19
1.0%Sn	0.84	1.04	1.08	1.06	1.13
1.0%Pb	0.73	1.02	1.10	1.12	1.19
1.0%Bi	0.69	1.02	1.10	1.09	1.17
Эталон	0.38	0.40	0.41	0.42	0.43

Бо баланд шудани ҳарорат энтальпия ва энтропияи хұлаи алюминийи АЖ4.5 бо қалъагүй, сурб ва висмут чавхаронидашуда зиёд шуда, энергияи Гиббс кам мешавад (чадвали 12).

**Чадвали 12** - Вобастагии тағийирёбии энтальпия, энтропия, энергияи Гиббс барои хұлаи алюминийи АЖ4.5 бо қалъагүй, сурб ва висмут ва эталон (Си тамғаи М00) аз ҳарорат

Микрори компонентҳои чавхаронидашуда дар хұла, мас.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{к}\text{Ч}/\text{кг}$ барои хұлаҳо				
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К
Хұла АЖ4.5	1.2997	93.4342	204.2437	314.2882	426.2077
1.0%Sn	1.5489	97.9279	205.3869	312.8859	421.8649
1.0%Pb	1.3531	91.5813	199.3944	311.0626	426.1158
1.0%Bi	1.2500	88.9100	195.3100	303.4200	413.30
Эталон	0.7120	39.8675	80.1667	121.4190	163.5190
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{ к}\text{Ч}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ барои хұлаҳо					
Хұла АЖ4.5	0.0043	0.2669	0.5140	0.7147	0.8870
1.0%Sn	0.0052	0.2810	0.5207	0.7167	0.8846
1.0%Pb	0.0045	0.2621	0.5023	0.7059	0.8831
1.0%Bi	0.0042	0.2555	0.4944	0.6938	0.8656
Эталон	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3449
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{ к}\text{Ч}/\text{кг}$ барои хұлаҳо					
Хұла АЖ4.5	-0.00401	-13.3400	-52.7514	-114.5450	-194.7260
1.0%Sn	-0.00479	-14.4773	-54.9440	-117.1330	-197.3340
1.0%Pb	-0.00418	-13.2601	-51.7724	-112.4749	-192.0590
1.0%Bi	-0.0105	-13.2980	-51.9140	-112.8560	-192.6450
Эталон	-0.0022	-6.1072	-22.2427	-46.5847	-77.90210

Дар маңмұғы гармигунчишін ва тағийирёбии функциялардың термодинамикалық хұлаҳои алюминийи системаларды АЖ4.5-Sn (Pb,Bi) зиёдшавии коэффициенттер инициали гармай, энтальпия ва энтропияи хұлаҳо бо зиёдшавии ҳароратта

афзоиши назарраси энергияи Гиббсро ҳангоми гузаштан аз хӯлаҳои қалъагӣ ба хӯлаҳои бо висмут нишон доданд.

### **БОБИ 3. КИНЕТИКАИ ОКСИДШАВИИ БАЛАНДҲАРОРАТИИ ХӮЛАҲОИ АЛЮМИНИЙ БО СИЛИТСИЙ, ОҲАН, ҚАЛЬАГӢ, СУРБ, СУРМА ВА ВИСМУТ**

Кинетикаи раванди оксидшавии металлҳо ва хӯлаҳо тавассути усули термогравиметрия таҳқиқ карда шуд. Дар ҳарорати баланд омилҳои гуногун ба раванди оксидшавии металлҳо ва хӯлаҳо таъсир мерасонанд. Параметрҳои кинетикии раванди оксидшавии хӯлаҳо мутобиқи қоидаҳои муайян озмоишӣ муайян карда мешаванд.

Бисёри аз хӯлаҳои дар техника ва технология истифодашаванда маҳз дар ҳарорати баланд вайрон мешаванд. Аз ин рӯ, масъалаи оксидшавии баландҳароратии хӯлаҳо, алахусус хӯлаҳои алюминий, дар маркази таваҷҷӯҳи муҳаққиқон ва истифодабарандагон қарор дорад.

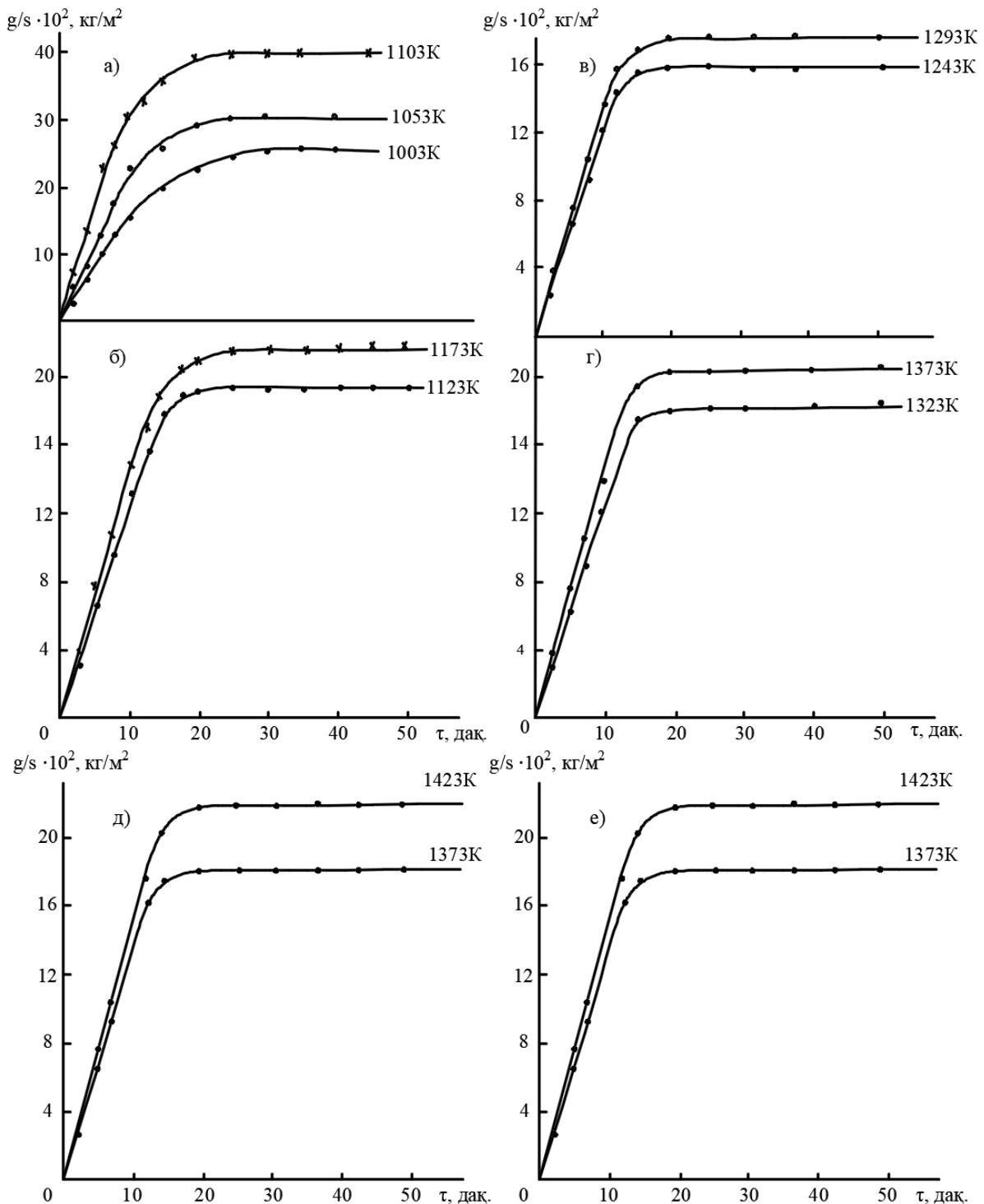
**Кинетикаи оксидшавии хӯлаҳои алюминий бо сурма ва висмут дар ҳолати моеъ.** Дар асоси диаграммаи ҳолати системаи алюминий - сурма, дар доираи васеи концентратсияҳо хӯлаҳо барои таҳқиқот, гирифта шуданд. Таркиби хӯлаҳо ва натиҷаҳои таҳқиқотҳо дар ҷадвали 13 ва расмҳои 6-9 оварда шудаанд.

**Ҷадвали 13 -** Параметрҳои кинетикии раванди оксидшавии хӯлаҳои моеъи алюминий-сурма

Миқдори сурма дар алюминий, мас.%	Температураи оксидшавӣ, К	Суръати ҳақиқии оксидшавӣ. $\text{K} \cdot 10^4$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Энергияи зоҳирӣ фаъолшавӣ, кЧ/моль
0.0	1003	2.73	77.12
	1053	4.21	
	1103	5.78	
0.18	973	5.0	47.62
	1023	6.6	
10.0	1123	4.16	31.76
	1173	5.0	
30.0	1243	5.2	38.4
	1293	5.8	
50.0	1323	5.9	54.76
	1373	7.01	
70.0	1373	5.4	51.41
	1423	6.3	
100.0	1023	11.6	95.72
	1073	16.8	

Оксидшавии алюминий моеъ дар ҳарорати 1003, 1053 ва 1103К гузаронида шуд. Хатҳои кинетикӣ дар расми ба пешниҳод карда шудаанд. Бо баланд шудани ҳарорат, афзоиши массаи хоси намуна (g/s), вобаста ба вақт ( $\tau$ )

мушохидар карда мешавад. Дар 15 дақиқаи аввал چараёни интенсивии раванди оксидшавы мушохидар карда мешавад, ки вобастагии  $g/s$ -түндүк хусусияти хатти рост дорад. Баъдан бо имконияти ҳосилшавии қабати оксида муҳофизаты, иборат аз оксида алюминийи дорой қобилиятынан хуби муҳофизаты, раванди оксидшавиро бозмедерад ва қачиҳо намуди параболаро мегиранд. Пас аз 30-40 дақиқа, тағйирёбии вазни хоси намунашо мушохидар карда намешавад. Суръати оксидшавы дар ҳароратхой омӯхташуда ба  $2.73 \cdot 10^{-4}$ ;  $4.21 \cdot 10^{-4}$  и  $5.78 \cdot 10^{-4}$   $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{сон.}$  бо энергияи фаъолшавии  $77.12 \text{ kJ/mol}$  мувофиқанд (чадвали 13).



**Расми 6 -** Хатхой кинетикии оксидшавии алюминий (а) ва хўлаҳои дорой 10.0 (б) 30.0 (в); 50.0 (г); 70.0 (д); ва 100.0 (е) мас.% сурма

Хұлаҳои бо таркиби 0.18 мас.% сурмадор, дар ҳароратҳои 973К ва 1023К оксид карда шуданд. Барои ин хұла суръати баланди оксидшавии ҳақиқіт нисбат ба алюминий тоза хос аст. Қимати ҳақиқии суръати оксидшавй ҳангоми ҳароратҳои дар боло нишон додашуда мутаносибан  $5.0 \cdot 10^{-4}$  ва  $6.6 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup> · сон<sup>-1</sup> –ро ташкил медиҳад.

Хатҳои кинетикии дар расми 66 овардашуда ба хұлаи дорои 10 мас.% сурма тааллук доранд ва бо афзоиши интенсивноки вазни хос дар 15 дақиқаи аввал дар ҳарорати 1173 ва 1123 К тавсиф карда мешаванд. Афзоиши максималии вазн дар ҳарорати 1173 К  $21.3$  кг/м<sup>2</sup> аст. Қимати ҳисобшудаи энергияи зохирин фаъолшавй дорои бузургии  $31.76$  кЧ / мол. мебошад.

Хатҳои кинетикии оксидшавие, ки дар расми бв оварда шудаанд, нишон медиҳанд, ки суръати оксидшавии хұлаи дорои 30 мас.% сурма, ба вобастагии параболй итоат мекунанд. Бо баланд шудани ҳарорат, суръати оксидшавй меафзояд. Суръати максималии раванд дар давраи аввал қайд карда шуд. Бо гузашти вақт он суст шуда, ба сифр наздик мешавад. Суръати оксидшавй бо расандаҳои аз ибтидои координата ба қитъаҳои омұхташаванда гузаронидашуда, ҳисоб гардида аз  $5.2 \cdot 10^{-4}$  кг · м<sup>-2</sup> · сон<sup>-1</sup> то  $5.8 \cdot 10^{-4}$  кг · м<sup>-2</sup> · сон<sup>-1</sup> зиёд мешавад. Ҳисоби энергияи зохирин фаъолшавй барои ин хұла, нишон медиҳад, ки раванди оксидшавй бо харчи ками энергия мегузарад (чадвали 13).

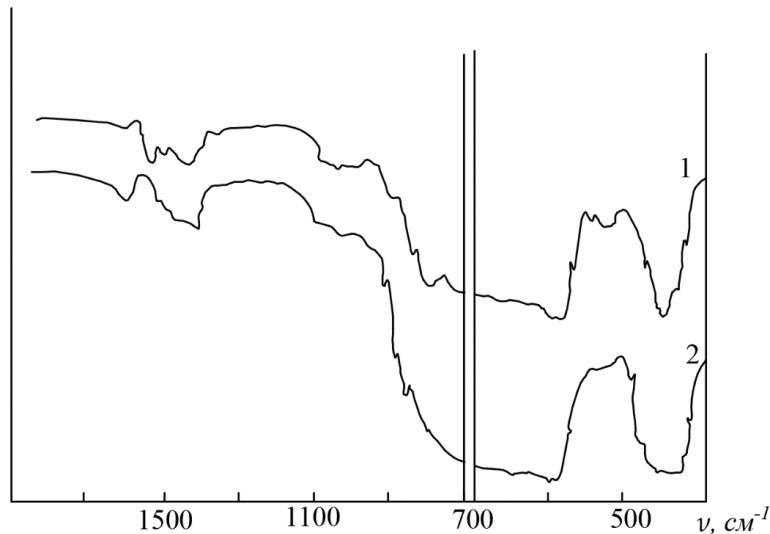
Каçхатҳои оксидшавй, ки тағийрёбии вазнро бо гузашти вақт тавсиф мекунанд, барои хұлаи дорои 50 мас.% сурма дар расми бг چойгир карда шудаанд, намуди параболй доранд ва дар фосилаҳои баробари вақти оксидшавй тағийрёбии вазне, ки ба сатҳи намуна ворид мешавад,  $14\text{--}20$  кг/ м<sup>2</sup> –ро ташкил медиҳад. Суръати ҳақиқии оксидшавй ҳангоми ҳарорати 1323 К қимати  $5.9 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сон<sup>-1</sup> доро буда, ҳангоми ҳарорати 1373 К то  $7.01 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сон<sup>-1</sup> зиёд мегардад. Энергияи зохирин фаъолшавй дар ин ҳолат  $54.76$  кЧ / молро ташкил медиҳад.

Хұлаи аз сурма бой (70 мас.%) дар ҳароратҳои 1373К ва 1423 К оксид карда шудаанд. Каçиҳои кинетикй, ки динамикаи ташаккули пардаи оксидиро аз вақт тавсиф мекунанд, дар расми бд нишон дода шудаанд. Дар 15 дақиқаи аввал оксидшавии интенсивноки хұла мушохид мегардад ва каçиҳо намуди ростхаттаро доранд. Минбаъд нигоҳ доштани намуна, ҳангоми ҳароратҳои омұхташуда дар ҳаво ба афзоиши назарраси вазн оварда намерасонад. Оксидшавй тавассути механизми пардаҳои ғафс гузашта ва ба қонуни параболй итоат мекунад. Суръати ҳақиқии оксидшавй дар ҳароратҳои муайяни додашуда мутаносибан  $5.4 \cdot 10^{-4}$  ва  $6.3 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сон<sup>-1</sup>–ро ташкил намуда, бо энергияи зохирин фаъолшавии  $51.41$  кЧ/мол мувофиқат мекунанд.

Хусусияти хоси каçиҳои кинетикии оксидшавии сурмаи холис ҳангоми ҳароратҳои 1023К ва 1073К ин якбора зиёд шудани массай хоси он дар мархилаҳои ибтидои оксидшавй мебошад (расми бе). Вобастагии графикии вазни хос аз вақт дар аввал бо хати рост тавсиф карда мешавад. Каçиҳои натичавй нишон медиҳанд, ки пардаи дар сатҳи гудохта ба вучуд омада на он қадар ғафс буда, гудохтаро аз оксидшавй мухофизат карда наметавонад. Суръати оксидшавй дорои қиматҳои

хело баланд буда, дар ҳароратҳои 1023К ва 1073К мутаносибан  $11.6 \cdot 10^{-4}$  ва  $16.8 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сон}^{-1}$ -ро ташкил медиҳанд.

Натиҷаҳои таҳлили рентгенофазӣ ва ИК-спектроскопия нишон медиҳанд, ки ҳӯлаҳои алюминий-сурма аз таркиби химияйӣ ва аз ҳарорат вобастаанд. Баъзе спектрҳои бо усули ИК-спектроскопия гирифташуда дар расми 7 оварда шудаанд, ки дар онҳо тасмаҳои фурӯбарии 463, 497-510, 600.465, 1090  $\text{см}^{-1}$  ба фазаҳои  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ва 440, 540, 580 ва 690  $\text{см}^{-1}$  ба  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  мансубанд.



**Расми 7 – ИК-спектрҳои маҳсулотҳои оксидшавии ҳӯлаҳои алюминий-сурма, бо таркиби 1-30; 2-50% сурма**

Барои таҳлили муқоисавии таъсири иловаҳои ҷавҳаронида ба кинетикаи оксидшавии алюминийи бо сурма ва висмут ҷавҳаронидашуда, дар ҷадвали 14 таркиби ҳӯлаҳо ва ҷамъбости самаранокии энергияи фаъолшавии онҳо оварда шудааст. Дар асоси таҳқиқотҳои гузаронида оид ба кинетикаи оксидшавии алюминийи бо сурма ва висмут ҷавҳаронида, дар ҳолати моеъ ба хуносae омадан мумкин аст, ки суръати оксидшавӣ бо зиёд шудани концентратсияи сурма ва висмут зиёд мешавад. Инчунин аз ҷадвали 14 дида мешавад, ки қимати самаранокии энергияи фаъолшавии оксидшавии алюминие, ки бо 0.18 то 30.0 мас.% сурма ҷавҳаронида шудаанд, кам мешавад ва ин мутаносибан бо зиёдшавии суръати оксидшавии ҳӯлаҳо оварда мерасонад. Қимати самаранокии энергияи фаъолшавии раванди оксидшавӣ, барои ҳӯлаҳои системаи Al-Bi бо зиёд шудани миқдори висмут дар ҳӯла кам мешавад ва суръати оксидшавӣ мувофиқан меафзояд.

Динамикаи раванди оксидшавии металҳо ва ҳӯлаҳоро бо роҳи омӯҳтани таркиби маҳсулотҳо, ки ҳангоми оксидшавӣ дар гӯдохтаҳо ба вучуд омадаанд ва таъсири онҳо ба раванди оксидшавӣ муайян кардан мумкин аст.

Натиҷаҳои таҳлили РФ-и маҳсулотҳои оксидшавии ҳӯлаҳои системаи алюминий-сурма дар шакли штриҳ-дифрактограммаҳо нишон медиҳанд, ки маҳсулотҳои асосии оксидшавӣ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ва  $\text{AlSbO}_4$  мебошанд. Тасмаҳои фурӯбарӣ ҳангоми 463, 497-510, 600.465, 1090  $\text{см}^{-1}$  будан ба фазаҳои  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ва 440, 540, 580 ва 690  $\text{см}^{-1}$  ба  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  тааллук доранд. Тадқиқоти маҳсулоти оксидшавии ҳӯлаҳои алюминий-висмут бо роҳи таҳлили рентгенофазӣ нишон

медиҳад, ки маҳсулотҳои асосии оксидшавӣ  $\gamma$ ,  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ва  $\text{BiAlO}_4$  мебошанд. Бо зиёд шудани концентратсияи висмут дар хӯлаҳо, шумораи қуллаҳо марбут ба  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ва  $\text{BiAlO}_4$  дар рентгенограмма зиёд мешавад. Ҳамаи ин шаҳодат медиҳад, ки фазаи бартаридоштаи маҳсулотҳои оксидшавӣ дар баробари  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , фазаҳои  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ва  $\text{BiAlO}_4$  ба шумор мераванд.

**Ҷадвали 14** - Вобастагии самаранокии энергияи фаъолшавии раванди оксидшавии хӯлаҳои системаи Al-Sb (Bi), дар ҳолати моеъ

Миқдори сурма дар алюминий, мас.%	Энергияи фаъолшавӣ, кЧ/моль	Миқдори висмут дар алюминий, мас.%	Энергияи фаъолшавӣ, кЧ/моль
0.0	77.12	0.0	77.12
0.18	47.12	1.0	63.05
10.0	31.76	2.0	58.94
30.0	38.40	3.0	52.83
50.0	54.76	3.4	50.43
70.0	51.41		

Таҳлили параметрҳои кинетикии раванди оксидшавии хӯлаҳо нишон медиҳанд, ки илова намудани висмут оксидшавии алюминийро зиёд мекунад, яъне гармитобоварии алюминий кам мешавад. Аз нуқтаи назари таъсири маҳсулотҳои оксидшаванда ба оксидшавии хӯлаҳо, зиёдшавии суръати оксидшавӣ фаҳмида мешавад, ки ҳосилшавии оксидҳои таркиби  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ва  $\text{BiAlO}_4$  зоҳирان пардаи оксиди алюминийро нобуд мекунанд ва ба ин васила дастрасии оксигенро ба сатҳи гудохта фароҳам меоранд.

**Таъсири иловаҳои сурма ва висмут ба кинетикаи оксидшавии баландҳароратии хӯлаи алюминий-силитсий (AK8) дар ҳолати моеъ.**

Барои муқаррар кардани таъсири сурма ва висмут ба зангзании баландҳароратии хӯлаи алюминий-силитсий бо таркиби 8.0 мас. % силитсий, хӯлаи алюминий-силитсий AK8 бо миқдори 0.01, 0.05, 0.1 ва 0.5 мас% сурма ва ҳамин миқдор висмут дошта, синтез карда шуд.

Натиҷаҳои таҳқиқотҳои гузаронидашуда оид ба муқаррар намудани параметрҳои кинетикӣ, энергетикӣ ва муайян кардани таркиби маҳсулоти оксидшавӣ, дар расмҳои 8-13 ва ҷадвалҳои 15-16 оварда шудаанд.

Барои таҳлили дақиқи таъсири сурма ва висмут ба оксидшавии хӯлаи алюминий-силитсий, ҳамаи хӯлаҳо дар ҳароратҳои якхела, яъне дар 973 ва 1023К оксид карда шуданд.

Дар расмҳои 8 а, б, в, г қаҷиҳои кинетикии ба хӯлаҳои AK8 –и таркибашон 0.01; 0.05; 0.1; 0.5 мас.% сурма доранд, мансубият мебошанд.

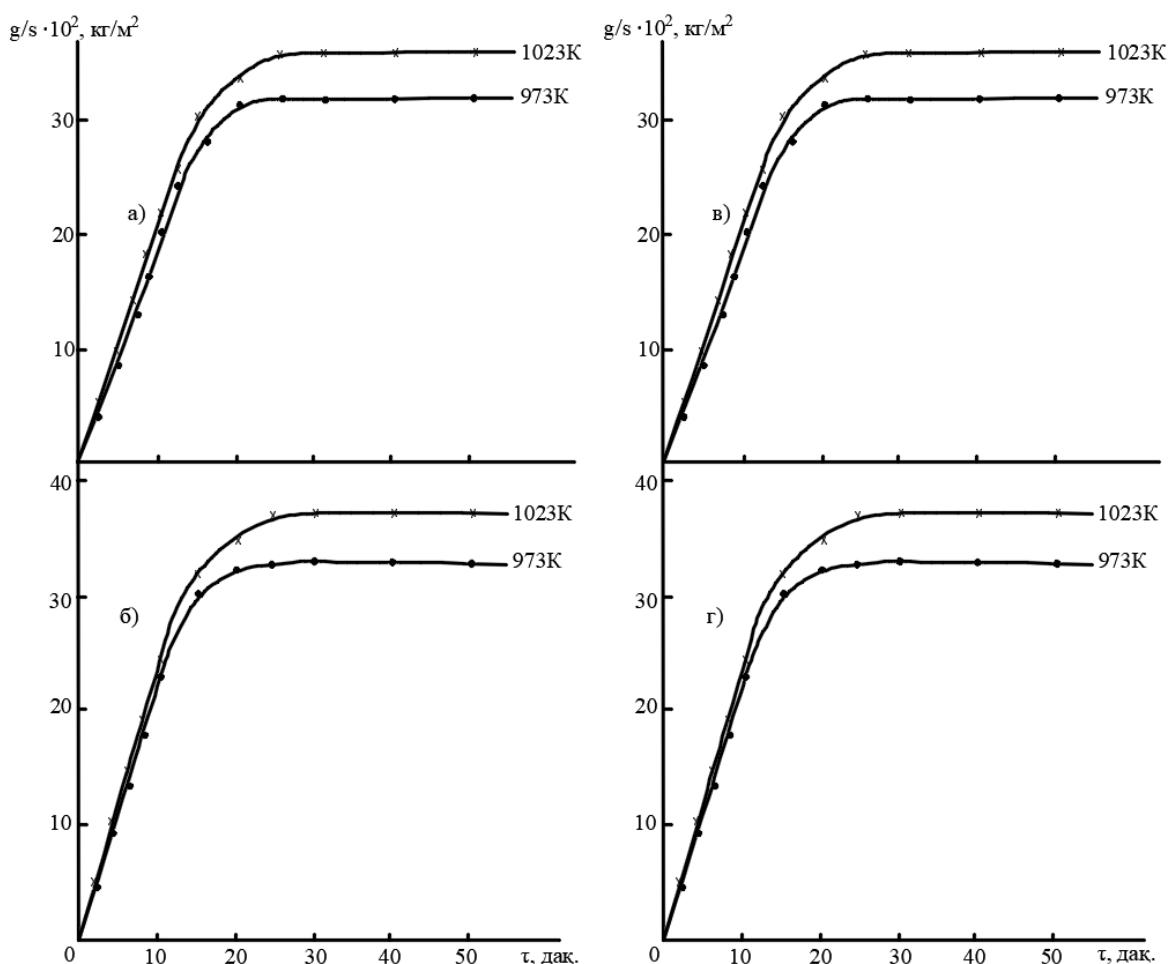
Дар даври аввал, оксидшавии ҳамаи хӯлаҳо хаттӣ тағиیر мейбад. Бо зиёд шудани ғафсии пардаи оксидӣ, раванди оксидшавӣ суст мешавад. Бо баланд шудани ҳарорат, раванди оксидшавӣ меафзояд. Хусусияти ҳоси ин қаҷхатиҳо баландии сатҳест, ки суръати раванди оксидшавӣ ҳангоми он ба суст шудан оғоз мекунад. Баландии минималиро хӯлаҳои таркибашон 0.01 ва 0.05 мас.%

сурма дошта доро мебошанд. Суръати баланди оксидшавии хӯлаҳо аз афташ бо он тавсиф мешавад, ки пардаи ҳосилшуда миқдори зиёди оксиди алюминийро надорад ва раванди оксидшавӣ тавассути механизми пардаҳои ғафс меѓузарад. Суръати реаксияи оксидшавӣ  $K = g/s/\tau$ , аз рӯи расандай аз ибтидои координата ба қаҷхатҳои тадқиқоти гузаронида ҳисоб карда шуда, ки тартиби  $10^{-4}$   $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$  –ро доро мебошад (чадвали 15).

Изохронҳои оксидшавии хӯлаҳои бо сурма ҷавхаронидашуда, ки ба ҳарорати 1023 К мувофиқанд, дар расми 9 нишон дода шудаанд. Дар ин шароит суръати оксидшавии минималиро хӯлаҳои дорои миқдори ками сурма соҳибанд.

Барои муқаррар қардани фазаҳои таркиби маҳсулоти оксидшавӣ таҳлили рентгенофазии пардаҳо дар дастгоҳи ДРОН-1.5 гузаронида шуд. Маълумотҳои бадастомада нишон медиҳанд, ки яке аз фазаҳои маҳсули оксидшавии хӯлаҳо  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ва дигарашон  $\text{AlSbO}_4$  ва  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  мебошанд.

Оксидкунии хӯлаи алюминий бо силитсий дар ҳарорати 973–1073К гузаронида шуд. Оксидшавии ин хӯла ба қонуни параболӣ итоат меқунад. Бо баланд шудани ҳарорат, суръати оксидшавӣ ба таври назаррас меафзояд. Пас, агар дар 973К он  $3.70 \cdot 10^{-4}$  бошад, дар 1073К он то  $14.1 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сон}^{-1}$  меафзояд. Энергияи фаъолшавӣ 61.12 кҶ/мол-ро ташкил медиҳад.

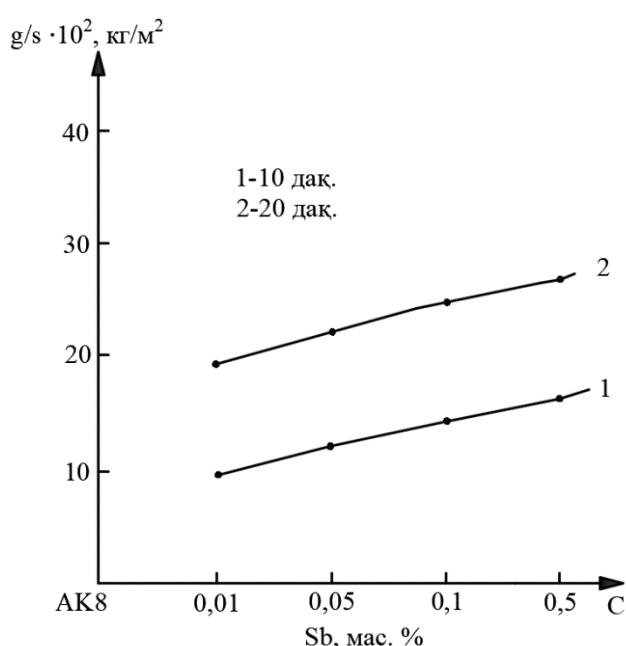


**Расми 8** - Кациҳои кинетикии оксидшавии хӯлаи алюминии АК8-и таркибаш 0.01 (а), 0.05 (б), 0.1 (в) ва 0.5 (г) мас.% сурма дар ҳолати моеъ

Качиҳои кинетикии оксидшавии хӯлаи алюминий АК8 бо 0.01 мас.% висмут ҷавҳаронидашуда дар расми 10а оварда шудаанд. Качиҳо нишон медиҳанд, ки оксидшавӣ мувофиқи қонуни параболӣ мегузараад. Ҳосилшавии пардаи муҳофизатӣ дар 30 дақиқа ба поён мерасад. Суръати ҳақиқии оксидшавӣ ҳангоми ҳароратҳои 973, 1023 К мутаносибан  $4.82 \cdot 10^{-4}$ ,  $6.2 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сон}^{-1}$  мебошад. Энергияи зоҳирӣ фаъолкунӣ қимати 47.65 кЧ/мол-ро дорад (ҷадвали 3.4).

**Чадвали 15** - Параметрҳои кинетикии раванди оксидшавии ҳӯлаҳои алюминий-силитсий, ки бо сурма ҷавҳаронида шудаанд

Таркиби хұлақо, мас.%	К, кг·м <sup>-2</sup> ·сек <sup>-1</sup>			Е, кЧ/мол
	973 K	1023K	1073K	
AK8	$3.70 \cdot 10^{-4}$			61.12
AK8 + 0.01 Sb	$3.95 \cdot 10^{-4}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$		60.1
AK8 + 0.05 Sb	$4.36 \cdot 10^{-4}$	$6.06 \cdot 10^{-4}$	$14.1 \cdot 10^{-4}$	54.7
AK8 + 0.1 Sb	$5.1 \cdot 10^{-4}$	$6.7 \cdot 10^{-4}$		47.8
AK8 + 0.5 Sb	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$7.16 \cdot 10^{-4}$		42.5



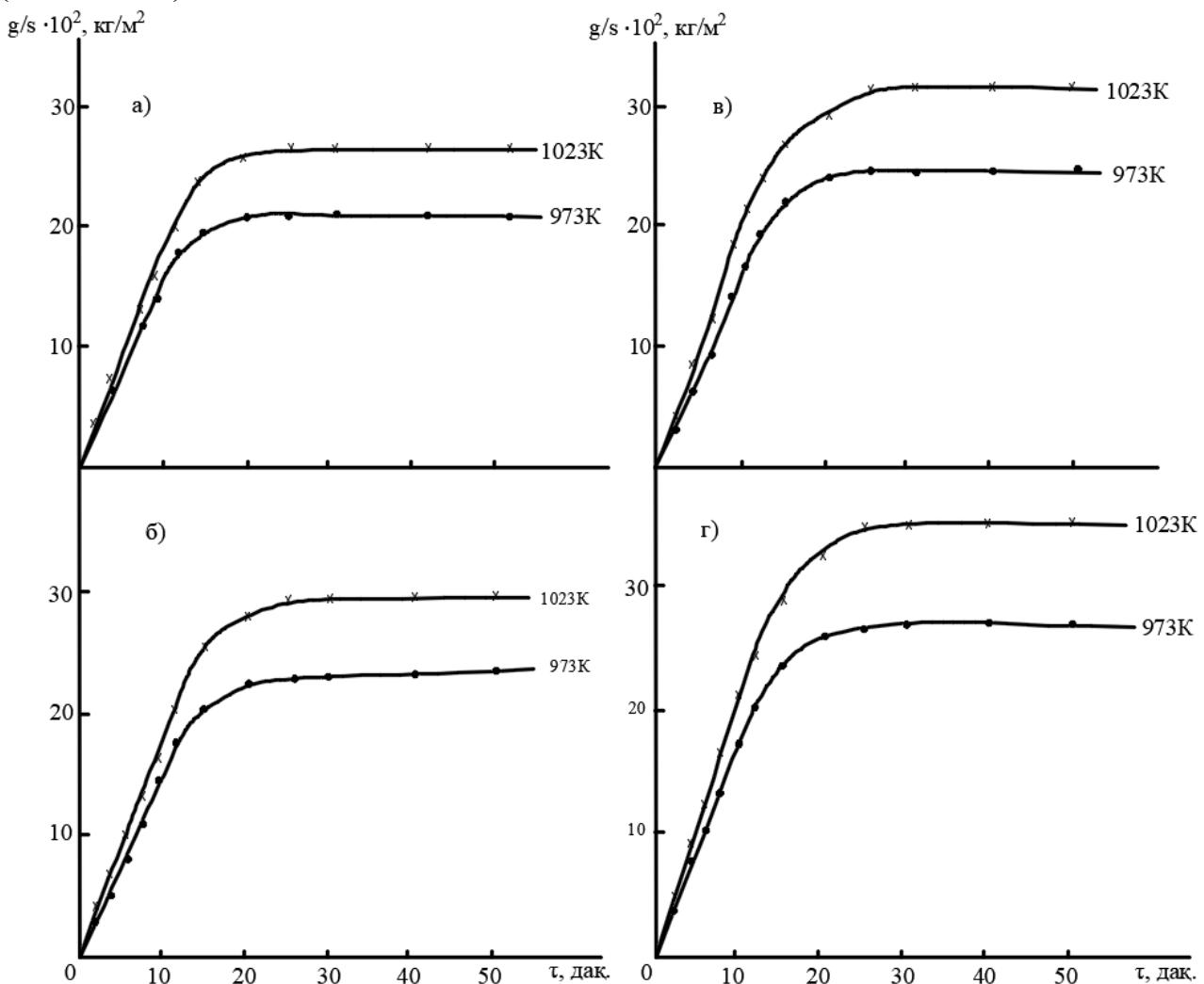
**Расми 9** - Изохронҳои оксидшавии хӯлаи алюминийи AK8 бо сурма чавҳаронида

Оксидкуний хӯлаи алюминийи АК8, ки таркибаш 0.05 мас. % висмут дорад (расми 10б), дар тӯли 10 дақиқа хаттӣ гузашта, сипас ба парабола табдил мейёбад.

Киматхой хисобшудаи суръати оксидшавӣ аз  $5.6 \cdot 10^{-4}$  то  $6.7 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сон<sup>-1</sup> тафйир меёбанд. Энергияи зоҳирӣ фаъолшавии оксидшавӣ 38.24 кҶ / мол-ро ташкил медиҳад (ҷадвали 16).

Аз расми 10в дида мешавад, ки қисми ибтидои кациҳои кинетикии оксидшавии хӯлаи алюминий-силитсий, ки таркибашон 0.1 мас.% висмут доранд, лар доираи ҳарорати 973-1023К шакли ҳаттиро мегиранд. Ин таслик

мекунад, ки оксидкунай тавассути механизми пардаҳои ғафс мегузарад, яъне хосиятҳои муҳофизатии пардаи оксид дар ғафсиҳои муайян ба назар мерасанд. Дар ҳароратҳои таҳқиқшуда, суръати ҳақиқии оксидшавӣ аз  $6.22 \cdot 10^{-4}$  то  $7.43 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сон}^{-1}$  бо энергияи зоҳирӣи фаъолшавӣ 31,87 кЧ/мол, тағиیر меёбад (ҷадвали 16).



**Расми 10** - Каҷиҳои кинетикии оксидшавии ҳӯлаи алюминий АК8 бо таркиби 0.01 (а) 0.05 (б) 0.1 (в) 0.5 (г) мас.% висмут дар ҳолати моеъ

**Ҷадвали 16** - Пареметрҳои кинетикии раванди оксидшавии ҳӯлаи алюминии АК8 бо висмут ҷавҳаронида

Таркиби ҳӯлаҳо, мас.%	K, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$		E, кЧ/молъ
	973 К	1023К	
AK8+0.01 Bi	$4.82 \cdot 10^{-4}$	$6.21 \cdot 10^{-4}$	47.65
AK8 + 0.05 Bi	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$6.7 \cdot 10^{-4}$	38.24
AK8 + 0.1 Bi	$6.22 \cdot 10^{-4}$	$7.43 \cdot 10^{-4}$	31.87
AK8 + 0.5 Bi	$7.31 \cdot 10^{-4}$	$8.34 \cdot 10^{-4}$	27.29

Каҷхатҳои кинетикии оксидшавии ҳӯлаи бо 0.5 мас.% висмут ҷавҳаронидашуда дар расми 10г ҷойгири карда шудаанд. Суръати максималии раванд дар даври аввал қайд карда шуд. Бо гузашти вақт, он суст шуда, ба сифр

наздик мешавад. Дар ин график инчунин қонунияти афзоиши суръати оксидшавӣ бо зиёд шудани концентратсияи висмут дар хӯла аён аст. Ҳамин тавр, агар хӯлаи дорои  $0.01$  мас.% висмут дар  $1023$  К суръати оксидшавии  $6.21 \cdot 10^{-4}$  кг · м<sup>-2</sup> · сон<sup>-1</sup> дошта бошад, пас ин хӯла бо  $0.5$  мас.% висмут дар ҳамон ҳарорат дорои суръати оксидшавии қиматаш ба  $8.34 \cdot 10^{-4}$  кг · м<sup>-2</sup> · сон<sup>-1</sup> мегардад. Вазни хос дар ин ҳарорат барои хӯлаи аввал  $27$  мг/см<sup>2</sup>, барои охирин  $36$  мг/см<sup>2</sup> –ро ташкил медиҳад.

Дар асоси натиҷаҳои таҳқиқоти гузаронидашуда, оид ба баъзе қонуниятҳои тағйирёбии қимати энергияи зоҳирӣ фаъолшавии раванди оксидшавии хӯлаи AK8 бо сурма ва висмут ҷавҳаронидашударо, ошкор кардан мумкин аст (чад. 17). Аз ҷадвали 17 дида мешавад, ки ҳангоми аз хӯлаҳои дорои сурма ба хӯлаи дорои висмут гузаштан, камшавии қимати энергияи фаъолшавии раванди оксидшавии хӯлаи AK8, мушоҳида мешавад.

**Ҷадвали 17** - Вобастагии энергияи фаъолшавии оксидшавии хӯлаи алюминий-силитсий AK8 бо сурма ва висмут дар ҳолати моеъ

Миқдори сурма ва висмут дар хӯла, мас.%	Энергияи фаъолшавӣ, кЧ/мол			
	Илова мас.%			
	0.0	0.05	0.1	0.5
Sb	61.12	54.7	47.8	42.5
Bi	61.12	38.24	31.87	27.29

### Кинетикаи оксидшавии хӯлаи алюминий АЖ4.5 бо сурб ва висмут дар ҳолати саҳт.

Дар соҳаҳои гуногуни саноат хӯлаҳои алюминий ба сифати мавод барои соҳтани қисмҳои мошин ва механизмҳо бо мақсадҳои гуногун – аз асбобҳои рӯзгор то ҳавопаймо васеъ истифода мешаванд. Аммо, ба бисёр мошинҳо ва механизмҳо бори қалон, зарба, тағйироти даврии ҳарорат, ларзиш ва ғ. таъсир мекунад. Бо дарназардошти гуфтаҳои боло, ҳангоми тарҳрезии қисмҳо ва механизмҳо зарур аст, ки ба таври ҳамаҷониба ҳусусиятҳои ин хӯлаҳоро омӯхт.

Солҳои охир дар муқоиса бо маводҳои анъанавӣ таваҷҷуҳ ба соҳтан ва татбиқи масолеҳҳои принсипиан нави конструктивии дорои ҳосиятҳои баланди меҳаникӣ ва деформатсионӣ меафзояд. Бинобар ин коркард ва таҳқиқоти хӯлаҳои нави алюминий бо компонентҳои гуногун ҷавҳаронидашуда, тобовар ба муҳитҳои агресивӣ ва қобилияти парокандакунии энергияи лаппишҳо, хело мубрам мебошад.

Бо усули термогравиметрӣ кинетикаи оксидшавии хӯлаи алюминий АЖ4.5 дар ҳолати саҳтӣ омӯхта шуд. Хӯлаҳо барои таҳқиқот дар кӯраи муқовиматии навъи СШОЛ ба даст оварда шуданд. Баркашии шихта дар тарозуи аналитикии APB -200 бо саҳеҳияти  $0.1 \cdot 10^{-6}$  кг гузаронида шуд.

Барои омӯзиши раванди оксидшавии хӯлаи алюминий АЖ4.5 бо сурб, хӯлаҳо дар доираи васеи концентратсия ба даст оварда шуданд. Таркиби хӯлаҳо ва натиҷаҳои таҳқиқот дар ҷадвалҳои 18-20 ва расмҳои 11-17 оварда шудаанд.

Кинетикаи оксидшавии хұлаи аввали алюминий АЖ4.5 дар ҳолати саҳті дар ҳароратҳои 773, 823 ва 873К таҳқиқ карда шуд. Пардаи оксидии ташаккулётта дар марҳилаҳои аввали раванд, аз афташ дорой хосиятҳои коғии мұхофизаты нест, ки шаҳодати ин зиёдшавии суръати оксидшавы аз ҳарорат мебошад (чадвали 18).

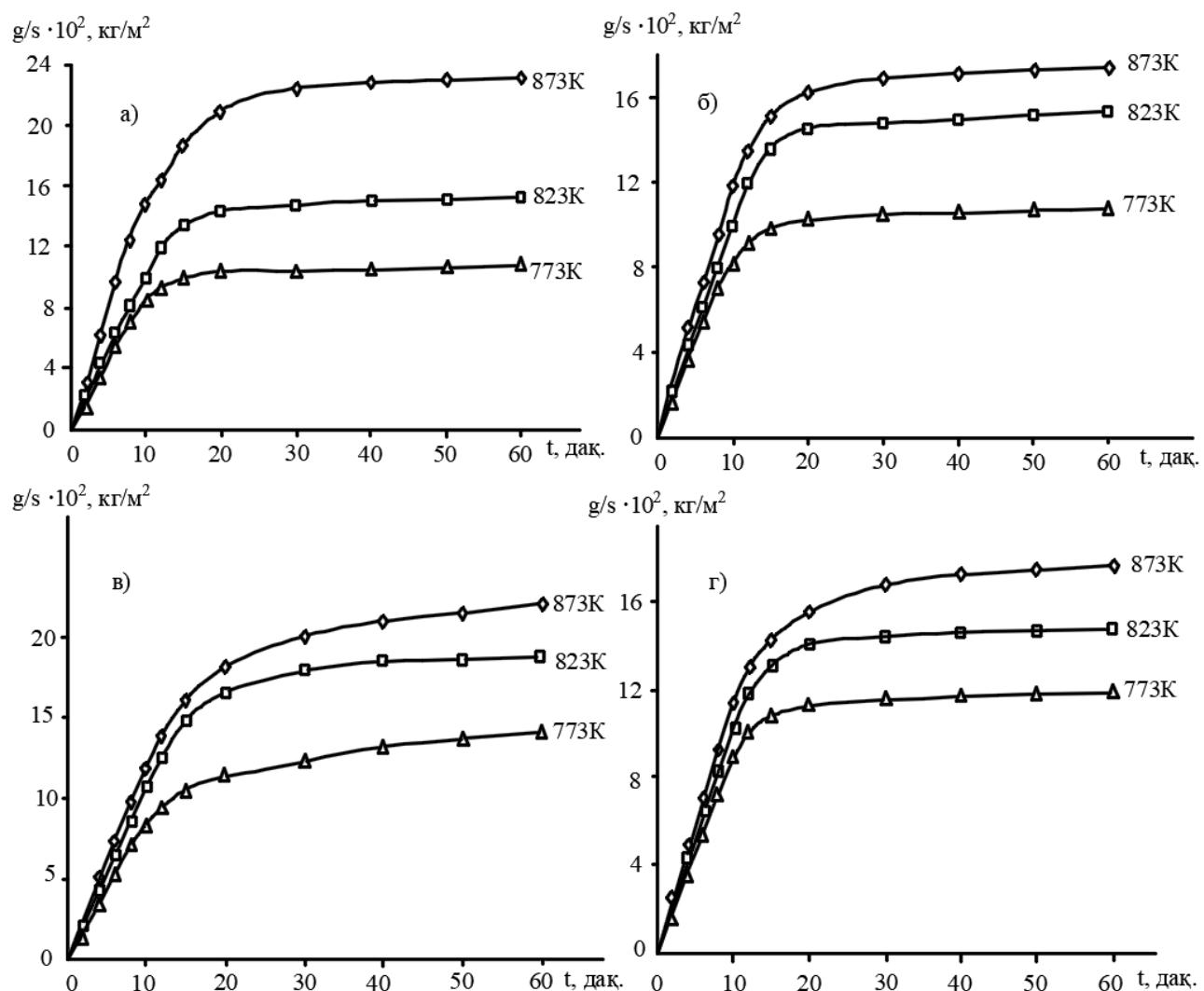
**Чадвали 18 - Таъсири иловаҳои сурб ба параметрҳои кинетикӣ ва энергетикии раванди оксидшавии хұлаи алюминий АЖ4.5**

Миқдори сурб дар хұла, мас.%	Ҳарорати оксидшавы, $K$	Суръати ҳақиқии оксидшавы $K \cdot 10^4$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Энергияи фаъолшавы, $\text{кЧ}/\text{молъ}$
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	

Оксидшавии хұлаи алюминий АЖ4.5 таркибаш 0.05 ва 0.1 мас.% сурб дошта (расми 11а, б), аз нүқтаи назари ташаккули пардаи оксидій дар марҳилаи ибтидои оксидшавы дароз тул мекашад. Суръати оксидшавии хұлаҳои додашуда вобаста аз вақт ва ҳарорат ба таври ночиз меафзояд. Суръати ҳақиқии оксидшавы, аз рӯи расандаҳое, ки аз ибтидои координата то каҷхатҳои оксидшавы кашида шудаанд ва бо формулаи:  $K = g/s \cdot \Delta t$  ҳисоб карда шуда, барои хұлаҳои дар боло овардашуда ба  $1.80 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сон}^{-1}$  ва  $1.99 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сон}^{-1}$  мувофиқанд. Энергияи фаъоли оксидшавы, бо тангенси кунчи нишебии хатти рости вобастагии  $\log K - 1/T$  ҳисоб карда шудааст, мутаносибан 157.8 ва 145.3  $\text{кЧ}/\text{мол-ро}$  ташкил медиҳад (чадвали 18).

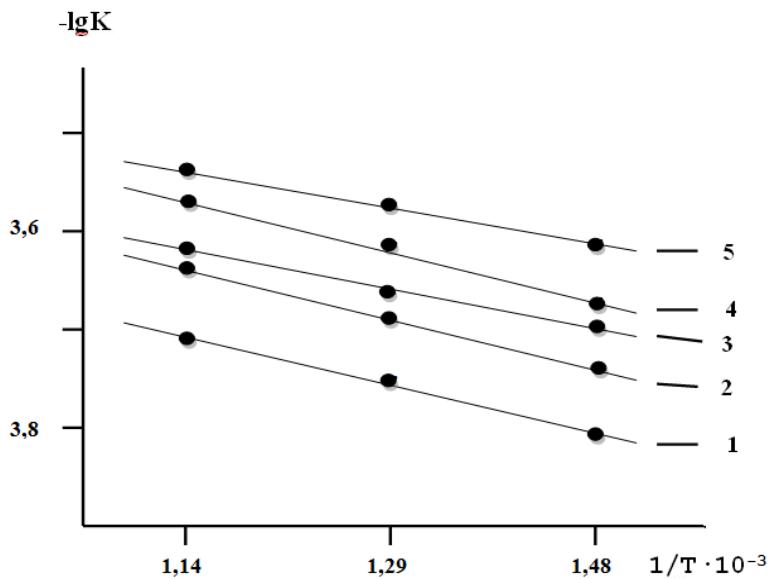
Каҷхатиҳои кинетикии оксидшавии хұлаи алюминий АЖ4.5 таркибашон 0.05 ва 0.1 мас.% сурбдори дар расми 11 а, б овардашуда, нишон медиҳанд, ки дар тұлғи 15 дақиқа раванди оксидшавы амалан ба қонунияти хатты, сипас тибки қонуни параболй идома мейбад. Бояд қайд кард, ки дар марҳилаҳои аввал оксидшавы бо ҳосилшавии қабати оксидии нопурра (пардаи нопурра) гузашта, баъдан аз руи имконияти ҳосилшавии қабати оксиди зич, раванди оксидшавы бо мушкилоти диффузионй идома мейбад.

Каçхатхой оксидшавии кинетикии хұлаи алюминий АЖ4.5, ки таркибашон 0.5 ва 1.0 мас.% сурб доранд, дар ҳарорати 773, 823 ва 873К гузаронида шуда, дар расми 11в, г оварда шудаанд. Аз расм дида мешавад, ки раванди оксидшавии хұлаи алюминий АЖ4.5 бо 1.0 мас.% сурб меафзояд. Қимати суръати оксидшавии ҳақиқиي хұлаи таркибаш 0.5 мас.% сурбдор аз  $2.14 \cdot 10^{-4}$  то  $2.67 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сон}^{-1}$  бо энергияи фаъолшавы 129.0 кЧ/мол тағиyr мейбад, пас дар ҳамин ҳароратхо суръати оксидшавии хұлаи алюминий АЖ4.5 таркибаш 1.0 мас.% сурб дорад бо қиматхой аз  $2.42 \cdot 10^{-4}$  то  $2.88 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сон}^{-1}$  бо энергияи фаъолшавии 115.5 кЧ / мол тавсиф дода мешавад (чадвали 18).



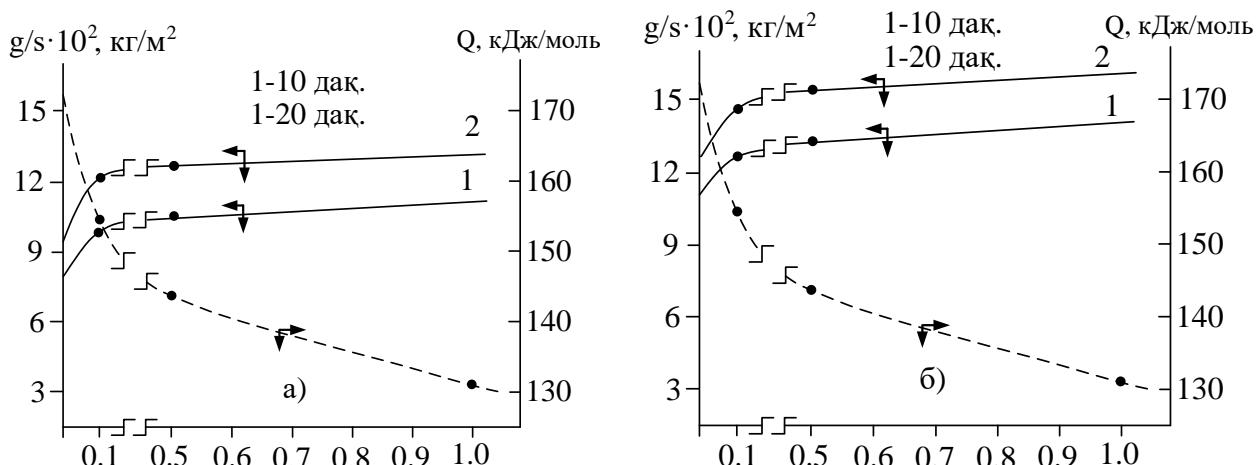
**Расми 11 – Каçхатхой кинетикии оксидшавии хұлаи алюминий АЖ4.5 бо 0.05 (а); 0,1 (б); 0,5 (в); 1.0 (г) масс% сурб қавхаронида**

Дар расми 12 вобастагии логарифмии  $\log K - 1/T$  барои хұлаи алюминий АЖ4.5, ки дорои сурб бо концентратсияҳои гуногун мебошад, тасвир шудааст ва ин вобастагихо хусусияти хаттӣ доранд. Дидан мумкин аст, ки хатти барои хұлаҳои дорои сурб тааллукдошта аз хатти хұлаи аввал боло ҷойгиранд.



**Расми 12** - Вобастагии  $\lg K$  аз  $1/T$  барои хӯлаи алюминий АЖ4.5 (1), бо 0.05 (2); 0.1 (3); 0,5 (4); 1,0 (5) масс% сурб ҷавҳаронида дар ҳолати саҳтӣ

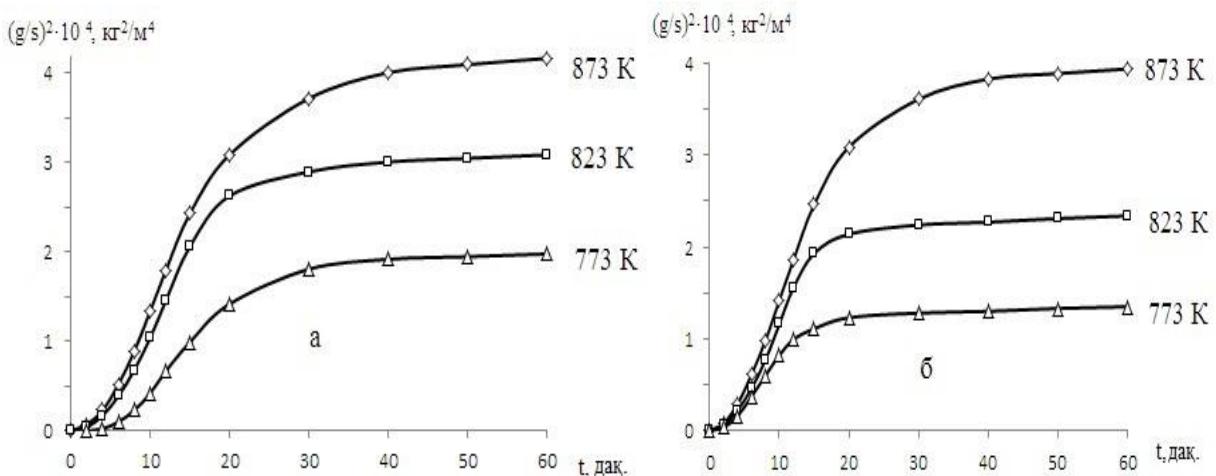
Изохронҳои оксидшавии хӯлаҳои бо сурб ҷавҳаронида дар расми 13 пешниҳод карда шудаанд. Дида мешавад, ки ҳангоми зиёд шудани концентратсияи сурб, суръати оксидшавӣ ҳам ҳангоми нигоҳдории 10-дақиқагии хӯлаҳо дар атмосфераи оксидкунанда (кации 1) ва ҳам ҳангоми нигоҳдории 20-дақиқай (кации 2) кам мешаванд. Ин қонуният ба таври возеъ ҳангоми 873К ифода ёфтааст, ки оид ба ин камшавии энергияи фаъол бо афзоиши концентратсияи сурб шаҳодат медиҳад.



**Расми 13** - Изохронҳои оксидшавии хӯлаи алюминий АЖ4.5 бо сурб дар 773 К (а) ва 873 К (б)

Аз рӯи вобастагии ғайрихаттӣ ( $g/s$ )<sup>2</sup>- $t$  (расми 14) ва маълумоти ҷадвали 19 бар меояд, ки ҳарактери оксидшавии хӯлаҳо ба вобастагии гиперболӣ итоат мекунанд.

Дар натиҷаи омӯзиши таҷрибаҳои кинетикаи оксидшавии хӯлаҳо муқаррар қарда шуд, ки иловавоҳои сурб суръати оксидшавии хӯлаи аввалро зиёд мекунанд.



**Расми 14** - Качиҳои квадратии кинетикии оксидшавии ҳӯлаи алюминийи АЖ4.5 бо сурб ҷавҳаронида: 0.05 (а); 0.1 (б) мас.%

**Ҷадвали 19** - Натиҷаҳои коркарди качиҳои квадратии кинетикии оксидшавии ҳӯлаи алюминийи бо сурб ҷавҳаронида дар ҳолати сахтӣ

Миқдори сурб дар ҳӯла, мас.%	Ҳарорати оксидшавӣ, К	Полиномҳои качиҳои квадратии оксидшавии кинетикии оксидшавии ҳӯлаҳо	Коэффициенти коррелясияи 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	$y^* = -0.5x^4 \cdot 10^{-1} + 0.000x^3 - 0.049x^2 + 1.218x^{**}$	0.991
0.05	773	$y^* = -0.6x^4 \cdot 10^{-1} + 0.0004x^3 - 0.0387x^2 + 1.501x^{**}$	0.997
	823	$y^* = -0.7x^4 \cdot 10^{-8} + 0.0002x^3 - 0.0291x^2 + 1.3029x^{**}$	0.994
	873	$y^* = -0.6x^4 \cdot 10^{-2} - 0.05x^3 - 0.0192x^2 + 1.0233x$	0.990
0.1	773	$y^* = -0.6x^4 \cdot 10^{-3} + 0.0006x^3 - 0.0481x^2 + 1.613x^{*}$	0.998
	823	$y^* = -0.6x^4 \cdot 10^{-4} + 0.0008x^3 - 0.0527x^2 + 1.5167x^{**}$	0.994
	873	$y^* = -0.6x^4 \cdot 10^{-6} + 0.001x^3 - 0.0559x^2 + 1.3428x^{**}$	0.995
0.5	773	$y^* = -0.7x^4 \cdot 10^{-7} + 0.0004x^3 - 0.0381x^2 + 1.5255x^{**}$	0.997
	823	$y^* = -0.7x^4 \cdot 10^{-5} + 0.0002x^3 - 0.0303x^2 + 1.3436x^{**}$	0.995
	873	$y^* = -0.6x^4 \cdot 10^{-4} + 0.0007x^3 - 0.0408x^2 + 1.1608x^{**}$	0.996
1.0	773	$y^* = -0.6x^4 \cdot 10^{-3} + 0.0006x^3 - 0.0486x^2 + 1.5926x^{**}$	0.996
	823	$y^* = -0.6x^4 \cdot 10^{-4} + 0.0008x^3 - 0.0521x^2 + 1.4537x^{**}$	0.998
	873	$y^* = -0.6x^4 \cdot 10^{-6} + 0.0009x^3 - 0.0525x^2 + 1.2968x^{**}$	0.995

Бузургиҳои чамъбастии энергияи фаъол ва қаҷиҳои кинетикии оксидшавии ҳӯлаи алюминийи АЖ4.5 бо қалъагӣ, сурб ва висмут бо концентратсияҳои гуногун ҷавҳаронидашуда (ҷадвалҳои 20, 21) нишон медиҳанд, ки дар байни ҳӯлаҳо қимати баландтарини энергияи фаъолшавиро ҳӯлаҳои бо қалъагӣ доранд (ҷадвали 20).

Дар асоси таҳқиқотҳои гузаронидашуда, кинетикаи оксидшавии ҳӯлаи алюминийи АЖ4.5 бо қалъагӣ, сурб ва висмут ҷавҳаронидашуда дар ҳолати саҳтӣ, чунин қонунияти тағиیرёбии тавсифотҳои кинетикӣ ва энергетикии раванди оксидшавӣ муқаррар карда шуд: маълум шуд, ки оксидшавии ҳӯлаҳо ба қонуни гиперболӣ бо суръати оксидшавии ҳақиқии тақрибан  $10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сон<sup>-1</sup> итоат мекунанд; муайян карда шуд, ки қиматҳои баландтарини энергияи фаъол ба ҳӯлаи алюминийи АЖ4.5 бо 1.0 мас.% қалъагӣ, қиматҳои минималӣ ба ҳӯлаи бо 1.0 мас.% сурб дошта тааллуқ доранд.

Натиҷаҳои таҳлили рентгенофазии пардаҳои маҳсулоти оксидшавии ҳӯлаи алюминийи АЖ4.5 бо қалъагӣ, сурб ва висмут ҷавҳаронидашуда, нишон медиҳанд, ки маҳсулотҳои оксидшавии ҳӯлаҳои номбаршуда аз оксидҳои содда ва мураккаб иборатанд:  $\gamma$ ,  $\alpha$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; SnO<sub>2</sub>; PbO; PbO<sub>2</sub>; FeO; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Al<sub>2</sub>Sb O<sub>4</sub>; Bi<sub>2</sub>Al O<sub>4</sub>; FeAlO<sub>3</sub>; Fe<sub>0.130</sub>Al<sub>1.83</sub>O<sub>4</sub>; Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; Al<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>; Pb Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>; Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> и Fe<sub>1.874</sub>Sn<sub>0.096</sub>O<sub>3</sub>.

**Ҷадвали 20** - Вобастагии энергияи фаъолшавии раванди оксидшавии алюминийи АЖ4.5 аз миқдори қалъагӣ, сурб ва висмут дар ҳолати саҳтӣ

Миқдори кампонентҳо дар ҳӯла, мас.%	Энергияи фаъолшавӣ, кЧ/мол				
	Илова, 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

**Ҷадвали 21** - Натиҷаҳои коркарди математикии қаҷиҳои кинетикии оксидшавии ҳӯлаи алюминийи АЖ4.5 бо қалъагӣ, сурб ва висмут ҷавҳаронидашуда дар ҳолати саҳтӣ

Миқдори Sn, Pb и Bi дар ҳӯла, мас.%	Ҳарорати оксидшавӣ, К	Полиномҳои қаҷиҳои квадратии кинетикии оксидшавии ҳӯлаҳои алюминии АЖ4.5, бо қалъагӣ, сурб ва висмут дар ҳолати саҳтӣ	Коэф-фициенти корреляси я R.
0.0	773 873	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-3} + 0.000x^3 - 0.059x^2 + 1.948x$ $y = -0.5x^4 \cdot 10^{-1} + 0.000x^3 - 0.049x^2 + 1.218x$	0.997 0.991
1.0 Sn	773 873	$y = 0.000x^3 - 0.051x^2 + 1.547x$ $y = 0.000x^3 - 0.044x^2 + 1.229x$	0.996 0.989
1.0 Pb	773 873	$y = -0.6x^4 \cdot 10^{-3} + 0.0006x^3 - 0.0486x^2 + 1.5926x$ $y = -0.6x^4 \cdot 10^{-6} + 0.0009x^3 - 0.0525x^2 + 1.2968x$	0.996 0.995
1.0 Bi	773 873	$y = 0.000x^3 - 0.036x^2 + 1.407x$ $y = 0.000x^3 - 0.035x^2 + 1.156x$	0.996 0.986

Эзоҳ: у \* - афзоиши вазни ҳӯлаҳо ((g/s)<sup>2</sup>кг/м<sup>2</sup>); x \*\* - давомнокии вақти оксидшавӣ (дак).

## **БОБИ 4. КОРРОЗИЯИ ХҮЛАХОИ АЛЮМИНИЙ БО ОХАН, СИЛИТСИЙ, ҚАЛЬАГЙ, СУРБ, СУРМА ВА ВИСМУТ**

Ҳангоми омӯзиши ҳосиятҳои электрохимиявии хўлаҳои системаҳои Al-Sb, Al-Bi, Al-Si-Sb, Al-Si-Bi, АЖ4.5-Bi, АЖ4.5-Sn, АЖ4.5-Pb, усулҳои зерини тайёркунӣ, омодасозӣ ва таҳқиқоти хўлаҳо истифода шуданд. Хўлаҳо барои таҳқиқот дар оташдонҳои лаборатории навъи СШОЛ аз алюминийи А85 ва АО, силитсийи навъи КР0, сурма ва висмут дараҷаи «тоза», гирифта шуданд. Хўлаи АЖ4.5 бевосита аз як электролизи сехҳои Ширкати Алюминийи Тоҷик КВД «ТАЛКО» гирифта шудааст. Минбаъд хўлаи додашуда бо қалъагӣ, сурб ва висмути навъи «тоза» ҷавҳаронида шуданд, вазни онҳо аз вазни шихта на бештар аз 1 мас.% фарқ мекард. Аз хўлаҳои ҳосилнамуда дар қолаби графитӣ намунаҳои силиндрии диаметрашон 8 мм ва дарозиашон 140 мм рехта шуданд, ки қисми охири он ҳамчун электроди корӣ хизмат мекунад.

Таҳқиқоти электрохимиявии хўлаҳои алюминий дар потенсиостати ПИ-50-1.1 дар речай потенсиостатӣ бо суръати тобдиҳии потенсиал 2 мВ/с бо барномасозӣ ПР-8 ва сабтгари худкор дар ЛКД-4 ҷароронида шуданд. Ҳарорати маҳлул бо истифода аз термостати МЛШ-8 дар 20° С доимӣ нигоҳ дошта шуд.

Натиҷаҳои тадқиқоти рафтори анодии хўлаҳои алюминий бо сурма ва висмут, дар маҳлули 3%-и NaCl дар ин боби кор оварда шудаанд.

Маълум аст, ки системаи Al-Sb эвтектий мебошад. Дар ҳолати мувозинати фазаи SbAl ва Al қарор доранд. Эвтектика дар системаи Al-Sb ҳангоми 1.0 мас.% Sb ва ҳарорати 675°С ба вучуд меояд. Ҳалшавандагии сурма дар алюминий дар ҳарорати эвтектий аз 0.10 мас.% камтарро ташкил медиҳад.

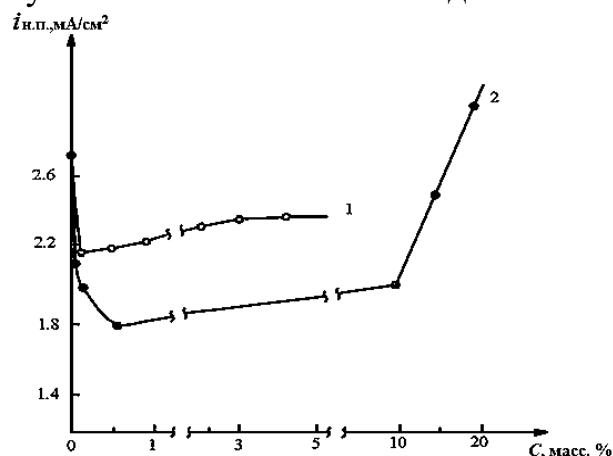
Натиҷаҳои таҳқиқот дар расмҳои 15-17 ва ҷадвалҳои 22,23 оварда шудаанд.

Дар расми 15 вобастагии зичи ҷараёни аввали пассиватсияи хўлаҳои системаҳои Al-Sb ва Al-Bi аз миқдори сурма ва висмут дар онҳо нишон дода шудааст. Дида мешавад, ки иловавҳои сурма ва висмут дар ҳудуди то 0.1 мас.% ба якбора кам шудани зичи ҷараёни аввали пассиватсия меоранд; минбаъд, бо афзоиши концентратсияи элементҳои ҷавҳаронида то 20 мас.%  $i_{o.n.}$  ба таври назаррас меафзояд. Зиёдшавии якбораи  $i_{o.n.}$  бо афзоиши концентратсияи сурма дар алюминий ҳангоми концентратсияи хеле баланди элементи ҷавҳаронида мушоҳида карда мешавад. Аз расми 15 дида мешавад, ки қимати мутлақи  $i_{o.n.}$ -и намунаҳои хўлаҳои алюминий-сурма нисбат ба хўлаҳои алюминий-висмут пасттар меҳобанд. Аз афташ ин аз ҳосилшавии пардаи ҳимоявии устувор дар сатҳи хўлаҳои алюминий-сурма дар муқоиса бо хўлаҳои системаи Al-Bi вобаста аст. Бояд қайд кард, ки ҳангоми концентратсияи сурма дар алюминий беш аз 5 мас.% будан, сатҳи электрод бо пардаи тунуки сиёҳ пӯшонида мешавад, ки ин ба назари мо бо ҳалшавӣ ва бойгардонии сатҳи электрод алоқаманд аст.

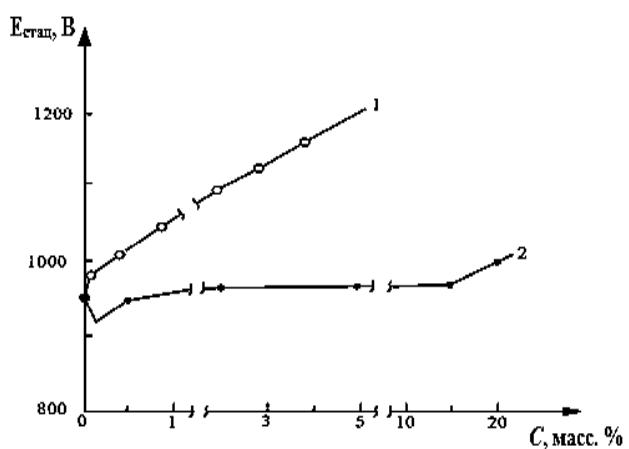
Дар расми 16 қаҷиҳои вобастагии тағиyrёбии потенсиали статсионарии ( $E_{стан.}$ ) хўлаҳои алюминий аз миқдори сурма ва висмут дар онҳо оварда шудааст. Чи тавре дида мешавад, вобастагии муайянӣ  $E_{стан.}$  аз миқдори металлҳои ҷавҳаронида вучуд дорад. Ҳангоми иловавҳои хурди сурма ва висмут

(то 0.1 мас.%) күчиши муайяни потенсиалии статсионарӣ ба минтақаи мусбат мушохид мешавад. Бальдан, бо зиёд шудани концентратсияи элементҳои ҷавҳаронида, потенсиали статсионарӣ ба минтақаи манғӣ, маҳсусан барои ҳӯлаҳои системаи алюминий - висмут мегузарад.

Дар расми 17 қаҷиҳои поляризатсионии потенсиодинамикӣ пешниҳод карда шудаанд, ки рафтори анодии ҳӯлаҳои алюминий дорои сурма ва висмутро тавсиф мекунанд. Дар қаҷиҳои потенсиодинамикии ҳӯлаҳо ва алюминий минтақаҳои фаъол-гайрифаъол, гайрифаъол ва транспассивӣ хуб муайян карда шудаанд. Дар ҳолати суръати тобдиҳии потенсиал ба 10 мВ/с, дар қаҷиҳои потенсиодинамикӣ минтақаи ҳолати фаъол-гайрифаъол суст ба назар мерасад. Ҳангоми муқоиса ҳӯлаҳо бо алюминий, дар қаҷиҳои потенсиодинамикӣ минтақаи ҳолати фаъол-гайрифаъол ба самти қиматҳои мусбати потенсиал мелағжад.



**Расми 15** - Вобастагии зичии ҷараёни оғози пассиватсия  $i_{н.п.}$  (mA / см<sup>2</sup>) қаҷиҳои потенсиодинамикӣ (10 мВ / с) аз миқдори висмут (1) ва сурма (2) дар алюминий



**Расми 16** - Вобастагии потенсиали статсионарӣ ( $E_{станд}$  В) аз миқдори висмут (1) ва сурма (2) дар алюминий

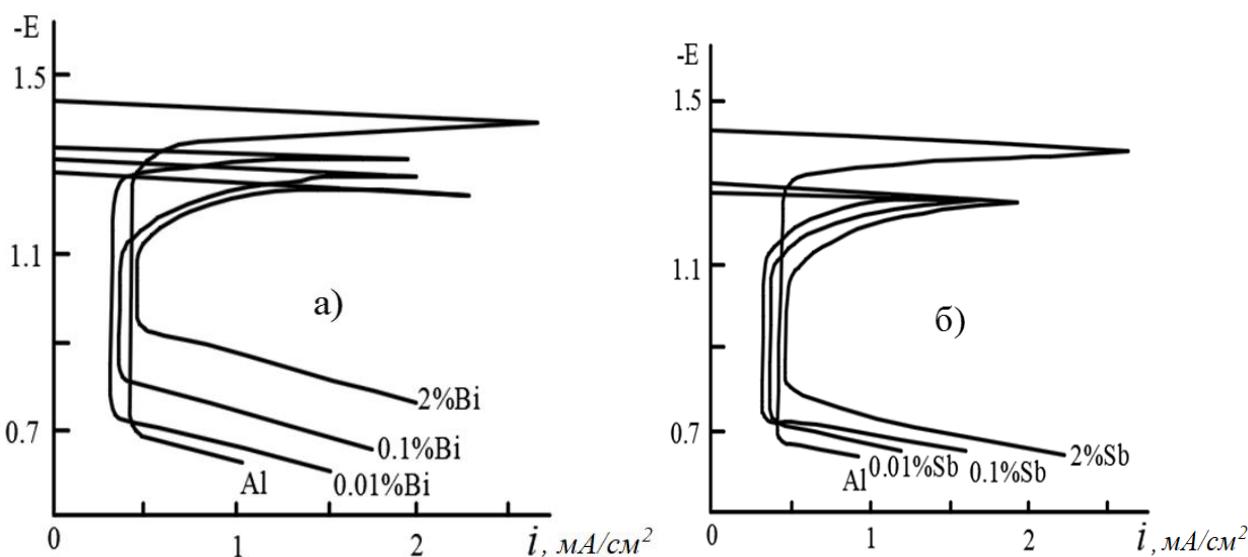
**Ҷадвали 22** - Тавсифи электрохимиявии (х.с.э) ҳӯлаҳои системаи алюминий-висмут (суръати тобдиҳии потенсиал 10 мВ / с, дар маҳлули 3% NaCl)

Миқдори висмут дар алюминий, мас.%	$-E_{ct}$	$-E_{н.п.}$	$-E_{п.п.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{реп}$	$i_{н.п.}$	$i_{п.п.}$
	В					mA/cm <sup>2</sup>	
0.00	0.94	1.44	1.37	0.70	0.75	2.60	0.40
0.005	0.93	1.34	1.10	0.74	0.76	1.98	0.28
0.01	0.93	1.33	1.10	0.74	0.75	1.98	0.32
0.03	0.93	1.30	1.15	0.74	0.76	1.95	0.32
0.07	0.93	1.30	1.15	0.84	0.80	1.94	0.32
0.10	1.02	1.30	1.15	0.84	0.85	1.86	0.34
0.50	1.04	1.28	1.15	0.95	0.97	2.20	0.36
1.00	1.07	1.28	1.20	0.96	0.97	2.25	0.36
2.00	1.12	1.29	1.19	0.97	0.98	2.24	0.40
3.50	1.15	1.29	1.20	0.97	0.99	2.30	0.40
4.00	1.22	1.30	1.20	0.97	0.98	2.30	0.41

Дарозии минтақаи фаъол-ғайрифаъоли хұлақо, ки то 0.1 мас.% элементҳои қавқаронида доранд, нисбат ба алюминий холис хурд аст (расми 17). Бо зиёд шудани концентратсияи элементи қавқаронида афзоиши зичи қараёни оғози ғайрифаъол ва ғайрифаъоли пурра ба амал меояд. Ки ин дар навбати худ ба күчиши потенсиали питтингхосилшавай ба самти манғай да ғайрифаъоли тангшавии дарозии минтақаи ғайрифаъол дар қағиҳои потенциодинамикій оварда мерасонад, ки дар маңмұй аз бадшавии устувории хұлақо ба зангзаны шаҳодат медиҳад. Бояд қайд кард, ки иловаҳои висмут нисбат ба иловаҳои сурма хело шадидтар паҳнои минтақаи ғайрифаъолшавиро дар қағиҳои потенциодинамикій танг мекунанд.

**Чадвали 23** - Тавсифи электрохимиявии (х.с.э) хұлақои системаи алюминий-сурма (суръати тобдиҳии потенциал 10 мВ/с, дар муҳити 3%-и NaCl)

Микдори сурма дар алюминий, мас.%	$-E_{cm}$	$-E_{u.n}$	$-E_{n.n.}$	$-E_{n.o}$	$-E_{pen}$	$-i_{u.n.}$	$-i_{n.n.}$
	<i>B</i>					$mA/cm^2$	
0.00	0.94	1.44	1.37	0.70	0.75	2.66	0.40
0.01	0.91	1.30	1.13	0.74	0.75	1.72	0.32
0.03	0.91	1.31	1.13	0.74	0.75	1.71	0.32
0.07	0.90	1.31	1.13	0.74	0.76	1.72	0.31
0.10	0.90	1.31	1.13	0.75	0.77	1.72	0.32
0.50	0.93	1.29	1.13	0.80	0.81	1.78	0.32
2.00	0.93	1.29	1.12	0.85	0.89	1.90	0.44
5.00	0.94	1.30	1.11	0.90	0.92	1.96	0.44
10.00	0.94	1.30	1.05	0.91	0.93	2.00	0.45
15.00	0.94	1.31	1.04	0.91	0.95	2.50	0.45
20.00	0.98	1.30	1.01	0.92	0.96	2.90	0.45



**Расми 17** - Қағиҳои потенциодинамикии (10 мВ/с) хұлақои алюминий-висмут (а) ва алюминий-сурма (б). Е-потенциал (*B*) *i*-зичи қараён ( $mA / cm^2$ )

Хамин тариқ, хусусияти дугонаи таъсири висмут ва сурма ба хосиятҳои электрохимиявии алюминий муқаррар карда шуд, яъне дар қаҷиҳои потенсиодинамикӣ ҳангоми концентратсияҳои элементҳои ҷавҳаронида то 0.1 мас.% камшавии нишондиҳандаҳои ҷараёни раванди коррозия ва ҳангоми концентратсияҳои бештари сурма ва висмут афзоиши зичи ҷараён, оғози ғайрифаъол ва кам шудани дарозии минтақаи ғайрифаъолшавӣ мушоҳид мегардад, ки ин аз бад шудани устувории ҳӯлаҳо ба зангзанӣ шаҳодат медиҳад.

Натиҷаҳои ҷамъбастии таҳқиқотҳои тавсифотҳои коррозияи электрохимиявии ҳӯлаҳои системаҳои Al-Sb, Al-Bi дар ҷадвали 24 оварда шудаанд.

Таҳлили муқоисавии тавсифи электрохимиявии ҳӯлаҳои системаҳои Al-Sb (Bi) нишон медиҳад, ки ҳӯлаҳои алюминий бо иловажои ҳурди сурма ва висмут ба қиматҳои пастшудаи зичи ҷараёни оғози ғайрифаъол ( $i_{o.p.}$ ) ва ғайрифаъоли пурра ( $i_{p.p.}$ ) мувофиқат мекунад. Бо зиёд шудани миқдори сурма ва висмут дар алюминий, потенсиали статсионарӣ ( $E_{st.}$ ), потенсиалҳои питтингҳосилшавӣ ( $E_{p.o.}$ ) ва репассиватсия ( $E_{rep.}$ ) ба минтақаи манғӣ мелағжанд. Дар ин ҳолат, потенсиалҳои  $E_{p.o.}$  ва  $E_{rep.}$  ҳӯлаҳои алюминийи дорои 20 мас.% Sb ва 4.0 мас.% Bi мутаносибан 220, 275 ва 210, 230 мВ ба минтақаи манғӣ дар муқоиса бо металлҳои ғайриҷавҳаронида мекӯчанд (ҷадвали 24).

**Ҷадвали 24 - Тавсифи электрохимиявии (х.с.э.) ҳӯлаҳои системаҳои алюминий-сурма ва алюминий-висмут (суръати тобдиҳии потенсиали 10 мВ/с), дар муҳити электролитии 3%-и NaCl**

Миқдори Sb ва Bi дар алюминий, мас.%	$-E_{cm}$	$-E_{h.n}$	$-E_{n.n.}$	$-E_{n.o}$	$-E_{pen}$	$i_{h.n.}$	$i_{n.n.}$	
						<i>B</i>		
Sb	0.00	0.94	1.44	1.37	0.70	0.75	2.66	0.40
	0.10	0.90	1.31	1.13	0.75	0.77	1.72	0.32
	2.00	0.93	1.29	1.12	0.85	0.89	1.90	0.44
	5.00	0.94	1.30	1.11	0.90	0.92	1.96	0.44
	10.0	0.94	1.30	1.05	0.91	0.93	2.00	0.45
	20.0	0.98	1.30	1.01	0.92	0.96	2.90	0.45
Bi	0.00	0.94	1.44	1.37	0.70	0.75	2.60	0.40
	0.10	1.02	1.30	1.15	0.84	0.85	1.86	0.34
	0.50	1.04	1.28	1.16	0.95	0.97	2.20	0.36
	2.00	1.12	1.29	1.19	0.97	0.98	2.24	0.40
	3.00	1.15	1.29	1.20	0.97	0.98	2.30	0.40
	4.00	1.22	1.30	1.20	0.97	0.98	2.30	0.41

Инчунин аз ҷадвали 24 дида мешавад, ки иловажои сурма ва висмут дар ҳудуди то 0.10 мас.% сабаби камшави зичи ҷараёнҳои оғози ғайрифаъол мешаванд; минбаъд, бо зиёд шудани концентратсияи элементи ҷавҳаронида, ҷараёнҳои оғози ғайрифаъол ( $i_{o.p.}$ ) ва ғайрифаъоли пурра ба таври назаррас зиёд мешаванд, ки ин дар навбати ҳуд, сабабгори ҷаҳиши потенсиали питтингҳосилшавӣ ба минтақаи манғӣ мегардад, ки дар маҷмӯъ шоҳидӣ

бадшавии устувории коррозионии хұлақо ба коррозияи питтингі мебошад. Дида мешавад, ки аз рүй қимати мутлақ ( $i_{o.p.}$ ) хұлақои алюминий-сурма аз хұлақои алюминий-висмут пастаранд. Аз афташ, ин ба ҳосилшавии пардаи ҳимояии устувор дар сатҳи хұлақои алюминий-висмут нисбат ба хұлақои системаи алюминий-сурма вобаста аст.

**Таҳқиқоти таъсири иловаҳои сурма ва висмут ба коррозияи электрохимиявии хұлаи алюминий-силитсий AK8.** Таҳқиқи таъсири иловаҳои сурма ба коррозияи электрохимиявии хұлаи алюминий-силитсий AK8 дар муҳити нейтрал. Вобастагии потенсиали статсионари (потенсиали коррозия) металлҳо ва хұлақо аз вақт барои муқаррар кардани ҳолати гайрифаъолшавии сатҳ дар муҳитҳои гуногун нақши муҳим мебозад. Хұлақои алюминий, алахусус силуминҳо ҳамчун маводи конструктивӣ васеъ истифода мешаванд. Рафтори силуминҳо дар муҳити туршӣ ва ишқор қисман таҳқиқ карда шудааст.

Дар ин бахш натиҷаҳои омӯзиши потенсиали коррозияи хұлаи алюминий-силитсий AK8 аз вақт ва миқдори сурма дар муҳити 3% -и электролити NaCl оварда шудаанд.

Вобастагии потенсиали коррозияи (-E, В, х.с.э.) хұлаи алюминий-силитсий AK8 бо илова намудани сурма аз вақт дар электролити 3% хлориди натрий дар ҷадвали 25 оварда шудааст. Ҷй тавре, ки дида мешавад, ҳангоми ҷавҳаронидани силумини AK8 (8.0% силитсий) бо сурма ба миқдори ноҷиз, гузариши потенсиал ба тарафи манғӣ қайд карда мешавад. Потенсиали зангзании силумин бо илова намудани сурма зудтар барқарор карда мешавад. Ҕавҳаронидани силумин AK8 бо сурма сатҳи намунаҳоро ба ҳолати ғайрифаъол мегузаронад.

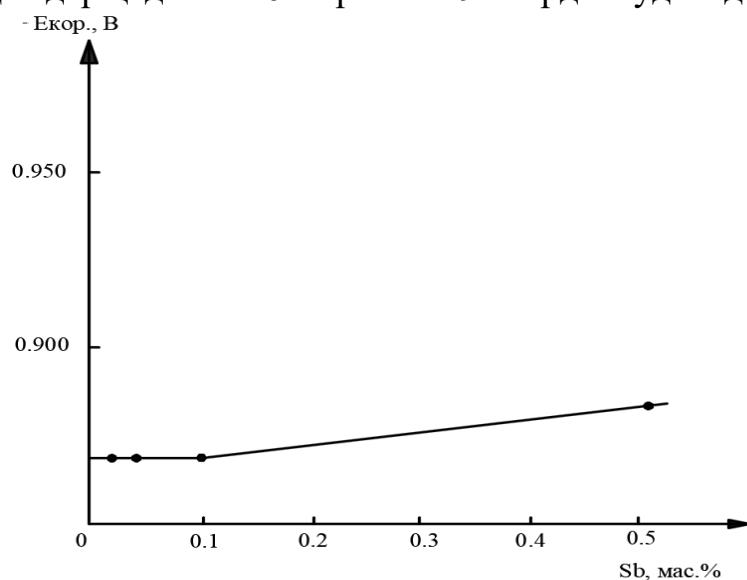
**Ҷадвали 25** - Вобастагии потенсиали коррозияи (-E, В, х.с.э.) хұлаи AK8 аз миқдори сурма ва вақт

Вақт, бо дақика	Миқдори Sb дар хұлаи AK8, мас. %				
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0.15	0.962	1.046	1.057	1.060	1.074
0.30	0.952	1.043	1.045	1.049	1.057
0.45	0.950	1.010	0.970	0.975	1.043
1	0.939	0.945	0.905	0.902	1.015
3	0.927	0.890	0.890	0.885	0.920
5	0.925	0.870	0.880	0.885	0.900
10	0.905	0.865	0.879	0.880	0.885
20	0.890	0.865	0.876	0.875	0.885
30	0.870	0.865	0.868	0.870	0.880
40	0.860	0.865	0.865	0.865	0.875
50	0.855	0.860	0.860	0.865	0.875
60	0.845	0.850	0.860	0.860	0.870
90	0.840	0.850	0.856	0.856	0.865
120	0.835	0.850	0.850	0.850	0.855

Тағијирёбии потенсиали зангзании намунаҳои хұла аз концентратсияи сурма

дар расми 18 нишон дода шудааст. Чӣ тавре ки аз расм дида мешавад, кации вобастагии потенсиали статсионарии силумин AK8 аз концентратсияи сурма хусусияти ростхатта дорад. Минимуми хурд дар кации потенсиали зангзаний аз миқдори сурма ба хӯлаҳои дорои 0.05% массаи сурма мувофиқат мекунад. Минбаъд зиёдшавии концентратсияи сурма дар силумин AK8 ба лағжиши потенсиал ба минтақаи манфӣ оварда мерасонад, ки ин аз бад шудани устувории хӯлаҳо ба зангзаний шаҳодат медиҳад.

Рафтори анодии силумин AK8 бо иловаҳои сурма, дар маҳлули 3% хлориди натрий, бо суръати тобдиҳии потенсиал ба 10 мВ/с омӯхта шуд. Натиҷаҳои таҳқиқот дар ҷадвали 26 ва расми 19 оварда шудаанд.



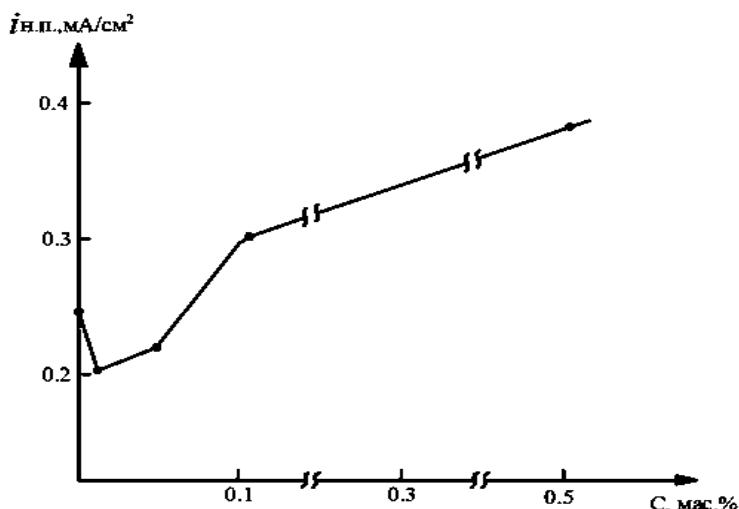
**Расми 18** - Вобастагии потенсиали зангзаний силумини AK8 аз концентратсияи сурма, дар муҳити 3% электролити NaCl

Таҳлили кациҳои потенсиодинамикӣ нишон медиҳад, ки силуминҳо бо иловаҳои хурди сурма бо қиматҳои пасти зичии ҷараёни оғози ғайрифаъол ( $i_{н.п.}$ ) ва ғайрифаъоли пурра тавсиф карда мешаванд, бинбар ин потенсиали коррозия бо зиёд шудани сурма дар силумин, потенсиалҳои питтингҳосилшавӣ ва репасиватсия ( $E_{реп.}$ ) ба минтақаи манфӣ гузариш мекунанд. Минбаъд зиёдшавии миқдори сурма то 0.5 мас.% ба баландшавии ҳамаи хусусиятҳои электрохимиявии хӯлаҳо оварда мерасонад (ҷадвали 26).

**Ҷадвали 26** - Тавсифи электрохимиявии (х.с.э.) силумин AK8 бо илова намудани сурма дар муҳити маҳлули 3% -и Na Cl (суръати тобдиҳии потенсиал 10 мВ/с)

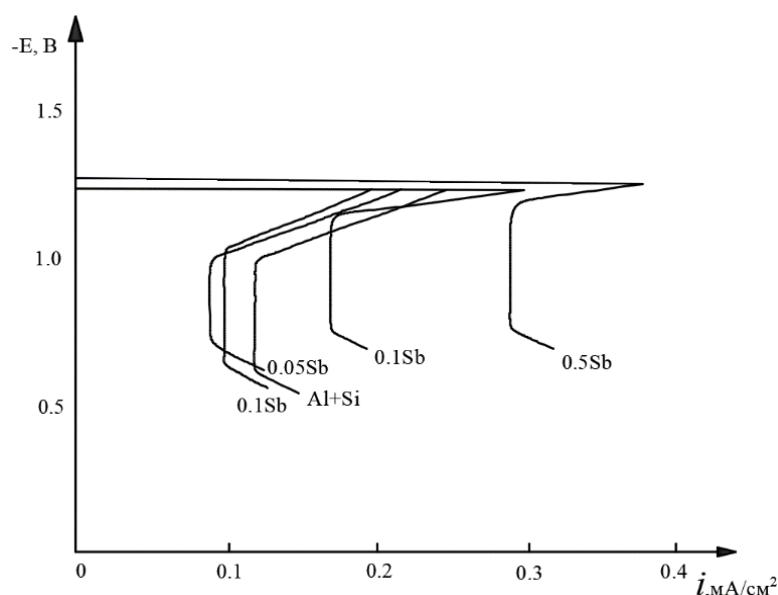
Миқдори сурма дар силумин	$-E_{ст.}$	$-E_{н.п.}$	$-E_{п.п.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{реп.}$	$i_{н.п.}$	$i_{п.п.}$
						B	mA/cm <sup>2</sup>
0.00	0.670	1.25	1.00	0.630	0.690	0.25	0.12
0.01	0.870	1.25	1.03	0.660	0.700	0.20	0.10
0.05	0.870	1.25	1.10	0.720	0.722	0.22	0.09
0.10	0.870	1.25	1.10	0.760	0.764	0.30	0.17
0.50	0.878	1.27	1.20	0.770	0.771	0.38	0.29

Дар расми 19 вобастагии зичи чараёни оғози гайрифаъоли хўлаи AK8 аз таркиби сурма дар он, нишон дода шудааст. Мушоҳида мешавад, ки илова кардани сурма дар ҳудуди то 0.05 мас.% боиси якбора камшавии зичи чараёни оғози гайрифаъол мегардад. Минбаъд, бо зиёд шудани концентратсияи элементҳои ҷавҳаронида то 0.5 мас.%, зичи чараёни оғози гайрифаъол ( $i_{o.p.}$ ) ба таври назаррас меафзояд. Эҳтимол, ин ба ҳосилшавии пардаи муҳофизатии устувор дар сатҳи силумин алоқамнд бошад, яъне таъсири модификатсия ба соҳтори эвтектикаи алюминий-силитсий, ҳамчун таркиби соҳтори силуминҳо.



**Расми 19** - Таъсири иловаҳои сурма ба зичи чараёни оғози гайрифаъоли қаҷиҳои потенсиодинамикии (10мВ/с) силумини AK8, дар муҳити 3% электролити NaCl

Дар расми 20 қаҷиҳои поляризатсионии потенсиодинамики пешниҳод шудаанд, ки рафтори анодии силумини бо сурма ҷавҳаронидаро тавсиф мекунанд.



**Расми 20** - Қаҷиҳои анодии потенсиодинамикии (10 мВ/с) силумин, ки бо сурма ҷавҳаронида шудаанд

Каҷхатҳои потенсиодинамикии пайдошуда, минтақаҳои фаъол-ғайрифаъол, транспассив ва фаъол-ғайрифаъолро, ба таври возех нишон медиҳанд. Илова кардани сурма ба миқдори 0.5 мас.% минтақаи ҳолати фаъол-ғайрифаъолро ба тарафи манфӣ лағжиш медиҳад. Хӯлаҳои дар таркибашон то 0.05 мас.% сурма дараҷаи ками дарозии фаъол-ғайрифаъолро нисбат ба силуминҳо доро мебошанд. Бо зиёдшавии концентратсияи сурма зиёдшавии зичии ҷараёни оғози ғайрифаъол ва ғайрифаъоли пурра ба амал меояд. Ин ҳолат ба кӯчиши потенсиали питингҳосилшавӣ ба минтақаи манфӣ меорад, аз ин лиҳоз кӯтоҳшавии дарозии минтақаи ғайрифаъол дар қаҷиҳои потенсиодинамикӣ мегузарад. Чунин расм аз бад шудани устуворӣ ба зангзании хӯлаҳо шаҳодат медиҳад. Бояд қайд кард, ки иловаҳои зиёди сурма паҳноии минтақаи ғайрифаъолро нисбат ба миқдори ноҷизи он ба таври шадидтар коҳиш медиҳанд.

Ҳамин тарик табиати дугонаи таъсири сурма муқаррар намуд: то 0.05 мас.% камшавии нишондиҳандаҳои ҷараёнҳои раванди коррозия мушоҳида мешавад, vale ҳангоми концентратсияҳои баландтари сурма зиёдшавии зичии ҷараёни ғайрифаъол ва камшавии дарозии минтақаи ғайрифаъол дар қаҷиҳои потенсиодинамикӣ ба назар мерасад, ки аз бад шудани устувори хӯлаҳо ба коррозия шаҳодат медиҳад.

Натиҷаҳои ҷамъбастии татқиқоти ҳусусиятҳои коррозияи-электрохимиявии силумини АК8 бо илова намудани сурма ва висмут дар маҳлули 3%-и NaCl дар ҷадвали 27 пешниҳод шудаанд.

**Ҷадвали 27** - Тавсифи электрохимиявии (-E, x.c.э.) силумини АК8 бо илова намудани сурма ва висмут, дар муҳити электролити 3%-и NaCl (суръати тобдихӣ потенсиал 10 мВ/с)

Миқдори Sb ва Bi дар хӯла, мас.%		-E <sub>ct</sub>	-E <sub>н.п</sub>	-E <sub>п.п</sub>	-E <sub>п.о</sub>	-E <sub>реп</sub>	i <sub>н.п.</sub>	i <sub>п.п</sub>
		B					mA/cm <sup>2</sup>	
Sb	0.00	0.670	1.25	1.00	0.630	0.690	0.25	0.12
	0.01	0.870	1.25	1.03	0.660	0.700	0.20	0.10
	0.05	0.870	1.25	1.10	0.720	0.722	0.22	0.09
	0.10	0.870	1.25	1.10	0.760	0.764	0.30	0.17
	0.50	0.878	1.27	1.20	0.770	0.771	0.38	0.29
Bi	0.00	0.870	1.25	1.00	0.630	0.690	0.25	0.12
	0.01	0.890	1.25	1.10	0.730	0.770	0.18	0.08
	0.05	0.900	1.25	1.10	0.760	0.780	0.20	0.10
	0.10	0.913	1.30	1.10	0.820	0.835	0.27	0.20
	0.50	0.928	1.32	1.10	0.830	0.837	0.41	0.35

Маълумотҳои ҷадвали 27 нишон медиҳанд, ки силумини тамғаи АК8 бо илова намудани сурма ва висмут 0.01-0.05 нисбат ба хӯлаи ҷавҳарониданашуда қимати пасти зичии ҷараёни оғози ғайрифаъол ( $i_{o.p.}$ ) ва ғайрифаъоли пурраро ( $i_{p.p.}$ ), дорад. Дар оянда бо зиёд шудани таркиби сурма ва висмут дар силумин

АК8, қиматҳои зичи чараёни оғозии ғайрифаъол ( $i_{o.p.}$ ) ва ғайрифаъоли пурра ( $i_{p.p.}$ ), ба таври назаррас зиёд мешаванд. Бинобар ин потенсиалҳои зангзании статсионарӣ ( $E_{ст.}$ ), питтингҳосилшавӣ ( $E_{п.о.}$ ) ва репассиватсия ( $E_{реп.}$ ) бо зиёд шудани таркиби сурма ва висмут дар силуминии АК8 ба минтақаи манфӣ мегузаранд.

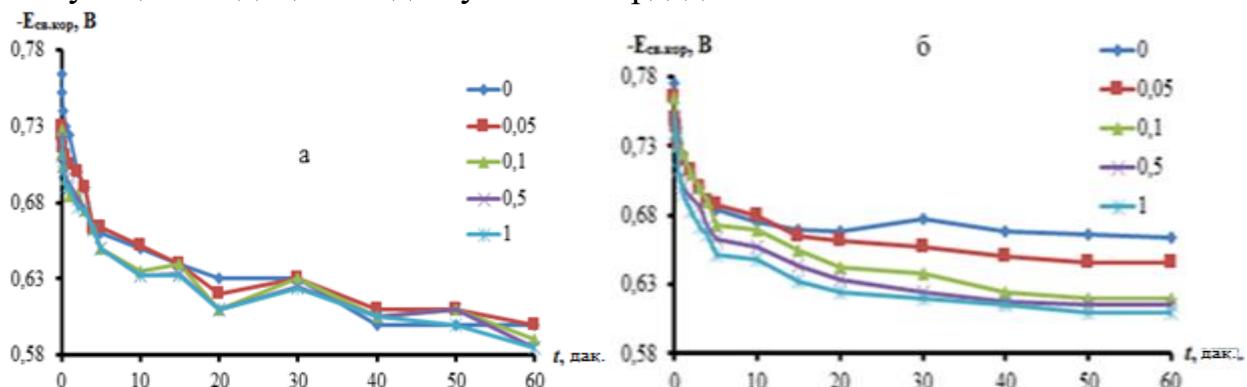
Ҳамин тарик, хусусияти дугонагии таъсири сурма ва висмут ба хусусиятҳои коррозия-электрохимиявии хӯлаҳои АК8 муқаррар шуд, яъне то 0.05 мас.% пастшавии нишондиҳандаҳои чараёни раванди коррозия ва дар концентратсияҳои баландтари сурма ва висмут зиёдшавии зичи чараёни оғози ғайрифаъол, потенсиалҳои питтингҳосилшавӣ ( $E_{п.о.}$ ) ва репассиватсия ( $E_{реп.}$ ) ба минтақаи манфӣ майл мекунанд. Ин нишон медиҳад, ки иловаҳои хурди сурма ва висмут устувории хӯлаҳоро ба зангзании беҳтар мекунанд ва ҳагоми концентратсияҳои баландтари сурма ва висмут, баръакс, суръати зангзании хӯлаҳоро зиёд мегардад.

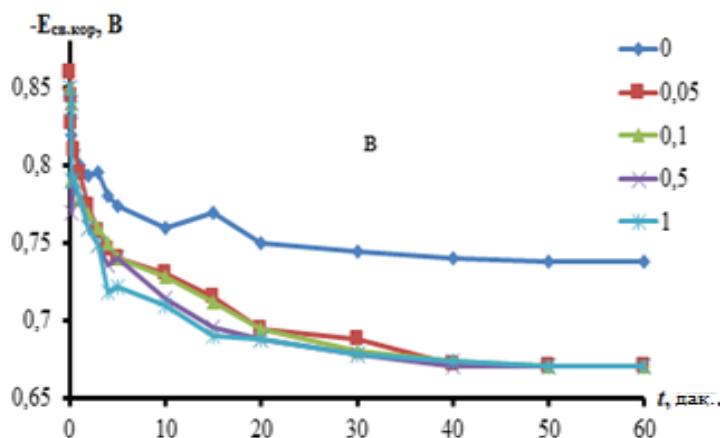
**Таъсири иловаҳои қалъагӣ, сурб ва висмут ба рафтори анодии хӯлаи алюминий АЖ4.5 дар муҳити нейтрал.** Татқиқоти рафтори анодии хӯлаи алюминий АЖ4.5 бо сурб ҷавҳаронида дар муҳити электролитии  $\text{NaCl}$ -и концентратсияҳои гуногун гузаронида шуд. Хӯлаи АЖ4.5 бевосита аз як ваннаи электролизи ширкати алюминии КВД «ТАЛКО» гирифта шудааст.

Дарвоқеъ, зарур аст дар заминаи ин металл бояд хӯлаеро коркард намуд, ки онро бо металли тоза омехта накарда металли ғайристандартиро барои фурӯш ба маҳсулоти муфид мубаддал кард.

Вобастагии потенсиали коррозияи озоди хӯлаи алюминий АЖ4.5 бо сурб ҷавҳаронидашуда аз вақт дар муҳити маҳлули 0.03; 0.3; 3.0% хлориди натрий дар расми 21 пешниҳод карда шудааст.

Тавре ки аз расми 21 дида мешавад, бо гузашти вақт, дар тӯли як соат, дар тамоми муҳитҳои омӯхташуда  $E_{o.k.}$ -и хӯлаи аввал ва хӯлаҳои ҷавҳаронида бо сурб ба тарафи мусбат майл мекунанд. Аммо, қимати потенсиали манфии бештарро хӯлаҳо дар муҳити электролитии 3%  $\text{NaCl}$  доро мешаванд. Бо зиёд шудани миқдори сурб дар хӯлаи АЖ4.5, потенсиалҳо низ беҳтар мешаванд. Дар хӯлаҳои бо сурб ҷавҳаронида низ ба монанди хӯлаи аввал, бо зиёд шудани концентратсияи хлорид-ион, камшавии қимати потенсиали коррозияи озод ба назар мерасад. Бояд қайд кард, ки тағиирёбии потенсиали коррозияи озод муваққатӣ буда, аз руи қонуни ҳосилшавии пардаҳои муҳофизатӣ дар сатҳи намунаҳои таҳқиқшаванда муайян мегардад.





**Расми 21** - Тафийрёбии потенсиали (х.с.э.) озоди хӯлаи алюминии АЖ4.5 бо сурб ҷавҳаронида дар муҳити электролит 0.03% (а); 0.3% (б) ва 3% (в) NaCl

Хусусиятҳои коррозия-электрохимиявии хӯлаи алюминии АЖ 4.5 бо сурб ҷавҳаронида дар муҳити электролити NaCl дар ҷадвали 28 оварда шудааст. Ҷӣ тавре ки аз ҷадвали 28 дидо мешавад, ҳангоми зиёдшавии таркиби сурб дар хӯлаи аввалини АЖ 4.5, дар тамоми муҳитҳои омӯхташуда, потенсиалҳои коррозия ( $E_{\text{кор.}}$ ), питтингҳосилшавӣ ( $E_{\text{п.о.}}$ ) ва репассиватсия ( $E_{\text{реп.}}$ ) ба сӯи минтақаи мусбат гузариш меқунанд. Нишондоди потенсиалҳо дар муҳити 3% NaCl дорои қимати калонтар буда, ҳамчун муҳити фаъол ба ҳисоб меравад. Далели ҷолиб ин аст, ки зангзании хӯлаи АЖ 4.5 бо 1 мас.% сурб дар муҳити электролити 0.03% NaCl ба  $-0.700$  В баробар буда, дар муҳити 3% NaCl он ба  $-0.928$  В баробар мегардад. Агар хӯлаи аввалини АЖ 4.5 ба потенсиалҳои нишондода расад, раванди зангзаний 2 маротиба паст мешавад. Ин ба суръати раванди зангзании электрохимиявӣ таъсири мусбат мерасонад, яъне раванди анодӣ дар хӯлаҳои ҷавҳаронида бо сурбро суст менамояд.

Дар хӯлаҳои сегона, дар натиҷаи такмил ёфтани соҳтори эвтектикаи  $\alpha$  - Al + FeAl<sub>3</sub>, ки дар зери таъсири модификасияи сурб ба вучуд меояд, потенсиал ба тарафи мусбат мегузарад. Дар ин ҳолат, параметрҳои электрохимиявии раванди зангзаний хуб мешаванд. Яке аз роҳҳои вайрон кардани ҳолати гайрифаъолии хӯлаҳои алюминий питтингҳосилшавӣ мебошад. Ҳангоме, ки потенсиали вайроншавӣ (питтингӣ) то бузургии барқароршуда баланд мешавад, коррозияи автокатализаторӣ бо роҳи тафийр додани таркиби маҳлул, питтингро бопурраги кам менамояд. Қариб ҳамаи хӯлаҳои алюминий ба зангзании питтингӣ дучор меоянд, зоро қиматҳои потенсиалҳои вайроншавӣ дар муҳитҳои якхела кам фарқ меқунанд.

Дар раванди питтингҳосилшавӣ, дар сурати илова кардани сурб ба миқдори 1% (мас), потенсиали хӯлаи АЖ 4.5 ба таври назаррас хуб мегардад ва камшавии суръати зангзаниро ба амал меорад. Дар робита бо хусусиятҳои электрохимиявии худ, хӯлаҳои дидашаванда метавонанд ҳамчун муҳофизатгари протекторӣ барои конструксияҳои пӯлондин истифода шаванд. Потенсиалҳои ба коррозия дучоршуда дар худуди  $-0.738 \div -0.670$ , дар маҳлули NaCl (3%), бо фарқи потенсиали  $-0.35$  В, метавонанд муҳофизати конструксия ва маснуоти оҳанинро дар 90 - 95% таъмин кунанд.

**Чадвали 28** - Тавсифи коррозия-электрохимиявии хұлаи алюминий АЖ4.5 бо сурб қавқаронида дар мұхити электролити NaCl

Мұхити NaCl, мас. %	Миқдори сурб дар хұла, мас.%	Потенциалҳои электрохимияй. В (х.с.э.)				Суръати коррозия	
		- $E_{\text{св.кор.}}$	- $E_{\text{кор.}}$	- $E_{\text{n.o.}}$	- $E_{\text{p.n.}}$	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2$ $\text{A/m}^2$	$K \cdot 10^3$ $\text{g/m}^2 \cdot \text{ч}$
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

Натижаңои чамъbastгардидаи татқиқотии хусусиятҳои коррозияи электрохимиявии хұлаҳои алюминии системаҳои АЖ4.5-Sn (Pb,Bi) дар қадвалҳои 29, 30 оварда шудаанд.

**Чадвали 29** - Потенциалҳои (х.с.э.) зангзанини озод (- $E_{\text{св.кор.}}$ , В) ва питтингхосилшавы (- $E_{\text{n.o.}}$ , В) хұлаи алюминий АЖ4.5 бо қалъагүй, сурб ва висмут дар мұхити электролити NaCl

Мұхити NaCl, мас.%	Миқдори Sn. Pb. Bi дар хұла, мас.%	Хұлаҳо бо Sn		Хұлаҳо бо Pb		Хұлаҳо бо Bi	
		- $E_{\text{св.корр}}$	- $E_{\text{n.o.}}$	- $E_{\text{св.корр}}$	- $E_{\text{n.o.}}$	- $E_{\text{св.корр}}$	- $E_{\text{n.o.}}$
1	2	3	4	5	6	7	8
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	0.646	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

Давоми чадвали 29

1	2	3	4	5	6	7	8
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

Таҳлили хусусиятҳои электрохимиявии хӯлаҳои алюминийи системаҳои АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) нишон медиҳад, ки ҳангоми зиёд шудани концентратсияи қалъагӣ, сурб ва висмут, потенсиалҳои зангзании озод  $-E_{\text{св.корр}}$ ) ва питтингҳосилшавӣ ( $-E_{\text{п.о}}$ ) дар муқоиса бо хӯлаи алюминийи аслии АЖ4.5 ба минтақаи манфӣ мекӯчанд (чадвали 29). Бо зиёдшавии концентратсияи хлорид-ион, потенсиали коррозияи озоди хӯлаи алюминийи АЖ4.5 аз -0.482 В дар муҳити 0.03% NaCl то – 0.738 В дар муҳити 3% NaCl кам мешавад. Ин аз вайрон шудани сатҳи ғайрифаъоли намунаҳо ҳангоми расиш бо электролит, шаҳодат медиҳад.

**Чадвали 30** - Вобастагии суръати зангзании хӯлаҳои алюминии системаҳои АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) аз миқдори қалъагӣ, сурб ва висмут дар муҳити электролити NaCl

Муҳити NaCl, мас.%	Миқдори Sn, Pb, Bi дар хӯла, мас.%	Суръати коррозия					
		Хӯлаҳо бо Sn		Хӯлаҳо бо Pb		Хӯлаҳо бо Bi	
		$i_{\text{корр.}} \cdot 10^2$ , А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^3$ , г/м <sup>2</sup> ·час	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^2$ , А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^3$ , г/м <sup>2</sup> ·час	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^2$ , А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^3$ , г/м <sup>2</sup> ·час
0.03	-	0.012	4.02	0.012	4.02	0.012	4.02
	0.05	0.011	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	0.013	4.52	0.012	4.02	0.011	3.69
	1.0	0.012	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	0.015	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

Бояд қайд кард, ки новобаста аз миқдори компонентҳои ҷавҳаронида, бузургии потенсиали зангзании озод ҳангоми гузаштан аз электролитҳои заиф ба электролитҳои қавитар, кам мешавад.

Дар چадвали 30 вобастагии суръати зангзании хӯлаҳои системаҳои АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) аз миқдори қалъагӣ, сурб ва висмут дар муҳити электролитии NaCl оварда шудааст. Дида мешавад, ки ҳангоми зиёд шудани концентратсияи хлорид-ион дар электролит, зичии ҷараёни коррозия ва мувофиқан, суръати зангзании хӯлаи алюминийи АЖ4.5 бо қалъагӣ, сурб ва висмут меафзояд.

Ин вобастагӣ барои ҳамаи хӯлаҳо, сарфи назар аз таркиб ва ҳусусиятҳои физико-химиявии элементи ҷавҳаронидаи хӯла ҳос аст. Ҳангоми аз хӯлаи алюминийи АЖ4.5 бо сурб ба хӯлаҳои бо қалъагӣ ва висмут гузаштан, камшавии суръати зангзаний мушоҳид мешавад, ки ин бо ҳусусиятҳои худи қалъагӣ, сурб ва висмут алоқаманд аст. Зиёдшавии суръати зангзаний бо зиёд шудани концентратсияи хлорид-ион дар электролит ба хӯлаи алюминийи АЖ4.5 низ ҳос аст (ҷадвали 30).

Таъсири мусбати қалъагӣ, сурб, висмутро ба рафтори анодии хӯлаи алюминийи АЖ4.5 натанҳо бо зиёдшавии сатҳи ҳақиқии анодӣ ё бо зичшавии маҳсулоти зангзаний дар сатҳи электрод шарҳ додан мумкин. Устувории хӯлаи алюминийи АЖ4.5, ки бо қалъагӣ, сурб ва висмут ҷавҳаронида шудаанд, инчунин аз тағиیرёбӣ ва модификатсияи соҳтори эвтектика ( $\alpha$  - Al + FeAl<sub>3</sub>), ки фазаи асосии хӯлаҳо мебошад, вобаста аст. Иловаҳои қалъагӣ, сурб, висмут андозаи кристаллҳои фазаи FeAl<sub>3</sub>-ро дар эвтектика тағиир дода соҳтори эвтектикаро ба таври назаррас такмил медиҳанд ( $\alpha$  - Al + FeAl<sub>3</sub>).

Таҳлили муқоисавии рафтори анодии хӯлаҳои алюминии системаҳои АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) нишон медиҳад, ки хӯлаи алюминийи АЖ4.5 бо қалъагӣ, сурб ва висмут то 1.0 мас.% ҷавҳаронида устувории анодии онро дар муҳити электролити NaCl 1.5-2 баробар зиёд мекунад. Бинобар ин бо зиёд шудани концентратсияи компонентҳои ҷавҳаронида шуда, потенсиалҳои зангзаний озод ва питтингҳосилшавӣ ба минтақаи манғӣ мекучанд ва бо зиёд шудани концентратсияи хлорид-ион дар электролит онҳо кам мешаванд ва суръати зангзаний зиёд мешавад.

## ХУЛОСАҲО

### *Натиҷаҳои асосии таҳқиқоти илми:*

1. Дар кори диссертасионӣ маълумот оид ба коркарди усулҳои синтези хӯлаҳои алюминии дутаркибаи системаҳои Al-Sn (Pb, Sb, Bi) ва хӯлаҳои AK8, АЖ4.5 бо қалъагӣ, сурб, сурма ва висмути ҷавҳаронида шуда, бо назардоши диаграммаҳои ҳолати ин системаҳо оварда шудааст [12,32-М].

2. Дар асоси таҳқиқоти гузаронидашудаи ҳосиятҳои физико-химиявӣ барои вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиш ва тағиирёбии функсияҳои термодинамикии хӯлаҳои системаҳои Al-Sn (Pb, Sb, Bi) ва АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) ҷунун қонуниятҳо муқаррар карда шуданд:

- ошкор карда шуд, ки қиматҳои гармиғунҷоиш бо баланд шудани ҳарорат барои ҳамаи хӯлаҳои алюминии системаҳои Al-Sn (Pb, Sb, Bi) меафзоянд ва аз миқдори иловаҳои компонентҳои ҷавҳаронидашуда кам мешаванд. Муайян карда шуд, ки қимати минималии гармиғунҷоиш ба хӯлаҳои системаи Al-Sn ва максималий ба хӯлаҳои системаҳои Al-Pb ва Al-Sb мансуб аст [2,22-М];

- бори аввал полиномҳои вобастагии ҳароратии гармиғунчиш ва тағийирёбии функсияҳои термодинамикии (энталпия, энтропия, энергияи Гиббс) хӯлаҳои системаҳои дучандаи Al-Sn (Pb, Sb, Bi) дар доираи ҳароратҳои 300 К - 450 К ба даст оварда шуданд. Бо истифода аз вобастагиҳои полиномии бадастомада нишон дода шуд, ки бо баланд шудани ҳарорат энталпия ва энтропияи ин хӯлаҳо меафзояд ва қимати энергияи Гиббс кам мегардад. Иловаҳои қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут дар доираи концентратсияи омӯхташуда (0,5 - 5,0%.%) энталпия, энтропияро кам ва энергияи Гиббсро зиёд мекунанд [2,27-М];

- полиномҳои вобастагии ҳароратии гармиғунчиш ва тағийирёбии функсияҳои термодинамикии (энталпия, энтропия ва энергия Гиббс) хӯлаи алюминийи АЖ4.5 бо қалъагӣ, сурб, висмут ҷавҳаронида шуда муқаррар гардиданд, ки бо коэффициенти коррелятсияи  $R_{\text{корр}} = 0.995$  тавсиф карда мешаванд [1,6,9-М];

- муқаррар карда шуд, ки бо баланд шудани ҳарорат ва микдори компонентаи ҷавҳаронида, гармиғунчиши хӯлаи алюминий АЖ4.5 кам мешавад ва ҳангоми аз хӯлаҳои бо қалъагӣ ба хӯлаҳои бо сурб гузаштан, қимати гармиғунчиш каме меафзояд ва ба хӯлаҳо бо висмут кам мешавад [1,6,37-М];

- таҳқиқоти тағийиротҳои функсияҳои термодинамикии хӯлаи алюминийи АЖ4.5 бо қалъагӣ, сурб ва висмут нишон доданд, ки ҳангоми аз хӯлаҳои қалъагӣ ба хӯлаҳои бо висмут гузаштан, бо зиёд шудани ҳарорат афзоиш ёфтани энталпия, энтропия ва кам шудани энергияи Гиббс ба назар мерасад [1,6,35,38-М].

3. Параметрҳои кинетикӣ ва энергетикии раванди оксидшавии баландҳароратии алюминий-сурма ва алюминий-висмут дар ҳолати моеъ, инчунин хӯлаҳои АК8 ва АЖ4.5, ки бо қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут дар ҳолати саҳт ҷавҳаронида шудаанд, бо усули термогравиметрӣ таҳқиқ карда шуданд. Нишон дода шудааст, ки оксидшавии хӯлаҳо ба қонуни гиперболӣ итоат мекунад ва суръати миёнаи оксидшавӣ дори тартиби  $10^{-4}$  кг · м<sup>-2</sup> · с<sup>-1</sup> мебошад [16,32-М].

Дар асоси таҳқиқоти гузаронидашуда, қонуниятҳои зерини тағийирот дар хусусиятҳои кинетикӣ ва энергетикии раванди оксидшавии хӯлаҳо муқаррар карда шуданд:

- параметрҳои кинетикӣ ва энергетикии раванди оксидшавии баландҳароратии хӯлаҳои алюминийи системаҳои Al-Sb (Bi), дар ҳолати моеъ нишон медиҳанд, ки ҳангоми зиёд шудани микдори сурма ва висмут суръати оксидшавии алюминий меафзояд ва қимати энергияи фаъолшавии самарабахш кам мешавад [33-М];

- вобастагии ҳароратӣ ва концентратсионии суръати оксидшавии алюминийи системаҳои Al-Sb (Bi), нишон медиҳад, ки хӯлаҳои алюминий-висмут нисбат ба хӯлаҳои алюминий-сурма суръати оксидшавиашон баландтар аст [16-М];

- таъсири иловаҳои сурма ва висмут ба параметрҳои кинетикии оксидшавии баландхароратии хӯлаи алюминий-силитсий АК-8 реҳташуда, муқаррар карда шудааст. Муайян карда шуд, ки иловаҳои хурди сурма ва висмут то (0,05%) оксидшавии хӯлаи реҳтагарии АК-8-ро каме афзоиш медиҳанд. Суръати оксидшавии хӯлаҳо дар ҳарорати омӯхташуда дорои тартиби  $10^{-4}$  кг.м $^{-2}$ . сек $^{-1}$  мебошад [32-М].

- муайян карда шуд, ки барои хӯлаи алюминийи АЖ4.5, ки бо қалъагӣ, сурб ва висмут ҷавҳаронида шудаанд, тамоюли афзоиши суръати оксидшавӣ бо баланд шудани ҳарорат ва концентратсияи компоненти ҷавҳаронида дар хӯла то 1,0 мас.% вучуд дорад; афзоиши массаи пардаи оксиdi хӯлаи алюминийи АЖ4.5 бо қалъагӣ, сурб ва висмут ба ҳам наздик аст [34,36,37-М];

- ошкор карда шуд, ки қимати энергияи самараноки фаъолшавии раванди оксидшавии хӯлаи АЖ4.5 бо микдори қалъагӣ, сурб ва висмут то 1,0%, ҳангоми аз хӯлаи бо қалъагӣ ба сурб гузаштан коҳиш меёбад ва аз хӯлаи бо сурб ба висмут гузаштан меафзояд [34,36,37-М].

4. Таркибии фазавии маҳсулотҳои оксидшавии хӯлаҳои таҳқиқшаванда тавассути усулҳои ТРФ ва спектроскопияи ИС муайян карда шуданд. Нақши онҳо дар равандҳои оксидшавӣ муайян карда шудааст. Муқаррар карда шудааст, ки маҳсули оксидшавии хӯлаҳои дугона ва сегона аз оксидҳои содда ва мураккаб иборатанд:  $\gamma, \alpha - Al_2O_3$ ;  $Sb_2O_3$ ;  $\beta-Bi_2O_3$ ;  $Bi_2O_3$ ;  $SnO_2$ ;  $PbO$ ;  $PbO_2$ ;  $FeO$ ;  $Fe_2O_3$ ;  $Al Sb O_4$ ;  $Bi Al O_4$ ;  $FeAlO_3$ ;  $Fe_{0.130} Al_{1.83} O_4$ ;  $Al_2Fe_2O_6$ ;  $Al_3Fe_5O_{12}$ ;  $Pb Fe_{12}O_{19}$ ;  $Al_{13} Fe_4$  и  $Fe_{1.874} Sn_{0.096} O_3$  [31,37-М].

5. Хусусиятҳои электрохимиявии хӯлаҳои алюминий бо сурма ва висмут дар муҳити электролитии 3% хлориди натрий бо усули потенсиодинамикӣ бо суръати тобдиҳии потенсиали 10 мВ / с омӯхта шуданд. Хусусияти дугонаи таъсири висмут ва сурма дар ҳосиятҳои электрохимиявии алюминий муқаррар карда шуд, яъне бо иловаҳои хурди элементи ҷавҳаронида (то 0,1 мас.% ) коҳишёбии нишондиҳандашои ҷараёни зангзаний мушоҳида мерасад ва дар концентратсияҳои баландтари сурма ва висмут афзоиши зичи ҷараёни оғози ғайрифаъол ва камшавии дарозии минтақаи ғайрифаъол ба амал меояд, ки ин аз бад шудани устуворӣ ба зангзаний хӯлаҳо шаҳодат медиҳад [18,32,50,51-М].

6. Таъсири сурма ва висмут ба ҳосиятҳои электрохимиявии хӯлаи алюминий-силитсий тамғаи АК-8 дар муҳити электролити хлориди натрийи 3% муайян карда шудааст. Таркиби оптималии компонентҳои хӯла (0,05%), ки муқовимат ба зангзаний хӯлаи алюминий-силитсийи тамғаи АК-8-ро дар муҳити нейтрал беҳтар мекунад, муқаррар карда шудааст [12,13,17,20-М].

7. Бо усули потенсиостатикӣ дар речайи потенсиодинамикӣ бо суръати тобдили потенсиали 2 мВ / с рафтори анодии хӯлаи алюминийи АЖ4.5-и бо қалъагӣ, сурб ва висмут ҷавҳаронидашуда, дар муҳити электролитии NaCl-и концентратсияҳои гуногун таҳқиқ гардид. Муқаррар карда шудааст, ки ҷавҳаронидани хӯлаи алюминийи АЖ4.5 бо қалъагӣ, сурб ва висмут то 1,0 мас.% устувории анодии онро дар муҳити электролити NaCl ба андозаи 1,5-2 зиёд менамояд [10,14,18-М].

8. Тавсифи электрохимиявии хӯлаҳои алюминии системаҳои АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) нишон медиҳад, ки бо зиёд шудани концентратсияи қалъагӣ, сурб ва висмут, потенциалҳои зангзании озод ( $-E_{\text{оз.корр}}$ ) ва питтингҳосилшавӣ ( $-E_{\text{п.о.}}$ ) нисбат ба хӯлаи алюминийи аввалини АЖ4.5 ба ҳудуди манфӣ мелағжанд ва бо зиёд шудани концентратсияи хлорид-ион дар электролит, онҳо кам мешаванд ва суръати зангзаний зиёд мешавад [14,47,48-М].

9. Таҳқиқотҳои гузаронидашуда заминай назариявӣ барои коркарди таркиби хӯлаҳои нави алюминийи дар асоси системаҳои АЖ4.5-Sn (Pd, Bi) мебошанд, ки бо 5 патенти хурд дар Ҷумҳурии Тоҷикистон ҳимоя карда шудаанд.

10. Даастгоҳи коркардшуда барои чен кардани гармиғунҷоиш ва гармиғузаронии моддаҳо бо патенти хурди Ҷумҳурии Тоҷикистон таҳти № TJ 877, MPK G01N25 / 00 ҳифз карда шудааст; G01N1 / 20; G01K17 / 08. Даастгоҳ дар таҷрибаҳои таҳқиқотҳои илмии МДИ «Институти химияи ба номи В.И. Никитин»-и АМИТ, МДИ «Маркази таҳқиқоти технологияҳои инноватсионӣ» дар назди АМИТ ва МДИ «Институти физикаю-техникаи ба номи С.Умаров»-и АМИТ мавриди истифода қарор дорад. Ин даастгоҳ имкон медиҳад, ки дар як вақт гармиғунҷоиши якчанд намуна дар доираи васеи ҳарорат бо дақиқии баланд ва коркарди автоматии натиҷаҳои ченшуда, чен карда шаванд.

#### ***Тавсияҳо барои татбиқи амалии натиҷаҳои илмӣ:***

- даастгоҳи коркардшуда барои чен кардани гармиғунҷоиш ва гармиғузаронии моддаҳо ҳангоми иҷрои корҳои илмӣ дар Институти химияи ба номи В.И. Никитини АМИТ, МДИ «Маркази таҳқиқоти технологияҳои инноватсионӣ» дар назди АМИТ ва Институти физикию техникаи ба С. Умарова НАНТ тадбиқ карда шуд;

- хӯлаҳои дорои устувории баланд ба оксидшавиро мумкин аст барои ҳосил намудани маҳсулотҳои ба гармӣ тобовар аз онҳо истифода кард;

- маълумотҳои наве, ки оид ба хосиятҳои хӯлаҳои таҳқиқшуда ба даст омадаанд бонки ҳусусиятҳои термодинамикиро пурра меқунанд;

- маҷмӯи натиҷаҳоро мумкин аст барои таҳияи хӯлаҳои нави бисёркомпонентӣ истифода намуд;

-натиҷаҳои ҷудогонаи корро метавон ба донишҷӯёни муассисаҳои таҳсилоти миёна ва олие, ки дар самти "Металлургияи металлҳои ранга" таҳсил меқунанд, тавсия дод;

- хӯлаҳои ҳосилкардаро метавон ба сифати протекторҳои муҳофизатӣ аз коррозия барои иншоотҳои пӯлодин ва конструксияҳо истифода намуд.

#### **ФЕҲРИСТИ ИНТИШОРОТИ ДОВТАЛАБИ ДАРАҶАИ ИЛМӢ АЗ РӮИ МАВЗӮИ ДИССЕРТАЦИЯ**

*Мақолаҳое, ки дар маҷаллаҳои илмии тавсиянамудаи КОА-и назди*

*Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон нашир шудаанд:*

[1-М]. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и изменениях термодинамических функций сплава АЖ4.5 с висмутом. / И.Н.

Ганиев, А.Г. **Сафаров**, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов, К. Кабутов // Журнал Металлы. -2020. -№ 1. -С. 21-29 (**Scopus**).

[1-А]. Ganiev, I.N. Temperature dependence of the specific heat and the changes in the thermodynamic functions of a bismuth-bearing AZh4.5 Alloy / I.N. Ganiev, A.G. Safarov, F.R. Odinaev, U.Sh. Yakubov, K. Kabutov // Russian Metallurgy (Metally). -2020. -No. 1. -P. 17-24.

[2-М]. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов системы Al-Sn / И.Н. Ганиев, А.Г. **Сафаров**, М.Дж. Асоев, У.Ш. Якубов, Ф.Р. Одинаев, К. Кабутов // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. -2020. -№ 3 -С 54-60.

[3-М]. Ганиев, И.Н. Теплофизические и термодинамические свойства сплавов системы Al - Bi / И.Н. Ганиев, А.Г. **Сафаров**, М.Дж. Асоев, У.Ш. Якубов, К.К. Кабутов // Вестник Казанского государственного технического университет им. А.Н.Туполева. -2020. -№3. -С. 32-34.

[4-М]. Ганиев, И.Н. Влияние добавок меди на теплоемкость и термодинамические функции алюминия марки А7 / И.Н. Ганиев, А.Р. Рашидов, Х.О. Одиназода, А.Г. **Сафаров**, Дж.Х. Джайлоев // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. -2020. -№ 3. -С. 4-12 (**Scopus**).

[4-А]. Ganiev, I.N. Influence of copper additives on heat capacity and thermodynamic functions of A7E brand aluminum / I.N. Ganiev, A.R. Rashidov, H.O. Odinazoda, A.G. Safarov, J.H. Jayloev // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. -2020. -Vol. 61. -No. 4. -P. 397-403.

[5-М]. Ганиев, И.Н. Влияния лития на удельную теплоемкость и изменений термодинамических функции алюминиевого сплава АБ1 / И.Н. Ганиев, М.Т. Назарова, У.Ш. Якубов, А.Г. **Сафаров**, М.З. Курбонова // Теплофизика высоких температур. -2020. -Т. 58. -№ 1. -С. 55-60 (**Scopus**).

[5-А]. Ganiev, I.N. Influence of lithium on specific heat capacity and changes in the thermodynamic functions of aluminum alloy AB1 / I.N. Ganiev, M.T. Nazarova, U.Sh. Yakubov, A.G. Safarov, M.Z. Kurbonova // High Temperature. 2020. Vol. 58. No. 1. P. 58-63.

[6-М]. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и изменении термодинамических функций сплава АЖ4.5 с оловом / И.Н. Ганиев, А.Г. **Сафаров**, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов, К. Кабутов // Известия вузов. Цветная металлургия. -2019. -№ 1. -С. 50-57 (**Scopus**).

[6-А]. Ganiev, I.N. Temperature dependence of heat capacity and the variation in thermodynamic function of the AZh 4.5 alloy doped with tin / I.N. Ganiev, A.G. Safarov, F.R. Odinaev, U.Sh. Yakubov, K. Kabutov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. -2019. -Vol. 60. -No. 2. -pp. 139-145.

[7-М]. Ганиев, И.Н. Влияния кальция на температурную зависимость удельной теплоемкость и изменений термодинамических функции алюминиевого сплава АЖ5К10 / И.Н. Ганиев, У.Ш. Якубов, М.М. Сангов, А.Г. **Сафаров** // Вестник Казанского технологического университета. (г.Казань) - 2018. -Т. 21. -№ 8. -С. 11-15

[8-М]. 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.

[9-М]. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5, 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.

[10-М]. Одинаев, Ф.Р. Стационарные потенциалы и анодное поведение сплава АЖ4.5, легированного висмутом / Ф.Р. Одинаев, И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, У.Ш. Якубов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).- 2017.-№ 38.-С.8-13.

[11-М]. Одинаев, Ф.Р. Потенциодинамическое исследования 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. Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, -2016. -№2. -С. 64-68.

[12-М]. Сафаров, А.Г. Анодное поведение силумина АК8, модифицированного сурьмой, в среде электролита NaCl / А.Г. Сафаров, И.Н. Ганиев, К. Кабутов, Ф.Р. Одинаев, Н.Р. Нуров // Доклады Академии наук Республики Таджикистан». -2017. -Т. 60. -№ 3-4. -С. 173-178.

[13-М]. Сафаров, А.Г. Влияние висмута на коррозионный потенциал силумина АК8 в среде электролита NaCl различной концентрации / Сафаров А.Г., Якинов К.Г., Кучакшоев Д.С., Сайдшоев П.А., Ганиев И.Н. // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук.- 2016.- № 1-1 (192).- С. 250-252.

[14-М]. Одинаев, Ф.Р. Влияние олова на анодное поведение сплава АЖ4.5, в среде электролита NaCl / Ф.Р. Одинаев, А.Г. Сафаров, Д.С. Кучакшоев, А.А. Акобиров, И.Н. Ганиев // Доклады Академии наук Республики Таджикистан». -2015. -Т. 58. -№ 9. -С. 835-840.

[15-М]. Сафаров, А.Г. Влияние сурьмы на коррозионный потенциал силумина АК8 в среде NaCl различной концентрации / А.Г.Сафаров., Н.И. Ганиев, К.Г. Якинов // Доклады Академии наук Республики Таджикистан, 2013, Т. 56 , №4. –С. 330-334.

[16-М]. Сафаров, А.Г. Исследование высокотемпературной коррозии жидких сплавов системы алюминий-висмут / А.Г.Сафаров, И.Н.Ганиев, А.Ш.Муродиён, С.Э. Якубов, Б.Б. Эшов, А.А. Акобиров // Доклады Академии наук Республики Таджикистан, 2010., Т. 53, №1., –С.50-55.

[17-М]. Сафаров, А.Г. Анодное поведение силумина с добавкой сурьмы и висмута в среде 3%-ного раствора NaCl / А.Г.Сафаров, А.Ш.

Муродиён., И.Н Ганиев., М.Ш. Шукроев. // Доклады Академии наук Республики Таджикистан, 1998г, Т. XLI , №11-12. –С.45-52.

[18-М]. **Сафаров, А.Г.** Потенциодинамические исследования сплавов системы Al-Si-Bi в среде 3%-ного NaCl / Сафаров А.Г., Муродиён А.Ш. Ганиев И.Н., Камолов Г.К., // Вестник Таджикского педагогического университета (серия естественных наук). Душанбе-1998. №3. –С.109-111.

[19-М]. **Сафаров, А.Г.** Электрохимическое исследование сплавов системы Al-Si-Sb в нейтральной среде. / Сафаров А.Г., Муродиён А.Ш. Ганиев И.Н., Шукроев М. // Вестник Таджикского педагогического университета (серия естественных наук). Душанбе-1998. №3. –С.112-114.

[20-М]. **Сафаров, А.Г.** Изменение стационарного потенциала сплавов систем Al-Si-Sb и Al-Si-Bi от времени в среде 3% NaCl / А.Г. Сафаров, А.Ш. Муродиён., И.Н Ганиев., М.Ш. Шукроев // Доклады Академии наук Республики Таджикистан, 1996, Т. XXXIX , №11-12. –С.45-52.

#### *Ихтироот:*

[21-М]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 1004, МПК C22C 21/00. Протекторный сплав на основе алюминия / **А.Г. Сафаров;** заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Л.А. Бокиев, А. Х. Хакимов, У.Ш. Якубов, Н. И. Ганиева, Дж.Х. Джайлоев / №1901275; заявл.1.01.2019; опубл. 25.06.2019.

[22-М]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 877, МПК G01N25/00; G01N1/20;G01K17/08. Установка для измерения теплоёмкости и теплопроводности веществ / **А.Г.Сафаров;** заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Х.Х. Муминов, И.М. Ганиева, Ф.Р. Одинаев, Н.Ф. Ибрахимов, К. Кабутов, Ш.М. Асламшоев, Ф.Ш. Зокиров / №1701106; заявл.20.04.2017; опубл. 19.02.2018.

[23-М]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 840, МПК C22C1/02. Способ получения коррозионностойких алюминиево-железовых сплавов / **А.Г.Сафаров;** заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Ф.Р. Одинаев, К. Кабутов, Х.Х. Муминов, И.Т. Амонов, С. Раджабалиев / №1601078; заявл.01.12.2016; опубл. 12.06.2017.

[24-М]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 839, МПК C22C21/00. Протекторный сплав на основе алюминия / **А.Г. Сафаров;** заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Ф.Р.Одинаев, К. Кабутов, Х. Муминов, У.Ш. Якубов / №1601077; заявл.01.12.2016; опубл. 12.06.2017.

[25-М]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 782, МПК C22C21/00. Сплав на основе алюминия с железом / **А.Г. Сафаров;** заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Ф.Р. Одинаев, К.Г. Якинов, Д.С. Кучакшоев, К. Кабутов, М.М. Сангов / №16010112; заявл.22.02.2016; опубл. 29.07.2016.

#### *Мақолаҳои дар маводи конференсияҳои илмӣ нашириуда:*

[26-М]. Нуров, Н.Р. Потенциодинамическое исследование алюминиевого сплава АЖ5К10, легированного оловом в среде 0,03%-ного

электролита  $\text{NaCl}$  / Н.Р. Нуров, И.Н. Ганиев, **А.Г. Сафаров**, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов. // Мат. Международной научно-практической конференции современные проблемы физики. -2020. -С. 48-53.

[27-М]. Ганиев, И.Н. Коэффициент теплоотдачи сплавов алюминия с висмутом / И.Н. Ганиев, **А.Г. Сафаров**, М.Дж. Асоев У.Ш. Якубов, К.К. Кабутов // Мат. Международной научно-практической конференции современные проблемы физики. -2020. -С. 62-65.

[28-М]. **Сафаров, А.Г.** Влияние добавок олова на коэффициент теплоотдачи алюминия / **А.Г. Сафаров**, М.Дж. Асоев, К.К. Кабутов, У.Ш. Якубов, Ф.Р. Одинаев // Мат. Международной научно-практической конференции современные проблемы физики. -2020. -С. 72-74.

[29-М]. **Сафаров, А.Г.** Анодное поведение сплавов алюминия с висмутом и сурьмой в среде электролита  $\text{NaCl}$  / А.Г. Сафаров, И.Н. Ганиев, Н.Р. Х. Азимов, К.К. Кабутов, М. Яров // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан», Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими. Душанбе. -2020. -С. 52-54.

[30-М]. **Сафаров, А.Г.** Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом в твердом состоянии / А.Г. Сафаров, И.Н. Ганиев, Н.Р. У.Ш. Якубов, Ф.Р. Одинаев, К.К. Кабутов // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан», Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими. Душанбе. -2020. -С. 149-152.

[31-М]. **Сафаров, А.Г.** Стационарные потенциалы алюминиевого сплава АЖ5К10, легированного оловом в среде 0,3%-ного электролита  $\text{NaCl}$  / А.Г. Сафаров, И.Н. Ганиев, Н.Р. Нуров, Э.С. Додхоеv, У.Ш. Якубов // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан», Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими. Душанбе. -2020. -С. 152-154.

[32-М]. **Сафаров, А.Г.** Высокотемпературная и электрохимическая коррозия алюминиевых сплавов с кремнием, сурьмой и висмутом // Дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Душанбе. - 2000. – С.130

[33-М]. **Сафаров, А.Г.** Кинетика окисления алюминиевых сплавов с сурьмой в жидким состоянии / А.Г. Сафаров, И.Н. Ганиев, К.К. Кабутов, У.Ш. Якубов // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан», Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими. Душанбе. -2020. -С. 154-157.

[34-М]. **Сафаров, А.Г.** Кинетика окисления сплава АЖ4.5 с оловом / А.Г. Сафаров, К.К. Кабутов, И.Н. Ганиев, К. Ботуров, Ф.Р. Одинаев // Мат. Республиканской научно-практической конференции современные проблемы физики полупроводниковый, Кулябский государственный университет им. Абуабдуллах Рудаки. Куляб. -2019. -С. 31-34.

[35-М]. 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. Международной научно-практической конференции

студентов, магистрантов, соискателей и учёных «Мухандис-2019». ТТУ им. М.С. Осими. -2019. -С. 52-57.

[36-М]. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления алюминиевого – железового сплава АЖ4.5 со свинцом, в твердом состоянии / И.Н. Ганиев, **А.Г. Сафаров**, Ф.Р. Одинаев, 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.

[37-М]. Ганиев, И.Н. Влияние добавок свинца на кинетику окисления алюминиево-железового 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.

[38-М]. **Сафаров, А.Г.** Полиномы температурной зависимости термодинамических функций сплава АЖ4.5, легированного висмутом / А.Г. Сафаров, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Одинаев, Н.Ф. Ибрагимов, К. Кабутов // Материалы Международной научно-практической конференции «Современные проблемы математики и её приложений», посвященная 70-летию академика Илолова М. Институт математики АН РТ. -2018. -С. 184-188.

[39-М]. 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 // Мат. VIII Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан», посвященной «Дню химика». 2018. -С. 28-32.

[40-М]. **Сафаров, А.Г.** Коррозионные характеристики силумина с добавкой сурьмы в среде NaCl / А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, К. Ботуров, И.Н. Ганиев // Мат. V Международной конференции «Современные проблемы физики, посвященной 25-летию Государственной независимости Республики Таджикистан. -2016. -С. 54-56.

[41-М]. **Сафаров, А.Г.** Влияние висмута на коррозионный потенциал сплава АЖ4.5, в среде электролита NaCl, различной концентрации / А.Г. Сафаров, И.Н. Ганиев, Н.Р. Нуров, Ф.Р. Одинаев, М.Дж. Асоев // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан», Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими. -2019. -С. 52-54.

[42-М]. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплава АЖ4.5, легированного свинцом / И.Н. Ганиев, **А.Г. Сафаров**, Ф.Р. Одинаев, К. Кабутов, К. Ботуров // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Наука и техника для устойчивого развития». Технологический университет Таджикистана. -2018. -С. 181-184.

[43-М]. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом / И.Н. Ганиев, **А.Г. Сафаров**, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов // Мат. 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. -2018. -С. 54-58.

[44-М]. Одинаев, Ф.Р. Исследование анодного поведения сплава АЖ4.5, легированного свинцом в среде электролита NaCl / Ф.Р. Одинаев, А.Г. **Сафаров**, И.Н. Ганиев, К. Кабутов, К. Ботуров // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Развития естественных наук в период независимости Республики Таджикистан», г. Бустон. -2017. -С. 97-99.

[45-М]. Ганиев, И.Н. Влияние висмута на температурную зависимость теплоемкости сплава АЖ4.5. / И.Н. Ганиев, А.Г. **Сафаров**, К.Кабутов, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы естественных наук», Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в г. Душанбе. -2017. -С. 131-134.

[46-М]. Одинаев, Ф.Р. Влияние висмута на анодные характеристики сплава АЖ4.5 / Ф.Р. Одинаев, И.Н. Ганиев, А.Г. **Сафаров**, М.Т. Норова // Мат. 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. -2016. -С. 180-184.

[47-М]. Одинаев, Ф.Р. Стационарные потенциалы сплава АЖ4.5, легированного свинцом, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, А.Г. **Сафаров**, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов // Мат. Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан» посвященной «Дню химика» и 80-летию со дня рождения д.т.н., профессор, академика Вахобова А.В. -2016. -С. 68-71.

[48-М]. **Сафаров, А.Г.** Потенциодинамическое исследования сплава АЖ4.5, легированного оловом / А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, Д.С. Кучакшоев, А.А. Акобиров, И.Н. Ганиев // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Технология комплексной переработки полезных ископаемых Таджикистана», Горно-металлургический институт Таджикистана. – Бустон. -2016. -С. 65-67.

[49-М]. **Сафаров, А.Г.** Получение сплавов Al-Si-Sb и его электропроводность / А.Г. Сафаров, А.А. Акобиров, Х. Азизов // Материалы Международной научно-практической конференции «Современные проблемы физики», посвященной Году образования и технического знания. Душанбе. - 2010. -С. 55-56.

[50-М]. Ганиев, И.Н. Электрохимическое исследование сплавов системы Al-Sb в нейтральной среде / М. Ш. Шукроев, А.Ш. Муродиён, А.Г. **Сафаров** // Международной научно-практической конференции, «Научно-технические нововведения и вопросы охраны окружающей среды» г. Душанбе. -Худжанд, 1996. С-48.

[51-М]. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование сплавов системы алюминий-висмут / И.Н. Ганиев, М. Ш. Шукроев, А.Ш. Муродиён, **А.Г. Сафаров** // Международной научно-практической конференции, «Научно-технические нововведения и вопросы охраны окружающей среды» г. Душанбе. -Худжанд, -1996. -С.49-50.

[52-М]. **Сафаров, А.Г.** Высокотемпературная и электрохимическая коррозия алюминиевых сплавов с кремнием, сурьмой и висмутом. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Душанбе. – 2000. -С. 24

## АННОТАЦИЯ

диссертасияи Сафаров Амиршо Ғойбович дар мавзӯи «Хусусиятҳои физикю химиявии хӯлаҳои алюминий бо силитсий, оҳан, қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут» барои дарёфти дараҷаи илмии доктори илмҳои техникӣ аз рӯйи ихтисоси 05.02.01-Маводшиносӣ (дар мошинсозӣ)

**Калимаҳои калидӣ:** хӯлаҳои Al-Sn (Pb, Sb, Bi) ва AK8, АЖ4.5, сурб, сурб, сурма, висмут, гармиғунҷоиш, энталпия, энтропия, энергия Гиббс, усули термогравиметрӣ, кинетикаи оксидшавӣ, энергияи фаъолшавӣ, усули потенсиостатикӣ, потенциалҳои зангзании озод, питтингҳосилшавӣ ва репассивасия, суръати коррозия.

**Мавод ва усулҳои таҳқиқот, дастгоҳҳои истифодашуда.** Маводҳои таҳқиқот хӯлаҳои алюминии системаҳои Al-Sn (Pb, Sb, Bi), хӯлаҳои AK8, АЖ4.5 бо иловаҳои қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут хизмат мекунанд. Таҳқиқотҳо бо чен кардани гармиғунҷоиш дар речай "хунуккунӣ" гузаронида шуданд, коркарди математикии натиҷаҳо бо истифодаи бастаи барномавии стандартӣ ва барномаҳои Microsoft Excel ва Sigma Plot, термогравиметрӣ, фазаи рентгенӣ, ИК-спектроскопия, усули электрохимиявӣ таҳқиқоти хосиятҳои анодии хӯлаҳо дар речай потенсиостатикӣ (асбоби ПИ 50-1.1)

**Мақсади таҳқиқот** омӯзиши вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиш ва тағиیرёбии функцияҳои термодинамикӣ (энталпия, энтропия, энергия Гиббс), кинетикаи оксидшавии баландҳароратӣ, рафтори электрохимиявии алюминий, хӯлаи алюминий-силитсий AK8 ва хӯлаи алюминий-оҳан АЖ4.5, ки бо қалъагӣ, сурб, сурма, висмут ҷавҳаронида шудаанд ва коркарди таркиби рехтагариҳои нави хӯлаҳои алюминий бо соҳтори дигаргуншуда ба шумор меравад.

**Натиҷаҳои ҳосилшуда ва навғониҳои онҳо.** Дар асоси таҳқиқоти таҷрибавӣ муқаррар карда шуд: вобастагии ҳароратии гармиғунҷоиш ва тағиирёбии функцияҳои термодинамикии (энталпия, энтропия, энергия Гиббс) хӯлаҳои алюминии системаҳои Al-Sn (Pb, Sb, Bi), хӯлаҳои AK8 ва АЖ4.5 бо иловаҳои сурб, сурма ва висмут; тавсифи кинетикӣ ва энергетикии раванди оксидшавии хӯлаҳои системаҳои Al-Sb (Bi) ва хӯлаҳои AK8 ва АЖ4.5 бо иловаҳои қалъагӣ, сурб, сурб, сурма ва висмут; ҷойгоҳи элементҳои тағиирдиҳанда дар ташаккули таркиби фазавии маҳсулоти оксидшавии хӯлаҳои алюминийи дар боло зикршуда бо қалъагӣ, сурб, сурма, висмут ва муайян кардани нақши онҳо дар механизми оксидшавӣ; қонунияти тағиирёбии хусусиятҳои анодии хӯлаҳои системаҳои Al-Sb (Bi) ва хӯлаҳои AK8, АЖ4.5 бо илова намудани қалъагӣ, сурб, сурма ва висмут дар муҳити электролитии NaCl-и концентратсияҳои гуногун.

**Тавсияҳо барои татбиқи амалии натиҷаҳои илмӣ:** дастгоҳи коркардшуда барои чен кардани гармиғунҷоиш ва гармиғузаронии моддаҳо ҳангоми иҷрои корҳои илмӣ дар Институти химияи ба номи В.И. Никитини АМИТ, МДИ "Маркази таҳқиқоти технологияҳои инноватсионӣ" дар назди АМИТ ва Институти физикио техникаи ба С. Умарова НАНТ тадбик карда шуд; хӯлаҳои дорои устувории баланд ба оксидшавиро мумкин аст барои ҳосил намудани маҳсулотҳои ба гармӣ тобовар аз онҳо истифода кард; маълумотҳои наве, ки оид ба хосиятҳои хӯлаҳои таҳқиқшуда ба даст омадаанд бонки хусусиятҳои термодинамикиро пурра мекунанд; маҷмӯи натиҷаҳоро мумкин аст барои таҳияи хӯлаҳои нави бисёркомпонентӣ истифода намуд; натиҷаҳои ҷудогонай корро метавон ба донишҷӯёни муассисаҳои таҳсилоти миёна ва олие, ки дар самти "Металлургияи металлоҳои ранг" таҳсил мекунанд, тавсия дод; хӯлаҳои ҳосилкардаро метавон ба сифати протекторҳои муҳофизатӣ аз коррозия барои иншоотҳои пӯлодин ва конструксияҳои истифода намуд.

**Соҳаи истифодабарӣ:** таркиби хӯлаҳои коркардшуда бо патентҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон ҳифз шуда ва ба сифати маводи аноди ҳангоми муҳофизати протектори аз зангзании пӯлодҳои конструксионӣ ва иншоотҳо тавсия карда мешаванд.

## АННОТАЦИЯ

**диссертации Сафарова Амиршо Гоибовича на тему «Физико-химические свойства алюминиевых сплавов с кремнием, железом, оловом, свинцом, сурьмой и висмутом» представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.02.01 – Материаловедение (в машиностроении)**

**Ключевые слова:** сплавы Al-Sn (Pb, Sb, Bi) и AK8, АЖ4.5, олово, свинец, сурьма, висмут, теплоемкость, энталпия, энтропия, энергия Гиббса, термогравиметрический метод, кинетика окисления, энергия активации, потенциостатический метод, потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации, скорость коррозии.

**Объекты и методы исследования, использованная аппаратура.** Объектом исследования служил алюминиевые сплавы систем Al-Sn (Pb,Sb,Bi), сплавов AK8, АЖ4.5 с легирующими добавками олова, свинца, сурьмы и висмута. Исследования проводились измерением теплоемкости в режиме «охлаждения», математическая обработка результатов проводилась с использованием стандартного пакета приложения и программы Microsoft Excel и Sigma Plot, термогравиметрическим, рентгенофазовым, ИК-спектроскопическим, электрохимический метод исследования анодных свойств сплавов в потенциостатическом режиме (прибор ПИ 50-1.1)

**Цель исследования.** изучение температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций (энталпия, энтропия, энергия Гиббса), кинетики высокотемпературного окисления и электрохимического поведения алюминия, алюминиево-кремниевого сплава AK8 и алюминиево - железового сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом, сурьмой, висмутом и разработке состава новых литьевых алюминиевых сплавов с модифицированной структурой.

**Полученные результаты и их новизна.** На основе экспериментальных исследований установлены: температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций (энталпия, энтропия, энергия Гиббса) алюминиевых сплавов систем Al-Sn (Pb, Sb, Bi) сплавов AK8 и АЖ4.5 с добавками олова, свинца, сурьмы и висмута; кинетические и энергетические характеристики процесса окисления сплавов систем Al-Sb (Bi) и сплавов AK8 и АЖ4.5 с добавками олова, свинца сурьмы и висмута; место модифицирующих элементов в формировании фазового состава продуктов окисления вышеуказанных алюминиевых сплавов с оловом, свинцом сурьмой и висмутом и определении их роли в механизме окисления; закономерности изменения анодных характеристик сплавов систем Al-Sb (Bi) и сплавов AK8, АЖ4.5 с добавками олова, свинца сурьмы и висмута в среде электролита NaCl различной концентрации.

**Рекомендации по практическому использованию результатов:** разработанная установка, для измерения теплоёмкости и теплопроводности веществ внедрена при выполнении научно-исследовательских работ при Институте химии им. В.И. Никитина НАНТ, ГНУ «Центра исследования инновационных технологий» при НАНТ и Физико-технического института им. С. Умарова НАНТ; сплавы с наибольшей стойкостью к окислению могут использоваться для получения жаростойких изделий из них; полученные новые данные по свойствам исследованных сплавов пополняют банк термодинамических характеристик; по совокупности результатов могут быть применены для разработки новых многокомпонентных сплавов; отдельные результаты работ можно рекомендовать студентам средних и высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Металлургия цветных металлов»; полученные сплавы могут использоваться в качестве протекторов защиты от коррозии стальных сооружений и конструкций.

**Область применения:** составы разработаны сплавов защищены малыми патентами Республики Таджикистана и рекомендуется в качестве анодного материала при протекторный защите от коррозии стальных конструкций и сооружений.

## ANNOTATION

**dissertation Safarov Amirsho Goibovich's dissertation on the topic "Physicochemical properties of aluminum alloys with silicon, iron, tin, lead, antimony and bismuth" submitted for the degree of Doctor of Technical Sciences in specialty 05.02.01 - Materials Science (in mechanical engineering)**

**Key words:** alloys Al-Sn (Pb, Sb, Bi) and AK8, AZh4.5, tin, lead, antimony, bismuth, heat capacity, enthalpy, entropy, Gibbs energy, thermogravimetric method, oxidation kinetics, activation energy, potentiostatic method, potentials of free corrosion, pitting and repassivation, corrosion rate.

**Objects and research methods, equipment used.** The object of the study was aluminum alloys of the Al-Sn (Pb, Sb, Bi) systems, alloys AK8, AZh4.5 with alloying additions of tin, lead, antimony and bismuth. The studies were carried out by measuring the heat capacity in the "cooling" mode, mathematical processing of the results was carried out using a standard application package and Microsoft Excel and Sigma Plot programs, thermogravimetric, X-ray phase, IR spectroscopic, electrochemical method for studying the anode properties of alloys in a potentiostatic mode (PI 50-1.1 instrument ).

**Purpose of the study** study of the temperature dependence of heat capacity and changes in thermodynamic functions (enthalpy, entropy, Gibbs energy), kinetics of high-temperature oxidation and electrochemical behavior of aluminum, aluminum-silicon alloy AK8 and aluminum-iron alloy AZh4.5, alloyed with tin, lead, antimony, bismuth and development of the composition new cast aluminum alloys with modified structure.

**The results obtained and their novelty.** On the basis of experimental studies, the following have been established: temperature dependence of heat capacity and changes in thermodynamic functions (enthalpy, entropy, Gibbs energy) of aluminum alloys of the Al-Sn (Pb, Sb, Bi) systems of AK8 and AZh4.5 alloys with additions of tin, lead, antimony and bismuth; kinetic and energy characteristics of the oxidation process of alloys of the Al-Sb (Bi) systems and alloys AK8 and AZH4.5 with additions of tin, lead, antimony and bismuth; the place of modifying elements in the formation of the phase composition of the oxidation products of the above-mentioned aluminum alloys with tin, lead, antimony and bismuth and determining their role in the oxidation mechanism; regularities of changes in the anodic characteristics of alloys of the Al-Sb (Bi) systems and alloys AK8, AZh4.5 with additions of tin, lead, antimony and bismuth, in an electrolyte environment of NaCl of various concentrations.

**Recommendations for the practical use of the results:** the developed installation for measuring the heat capacity and thermal conductivity of substances was introduced in the performance of research work at the Institute of Chemistry. IN AND. Nikitin National Academy of Science, State Scientific Institution "Center for Research of Innovative Technologies" at National Academy of Science and the Physico-Technical Institute named after S. Umarova National Academy of Science; alloys with the highest oxidation resistance can be used to obtain heat-resistant products from them; new data obtained on the properties of the studied alloys add to the bank of thermodynamic characteristics; the totality of the results can be applied to the development of new multicomponent alloys; individual results of the work can be recommended to students of secondary and higher educational institutions studying in the direction of "Metallurgy of non-ferrous metals"; the resulting alloys can be used as corrosion protection protectors for steel structures and structures.

**Application area:** compositions of the developed alloys are protected by small patents of the Republic of Tajikistan and are recommended as an anode material for protective corrosion protection of steel structures and structures.

Разрешено в печать 14.04.2021г.  
Подписано в печать 16.04.2021г.  
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.  
Гарнитура литературная. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 1,68. Тираж 100 экз.

---

Отпечатано в типографии «Донишварон».  
734063, г. Душанбе, ул. Амоналная, 3/1  
Тел.: 915-14-45-45. E-mail: donishvaron@mail.ru