

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

На правах рукописи

УДК 621.785.53

САФАРОВ АМИРШО ГОИБОВИЧ

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

доктора технических наук по специальности

05.02.01 – Материаловедение (в машиностроении)

Научный консультант:

доктор химических наук,

академик НАНТ, профессор,

Ганиев Изатулло Наврузович

Душанбе – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	8
ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ И ПРОМЫШЛЕННЫХ СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ (Обзор литературы).....	15
1.1. Структурообразование и свойства сплавов алюминия с железом, сурьмой, оловом, свинцом и висмутом	15
1.2. Теплофизические свойства алюминия, кремния, железа, олова, сурьмы, свинца и висмута	24
1.3. Особенности окисления алюминия и его сплавов с железом, оловом, свинцом и висмутом	35
1.4. Физико-механические свойства литейных алюминиево-кремниевых сплавов	44
1.5. Коррозия алюминия и его промышленных сплавов в различных средах	49
1.6. Выводы по обзору литературы и постановка задач	68
ГЛАВА 2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С ОЛОВОМ, СВИНЦОМ, СУРЬМОЙ И ВИСМУТОМ	70
2.1. Аппаратура и методика исследования теплоемкости твердых тел.....	70
2.2. Исследование температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций сплавов систем алюминий-олово (свинец, сурьма, висмут)	77
2.3. Влияние добавок олова на температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5	105
2.4. Влияние добавок свинца на температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5	111

2.5. Теплоемкость и изменение термодинамических функций сплава АЖ4.5, легированного висмутом	117
2.6. Заключение к главе 2	124
ГЛАВА 3. КИНЕТИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С КРЕМНИЕМ, ЖЕЛЕЗОМ, СУРЬМОЙ, ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ	
130	
3.1. Аппаратура и методика термогравиметрического исследования кинетики окисления	130
3.2. Кинетика окисления алюминиевых сплавов с сурьмой и висмутом в жидком состоянии.....	135
3.3. Влияние добавок сурьмы и висмута на кинетику высокотемпературного окисления алюминиево-кремниевого сплава (АК8) в жидком состоянии.....	148
3.4. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом в твердом состоянии	155
3.5. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом в твёрдом состоянии	165
3.6. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом в твёрдом состоянии	174
3.7. Заключение к главе 3	183
ГЛАВА 4. КОРРОЗИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ЖЕЛЕЗОМ, КРЕМНИЕМ, СУРЬМОЙ, ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ	
193	
4.1. Синтез и методика исследования электрохимической коррозии сплавов	193
4.2. Анодное поведение сплавов алюминия с висмутом и сурьмой в среде электролита NaCl	197
4.3. Исследование влияния добавок сурьмы и висмута на электрохимическую коррозию алюминиево-кремниевого сплава АК8	203
4.4. Анодное поведение алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом в среде электролита NaCl	213

4.5. Влияние добавок свинца на анодное поведение сплава АЖ4.5 в нейтральной среде.....	218
4.6. Анодное поведение сплава АЖ4.5 с висмутом в среде электролита NaCl	222
4.7. Заключение к главе 4	229
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	238
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	243
ПРИЛОЖЕНИЕ	267

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 [1].

Литейные алюминиевые сплавы, содержащие кремний, называются силуминами. Из таких сплавов отливают цилиндры, корпуса, поршни, кронштейны и другие детали авиационных и автомобильных двигателей, агрегатов, приборов и т.д. Сплавы алюминия с кремнием коррозионностойкие. Присутствие кремния в твёрдом растворе приводит к небольшим изменениям электродного потенциала алюминия. Однако силумины по уровню коррозионной стойкости уступают сплавам алюминия с магнием. Например, в морской воде силумины сопротивляются коррозии значительно слабее; при этом малокремнистый силумин имеет явное преимущество перед силумином эвтектического состава. Одним из способов улучшения коррозионной стойкости и механических свойств силуминов является легирование их магнием. Потенциал сплава, легированного магнием

и кремнием, в соотношении, соответствующим образованию соединения Mg_2Si , такой же, как потенциал алюминия, в то время как добавки магния и кремния порознь приводят к тому, что потенциал твёрдого раствора становится соответственно более электроположительным или более электроотрицательным [2].

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 образуются тонкоразветвленные дендриты кремния кораллоподобной формы [3].

Несмотря на актуальность проблемы использования сурьмы и висмута, в качестве модификатора или компонента литейных алюминиевого - кремниевых сплавов в литературе не имеются сообщения, посвященные 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 препятствием к их широкому применению в различных областях производства. Фазы с алюминием, которые образуются из примесей кремния и железа, в итоге создают внутренние дефекты как структурной неоднородности, что отрицательно оказывают влияние на качество продукции.

К сожалению, на сегодняшний день остались не заслуженно обойдённые вниманием исследователей вопросы разработки теоретических основ для выбора нужных композиций сплавов, в том числе алюминиевых сплавов. К числу таких систем можно отнести алюминиево-кремниевые сплавы и алюминиево-железистый сплав АЖ4.5 ($Al+4.5 \text{ мас. \% Fe}$) 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-железowego 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, изменение термодинамических функций (энтальпия, 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 (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса), кинетики высокотемпературного окисления и электрохимического поведения алюминия, алюминиево-кремниевое сплава АК8 и алюминиево-железое 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-железое 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 определение 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 NaCl;

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

Методы исследования. Для изучения физико-химических свойств полученных алюминиевых сплавов систем Al-Sn (Pb,Sb,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 РФА- для изучения продуктов окисления исследованных сплавов; потенциостатический метод исследования анодных характеристик сплавов в потенциодинамическом режиме (потенциостат 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 Al-Sb, Al-Bi, Al-Si-Sb, Al-Si-Bi, АЖ4.5-Bi, АЖ4.5-Sn, AlЖ4.5-Pb, а также исследования их физико-химических свойств, таких как теплоёмкость, изменение термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии 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, посвященные 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 «Центр исследования инновационных технологий» при НАНТ и Физико-технического института им. С. Умарова 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 (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) алюминиевых сплавов систем Al-Sn (Pb, Sb, Bi), сплавов АК8 и 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 кремния, железа, олова, свинца, сурьмы и висмута, которые превосходят по своим характеристикам применяемые; в определении оптимальных условий получения сплавов, изучении 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, широкого применения 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 решения поставленных задач; подготовке и проведении исследований в лабораторных условиях; статистической обработке экспериментальных результатов; формулировке основных положений и выводов диссертации.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов. Основные положения диссертационной работы докладывались на научно-практических конференциях:

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». ГТУ 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 приложения», посвящённая 70-летию академика НАНТ Илолова М. Институт математики НАНТ (г.Душанбе, 2018); XIII Межд. научно-практ. конф. «Нумановские чтения», посвящённая 70-летию основания 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., посвящённая

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: Республиканская науч. конф. «Развитие энергетической отрасли Республики Таджикистан», Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими (г.Душанбе, 2019); Республиканская научно-практ. конф. XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан» (г.Душанбе, 2019); Республиканская научно-практ. конф. «Наука и техника для устойчивого развития» (г.Душанбе, 2018); Республиканской научно-практ. конф. «Перспективы развития естественных наук», посвященная 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); Республиканская 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); Республиканская научно-практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан», Институт химии им. В.И. Никитина АН РТ (г.Душанбе, 2016); Республиканская научно-практ. конф. «Современные проблемы физики», ФТИ им. С.Умарова АН РТ (г.Душанбе, 2011);

Опубликование результатов диссертации. По результатам исследований опубликовано 52 научные публикации, из которых 25 статей 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 патентов 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 странице компьютерного набора, включая 77 таблиц, 94 рисунка и 195 наименований литературных источников.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ И ПРОМЫШЛЕННЫХ СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

(Обзор литературы)

1.1. Структурообразование и свойства сплавов алюминия с железом, сурьмой, оловом, свинцом и висмутом

Структурообразование алюминиевых сплавов с железом. Как известно, железо присутствует во всех марках алюминия. Обычно железо попадает при использовании железных инструментов при замешивании расплава в процессе литья, а также при неправильном использовании железных остатков. В целях снижения аномального роста зерна на примере сплава магналия добавляют железо, и этим повышается жаропрочность указанного сплава. Для уменьшения коррозии сплава системы Al-Fe-Ni при высоких температурах в среде пара добавляют железо.

Можно отметить, что сплавы как Al-Fe, которые склонны к образованию кластеров, происходят от температуры плавления и выше 50⁰ С. В такой ситуации атомы в решетке распределяются беспорядочно. С термодинамической точки зрения в системе Al-Fe со стороны Al эвтектика формируется при температуре 655⁰С. С вероятностью состава эвтектики, равной 1.7-2.2 мас.%, Fe (см. рисунок 1.1) способствует возникновению дегенеративных эвтектик, вызванных формированием эмбрионов. Вибрация усугубляет эту тенденцию. Основной фазой кристаллизации эвтектики считается соединение FeAl₃. Наличие пластичности при исследовании эвтектики доказывает предельную растворимость железа в пределах 0.03-0.05мас.%, может снижаться до значений 0.00 при температуре 427⁰С. В процессе закалки возможно получение перенасыщенного раствора с содержанием железа до 8.4мас. % из жидкого состояния. Из таких растворов можно получить кластеры, и соответственно атомы Fe могут располагаться с определенным порядком. Согласно теплоте растворения Fe в Al и Мессбауэрскому эффекту алюминий с FeAl₃ (Fe =40.7%) могут находиться в равновесной фазе [4].

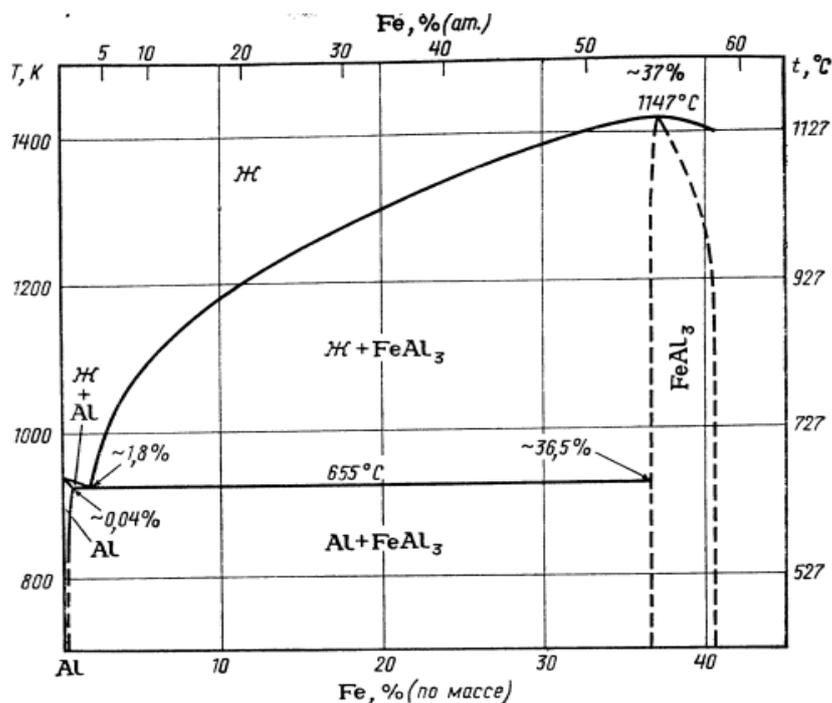


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния Al-Fe [4].

На основе кристаллографических исследований показано, что исследованные сплавы по составу похожи на соединение типа Fe_2Al_7 (37.3 мас.% Fe). Растворимые сплавы имеют структуру кристаллическую подобно Fe_4Al_3 с содержанием Fe 38.9 мас.% по массе и Fe_6Al_9 с содержанием Fe 39.5 мас. %. Можно отметить тот факт, что при температуре 1147°C из расплава может выделяться фаза FeAl_3 . Считали, что основой является перитектическая реакция. Приведенное соединение соответствует моноклинной решетке со следующими параметрами $a=1.5487$ нм, $b=1.2476$ нм, $\beta=1.0743$ нм.

Что касается плотности, расплав может колебаться в пределах 2.502 и 2.457г/см^3 , соответственно, при температурах 777 и 947°C , если содержание железа равняется 5% масс.

Повышение концентрации железа вызывает определенный коэффициент линейного расширения FeAl_3 , и, как показано, может линейно снижаться. Очевиден тот факт, что усадка может линейно снижаться до $\sim 3\%$, а для сплава с 5 мас. % Fe, а вязкость с увеличением концентрации железа

возрастает и поверхностное натяжение остается постоянно стабильным, и теплопроводность снижается. При этом сопротивление увеличивается и достигает $2.75 \cdot 10^{-8}$ Ом·м при содержании Fe 0.05 % по массе и $2.9 \cdot 10^{-8}$ Ом·м при Fe равное 1.0 % по массе. В отожженном сплаве электросопротивление при введении небольшого количества Fe изменяется незаметно. УЭС может составлять $4.66 \cdot 10^{-22}$ Ом·м/К. Такие свойства, как магнитные, незначительно меняются при вводе железа, а термо-ЭДС заметно изменяется при вводе железа, имеющегося в твердом растворе.

В системе Al-Fe-Si железо на конструкционные свойства алюминия влияет неблагоприятно, т.к. оно присутствует как первичные кристаллы или в виде соединений, повышающих твердость, при этом снижает пластичность. Железо в виде дисперсных частиц распределяется равномерно в деформированном состоянии.

Имеются случаи получения сплавов прессованием при высоких скоростях охлаждения каплей или подвергаются спеканию, где механические свойства довольно высокие даже при высоких температурах. Этот эффект связан с наличием частиц Al_2O_3 , а не присутствия в сплаве железа.

Исследование особо прочных и особо проводящих сплавов Al-Fe показало: модуль упругости сдвига повышается линейно и на каждый процент железа повышается на 25%; модуль сдвига 3%; коэффициент Пуассона снижается примерно на 0.0023% на каждый процента железа; концентрация железа плавно повышает скорость прохождения ультразвуковых волн; в зависимости от действия железа демпфирующая способность может увеличиваться или уменьшаться; добавка железа повышает ползучесть; присутствие крупных кристаллов Fe Al_3 понижают предел усталости [4];

На формообразование сплавов влияют размер и распределяемость частиц и могут растрескивать и образовать надрезы. Перечисленные факторы ухудшают формообразование и усталостную прочность.

Напоминается, что частицы соединения FeAl_6 не имеют такого влияния. Железо в большом количестве уменьшает риск появления текстуры, т.к. добавка железа в какой-то мере приводит к улучшению механической обработки алюминия [4].

Исследование диффузии и образования соединений в биметаллических парах Al-Fe. Результатом снижения диффузии при осаждении Fe на Al является образование слоя FeAl . Известно, что растворение железа в алюминии имитируется скоростью диффузии, где перемешивание играет важную роль в диффузионных процессах. Смачивание как важный фактор, например, железо с расплавом алюминия приводится в работе [4]. Диффузия в процессе образования FeAl_3 от FeAl_6 не зависит от содержания кремния. Диффузия других металлов в алюминии и железа заметного влияния не оказывает.

Кристаллизация фазы FeAl_3 из твердого раствора протекает медленно, т.к. сплав содержит малое количество железа $\sim 0.04\%$ требуется незначительный нагрев ($227\text{-}327^\circ\text{C}$) или интенсивный наклеп.

Структурообразование сплавов алюминия с сурьмой. В системе алюминий-сурьма установлено существование одного химического соединения AlSb (18,14% Al), образующего эвтектики с исходными компонентами. Как по температуре, так и по составу обе эвтектические точки системы лежат на диаграмме состояния очень близко к соответствующему чистому компоненту системы. Так, эвтектическая точка Al-AlSb отвечает содержанию сурьмы 1.1мас.% и лежит при 657°C , а эвтектическая точка AlSb-Sb – содержанию алюминия 1мас.% и 624°C . Диаграмма состояния системы Al-Sb, суммирующая результаты работ ряда исследователей, приведена на рисунке 1.2 [5]. В приведенной диаграмме состояние температуры плавления соединения AlSb в полном согласии с данными Г.Г. Уразова (2) принимается равной 1050°C , но, учитывая более поздние по времени выполнения работы, даются несколько отличные значения для температур плавления эвтектик: 657°C вместо 653°C по данным Г.Г.

Уразова для эвтектики Al-AlSb и 624 вместо 631°С для эвтектики AlSb-Sb.

Соединение AlSb было приготовлено Д.А. Петровым, М.С. Миргаловской и др. [6] сплавлением алюминия с сурьмой в вакууме или аргоне (откачка аргона производилась после достижения 1100°). Соединение того же состава было приготовлено Г.Н. Николаенко [7] сплавлением в корундовых тиглях смеси алюминия и сурьмы. В опытах этого исследователя смесь сначала нагревалась до 500°С в вакууме, затем до 1200°С в атмосфере гелия с выдержкой при этих условиях в течение 2 час., после чего температура снижалась до 900°С, гелий удалялся и охлаждение сплава производилось в вакууме. Растворимость сурьмы в твердом алюминии при 645°С, также как и растворимость алюминия в твердой сурьме при 624°С составляет менее 0.1% [5].

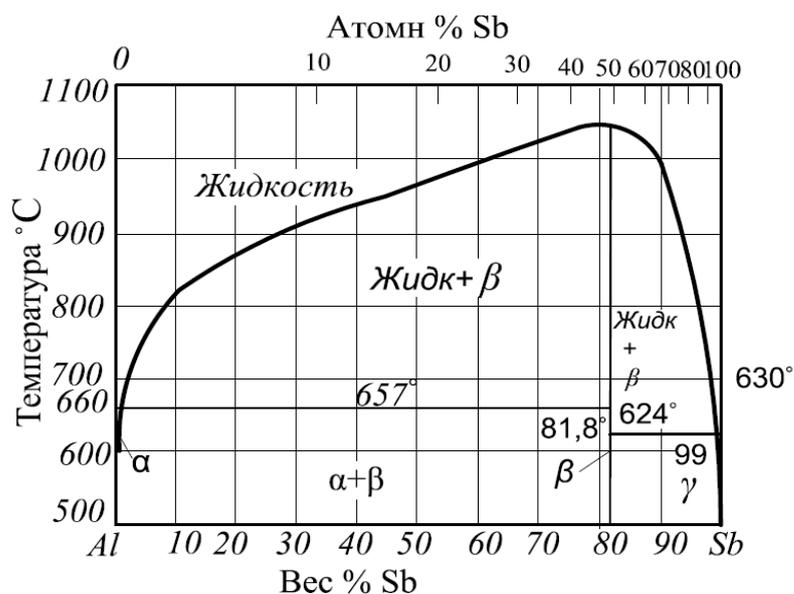


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния алюминий-сурьма (Финк и Уиллей) [5]

Структурообразование сплавов алюминия с оловом. Второстепенной легирующей добавкой для алюминиевых сплавов считалось олово, так как оно повышало жидкотекучесть литейных сплавов. Сегодня из сплавов с участием олова производят подшипники. В сплаве Al-Sn точка эвтектики (228-229 °С и 99,5 мас. % Sn) смещена ближе к олову как по температуре плавления, так и по составу. При 627°С растворимость Sn в твердом Al

составляет 0.10 мас.%. Применяя соответствующие примеры, можно повысить концентрацию Sn в твёрдом растворе, например, до 1 мас.% путём закалки из жидкого состояния или путем осаждения из парообразного состояния довести до 5.0 мас.%. Следует отметить, что при температуре эвтектики этот показатель снижается до 0.05-0.07 мас.%, а при более низких температурах данный показатель еще снижается. Авторами [4] исследованы процессы зародышеобразования, ликвация при кристаллизации, а также электролиз расплавов и термодинамические свойства сплавов.

При увеличении Sn на каждый 0.1мас.% плотность соответственно увеличивается на 0.06мас.%. Можно заметить, период решетки возрастает на 0,4049 нм при вводе олова на 0.098мас.%. Для закаленного сплава, где содержание олова в твердом растворе достигает 1.1 мас.%, доходит до 0.4050 нм. На удельную теплоёмкость сплавов сильно влияет содержание Sn. Например, добавка олова в количестве 20 мас.% резко увеличивает удельную теплоемкость сплава, в жидком состоянии достигает наибольшей величины 37 кДж/моль, потом падает до 28 кДж/моль, который соответствует удельной теплоёмкости чистого олова. Поверхностное натяжение на границе раздела фаз играет определённую роль на образование форм фазовых составляющих, например, на границах раздела Ж-Г, Т-Ж к натяжению Т-Т понижаются. Этот факт приводит к искажению формы фазовых составляющих. Сильное снижение жидкотекучести сплавов уменьшает электропроводность.

Показано, что при концентрации олова до 10 мас.% коэффициент электросопротивления (КЭС) падает до минимума, равного $2.5 \cdot 10^{-12}$ Ом·м/К, а затем начинает расти медленно до $3.4 \cdot 10^{-12}$ Ом·м/К, приближающего КЭС чистого олова. При температуре 414 °С УЭС сплава в жидком состоянии растёт линейно от $27 \cdot 10^{-8}$ Ом·м соответствующего чистого алюминия до $60 \cdot 10^{-8}$ Ом·м для чистого олова. Если к чистому алюминию добавить олово, то улучшаются прочностные свойства и по свойствам приближаются к техническому алюминию. При концентрации Sn 10 мас.% в сплаве

прочностные показатели последнего уменьшаются в два раза (при 227 °С), а удлинение (деформация) при температуре окружающей среды уменьшается с 60 до 5%, и при $t = 627$ °С сплавы становятся хрупкими. Можно улучшить свойства данных сплавов путем пластической деформации, разрушающей фазы олова с последующим отжигом [4].

Нам известно, что электродный потенциал олова положительнее по сравнению с потенциалом алюминия; у Sn потенциал равен +0.49 В, а у Al - 0.85 В. Коррозионную устойчивость сплава в кислых и щелочных электролитах можно улучшить добавкой олова. При анодной поляризации сплавы склонны к питтингообразованию в среде растворов. Олово как модификатор не дает желаемого эффекта. Процесс старения оказывает негативное влияние на устойчивость сплавов, и происходит распад. Что касается параметров кристаллической решетки, имеющей тетрагональную форму, то соответствуют следующим параметрам: $a=0.592$; $c=0.323$ нм, и это соответствует между матрицей и составляющими фазами в количестве 0.05-0.1 мас. % олова [4].

Структурообразование сплавов алюминия со свинцом. Любой сплав, особенно алюминиевый, нуждается в хорошей обрабатываемости, например, при резке. Практика показала, что введение свинца в состав некоторых сплавов улучшает резание. Кроме того, такие сплавы склонны к трещинообразованию. Для предотвращения таких случаев в расплав вводят свинец и висмут. Свинец и висмут предотвращают переходы жидкой массы на поверхность [4].

Анализ диаграммы состояния Al-Pb подтверждает тот факт, что в жидком состоянии в данной системе имеется область несмешиваемости. При концентрации Pb 1.5% масс. имеется монотектическая точка соответствующей 658.3°С вплоть до концентрации свинца 99.85 мас.% (см. рис. 1.3). При увеличении температуры до определенного предела в жидком состоянии растворимость Pb возрастает и соответствует концентрации Pb до 4.5 мас.% при температуре 827°С и соответственно 26мас.% при 1227°С.

Следует отметить, что имеется критическая точка растворимости, и данная величина равняется концентрации свинца 93 мас.% и имеет определенную температуру монотектики. С понижением температуры данная точка понижается и точка эвтектики со стороны Pb соответствует 99.9 мас.% с температурой 327⁰С [4]. Как выяснилось, обработка ультразвуком увеличивает расслоение компонентов сплава в жидком состоянии. Как показала практика, закалка как метод обработки оказалась неэффективной; не наблюдались повышения растворимости в твердом состоянии (местабильные фазы) [4]. Введение свинца способствует снижению периода кристаллической решетки и равняется 0.40488 нм для сплава с 0.13 мас.% свинца. Этот эффект затрагивает изменение поверхностного натяжения и приводит к уменьшению его и росту жидкотекучести; увеличивается УЭС при закалке и достигает величины $2.77 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, соответствующей концентрации свинца 20 мас.%. Добавка свинца в малом количестве практически не влияет на электропроводимость расплавленного алюминия. Малые добавки Pb в пределах растворимости увеличивают твердость. Обратный эффект наблюдается при росте концентрации Pb. Однако свинец способствует передать сплав стойкости против коррозии в агрессивных средах (кислотах, щелочах) [4].

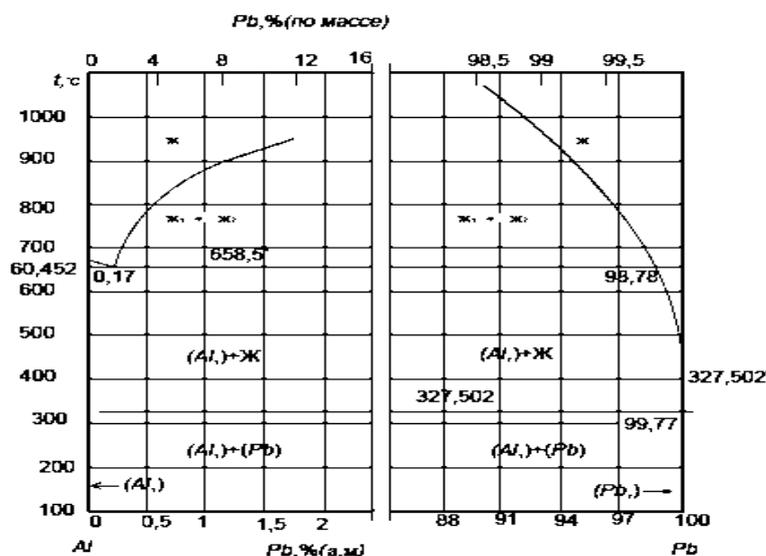


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния Al-Pb [8]

Структурообразование сплавов алюминия с висмутом. Диаграмма состояния системы Al-Bi, представленная на рисунке 1.4 [9], построена по данным [4]. Согласно этой диаграмме в системе существует ограниченная растворимость компонентов в жидком состоянии, с которой связано сначала монотектическое, а затем эвтектическое превращение в области богатой висмутом. Монотектика плавится при температуре 657°C , что на 3°C ниже температуры плавления алюминия, а эвтектика плавится при 270°C , т.е. на $1,3^{\circ}\text{C}$ ниже температуры плавления висмута. Критическая точка кривой расслаивания расположена при 62,8 ат% Al и 1050°C . Соединений в системе не обнаружено. Теплота смешения жидкого алюминия с висмутом изучалась в работе [10]. Сплавы алюминия с висмутом обладают небольшой прочностью и не могут быть подвергнуты обработке давлением ни в горячем, ни в холодном состояниях. При прибавлении к алюминию от 0,01 до 0,1 мас. % Bi условный предел текучести сплавов повышается примерно на $1,5 \text{ кг/мм}^2$ [9]. Области несмешиваемости в последние годы неоднократно исследовались, однако результаты несколько различны. Согласно [11], механические свойства при небольших добавках висмута ($<0,2\%$ по массе) немного повышаются. Электродный потенциал увеличивается приблизительно до $-1,3 \text{ В}$. При концентрации 4,5 мас. висмута коррозионная стойкость понижается.

Висмут в алюминии в силу ограниченной растворимости в жидком состоянии трудно представить на диаграмме состояния, а в твердом алюминии растворимость составляет не более 0,2 мас. % и равняется сотым долям %-а при температуре монотектики 527°C . Авторы [12] сообщают о происходящих изменениях в кристаллической решетке алюминия при температуре монотектики. Указанные авторы также дают сведения о термодинамических свойствах сплавов алюминия с висмутом.

Необходимо отметить, что добавка висмута в твердом алюминии увеличивает УЭС на каждый процент около $1,3 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Интересен тот факт, что ТКЭС несколько падает, но не наблюдается никаких изменений в

жидком состоянии. В работе [11] и [12] приведены значения термо-ЭДС и поверхностное натяжение алюминия с добавкой висмута; добавка висмута в пределах 5-6% масс. Поверхностное натяжение алюминия снижается в два раза по сравнению с чистым алюминием.

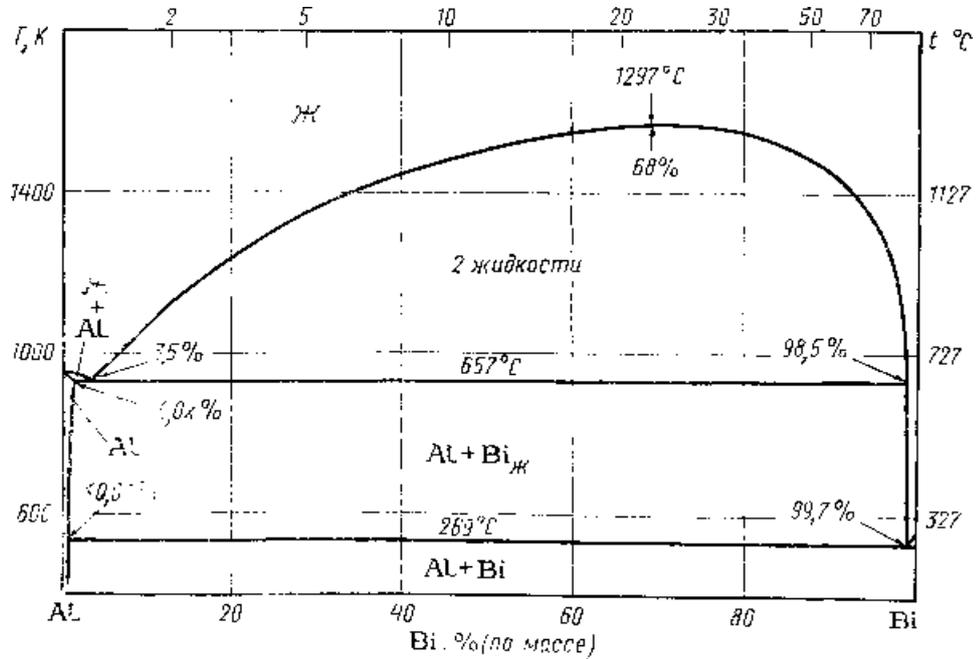


Рисунок 1.4 – Диаграмма состояния системы алюминий-висмут [4]

Показано, что висмут в количестве менее 0.2 масс% несколько улучшает механические свойства алюминиевого сплава; а при более 0.2 масс%, наоборот, уменьшает. Кроме того, алюминиевые сплавы с добавкой Bi не приобретают упрочнение при старении; прочностные свойства ухудшаются. При этом стационарный потенциал электрода (сплава) уменьшается до -1.3 В. С содержанием Bi 4.5 масс% и сопротивляемость к коррозии понижается. Как уже было отмечено, добавка Bi главным образом улучшает обрабатываемость сплавов алюминия [12].

1.2. Теплофизические свойства алюминия, кремния, железа, олова, сурьмы, свинца и висмута

Алюминий. При атмосферном давлении $p = 1.013 \cdot 10^5$ Па имеет температуру плавления $T_{\text{пл}} = 932.62$ К [13]. Алюминию присуща г.ц.к. структура с периодом $a = 0.40496$ нм при 298 К [14].

Температурная зависимость коэффициента линейного расширения (КЛР) алюминия носит обычный характер, и величина Θ_D приобретает нелинейность. Когда достигается температура плавления, наблюдается увеличение параметра α . На рисунке 1.5 и в таблице 1.1 приведены соответственно сведения о теплоемкости и теплофизических свойствах алюминия [1, 3].

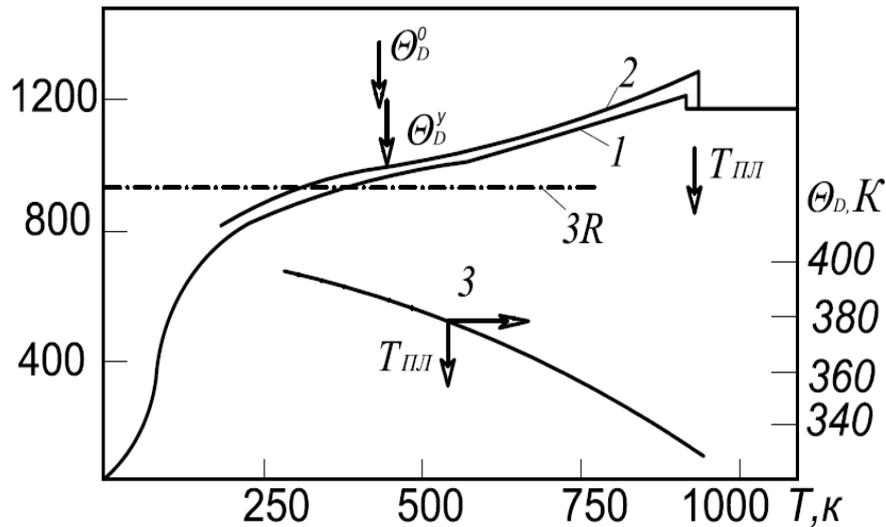


Рисунок 1.5 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) алюминия: 1 - [15], 2 - [16]; 3 - данные [17] о температуре Дебая (Θ_D)

При приближении температуры к точке плавления классическое значение (пересекая в области Θ_D^o) теплоёмкости усиливается, чем у предыдущей подгруппы на величину $3R$, и может совершить небольшой скачок при $C_p^{жс}/3R=1,23$. Коэффициент электронной теплоемкости Al может равняться значению $\gamma_e=1,35$ мДж/(моль·К²) [14]. Данные, приведенные в таблице 1.9 [14], соответствует особо чистому алюминию (99.999%), и при температуре ниже 400К погрешность может составлять 1%, а в интервале $400\text{K} \div T_{пл}$ в жидком состоянии -3%.

Кремний. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследована теплоёмкость монокристаллического кремния, и результаты приведены в работе [21]. Авторы [22, 26] уделяли особое внимание особенности поведения монокристаллического кремния при нагреве с

различными скоростями и сопоставляли полученные данные значений теплоемкости кремния с ранее исследованными работами авторов [22, 25].

Таблица 1.1 – Теплофизические свойства алюминия [18, 13, 19, 17, 20]

T, К	d, г/м ³	C _p , Дж/(кг·К)	a·10 ⁴ , м ² /с	λ, Вт(м·К)* ²	ρ·10 ⁸ , Ом·м* ³	L/L ₀
50	-	-	358*	1350	0.0478/0.0476	-
100	2.725	483.6	228*	300.4/302	0.442/0.440	-
200	2.715	800.2	109*	236.8/237	1.587/1.584	0.77
300	2.697	903.7	93.8	235.9/237	2.733/2.733	0.88
400	2.675	951.3	93.6	238.2/240	3.866/3.875	0.94
500	2.665	991.8	88,8	234.7/236	4.995/5.020	0.96
600	2.652	1036.7	83.7	230.1/230	6.130/6.122	0.95
700	2.626	1090.2	78.4	224.4/225	7.350/7.322	0.96
800	2.595	1153.8	73.6	220.4/218	8.700/8.614	0.97
900	2.560	1228.2	69.2	217.6/210	10.18/10.005	0.99
933,61 ₈	2.550* ¹	1255.8	68.0* ¹	217.7* ¹ /208* ¹	10.74* ¹ /10.565*	1.0* ¹
933,61 ₁	2.368	1176.7	35.2* ¹	98.1-	-24.77	1.06
1000	2.350	1176.7	36.4* ¹	100.6-	-25.88	1.06
1200	2.290	1176.7	39.5* ¹	106.4-	-28.95	1.04
1400	-	1176.7	42.4* ¹	-	-31.77	-
1600	-	1176.7	44.8* ¹	-	-34.40	-
1800	-	1176.7	46.8* ¹	-	-36.93	-

Исследование монокристаллического кремния, который был получен по методу Чохрольского, имел марку КДБ-0.003. Содержание кислорода составляло $5.5 \cdot 10^{17}$ ат/см³. Для этой цели был использован микрокалориметр ДСМ-2М. Исследуемые образцы монокристаллического кремния изготавливались в виде тонкой пластинки. Использованным эталонным образцом служил корунд, аттестованный во ВНИФТРИ. Эталон и

исследуемые образцы взяли в количестве 40-50 мг и взвешивали с точностью $5 \cdot 10^{-6}$ г, а выдерживались с точностью температуры ± 1 К. Результаты усреднялись из 3-ёх – 4-ёх измерений, и каждая точка по C_p^o имела погрешность не более $+(2-4\%)$ в интервале температур 400-850 К. Сканирования производились со скоростью 4 и 16 К/мин. Результаты приведены на рисунке 1.6 и в таблице 1.2. Для сравнения вносились данные авторов [22,26].

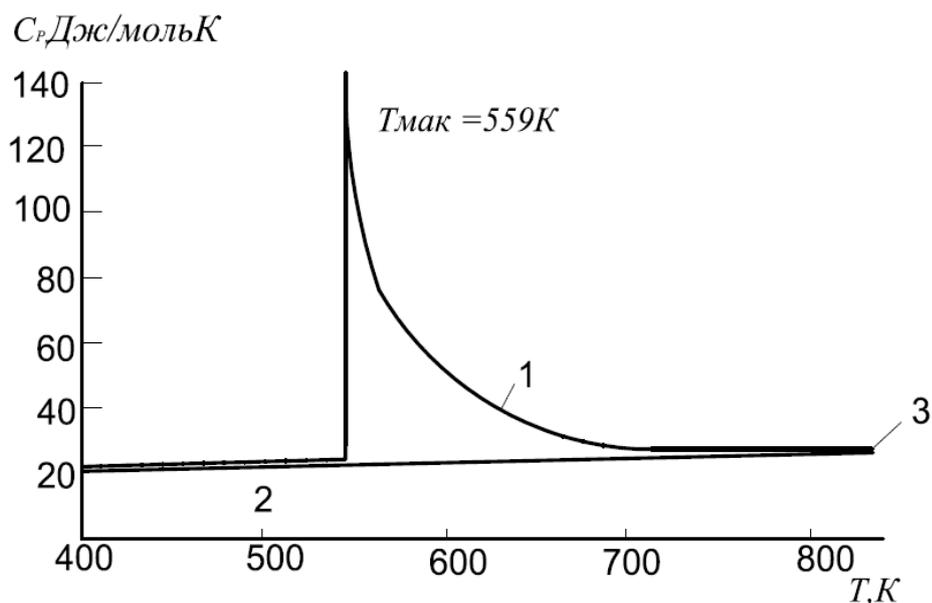


Рисунок 1.6 – Теплоемкость монокристаллического кремния в интервале температур 400-850 К [21]

Интересен тот факт, что на температурной зависимости теплоемкости при нагреве со скоростью 4 К/мин обнаруживается аномалия (см. рисунок 1.6, кривая 1), напоминающая λ – образную кривую, характеризующую фазовый переход 2-го рода с отсутствием изотермической энтальпии перехода [22,28].

Определенная на основе полученных результатов температура структурного превращения близка к результатам исследований физико-химических свойств [29,30], а также теоретических расчётов на основе статистической теории растворов и метода псевдопотенциала [21].

Таблица 1.2 – Значения теплоемкости монокристаллического кремния при скорости нагрева 4 К/мин [21]

Т, К	C_p , Дж/моль·К	Т, К	C_p , Дж/моль·К	Т, К	C_p , Дж/моль·К
350	21.33	560	161.92	630	39.33
400	22.30	570	75.31	640	37.24
450	22.90	580	64.43	650	33.89
500	23.50	590	58.58	660	33.47
520	24.27	600	53.56	670	31.80
540	25.10	610	48.95	680	30.96
550	25.94	620	43.93	690	29.71

Железо. При атмосферном давлении $1.013 \cdot 10^5$ Па и температуре 1833 К имеет о.ц.к. структуру с периодом решетки $a = 0.28664$ нм при 293 К.

В зависимости от температуры железо имеет несколько модификаций: Ниже точки Кюри ($1042 \pm 0,5$ К) [31] называют α -Fe; при $T = 1833$ К парамагнитная область соответствует β -Fe; γ -Fe имеет г.ц.к. структуру с периодом решетки $a = 0.36468$ нм при 1189 К. Переход γ формы в δ происходит при 1667 К; δ - Fe, имеет вновь о.ц.к. структуру с периодом решетки $a = 0.29322$ нм при 1811 К [32]. При разных условиях в таблице 1.3 [32-33] приведены сведения о тепловом расширении и плотности железа.

Олово. Олово при нормальном давлении ($1.013 \cdot 10^5$ Па) имеет следующие кристаллические разновидности: β -олово с о.ц.т. структурой решетки, имеющей при 298 К периоды $a = 0.58317$ нм, $c = 0.31813$ нм, и низкотемпературное α -олово с г.ц.к. структурой (при 298 К с периодом $a = 0.6489$ нм). Обе модификации могут существовать длительное время в метастабильном переохлажденном и, соответственно, перегретом состояниях при температуре $T_{пл} = 505.6$ К [34]. Можно отметить, что только β -олово имеет металлическую проводимость. При переходе β в α модификаций

сопровождается существенным увеличением удельного объёма на 25.6 мас. %.

Таблица 1.3 – Теплофизические свойства железа [32, 33]

Т, К	d , г/см ³	C_p , Дж/(кг·К)		$a \cdot 10^6$, м ² /с	λ , Вт/(м·К) ²	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м ³	$\frac{L}{L_0}$
		[15]	[33]				
100	-	-	215.1	-	-	-	-
200	-	-	384.0	30.8	-	4.1	-
300	7.86	446	449.0	22.6	78.8	9.2	1.10
400	7.83	488	490.1	17.1	68.3	15.4	1.15
500	7.80	530	530.6	14.8	60.7	23.2	1.21
600	7.76	571	572.1	11.4	54.1	32.5	1.24
700	7.72	617	619.8	10.1	47.7	44.7	1.26
800	7.69	676	678.1	8.17	42.6	57.6	1.26
900	7.65	669	772.7	5.30	36.2	73.0	1.23
1000	7.61	1033	974.1	3.06	31.0	90.3	1.18
1042 _{Tc}	7.60* ¹	1235* ¹	1408.0* ¹	2.70* ¹	24.4* ¹	101.2	1.02* ¹
1100	7.58	828	793.1	4.79	30.1	105.4	1.18
1183 _α	-	741* ¹	715.1	5.39* ¹	29.0	110.0* ¹	1.11
1183 _β	-	606* ¹	604.7	6.09* ¹	28.0	108.0* ¹	1.08
1200	-	607	606.1	6.19	28.0	110.8	1.09
1400	-	637	639.1	6.58	30.5	116.2	1.06
1600	-	666	672.7	6.89* ¹	33.1* ¹	120	1.05* ¹
1667 _β	-	678	684.1	6.89* ¹	33.1* ¹	-	-
1667 _γ	-	736	722.3	6.49* ¹	34.1* ¹	-	-
1800	-	759	798.4	6.39	34.1	-	-
1810 _s	-	761	804.7	6.39* ¹	34.1* ¹	129	1.01
1810 _l	7.03* ²	824	833.8	6.7* ¹	38.1* ¹	132	1.2* ¹
2000	-	824	834.0	-	-	137	-

*2 Примечание. Данные работы [33].

Зависимость теплоёмкости олова от температуры является аналогичной обычных простых металлов (рис. 1.7 и таб. 1.4). Она приравняется к значению $3R$ в области Θ_D^0 и обладает положительным ТК (температурный коэффициент), пробужденным ангармоничным и электронным вкладами. Олово в жидком состоянии имеет $C_p^{ж}/3R=1.15$ вблизи точки плавления и далее с повышением температуры уменьшается [34].

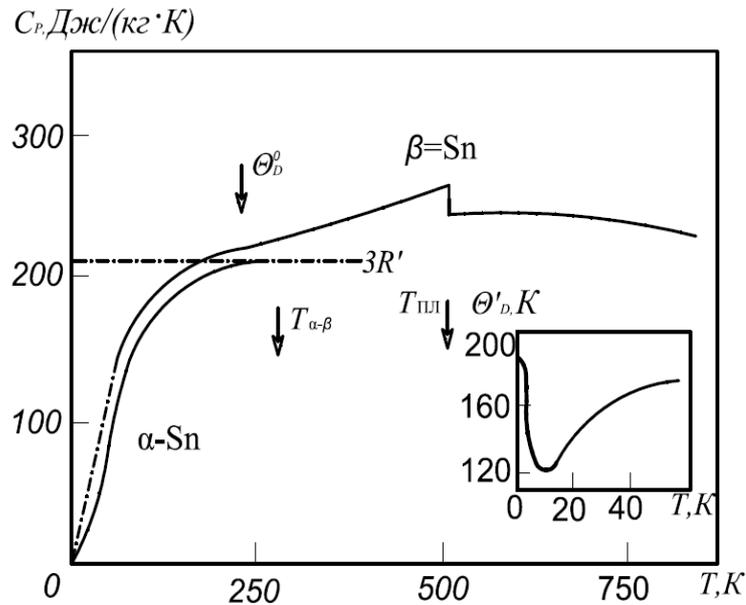


Рисунок 1.7 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) олова [34], на вставке – данные [35] от температуры Дебая (θ_D)

Сурьма. Сурьма существует в следующих формах: кристаллической и трех аморфных модификациях; при стандартных условиях лишь первая-ромбоэдрическая, имеющая $T_{пл} = 903.5$ К, является стабильной с параметрами: $a = 0.45064$ нм; $\alpha = 57.1^\circ$, [14,36,37].

Температурная зависимость теплоемкости сурьмы представлена на рисунке 1.8 и приведена в таблице 1.5. Отметим, что в твердом состоянии C_p лишь незначительно превышает классическое значение $3R$ (вблизи $T_{пл}$ на 16 %), но при плавлении скачок направлен вверх и $C_p^{ж}/3R=1.35$. Коэффициент электронной теплоемкости сурьмы заметно меньше, чем у других простых металлов: $\gamma_e = 0.24$ мДж/(моль·К²), что является характерным для полу-металлов.

Таблица 1.4 – Теплофизические свойства олова [34]

Т, К	d, г/см ³	Ср, Дж/(кг·К)	$a \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$			$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$			$\rho 10^8, \text{ Ом} \cdot \text{м}$			(L/L) ПОЛИ
			$a_{\text{поли}}$	a_{II}	a_{I}	$\lambda_{\text{поли}}$	λ_{II}	λ_{I}	$\rho_{\text{поли}}$	ρ_{II}	ρ_{I}	
50	-	-	-	92.7	134	115	88.6	128	-	-	-	-
100	-	187.1	-	47.9	68.9	85.9	66.0	95.0	2.53*	3.4	2.1*	0.8
200	7.344	214.8	46.6	36.0	51.8	73.3	56.7	81.6	6.09*	7.9	5.2*	0.91
300	7.294	228.7	40.2	31.1	44.6	66.6	51.5	74.2	10.3	13.4	8.7	0.93
400	7.240	243.5	35.5	27.07	39.7	62.6	48.1	69.3	15.6	19.4	13.7	0.99
500	7.168	261.5	32.1	25.0	35.9	60.3	46.1	66.4	20.9	25.5	18.7	1.02
505.12 _s	7.184	262.5	32.0	24.9	35.7	60.3	46.0	66.2	21.0	25.6	18.7	1.02
505.12 _t	6.980	247.8	17.3	30.0	-	30.0	-	-	47.1	-	-	1.1
600	6.872	241.5	19.0	-	-	31.5	-	-	49.6	-	-	1.0
800	6.767	236.3	22.0	-	-	35.2*	-	-	54.7*	-	-	1.0
1000	6.639	235.4	25.0	-	-	40.5*	-	-	59.9*	-	-	1

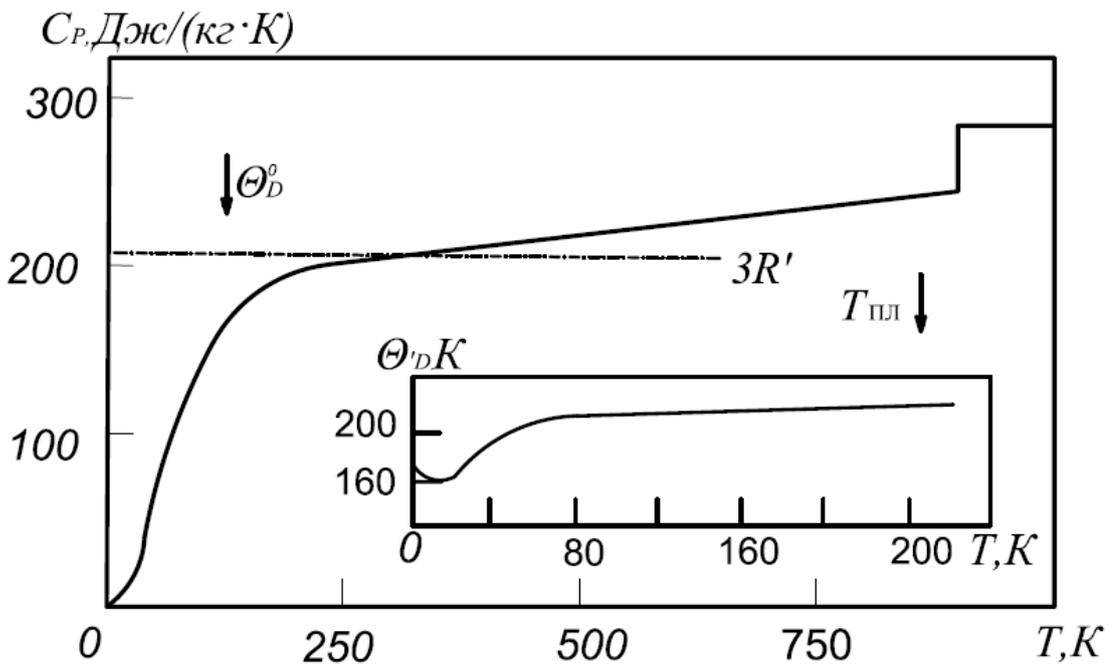


Рисунок 1.8 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) сурьмы [38]; на вставке – данные [39] от температуры Дебая (θ_D)

Таблица 1.5 – Теплофизические свойства сурьмы [34]

Т, К	d, г/см ³	С _p , Дж/(кг·К)	a·10 ⁶ , м ² /с	λ, Вт/(м·К)	ρ·10 ⁸ , Ом·м			(L/L ₀)
					ρ _{поли}	ρ _{II}	ρ _I	
50	-	100.5	123	-/-	-	-	-	-
100	6.730	163.3	40.8	44.8/46,4	10	-	-	-
200	6.710	197.6	22.5	29.8/30,2	20	-	-	-
300	6.686	209.0	17.5	24.5/24,3	40	34,6	44,3	1.3
400	6.664	212.7	15.0	21.3/21,2	64	57	60	1.3
500	6.640	218.2	13.4	19.4/19,4	87	81	94	1.3
600	6.616	223.6	12.3	18.2/18,2	110	102	115	1.3
700	6.592	229.0	11.5	17.3/17,4	130	120	137	1.3
800	6.569	234,4	10.8	16.6/16,8	138	131	142	1.2
900	6.545	239.8	10.2	16.0/-	145	-	-	1.1
903,5s	6.540	240.1	10.2	16.0/-	146	-	-	1.1
903.5l	6.443	274.7	15.5	27.1/-	105	-	-	1.1
1000	6.42	274.7	16.3	28.7/-	110	-	-	-
1200	-	274.7	-	-	-	-	-	-

Свинец. Свинец при атмосферном давлении и температуре 600.652 К имеет г.ц.к. структуру с периодом решетки при 298 К $a = 0.49502$ нм [40]. Свыше Θ_D^0 и $2\Theta_D^0=900$ К ТКЛР свинца слабо зависит от температуры, что свойственно многим металлам. В таблице 1.6 приведена расчетная плотность свинца [14,41].

Аналогично другим простым металлам свинец имеет определенную зависимость теплоёмкости от температуры (рис. 1.9) и пересекает классическое значение $3R$ в районе Θ_D^0 . Вследствие влияния ангармонического и электронного вкладов с повышением температуры она приблизительно линейно увеличивается, а вблизи точки плавления достигает значения $1.21 \cdot 3R$. Интересен тот факт, что для свинца при плавлении

теплоемкость увеличивается скачкообразно на 3 мас. %, но с повышением температуры она уменьшается. Определена электронная теплоемкость свинца и равняется $\gamma_e=3.13$ мДж/(моль·К²).

Значение погрешности измерения 0.4мас.%; в жидком состоянии свинца погрешность ~5%. Температуропроводность свинца в твёрдой фазе имеет отрицательный температурный коэффициент, а в жидкой - положительный. Погрешность приведенных в работе [43] данных 5% при средних температурах около 8% вблизи точки плавления в твёрдом состоянии и около 15% в жидком. Эти данные характерны высокочистому (99,99%) металлу [43].

Таблица 1.6 – Теплофизические свойства свинца [34, 42]

Т,К	d, г/см ³	C _p Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^8$, м ² /с	λ , Вт/(м·К)			$\rho \cdot 10^8$, Ом·м	L/L ₀	S·10 ⁶ , В/К
				1	2	3			
50	-	103	35.7	-	43.6	-	2.88	-	-
100	11.531	1168	29.1	39.2	39.7	38.70	6.349	1.09	-0.583
200	11.435	123.2	24.3	36.5	36.7	36.22	13.639	1.04	-0.834
300	11.340	127.5	24.3	35.1	35.3	34.54	21.350	1.02	-1.047
400	11.245	132.8	22.8	34.1	34.0	33.00	29.842	1.03	-
500	11.152	137.6	21.5	32.9	32.8		38.33	1.03	-
600	11.059	142.1	20.1	31.6	31.4		47.93	1.03	-
600,652 _s	11.058	142.2	20.1	31.6	31.4		47.95	1.03	-
600,652 _l	10.686	146.4	9.90	15.5	-		93.6	0.99	-
800	10.430	143.3	12.7	19.0	-		102.9	0.99	-
1000	10.198	140.1	15.0	21.4	-		112.2	1.0	-

Висмут. При атмосферном давлении и T=298К висмут имеет ромбоэдрическую структуру решетки аналогично мышьяку и сурьме с параметрами решеток при 298 К равную a=0.4746 нм, $\alpha=57.23^0$ с температурой плавления 544.59 К.

Зависимость теплоемкости висмута от температуры приведена на рисунке 1.10 и в таблице 1.7. Выше Θ_D^0 удельная изобарная теплоёмкость слабо зависит от температуры. Имея точку плавления равной $C_p/3R=1.3$, возникает в основном из-за анигармонических эффектов, поскольку коэффициент электронной теплоемкости висмута весьма мала и равняется $\gamma_e = 0.021$ мДж/(моль·К²).

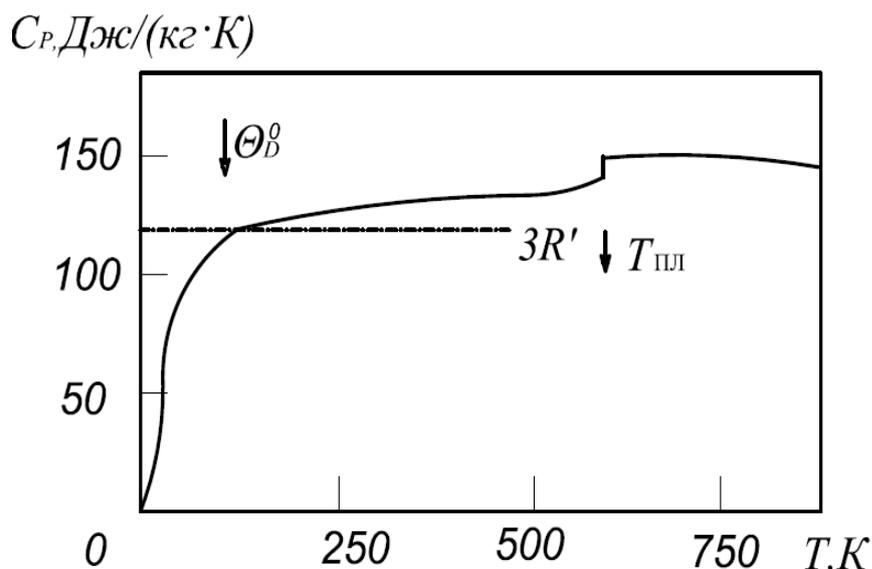


Рисунок 1.9 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) свинца [41]

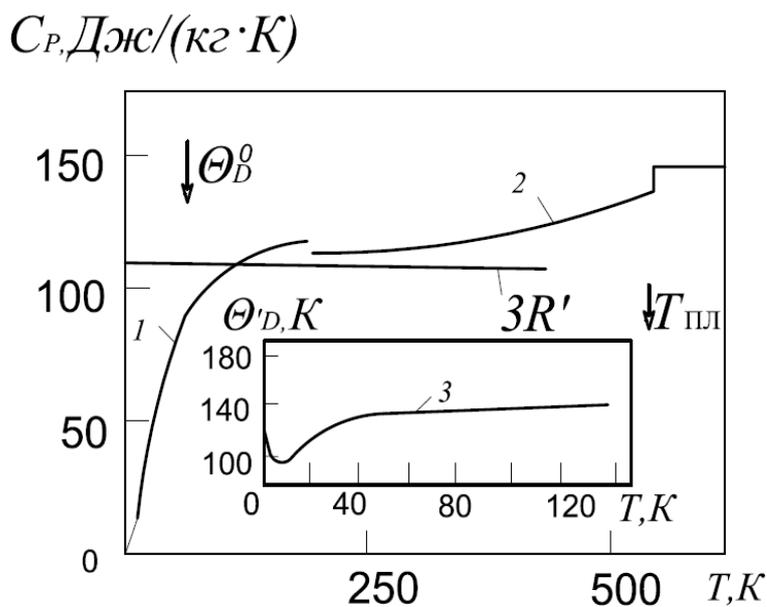


Рисунок 1.10 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) висмута [14]; на вставке – данные [35] от температуры Дебая (θ_D)

Таблица 1.7 – Теплофизические свойства висмута [44].

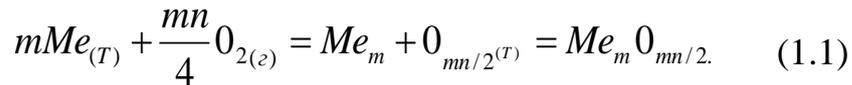
Т, К	d, г/см ⁸	Ср, Дж/ (кг·К)	$\alpha \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$			$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$			$\rho \cdot 10^8, \text{ Ом} \cdot \text{м}$			$\frac{L_1}{L_0}$
			$\alpha_{\text{поли}}$	α_{II}	α_{I}	$\lambda_{\text{поли}}$	λ_{II}	λ_{I}	$\rho_{\text{поли}}$	ρ_{II}	ρ_{I}	
50	-	-	38.4	28.9	43.6	32.6	24.3	36.7	-	-		
100	-	-	15.1	11.0	17.2	16.5	11.9	18.8	-	-		-
200	-	-	8.23	5.66	9.52	9.69	6.67	11.2	-	-		-
300	9.85	122.3	6.46	4.34	7.48	7.87	5.28	9.15	121	142	111	1.3
400	9.94	127.2	5.62	3.37	6.54	7.04	4.69	8.22	178	210	162	1.3
500	10.02	137.2	5.10	3.37	5.97	6.63	4.38	7.75	250	297	227	1.3
544,59 _s	10.07	143.0	4.93	3.26	5.78	6.50	4.29	7.61	310	262	274 ¹	1.3
544,59 _t	9.75	146.2	9.0	-	-	12.2	-	-	128	-	-	1.1
600	9.71	141.0	9.2	-	-	12.9	-	-	129	-	-	1.1
800	9.56	134.6	10.0	-	-	13.5	-	-	136	-	-	1.0
1000	9.41	131.0	10.8	-	-	13.8	-	-	151	-	-	1

1.3. Особенности окисления алюминия и его сплавов с железом, оловом, свинцом и висмутом

Многие металлы при взаимодействии с кислородом, агрессивными газами, парами кислот, растворенным кислородом окисляются. Среди окислителей, главным образом, считается кислород, взаимодействуя с поверхностью металла начинаются сорбционные процессы. Кислород – окислитель, адсорбируясь на поверхности металла, обладает избыточной энергией [45]. В силу сорбции, имея избыточную поверхностную энергию, система старается уменьшить эту энергию и прийти в равновесное состояние между адсорбентом и сорбентом. На границе раздела фаз происходит удержание молекул адсорбента с поверхностью [46]. Особенно это касается поверхностно-активных веществ (ПАВ), частицы которых аккумулируются на поверхности. Существует физическая адсорбция и хемосорбция. Под физической адсорбцией понимают удержание частиц ван-дер-ваальсовыми

силами. Хемосорбция имеет химическую природу, т.е. адсорбированные частицы вступают в химическую связь с поверхностью металлов и сплавов. В процессе хемосорбции между твердыми телами и адсорбентом участвуют электроны [46].

Реакцию взаимодействия O_2 с металлами можно представить следующим образом:



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

Адсорбция кислорода на металлах происходит по хемосорбции, т.е. связь между O_2 и поверхностью металла осуществляется по ионно-ковалентному механизму. Ионно-ковалентная связь является более прочной по сравнению с физической адсорбцией атомов и молекул. В результате такого взаимодействия образуется оксидная пленка, которая будет покрывать поверхность металла [46].

Известно, что возможность протекания процесса окисления определяет знак изменения энергии Гиббса (ΔG). Возможность протекания уравнения (1.1) при постоянном давлении температуры, которое соответствует изменению энергии Гиббса или так называемому изобарно-изотермическому потенциалу, вычисляется уравнением вида:

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

где R -газовая постоянная Дж/(моль ·К); T - температура, К; 2.303 – коэффициент перевода натурального логарифма на десятичную; P_{O_2} - парциальное давление кислорода, соответствующее исходному состоянию системы, атм.; $P_{O_2равн.}$ - равновесное парциальное давление кислорода, соответствующее равновесному состоянию системы (упругость диссоциации), атм.; ΔG_T^0 -изменение стандартной энергии Гиббса (ΔG_T при $p_{O_2} = 1$ атм.), кДж/моль [45].

Таким образом, если p_{O_2} будет $\Delta G_T > 0$ – протекание реакции (1.1) самопроизвольно, т.е. самопроизвольность зависит от величины парциального давления кислорода. Как известно, процессы диффузии и адсорбция прямо пропорциональны парциальному давлению окислителя и температуры. Количество адсорбированного вещества на единицу поверхности является важной характеристикой адсорбции и выражает количественное соотношение между единицей площади поверхности адсорбента и поглотителя. На основе этого можно вводить величину адсорбции и обозначить буквой гамма (Γ) и выражаться уравнением Лэнгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} / (1 + K/c) \text{ или } \Gamma = \Gamma_{\infty} / (1 + K p_{O_2}), \quad (1.3)$$

Уравнение 1.3 называется изотермой адсорбции, где $K = Ac/\Gamma$ – константа равновесия между комплексом адсорбент-адсорбат, A – свободная поверхность незанятых центров адсорбата, P_{O_2} – давление кислорода-газа. Γ_{∞} – предельная величина адсорбции, c – концентрация адсорбата [46].

Следует отметить, что адсорбция является самопроизвольным процессом, т.е. $\Delta G < 0$ и связана с уменьшением энтальпии $\Delta H = \Delta G + T\Delta S < 0$. Когда имеется физическая адсорбция значения энтропии $\Delta S < 0$, и адсорбат стремится переходить в более высокий порядок упорядоченности состояния. Константа равновесия зависит от температуры и описывается уравнением Вант-Гоффа:

$$(d \ln K/dT)_{p=\text{const}} = \Delta H^{\circ} / RT^2 \quad (1.4)$$

где ΔH° – стандартное изменение энтальпии, Дж/моль; R – газовая постоянная, Дж/моль К. С увеличением температуры константа равновесия адсорбции уменьшается и ΔH° будет < 0 [46].

Практика показывает случаи образования сплошных пленок на поверхности за счет продуктов окисления, и очевиден тот факт, что в пленке металл и окислитель могут одновременно растворяться и ионизироваться. Электроны и ионы передвигаются в кристаллической решетке пленки

благодаря диффузии. Процесс диффузии способствует самопроизвольно выравнять концентрации [45].

Наличие вакансий на поверхности, которые образуются за счет дефектов в оксидных пленках, облегчает процесс диффузии, и имеющие вакансии вызывают объемную, линейную и поверхностную составляющую. Смещение решеток на границах зерен, в пленках, межфазных границах и др. дислокациях образует путь (коридор) для диффузии в «короткозамкнутых» поверхностях [47].

Диффузия и имеющиеся градиенты химического потенциала в оксидных пленках способствуют переносу ионов и электронов. На границе раздела фаз физико-химический процесс протекает быстро, т.к. составляющие компоненты могут находиться в термодинамическом равновесии. Благодаря этим факторам Карл-Вагнер выводил количественные уравнения переносимого вещества ($dn/d\tau$) за единицу времени через оксидную пленку,

$$\frac{dn}{d\tau} = \frac{S}{h} \left[\frac{300}{96500} \cdot \frac{1}{Ne} \int_{\mu_x^i}^{\mu_x^a} (t_k - t_a) \cdot t_s \cdot \sigma \frac{d\mu_x}{|Z|} \right], \quad (1.5)$$

где h - толщина пленки; S - поверхность раздела фаз; e - заряд электрона; N - число Авогадро; t_a , t_k , t_s - соответственно число переноса анионов, катионов, электронов в образующемся соединении; μ_x - химический потенциал неметалла на внутренней (j) и внешней (a) границе фаз; σ - электропроводность образующегося соединения; $|Z|$ - валентность неметалла в образующемся соединении [47]. Уравнение (1,5) соответствует росту оксидных пленок по параболическому закону и выражается уравнением:

$$h = k\sqrt{\tau + c}, \quad (1.6)$$

где h -толщина образующейся пленки; τ -время окисления металла; k -константа скорости химической реакции; c -концентрация окислителя на поверхности металла.

Условие выполнения уравнения (1,6) относится к образованию толстых пленок. Сплошные тонкие пленки образуются и описываются по логарифмическому закону:

$$h = k l n (a\tau + b), \quad (1.7)$$

Скорость образования очень тонких оксидных пленок (толщиной < 50А) может контролироваться переносом электронов путем туннельного эффекта по Хауффу и Ильшнеру [45].

$$i_s \approx \exp(-h/h_0'), \quad (1.8)$$

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

Согласно теории Мотта и Кабреры контролирующей стадией окисления считается перенос ионов, вызванный действием электрического поля. По величине ионного тока можно определить скорость окисления и характер соотношения $i_{и} \approx \exp(h'/h)$. Если диффузия скорости реакции и диффузия компонентов соизмеримы, процесс окисления на границе раздела фаз описывается параболическим законом Эванса (если компоненты на границе раздела фаз находятся в равновесии).

$$(h^2/k) + (h/k_{лин}) = \tau + C, \quad (1.9)$$

где $k_{лин}$ - константа скорости окисления по линейному закону.

Когда происходит рост пористой пленки наблюдается следующий линейный закон окисления, $h = k\tau$ и химическая реакция контролируется окислением металла.

Константа скорости окисления k в зависимости от температуры выражается эмпирическим уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \exp(-Ea/RT), \quad (1.10)$$

При окислении в среде сухого кислорода при комнатной температуре на поверхности алюминия образуется оксидная плёнка типа барьерного слоя.

Процессу окисления алюминия, как в твёрдом состоянии, так и в жидком посвящено много исследований [46-49].

И.А. Маколкин [46] изучал окисление алюминия в среде воздуха при температурах 733, 773 и 873 К, при времени выдержки от 8 – 16 часов. Согласно этим исследованиям параболический временной закон наблюдается при длительности окисления образцов алюминия 4 часа и больше при всех исследованных температурах.

В работе [47] исследовали окисление жидкого алюминия в среде воздуха в интервале температур 953 – 1272 К при времени выдержки от 0,5 до 6 часов. Результаты исследования привели к выводу, что закономерности окисления жидких металлов те же, что и твёрдых, и определяются в основном составом, структурой и свойствами оксидной плёнки, покрывающей поверхность металла.

При температуре 1273 К тока, соответствующего значению $\log k$ (k - константа скорости окисления), лежит ниже прямой температурной зависимости, выделенной для температур 953 – 1173 К. Повышение защитной способности плёнки оксида алюминия объясняется перестройкой решётки γ на α - Al_2O_3 .

Используя манометрический метод, авторы [48] показали, что при температуре 793 – 923 К и давлении 800 - 2664 Н/м² скорость окисления алюминия увеличивается с понижением давления кислорода в газовой фазе. При этом зависимость K от давления выражается уравнением:

$$K_p = 3,25 \cdot P^{1/n} \cdot 10^{-11} \text{ кг}^2 \cdot \text{м}^4 \cdot \text{с}^{-1},$$

а энергия активации составляет $46.6 + 33.5$ кДж/моль.

Отмечается также тенденция повышения K с температурой. Так при 673К $K = 6.2 \cdot 10^{-4}$, при 873К $K_{\text{ш}} = 6.8 \cdot 10^{-11}$ [49], а при 1113 К $K = 7 \cdot 10^{-8} \text{ кг/м}^4 \cdot \text{с}$ [47]. Это свидетельствует об отсутствии заметного скачка в температурной зависимости при переходе из твёрдого состояния в жидкое. Можно полагать,

что лимитирующие этапы окисления связаны, в основном, с процессом, протекающим в оксидной плёнке.

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

Авторами работ [50] также показано, что закономерности окисления жидкого алюминия носят параболический характер, а это, в свою очередь, подтверждает параболическую теорию окисления Вагнера при образовании толстых плёнок.

Оксидная плёнка на алюминии имеет малую толщину и высокие защитные свойства, потому что оксид алюминия образуется с увеличением молекулярного объёма. Толщина плёнки в наибольшей мере зависит от температуры окисления.

При рентгеноструктурном изучении оксидных плёнок в жидком алюминии при температуре до 1570°C [51] стало известно, что структура образовавшегося оксида соответствует модификации α – Al_2O_3 (корунд). Это подтверждается данными по межплоскостным расстояниям и интенсивностям оксида.

Окисление сплавов алюминия с железом. На трёх сплавах изучалась скорость окисления двойной системы Al-Fe с различными содержаниями Al, т.е. 25.0; 75.0 и 76.0 масс. % Al, в интервале температур 1530 - 1600°C . Полученная кривая в координатах $(\text{g/s})^2$ - τ протекает по параболическому закону. С ростом температуры увеличивается скорость окисления сплавов приведенных составов. Для чистых компонентов скорость окисления сильно увеличивается с ростом температуры. При этих же условиях для сплавов алюминия скорость окисления меньше. При температуре 1570°C железо имеет скорость окисления, равную $7.2 \cdot 10^{-7}$ г/см²·с, алюминий - $8.0 \cdot 10^{-8}$ г/см⁴·с. В соотношениях 50:50 масс. % их сплав имеет скорость окисления $1.4 \cdot 10^{-8}$ г/см⁴·с. Сплав, содержащий 25 масс. % Al, имеет наименьшую скорость окисления, а для сплавов этой системы имеется обратная зависимость

значений энергии активации. Например, для расплава железа она составляет 13 ккал/моль, алюминия – 18 ккал/моль, в то время для изученных сплавов она лежит в пределах 100-135 ккал/моль [52-54].

Влияние олова, свинца и висмута на окисление алюминиевого сплава Al2.18Fe. Взаимодействия двойных металлических сплавов с различными агрессивными средами при высоких температурах являются очень важными. Используемые в промышленности сплавы разрушаются под действием окислителей или агрессивных сред, вызывающих коррозию или разрушения при умеренных и высоких температурах. Высокотемпературная коррозия металлов и сплавов остается до сих пор актуальной и требует тщательного теоритического исследования и практической оценки с физико-химической и кристаллохимической позиции. Образующиеся оксиды способствуют торможению процесса разрушения в дальнейшем при изменении условия эксплуатации. В случае образования не сплошной, а пористой оксидной пленки проникает кислород, на больших глубинах усиливает окисление материала. В случае продукта коррозии твёрдые нелетучие компоненты отлагаются на поверхности образца и образуют оксидный слой. Диффузия, если нет пористости, проникает через твердую фазу. Добавка элементов модификаторов препятствует диффузии и замедляет общий процесс разрушения [56,57].

Окисление сплава Al2.18Fe, легированного Sn, Pb, Bi, показывает, что зависимость $(g/s)^2-t$ носит нелинейный характер, кинетические кривые окисления не укладываются на прямые линии, т.е. окисление сплавов протекает по гиперболическому закону. Результаты аналитической обработки квадратичных кривых окисления сплавов, которые представлены в таблице 1.8, на примере сплава Al2.18Fe, легированных 0.1 и 0,5 мас.% Pb и Bi, доказывают это.

В зависимости от состава окисляемого сплава кривые зависимости $(g/s)^2-t$ подчиняются уравнению $Y = kt^n$ и степенный показатель n меняется в пределах 2-4 (см. таблиц 1.8 и 1.9).

В таблице 1.9 приведены значения кажущейся энергии активации окисления сплава Al2.18Fe, легированного Sn, Pb и Bi, разной концентрации. Среди легирующих элементов наибольшее значение кажущейся энергии активации имеет алюминиевый сплав с добавкой олова.

Таблица 1.8 – Результаты обработки кривых окисления сплава Al+2.18%Fe, легированного свинцом и висмутом, в твёрдом состоянии [57]

Содержание Pb и Bi в сплаве Al2.18Fe, мас.%	Температура окисления, К	Уравнения	Коэффициент корреляции, R, %
0.0	673	$y = -0.6x^4 \cdot 10^{-7} - 0,0005x^3 + 0,0116x^2 - 0,0313x$	0,993
	773	$y = -0.6x^4 \cdot 10^{-8} - 0,0006x^3 + 0,0142x^2 - 0,0344x$	0,994
	873	$y = -0.6x^4 \cdot 10^{-9} - 0,0007x^3 + 0,0163x^2 - 0,0304x$	0,997
0.1 Pb	673	$y = -0.6x^4 \cdot 10^{-3} - 0,0002x^3 + 0,0042x^2 - 0,0015x$	0,968
	773	$y = -0.6x^4 \cdot 10^{-5} - 0,0003x^3 + 0,0055x^2 + 0,0045x$	0,969
	873	$y = -0.6x^4 \cdot 10^{-6} - 0,0004x^3 + 0,0081x^2 + 0,0034x$	0,991
0.5 Pb	673	$y = -0.6x^4 \cdot 10^{-3} - 0,0002x^3 + 0,0028x^2 + 0,0088x$	0,961
	773	$y = -0.6x^4 \cdot 10^{-4} - 0,0003x^3 + 0,0047x^2 + 0,0078x$	0,970
	873	$y = 0.6x^4 \cdot 10^{-6} - 0,0004x^3 + 0,0077x^2 + 0,0029x$	0,990
0.1 Bi	673	$y = -0.6x^4 \cdot 10^{-2} - 0,0011x^3 + 0,0225x^2 - 0,0385x$	0,984
	773	$y = -0.6x^4 \cdot 10^{-3} - 0,002x^3 + 0,0406x^2 - 0,0755x$	0,991
	873	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-3} - 0,0022x^3 + 0,0452x^2 - 0,055x$	0,993
0.5 Bi	673	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-3} - 0,002x^3 + 0,0416x^2 - 0,0745x$	0,990
	773	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-3} - 0,0026x^3 + 0,0567x^2 - 0,1249x$	0,996
	873	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-4} - 0,003x^3 + 0,0623x^2 - 0,0691x$	0,997

Исследуя кинетику окисления сплава Al2.18Fe, легированного оловом, свинцом и висмутом, в твердом состоянии установлен процесс окисления, который соответствует гиперболическому закону со скоростью окисления 10^{-7}

$4 \text{ кг.м}^{-2} \text{ сек}^{-1}$. В процессе окисления установлены изменения кинетических и энергетических характеристик. Установлено, что наименьшими значениями скорости окисления обладает исследованный сплав с добавкой висмута, а максимальными - сплав, легированный свинцом.

Таблица 1.9 – Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления сплава Al+2.18% Fe, легированного Sn, Pb и Bi, в твердом состоянии [57]

Система	Содержание Sn, Pb и Bi в сплаве Al+2.18%Fe, мас. %				
	0,0	0,005	0,05	0,1	0,5
Al2.18% Fe - Sn	56.0	57.3	59.8	61.0	63.1
Al2.18% Fe - Pb	56.0	31.8	38.2	47.8	54.3
Al2.18% Fe -Bi	56.0	61.4	74.8	46.4	38.2

1.4. Физико-механические свойства литейных алюминиево-кремниевых сплавов

Сплавы на основе системы Al-Si характеризуются хорошими литейными свойствами и высокой герметичностью. Герметичность является одной из особых свойств литейных сплавов, и её необходимо учитывать при проектировании в производстве и контроле литых заготовок для деталей гидравлических и пневматических устройств [58].

Хорошие литейные свойства и высокая герметичность сплавов Al-Si обусловлены наличием в них большого количества эвтектики и узким интервалом кристаллизации. Низкая прочность двойных сплавов обусловлена тем, что в этой системе не обнаружены легкозарождающиеся промежуточные выделения, подобные θ -фазе в сплавах системы Al-Cu. В то же время равновесные частицы кремния, некогерентные с матрицей,

обладают высокой поверхностной энергией, поэтому критический размер зародыша большой. Это препятствует мелкодисперсному выделению частиц, структура двойных сплавов грубая, игольчатая, а плотность выделений мала [59, 60].

Существенное повышение механических свойств сплавов системы Al-Si достигается модифицированием их солями натрия, а также введением легирующих добавок. Наиболее эффективный модификатор эвтектики Al-Si натрий: модифицирующее действие других элементов Al группы периодической системы элементов выражено слабее.

На основании исследований, проведённых многими учеными [61, 62], можно предположить такую последовательность процесса распада твёрдого раствора магния и кремния в алюминии.

1. Сначала в кристаллической решётке твёрдого раствора появляются зоны Гинье – Престона, т.е. идёт перегруппировка атомов в направлении сближения атомов кремния и магния для образования промежуточной фазы β . Эти процессы протекают менее интенсивно при комнатной температуре и достаточно интенсивно при повышенной температуре. Такая перегруппировка атомов в твёрдом растворе сопровождается искажением его кристаллической решётки, что является одной из причин упрочнения сплавов.

2. Затем образуется зародыш промежуточной фазы β' , который имеет гексагональную решётку.

Многие исследователи считают, что фаза β' некогерентна решётке матрицы. Однако нет достаточно убедительных экспериментальных данных о структуре и составе фазы β , что затрудняет установление последовательности формирования структуры стабильной фазы Mg_2Si . Считается, что образование фазы является основной причиной упрочнения сплавов системы Al-Si-Mg.

3. В конце происходит образование стабильной фазы Mg_2Si . Эффект старения тройных сплавов наблюдается уже при содержании 0.2% Mg_2Si . С

увеличением количества Mg_2Si , растворяющегося в алюминии, повышается твёрдость, пределы прочности и текучести, а относительное удлинение уменьшается.

Дальнейшее упрочнение силуминов можно осуществить путём изменения их химического состава за счёт комплексного легирования элементами, повышающими прочность и устойчивость твёрдого раствора, оказывающими модифицирующий эффект и т.д. Комплексно легирование сплавов бериллием и титаном позволили ещё больше повысить прочность сплавов системы Al – Si – Mg (сплав АЛ 34).

Резкое измельчение зерна твёрдого раствора и выделяющихся вторых фаз достигается также при легировании алюминиевых сплавов малыми добавками циркония и бора.

Повышение механических свойств сплавов системы Al – Si – Mg при введении в их состав титана и комплексном легировании титаном, бором и цирконием обусловлено не только изменением литой структуры сплавов, но также изменением их восприимчивости к термической обработке. Титан, цирконий и бор оказывают существенное влияние на кинетику распада твёрдого раствора сплавов системы Al – Si – Mg, способствуя более раннему выделению из раствора метастабильной фазы β' , а также увеличению количества и степени дисперсности выделяющихся частиц.

Повышение механических свойств наблюдается уже при введении малых добавок указанных элементов. Это объясняется тем, что такие добавки способствуют повышению концентрации вакансий при закалке, а, следовательно, интенсифицируют процессы диффузии магния и кремния при старении, облегчая образование зародышей метастабильной фазы β' [63].

С увеличением содержания меди до 2.5 – 3.0 % предел прочности сплавов и микротвёрдости раствора повышается и в закаленном, и в состаренном состоянии, достигая соответственно 312 – 985 МПа после закалки и 400 – 1220 МПа после закалки и старения. При этом относительное удлинение снижается с 5.0 до 3.9 % в закаленном, и с 2.3 до 1.5 % в

закаленном и состаренном состоянии. Повышение микротвёрдости зерен твердого раствора сплавов объясняется увеличением степени микрогетерогенности второго порядка. Дальнейшее увеличение содержания меди не приводит к повышению прочности сплава. Кроме того, повышенное содержание меди несколько снижает модифицирующий эффект, вызванный наличием титана, циркония и бора, поэтому эвтектика $\alpha + \text{Si}$ в сплаве с более высоким содержанием меди имеет более грубое строение. При содержании меди в сплаве более 3.0 % необходимо увеличивать длительность гомогенизации при температуре закалки с тем, чтобы полностью перевести основные упрочняющие фазы Mg_2Si и CuAl_2 в твёрдый раствор.

Учитывая, что с повышением содержания кремния в сплавах, типа силумина, увеличивается пористость в деталях, так как кремний уменьшает растворимость водорода в твёрдом алюминии [62], а вместе с тем в сплаве должно быть не менее 50 % эвтектики, чтобы обеспечить высокие технологические свойства и герметичность деталей, работающих под большим внутренним давлением. Необходимо сохранять в сплаве содержание кремния в пределах 7.0 – 8.0 %.

Легирование кадмием, который характеризуется малой энергией сублимации и является поверхностно-активным элементом, спо-видимому, способствует образованию подвижных комплексов атома меди. Вакансия - это атом кадмия, поэтому в начальный период искусственного старения повышаются плотность дислокаций и плотность ЗП, зарождающихся на дислокациях: при этом период зарождения зон короче и образование их протекает интенсивнее [64].

Положительное влияние цинка на прочностные характеристики сплавов на основе системы Al-Si-Mg-Cu отмечается в работе [65]. Упрочнение сплавов при введении в их состав цинка обусловлено исключительно повышением степени легированности твёрдого раствора, так как каких-либо интерметаллидов с другими легирующими элементами он не образует, а, следовательно, в процессах дисперсионного упрочнения при

старении участия не принимает. Это подтверждается исследованиями распределения легирующих элементов в структурных составляющих подобных сплавов [66], в результате которых установлено, что цинк в основном находится в твёрдом растворе и лишь в незначительном количестве может быть растворен в фазах W и Cu Al_2 .

Легирование сплавов на основе системы Al-Si-Mg-Cu-Zn бериллием способствует повышению их пластичности благодаря модифицирующему воздействию на частицы свободного кремния, а также образованию плотной, стойкой окисной плёнки, которая предохраняет сплавы, содержащие магний и цинк от окисления.

Титан и бор, каждый в отдельности, но особенно вводимые в сплавы совместно, являются эффективными модификаторами, способствующими измельчению зёрен твёрдого раствора и эвтектических составляющих.

Одной из наиболее вредных примесей в сплавах типа медистых силуминов (В124, ВАЛ6, В2616 и др.) является железо, которое образует с легирующими элементами нерастворимые тройные и четверные фазы, кристаллизующиеся в форме игл или пластинок. Это приводит к уменьшению прочности и пластичности сплавов, так как твёрдые и хрупкие частички железосодержащих фаз являются концентраторами напряжений и, кроме того, образование этих фаз обедняет твёрдый раствор легирующими элементами, которые образуют с железом нерастворимые при термической обработке интерметаллиды.

По мере усложнения фазового состава и повышения прочности пластичность силуминов снижается. На пластичность сплавов, как известно, оказывают влияние кристаллическая структура и размер зерна. Известны два основных способа уменьшения размера зёрен: введение в расплав элементов-модификаторов и увеличение скорости кристаллизации. Рассматривая процессы кристаллизации, с точки зрения термодинамики, нетрудно установить, что при переходе в твёрдое состояние (т.е. при кристаллизации) свободная энергия системы (сплава) тем больше, чем больше протяжённость

границ зёрен, иначе говоря, чем мельче зёрна. Следовательно, в равновесном состоянии сплав стремится при кристаллизации образовать монокристаллическую или, по крайней мере, крупнокристаллическую структуру, а измельчение структуры непосредственно связано со скоростью кристаллизации.

Воздействуя на этот процесс (ускоряя или замедляя его), можно влиять на размер зерна. Чем ниже значение свободной энергии при переходе из жидкого в твёрдое состояние, тем крупнее зёрна, и наоборот. Поэтому процесс изготовления высокогерметичной детали, особенно тонкостенной, должен включать получение высококачественного расплава, создание последовательно-направленной кристаллизации отливки, оптимальные тепловые и гидравлические условия заполняемых форм и исходные технологические параметры литья (температуру металла и формы, теплофизические свойства и размеры формы; соотношение элементов литниковой системы и т.п.).

Другой способ модифицирования заключается в использовании сурьмы в количествах до 0.20%. Модифицирующий эффект при этом не снижается, при выдержке до 4ч, но с точностью снимается в присутствии натрия. Увеличивать содержание сурьмы в магнийсодержащих силуминах выше 0.22% нецелесообразно, так как в них образуется хрупкая фаза Mg_3Sb_2 . Модифицирование силуминов сурьмой сопровождается улучшением жидкотекучести, уменьшением усадочной пористости и склонностью к образованию трещин. Этот способ модифицирования применяется во Франции при производстве отливок из доэвтектических силуминов [65, 66].

1.5. Коррозия алюминия и его промышленных сплавов в различных средах

На многих промышленных предприятиях, а также для хозяйственно-бытовых нужд применяется морская вода. Однако в таком виде из-за засоленности её применять нельзя. Например, на Приморских промышленных объектах, таких как Дальний Восток России, стран

Средиземного моря, арабских стран, некоторых европейских стран, для обессолевания морской воды используют различные опреснительные установки: начиная от химических методов (реагентов), электродиализа, мембранных до применения выпарных установок и др. Во всем мире в год обрабатывают морскую воду до технологического и бытового назначения в количестве приблизительно 50 млрд. кубов. Необходимо отметить, что в нынешних условиях уровень науки и технологии вполне справляется с задачей получить опресненную воду для нужд народного хозяйства. Из-за высокой агрессивности морская вода корродирует многие конструкционные металлы, изготовленные из различных металлов и сплавов, которые изготовлены для оборудования различного назначения [67].

Морскую воду в таком виде на предприятиях для технологических нужд желательно не использовать. Дело в том, что необработанная морская вода не только корродирует оборудования промышленного назначения (в химии и металлургии), но и может вывести из строя трубопроводы, теплообменники, фильтры, насосы и др. Происходит солеотложение на стенках и образуются накипи и перекрывают сечение трубопроводов. Обязательно необходимо производить предварительную подготовку соленой воды, хотя имеются сведения использования соленой воды в химических производствах без предварительной водоподготовки [67, 68]. Поэтому на многих химических и металлургических предприятиях для котлов агрегатов для получения пара имеется система - водооборотные куллеры, и здесь происходит предварительная водоподготовка.

Второй путь предполагает предварительное опреснение морской воды на опреснительных установках, являющихся составной частью химического предприятия. Опресненная вода может быть использована для всех нужд производства. В этом случае коррозии подвергается оборудование опреснительных установок, работающее в контакте с рассолами и при повышенных температурах. От специфических свойств морской воды зависят особенности коррозионных разрушений материалов под

воздействием этой воды. Высокое содержание хлоридов кальция и натрия, присутствие соединений Ca^{2+} и Mg^{2+} , которые вызывают осаждение нерастворимых солей, высокая электропроводность способствуют функционированию микрогальванических коррозионных элементов. Отрицательное значение индекса насыщения, высокий рН среды (7,8-8,4), большая буферная емкость, наличие микро- и макроорганизмов, локальное увеличение концентраций ионов водорода и растворенного кислорода в результате фотосинтеза высших растений и жизнедеятельности микро- и макроорганизмов также являются свойствами морской воды [67, 68].

В последнее время в технических данных на воду указывают также степень загрязненности воды органическими и неорганическими промышленными отходами (содержание битуминозных веществ и отходов нефтехимических производств, в воде может достигать 0.04-0.06%, некоторых серосодержащих веществ -4-5%).

Среды, содержащие хлориды, сульфаты, карбонаты, вызывают коррозию трубопроводов, оборудования, а также способствуют питтингообразованию, сюда относится использование алюминия и его сплавов. Из практики известно, что встречается локальная коррозия в морской воде. Хлориды вызывают питтингообразование. Причина появления питтингов, по-видимому, связана с явлением точечной перфорации пассивных пленок на поверхности металла.

Потенциал питтингообразования является важной характеристикой коррозионной стойкости металлов в морской воде. Понижение потенциала питтингообразования указывает на снижение коррозионной стойкости металла. В морской воде смещение потенциала питтингообразования в отрицательную область происходит при увеличении концентрации ионов Cl^- , повышении температуры и рН, наоборот, увеличение потенциала питтингообразования связано с возрастанием буферной емкости и скорости движения воды [69, 70].

Оборудования, эксплуатирующиеся в контакте с морской водой,

подвергаются подповерхностной коррозии; сначала, начиная с поверхности, далее распространяется диффузией под поверхность. В результате чего процесс разрушения и продукты коррозии сосредотачиваются в определенных областях в металле или сплаве. Коррозия, которая протекает под поверхностью, вызывает расслоение и вспучивание металла. Обычно подобные разрушения встречаются в узких щелях, под слоем накипеобразных отложений, то есть в области действия кислорода. В каверне, где кислорода не хватает еще хуже. Дифференциальная аэрация для металла в области каверны становится анодом коррозионной пары, катодом служит участок поверхности металла, контактирующий с хорошо аэрированной водой. В итоге возникает микрогальваническая пара и элемент сопровождает перенос ионов хлора в анодное пространство, что еще больше усиливает процесс коррозии. Все это способствует уменьшению потенциала питтингообразования. Практическими мерами по предотвращению такого рода разрушений оборудования являются способы ликвидации с применением дифференциальной аэрации. Для этого осуществляют деаэрацию морской воды. Благоприятно также интенсивное перемешивание. Эти способы позволяют уменьшить градиент концентраций кислорода [71].

В морской воде, как это ни парадоксально, сильно загрязненные сточные воды могут привести к существенному уменьшению подповерхностной коррозии вследствие действия некоторых восстановительных веществ, например, H_2S .

Целесообразно и экономически оправданно использование нержавеющей сталей и алюминиевых сплавов, не подверженных подповерхностной коррозии в качестве конструкционных материалов оборудования химических производств, если это происходит при контакте с морской водой.

В таблице 1.10 приведен усредненный состав морской воды и в таблице 1.11 стационарные потенциалы некоторых металлов и сплавов в

морской воде указанного состава.

Таблица 1.10 – Основные ионы, присутствующие в морской воде [67, 70]

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

Общеизвестно, что морская вода является весьма нестабильной по своему составу. На её состав влияют географическое положение моря или океана, времена года, температура, микро-и макрофлора и огромное количество других факторов, которые трудно учесть. Особенно различаются физико-химические характеристики вод прибрежных зон. Вода этих зон, из которой обычно создают водозаборы, является наиболее коррозионно-агрессивной из-за того, что всё больше загрязняется промышленными и бытовыми отходами [67].

В состав морской воды также входят многие органические вещества, являющиеся продуктами жизнедеятельности или разложения живых организмов, с чем и связано наличие в воде H₂S. Живые организмы могут изменять окислительно-восстановительные условия среды и pH. В результате фотосинтеза, требующего CO₂, представители морской флоры повышают pH окружающей среды, а представители фауны, для которых диоксид углерода является продуктом метаболизма, напротив, могут уменьшать pH воды. Таким образом, микро- и макроорганизмы непосредственно участвуют в коррозионном процессе, ускоряют или замедляют этот процесс. Отложения мертвых микроорганизмов практически всегда приводят к развитию интенсивной коррозии. Одной из причин этого является сдвиг потенциала

металла под слоем отложений в анодную область [68].

Таблица 1.11 – Стационарные потенциалы некоторых металлов и сплавов в морской воде [67-71]

Металл или сплав	<i>E</i> , мВ
Серебро (99,99% Ag)	+49
Никель (99,6% Ni)	+46
Латунь <i>SoMs</i> 70 (0% Си)	+28
Латунь <i>Ms</i> 63	+13
Сплав <i>Monel K</i>	+12
Медь (99,98% Си)	+10
Алюминиевая бронза <i>AlMBz</i> 10	-1
Нержавеющая сталь X12CrNi8 9	-45
Титан (99,9% Ti)	-111
Нержавеющая сталь X22CrNi 17	-134
Свинец (99,9% РЬ)	-259
Цинк (98,5% Zn)	-284
Сплав Al-Cu-Mg	-339
Чугун GG18	-445
Кадмий (99,85% Cd)	-519
Алюминий (99,5% Al)	-667
Сплав Al-Mg-Si	-785

При эксплуатации оборудования контактируют с морской водой, на поверхности можно найти осадки неорганического происхождения, их количество, структура определяются температурой, Рн-среда - концентрацией сероводорода, кислород - химическим составом морской воды, а также содержанием в ней взвешенных твердых частиц.

Такие отложения значительно влияют на процесс коррозии и затрудняют диффузию кислорода к поверхности металла. Поры в слое отложений, образующие своего рода капилляры, способствуют поступлению морской воды к поверхности металла. Капиллярный эффект станет

значительным, если размеры частиц отложений будут меньше. В порах адсорбируются многие коррозионно-агрессивные элементы морской воды. Минералогическая природа и смешиваемость также являются факторами, влияющими на скорость коррозии. В слое морской воды, непосредственно контактирующей со слоем отложений, рН меньше, чем в объеме воды в целом, и меньше, чем в воде, заполняющей капилляры в слое отложений [68, 69].

Одновременное действие всех факторов приводит к тому, что влияние поверхностных отложений на скорость коррозии становится непредсказуемым.

В современной промышленности широко используется алюминий и его сплавы. Алюминиевые сплавы используют в химической промышленности для изготовления деталей теплообменной аппаратуры, эксплуатируемых в контакте с морской водой. Коррозионная стойкость алюминия в относительно узком интервале рН является особенностью его электрохимического поведения. Диаграмма на рисунке 1.5 в координатах потенциал-рН показывает условия протекания коррозии и границы коррозионной стойкости алюминия в морской воде. Отсутствие коррозионного процесса характеризуется на диаграмме областью коррозионной стойкости (областью инертности) и областью пассивности. В области пассивности на поверхности алюминия имеется барьерная пленка состава $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ [69].

Как конструкционный материал сам алюминий на практике используется редко из-за недостаточной стойкости его в морской воде к общей коррозии и питингообразованию, а также из-за невысоких механических характеристик. Гораздо чаще используются алюминиевые сплавы, превосходящие чистый алюминий по большинству показателей. Сплавы алюминия с магнием ($\geq 4\%Mg$), например, имеют срок службы в морской воде до 10 лет.

В качестве конструкционных материалов, стойких к морской коррозии,

используются в первую очередь алюминиевые сплавы состава (в %): а) Mg(0.6), Si (0.9), Си (0.25), Al; б) Mg (4 - 5), Al; в) Mg (5), Си (0.01), Mn (0.10), Si (0.10), Cr (0.10), Al. Последний сплав используется особенно часто.

Показано, что скорость движения воды и концентрация растворенного кислорода, pH среды, а также длительность эксплуатации оборудования и механизмов являются основными параметрами, которые определяют интенсивность и характер коррозии алюминия и его сплавов в морской воде. Например, если увеличивать скорость движения воды до 1.6 м/с, скорость коррозии некоторых алюминиевых сплавов увеличивается до 9.0 мм/год. Известно, чем ниже концентрация кислорода, тем коррозия протекает медленнее и эффективнее торможения. Низкие концентрации кислорода эффективнее замедляют коррозию; желательно, чтобы содержание кислорода не превышало $4.0 \cdot 10^{-4}$ % [70].

Ряд внешних факторов может вызвать локальную коррозию алюминиевых сплавов. К ним относятся, в первую очередь, неравномерная аэрация поверхности, наличие отложений. Интенсивная коррозия сплавов всегда наблюдается также на границе металл-вода-воздух. Наибольшую агрессивность по отношению к алюминию и его сплавам проявляет вода южных морей.

Основными видами локального разрушения алюминиевых сплавов являются питтингообразование и межкристаллитная коррозия, причем питтинговая коррозия снижается с увеличением pH морской воды от 6,5 до 8,0 [71].

Следует помнить, что потенциалы питтингообразования алюминия, алюминиево-магниевых и алюминиево-магниево-марганцевых сплавов в морской воде практически не зависят от их химического состава. Поведение этих сплавов в морской воде различно, и они имеют неодинаковые потенциалы коррозии. Потенциал питтингообразования алюминиево-цинково-магниевых сплавов ниже, чем у других алюминиевых сплавов. Для этого же сплава область пассивации наиболее узкая. Коррозионное

поведение всех алюминиевых сплавов в морской воде является общим тем, что оно, как правило, протекает с катодным контролем [72].

Для большинства алюминиевых сплавов зависимость скорости коррозии от времени практически имеет один и тот же характер. Первые сутки при контакте материала с морской водой коррозия сильная, а затем интенсивность падает особенно для сплава AA5052, коррозия усилена первые 15-17 суток, после чего редко падает, т.к. на поверхности образуется защитный слой, включающий вплоть до бактерий [73].

На коррозионное поведение алюминиевых сплавов большое влияние оказывает термическая обработка. Например, отечественный алюминиевый сплав 1420 после закалки с охлаждением 1г на воздухе и старения в течение 5 ч при 120⁰С приобретает очень высокую стойкость к коррозионному растрескиванию и межкристаллитной коррозии в морской воде, но подвергается питтинговым поражениям. Установлено, что ответственными за коррозионное поведение этого сплава являются фаза Si (Al₂MgLi) и обедненный твердый раствор [74].

При сравнении коррозионной стойкости различных алюминиевых сплавов приходим к выводу: коррозия чистого алюминия и трёхкомпонентного сплава Al-Mg-Si выше по сравнению Al-Mg. Добавка меди в некоторых алюминиевых сплавах повышают их коррозионную стойкость. Не разрешается контакт алюминиевых сплавов с другими металлами. Обычно это сопровождается интенсивным разрушением сплава. Можно исключить из этого контакта алюминиевые сплавы с цинком и сплавы цинка, которые не играют заметной роли в коррозии алюминиевых сплавов [74].

Для крупногабаритного оборудования в качестве конструкционных материалов используют сплавы алюминия с 3-5% Mg и 0.40% Mn или сплавы, содержащие одновременно Mn и Сг. Такие сплавы сочетают хорошие механические характеристики и достаточно высокую коррозионную стойкость в морской воде.

На коррозионную стойкость алюминиевых сплавов влияет также их структура. Повышенная стойкость характерна для мелкокристаллических сплавов с однородной структурой.

Речные воды - сложные физико-химические и биологические системы с непостоянными свойствами. Наряду с сезонными колебаниями солесодержания заметно изменяется рН воды, что зависит в основном от содержания CO_2 (зимой рН воды имеет значение от 6,8 до 7,7, летом — от 7,6 до 8,8).

Судя по химическому составу, все речные воды - это типичные электролиты с различным содержанием ионов. Электропроводность природных вод (в том числе и речных) достаточно высокая. Коррозия металлов в таких средах должна протекать с преимущественным восстановлением кислорода на катоде. Для бескислородных природных сред, в том числе и для сероводородных возможен процесс коррозии с восстановлением водорода.

Качество речных и сточных вод определяется количеством и видом поступающих в них компонентов из почвы, воздуха, а также вод и коммунальных промышленных предприятий. Дело в том, что количество поверхностных вод, бассейнов рек меняется с течением времени года в зависимости от периода снеготаяния паводков дождей и прочих [74].

Реакционноспособный металл алюминий имеет высокое сродство к кислороду. В нейтральных водных средах он достаточно устойчив благодаря образованию на его поверхности защитной оксидной пленки. В аэрированной воде алюминий склонен к самопассивации. Такие параметры, как высокая температура и давление, сильно вызывают коррозию алюминия в водных средах.

На рисунке 1.11 приведена упрощенная диаграмма Пурбе для системы $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$. На диаграмме сплошными линиями (1-5) ограничены области, в которых в зависимости от рН вероятен процесс образования на алюминии оксидных пленок. Стабильность воды обозначает пунктирными линиями пределы. Анализ диаграммы Е-рН позволяет определить условия термодинамической возможной коррозии алюминия с образованием Al^{3+} при

низких значениях pH и ионов AlO_2^- при высоких значениях pH. Можно оценить условия возникновения пассивного состояния при образовании пленок гидраргилита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или условия отсутствия коррозии при больших отрицательных потенциалах металла. Необходимо помнить, что диаграмма Пурбе показывает зависимость E-pH исследуемой системы в нейтральной среде без участия активаторов коррозии [70-75].

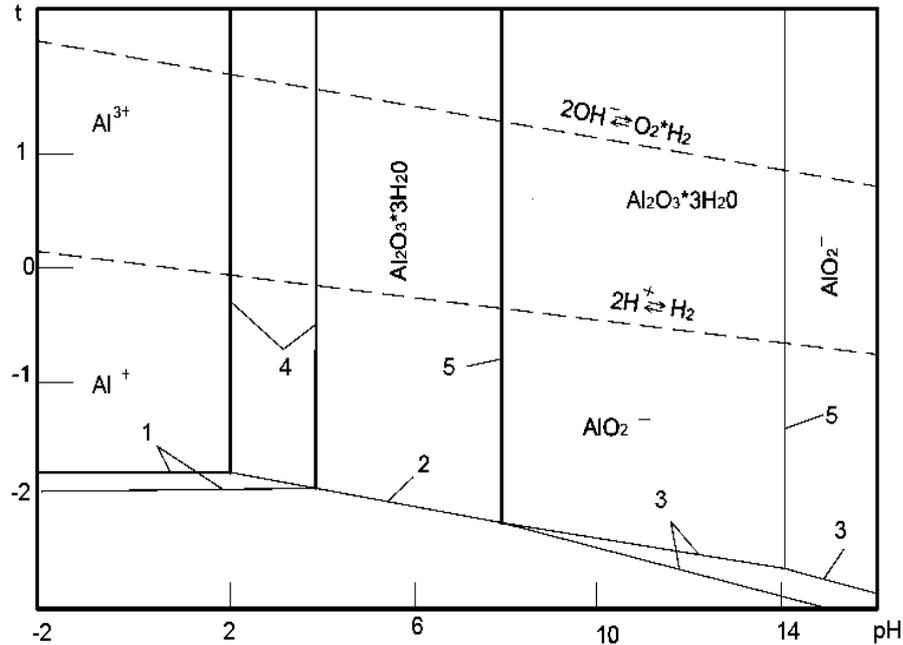


Рисунок 1.11 – Диаграмма "потенциал - pH" равновесия для системы Al-H₂O при 25 °С и 0,1 Мпа

Электрохимические реакции:

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

Алюминий и его сплавы, контактирующие с речной водой, могут подвергаться следующим формам коррозии: общему разрушению металла, питтингообразованию, межкристаллитной коррозии, нитевидной коррозии, расслаивающей коррозии.

Наиболее распространенным видом коррозионного разрушения

алюминия и его сплавов считается питтингообразование. В некоторых почти нейтральных водных средах питтинговая коррозия распространяется вследствие того, что раствор в очаге поражения становится кислым (образуются ионы H^+), и защитная оксидная пленка не может формироваться на поверхности металла.

Воды, содержащие карбонаты, хлориды и меди способствуют развитию питтингообразования. Медь особенно влияет отрицательно на коррозию алюминия в водах большой жидкости, например, концентрация ионов 0.02 мг/л может привести к питтингообразованию. Следует заметить, что растворимость меди в мягкой воде выше, и, следовательно, имеет большую коррозионную агрессивность. В некоторых случаях образовавшийся питтинг на поверхности алюминия может развиваться в тех средах, которые сами по себе не способны вызвать коррозию. Скорость роста коррозии в речных водах зависит от глубины, глубина поражения снижается во времени. Если вода движется, например, со скоростью более 0.3м/сек, питтингообразование либо прекращается, либо сильно замедляется. Показано, что на развитие образования питтинга влияет температура: чем больше температура, тем выше питтингообразование. Однако в жестких агрессивных средах при 50°C вследствие образования защитных оксидных пленок питтингообразование подавляется [75].

На межкристаллитной коррозии алюминия и его сплавов сильно влияют элементы примеси, и происходит сегрегация в области границ кристаллитов сплава [73,74]. Следует отметить, что небольшие добавки не так сильно повышают межкристаллитную коррозию сплавов алюминия. Межкристаллитное разрушение понижается в результате правильного ведения режима термообработки и соблюдения параметров технологии производства металлов и сплавов.

Контакт алюминия и его сплавов с речными водами может вызвать нитевидную коррозию, незащищенные части поверхности заполняются

продуктами коррозии или проникают под слои покрытия. Данный вид коррозии встречается редко.

В химической промышленности широко применяются трубы из алюминиевых сплавов. При движении потока воды со скоростью до 3 м/с коррозионные и эрозионные потери алюминия незначительны и использование таких труб целесообразно. Однако алюминиевые трубы склонны к биологическому обрастанию в большей степени, чем латунные, особенно при невысоких скоростях движения воды. Для борьбы с обрастанием воду хлорируют до содержания хлора в воде 0.5-1 мг/л. При таком содержании хлора не интенсифицируются коррозионные процессы на поверхности алюминия. Водородный показатель (рН) воды при хлорировании изменяется от 4 до 9.

На коррозионную стойкость алюминия влияет растворенный кислород в воде. При деаэрации воды потенциал алюминия переходит к пассивному состоянию. Содержание кислорода в воде в количестве 8-10 мг/л (соответствует насыщению воды воздухом), прогрессирует потенциал коррозии Al, и, однако, сохраняется в пределах пассивной области. При аэрации растворов, где содержание хлорид ионов равняется 0.01 моль/л и выше, потенциал коррозии будет располагаться в пределах зон активного растворения. На интенсификации катодных процессов сыграет большое содержание кислорода, и она способствует увеличению потенциала коррозии алюминия и скорости анодного растворения металла в активном состоянии. Например, увеличение парциального давления кислорода P_{O_2} с 0.1 до 2.3 МПа приводит к возрастанию скорости коррозии чистого алюминия (99,00%) в речной воде [75].

Аэрация нейтральных вод не лучшим образом является условиями формирования защитных оксидных пленок на алюминии и его сплавах. Поэтому необходимо прибегать к деаэрации, которая более-менее обеспечивает эффективную защиту металлов. С помощью гидразина

возможно связывание кислородом химически, при этом он не оказывает коррозионного действия на алюминий и его сплавы.

При изучении коррозии металлов необходимо учитывать основу законов гидродинамики, где мы имеем дело с газовыми и жидкими средами (потоками). Поэтому что на скорость коррозии металлов оказывает режим движения потоков (ломинарность или турбулентность). Турбулентный режим как режим завихрения потока увеличивает транспортировку веществ из объема к поверхности (кислорода, ионов галогенов и прочих). Или, наоборот, из поверхности транспортируется в объем. Количественной мерой режима течения потока является критерий числа Рейнольдса. Критерий Рейнольдса характеризует гидродинамический режим потока и является мерой отношения сил инерции и внутреннего трения. Режим потока меняет толщину диффузионного слоя, который может лимитировать скорость коррозии. С увеличением критериев Рейнольдса (Re) увеличивается предельный ток диффузии и тока коррозии. Например, при изучении сплава Al-Zn (содержание Zn-2.5 мас.%) в среде 53 г/л хлоридов и $pH = 8.2$ при скорости движения потока 2 м/с не было фиксировано изменение скорости коррозии. Однако в дальнейшем при увеличении скорости движения воды скорость общей и местной коррозии заметно увеличилась: скорость коррозии при скорости воды 24 м/с возросла на два порядка [72, 75].

Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов системы

Al-Fe [76-78].

Потенциал электрода изменяется незначительно, поскольку потенциал $FeAl_3$ составляет $-0,4 \div -0,5$ В, а для алюминия $-0,8$ В коррозионная стойкость сплавов уменьшается между алюминиевой матрицей и $FeAl_3$ [76]. Влияние фазы $FeAl_3$ очень велико, потому что к твердому раствору добавляется несколько процентов железа, которое разделяется на границе зерен и субзерен, что может привести к образованию МКК [77]. Последующие

добавки, образующие рассеянные частицы FeAl_3 , изменяют коррозионные свойства с межкристаллитной до питтинговой [78].

В таблице 1.12 приведены результаты электрохимических исследований алюминиевых сплавов с железом, полученные по методике, описанной в [78]. Все потенциальные значения н.в.э. пересчитываются. Увеличение количества железа в алюминии естественным образом сдвигает потенциал свободной коррозии, питтингообразования и репассивации в положительный диапазон значений.

Таблица 1.12 – Влияние железа на коррозионно-электрохимические характеристики алюминия в среде электролита 3%-ного раствора NaCl [78]

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

Влияние олова на анодное поведение алюминиевых сплавов.

Влияние олова на коррозионную стойкость алюминия в кислых и щелочных растворах. В растворе хлорида натрия была исследована питтинговая коррозия сплава алюминия с оловом [79]. Потенциал электрода Al и Sn по отношению к каломельному электроду соответственно равняется - 0.25 и 0.50В. Несмотря на все это, потенциал алюминия может снижаться до - 1,72 В.

Al-Sn сплавы были изготовлены из чистого алюминия (99,99) и олова (99,95). Сплав Al-Sn сплавлялся из чистых компонентов. Содержание олова в сплаве составляло 0.01–0.1%, его коррозию исследовали в растворе NaCl.

Образцы сплавов предварительно гомогенизировались при температуре 600⁰C в течение 36 часов. Далее проводилась закалка в воде, снижая температуру воды до 0⁰C. После чего исследовались коррозионные и электрохимические поведения сплавов.

Для сплавов Al-Sn потенциодинамические кривые регистрировали в деаэрирующем растворе 0,5 н. хлорида натрия с pH 2,1; 3.1 и 6.0. Затем были рассчитаны катодные токи и потенциал репассивации (E_p) для Al, Sn, а также для сплава с содержанием олова 0.1%. Было отмечено, что при высоких величинах pH катодное восстановление пленок продолжается медленно.

Выяснилось, что кислотность может влиять на потенциал пробоя. Для исследованного сплава потенциал пробоя в пределах pH от 6 до 2.2 изменялся от 1.12 до 1.23В. Когда pH сохраняется постоянно, концентрация Sn в сплаве падает. Увеличивается потенциал пробоя в положительную сторону. При изменении концентрации олова, скажем от 0.1 до 0.01 мас.%, тогда и потенциал пробоя может изменяться в пределах -1.12 до -0.65В. Когда поляризация длится долго, в сплавах можно заметить локальную коррозию.

Авторы [80] определили степень коррозии гравиметрическим методом по ГОСТ 9017-74 в 3%-ом растворе NaCl. Образцы на полную коррозию испытывали методом гравиметрической потери массы (на трех параллельных образцах). Величина коррозии указана в таблице 1.13. Как видно из таблицы 1.13, чистый алюминий имеет минимальную скорость коррозии. Повышение содержания олова увеличивает скорость коррозии сплавов, особенно в двухфазной области, где увеличение составляет несколько порядков. Что касается однофазных сплавов, содержание олова достигает 0.02% достаточно стойки. Все испытанные сплавы с течением времени подвергаются коррозии, их скорость падает. В таблице 1.13 приведен анодный процесс - ионизация

алюминия, вызванной появлением в сплавах избыточной катодной составляющей.

Проведенный химический анализ подтверждает, что в коррозионной среде олово отсутствует. Металлографический метод исследования показал равномерный характер протекания коррозии сплавов, однако питтинг не обнаружен. В результате рентгенофазового анализа поверхности образцов с содержанием 5.0 мас.%, Sn после выдержки в течение 3-х месяцев в коррозионной среде обнаружен β -Sn и бёмита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [81].

Таблица 1.13 – Состав сплавов Al-Sn и средняя скорость коррозии [80]

Содержание олова, мас.%		Скорость коррозии, г/(м ² · ч), при длительности испытаний		
По шихте	По анализу	1 мес.	3 мес.	6 мес.
-	-	0.00037	0.00018	0.00012
0.01	0.0049	0.0133	0.00562	0.00267
0.02	0.028	0.0146	0.00542	0.00255
0.5	0.47	0.0696	0.0264	0.0149
1.0	0.71	-	0.0260	0.0147
3.0	2.0	0.1275	0.0726	0.0405
5.0	4.4	0.3363	0.1579	0.1038

В работе [82] приведено в интервале концентраций (0.0025-75 %) подробное исследование указанного сплава с добавкой олова. Были использованы Al марки А5, а Sn марки ч.д.а. Сплавление компонентов в лабораториях шахтных печей марки СШОЛ.

В качестве коррозионной среды использовался 3%-ный NaCl. Поляризация образца сплава проводилась в потенциодинамическом режиме при скорости развёртки потенциала 10 мВ/с. Потенциодинамические кривые снимались из такого расчета, чтобы охватить анодные ветви, т.е. от значения

потенциала $-2В$ в положительном направлении до достижения потенциалов, относящихся к питтингообразованию. Полученные результаты представлены в таблице 1.14.

Таблица 1.14 – Электрохимические характеристики (х.с.э.) сплавов системы Al-Sn [82]

Sn, мас.%	-Ест. за 6 час.	-Енп	-Епп	-Епо	-Ереп	$i_{нп}$	$i_{пп}$
	мВ					мА/см ²	
0	985	1700	1420	680	720	1.90	0.48
0.0025	995	1750	1550	820	830	1.19	0.38
0.005	1000	1780	1550	820	830	1.19	0.35
0.015	1095	1750	1540	820	830	1.20	0.37
0.025	1090	1750	1550	830	850	1.20	0.37
0.05	1085	1740	1600	820	850	1.25	0.38
0.1	1080	1740	1500	1010	1040	1.40	0.40
0.2	1085	1740	1500	1120	1150	1.60	0.40
0.4	1070	1720	1500	1220	1140	2.10	0.42
0.6	1075	1720	1500	1400	1500	2.64	0.42
0.8	1065	1720	1500	1440	1550	2.80	0.43
1.0	1060	1720	1500	1500	1650	3.22	0.42
1.5	1065	1720	1550	1500	1650	3.24	0.42
25.0	1060	1730	1550	1500	1700	3.24	0.43
50.0	1050	1730	1540	1500	1700	3.26	0.43
75.0	1045	1730	1550	1500	1700	3.28	0.43

Легирующий компонент олова в алюминии смещает потенциал коррозии в отрицательную область. Самой эффективной добавкой считается олово с концентрацией до 1.5 мас.%. Показано, что в течение 60 мин пассивная пленка полностью формируется и почти не зависит от добавки олова.

На величину потенциала $E_{п.о.}$ и $E_{реп}$ алюминия сильно влияют добавки олова. Олово смещает потенциал электрода-образца в отрицательную

сторону. Концентрация олова в количестве 0.1 мас.% обеспечивает подобный сдвиг потенциала.

Величины потенциалов начала и полной пассивации с увеличением содержания олова в алюминии практически не изменяются. Точки на потенциодинамических кривых практически не меняют свои положения.

Влияние свинца на анодное поведение алюминиевых сплавов.

Методом [82] проведено электрохимическое исследование сплавов системы Al-Pb с 0.2 мас.% свинца в 3%-ном растворе NaCl. Результаты представлены в таблице 1.15.

Как показал опыт, электродные потенциалы образцов сплава Al-Pb изменяются в течение 12 часов с начала опыта. Однако сильно электродный потенциал изменяется в первые часы опыта. В дальнейшем, в среде хлорида ионов выдержка не сказывается практически на значения потенциала. На чистом свинце время выдержки сказывается меньше всего.

Таблица 1.15 – Электрохимические характеристики (х.с.э) алюминиевых сплавов со свинцом. Скорость развёртки потенциала 10 мВ/с [82]

Pb, мас. %	-E _{ст.}	-E _{нп}	-E _{пп}	-E _{по}	-E _{реп.}	i _{нп}	i _{пп}
	В					мА/см ²	
-	985	1.700	1.420	0.680	0.720	1.90	0.48
0.0025	980	1.690	1.400	0.670	0.690	0.80	0.30
0.005	980	1.680	1.400	0.670	0.680	0.82	0.30
0.015	975	1.680	1.390	0.660	0.690	0.90	0.30
0.025	970	1.660	1.390	0.660	0.690	0.92	0.30
0.05	960	1.660	1.400	0.670	0.690	0.90	0.30
0.1	950	1.670	1.390	0.660	0.680	0.90	0.30
0.2	945	1.660	1.390	0.660	0.680	0.92	0.32

Смещение электродного потенциала при добавке свинца в алюминии из-за малой растворимости свинца происходит незначительно в положительную сторону. Однако для Al-Pb-ых сплавов потенциалы репассивации и питтингообразования более положительные по сравнению с Al-Sn сплавов. Например, уменьшение значения плотности тока пассивации при добавке свинца в алюминий связано с образованием плотной защитной пленки на поверхности, и данный эффект в два раза выше, чем у сплава Al-Sn. Необходимо помнить, что перенапряжение выделения водорода на свинце больше по сравнению с оловом [82].

1.6. Выводы по обзору литературы и постановка задач

Анализ работы отечественных и зарубежных исследователей (обзор литературы) показывает, что алюминиевые сплавы по своим свойствам и структурообразованию вполне могут быть применены в машиностроении, авиастроении и др. отраслях производства. Коррозионная стойкость многокомпонентных алюминиевых сплавов исследована, но больше всего носит частный характер. Всесторонне коррозионная стойкость и другие свойства двойных и тройных сплавов алюминия исследовались недостаточно. Поэтому всесторонние исследования, такие как коррозионная устойчивость, теплоемкость, электропроводность и др. свойства алюминиевых сплавов являются актуальной задачей. Как известно, из других источников ранее исследовалось окисление сплава $Al_{2,18}Fe$ со свинцом, оловом и висмутом в твердом состоянии.

Надо отметить, что потери металлов и сплавов от коррозии в денежном выражении составляют миллионы долларов в год. Состояние изученности различных свойств сплавов системы алюминий-железо, на наш взгляд, тоже требует доработки, т.к. ряд марок алюминия и его сплавов содержит определенное количество железа и трудно их выделить из алюминия.

В литературе нет сведений о физико-химических свойствах литейных алюминиево-кремниевых сплавов систем Al-Si, Al-Fe, которые

характеризуются хорошими литейными характеристиками и высокой герметичностью.

Выполненный обзор литературы показывает, что имеются неполные сведения о структурообразовании, теплофизических, физико-механических свойствах и окисляемости алюминиевых сплавов систем Al-Sn (Pb,Sb,Bi) и сплавов АК8, АЖ4.5 с добавками указанных легирующих элементов. Также не имеется информации о коррозионном поведении сплавов вышеуказанных систем. Следовательно, систематизация данных по различным свойствам указанных сплавов требует проведения цикла исследований.

На основе вышеизложенного ставится задача – синтезировать двойные алюминиевые сплавы систем Al-Sn (Pb,Sb,Bi) и сплавов АК8, АЖ4.5 с легирующими добавками олова, свинца, сурьмы и висмута с учетом диаграмм состояний данных систем; провести исследование их физико-химических свойств и установить влияние состава, температуры и характера среды на них.

На основе проводимых исследований подобрать оптимальный состав вышеуказанных алюминиевых сплавов с добавками олова, свинца, сурьмы и висмута, отличающихся высокой коррозионной стойкостью, в среде электролита NaCl и в атмосфере воздуха при высоких температурах.

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

2.1. Аппаратура и методика исследования теплоемкости твердых тел

В настоящее время алюминиевые сплавы широко используются в различных областях промышленности и вызывают интерес исследователей. Несмотря 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, которые 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» [76, 77, 83].

Человечеству с начала 20 века известны алюминиевые сплавы, которые стали применять в различных областях промышленности. Были исследованы диаграммы состояния алюминиевых двойных, тройных сплавов, их физико-химические свойства, прочностные свойства и др. Однако отсутствуют данные о температурной зависимости теплоёмкости сплавов алюминия с переходными металлами. Недостаточно исследованы теплоемкости чистых металлов, которые можно получить в режиме «охлаждения». Не были рассчитаны термодинамические характеристики многих алюминиевых сплавов, что крайне важно для определения энергозатрат при производстве самих сплавов, а также при эксплуатации конструкционных изделий, изготовленных из указанных материалов. Особенно важно при составлении теплового баланса оборудования, изготовленных из алюминиевых сплавов. Благодаря исследованию образцов в режиме «охлаждения» даются предпосылки для расчета тепловых потерь [84].

Теплоемкость представляет собой одну из важнейших физических свойств твердых тел, характеризующих 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. [34].

В литературе существует много методов экспериментального изучения физических свойств твердых тел, характеризующих 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, сопровождающуюся 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 пределах не имеется простого математического соотношения. Для этого наиболее точные выражения выведены в виде формул или функций Дебая, Эйнштейна и Нернста-Линдемана, которые основаны на квантово-механических представлениях о строении материи. При высоких температурах теплоемкость веществ более сложной структуры отклоняется от теории Дебая. Теория нагрева тонких изделий в условиях свободной конвекции освещена в работах [85-87].

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 [87].

В работе используется оригинальный метод, который основан на принципе определения удельной теплоемкости неизвестного образца по известной удельной теплоемкости другого образца (эталона) при высоких температурах [88-93, 1-3-А]. 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 объёмом dV металла за время $d\tau$, равно

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

где C_p^0 - удельная теплоёмкость металла;

ρ - плотность металла;

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

Величину δQ можно подсчитать, кроме того, по закону Ньютона-Рихмана:

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

где dS - элемент поверхности,

T_0 - температура окружающей среды,

α - коэффициент теплоотдачи.

Приравнивая выражения (2.1) и (2.2), получим

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

Количество тепла, которое теряет весь объем образца, равно

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

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

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

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

или

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

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

S – площадь поверхности всего образца.

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

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

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

$$C_{P1}^0 = C_{P2}^0 \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}, \quad (2.8)$$

где $m_1 = \rho_1 V_1$ – масса первого образца, $m_2 = \rho_2 V_2$ – масса второго

образца, $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1, \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ – скорости охлаждения 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 нагретого тела к менее нагретому - это процесс, стремящийся к установлению термодинамического равновесия в системе, состоящей из огромного числа частиц, то есть это релаксационный процесс, который можно описать по времени экспонентой. В нашем случае нагретое тело передает свое тепло окружающей среде (т.е. телу с бесконечно большой теплоёмкостью). Поэтому температуру окружающей среды можно считать постоянной (T_0). Тогда закон изменения температуры тела от времени τ можно записать в виде $\Delta T = \Delta T_1 e^{-\tau/\tau_1}$, где ΔT – разность температур нагретого тела и окружающей среды; ΔT_1 – разность температур нагретого тела и окружающей среды в момент начала измерений, то есть при $\tau = 0$; τ_1 – постоянная охлаждения, численно равная времени, в течение которого разность температур между нагретым телом и окружающей средой уменьшается в e раз.

Измерение теплоемкости проводилось на установке¹, схема которой представлена на рисунке 2.1. 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 цилиндры длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары (4 и 5). Концы термопар подведены к цифровому многоканальному термометру (7). Цифровой многоканальный термометр подсоединен к компьютеру (8).

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

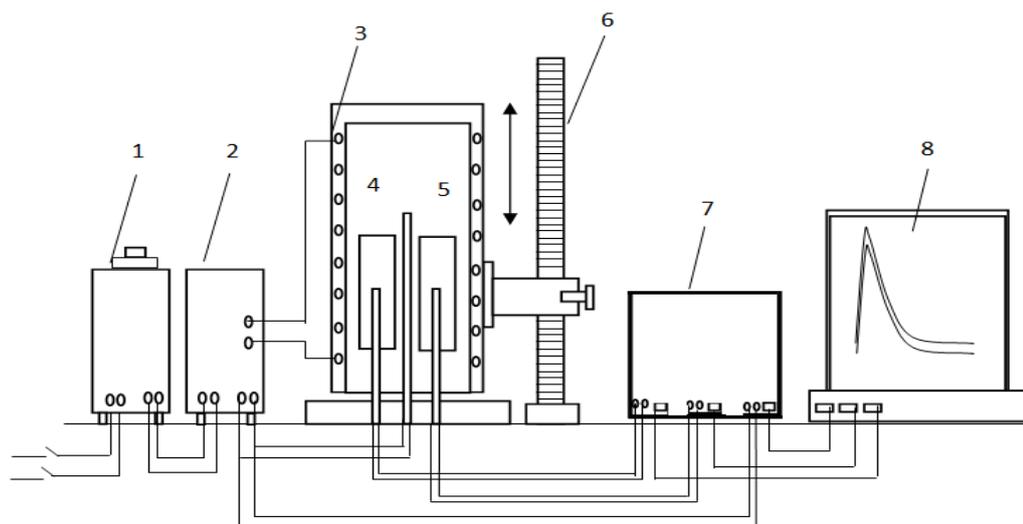


Рисунок 2.1 – Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»: 1 – автотрансформатор, 2 – терморегулятор, 3 – электропечь, 4 – измеряемый образец, 5 – эталон, 6 – стойка электропечи, 7 – многоканальный цифровой термометр, 8 – регистрирующий прибор (компьютер).

Включаем электропечь через автотрансформатор (1), установив нужную температуру с помощью терморегулятора. По показаниям цифрового многоканального термометра отмечаем значение начальной температуры. Вдвигаем измеряемый образец и эталон в электропечь и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифрового многоканального термометра на компьютере. Далее измеряемый образец и эталон одновременно выдвигаем из электропечи и с этого момента фиксируем снижение температуры. Записываем показания цифрового термометра на компьютере через фиксированное время (10с). Охлаждаем образец и эталон ниже 30°C .

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°C и $\pm 2,5\%$ – выше 400°C . Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 4 %.

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

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (2.9)$$

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

Дифференцируя уравнение (2.9) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплавов

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

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

2.2. Исследование температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций сплавов систем алюминий-олово (свинец, сурьма, висмут)

Существует множество методов, применяемых в исследовании теплоемкости твердых тел. Настоящая диссертационная работа посвящена методу сравнения кривых охлаждения исследуемого и эталонного образцов. Исследуемый образец, нагретый до температуры, ближе к температуре плавления, будет охлаждаться. Известно, что скорость охлаждения и длительность времени охлаждения зависит от теплоемкости металла или

сплава образца. Сравнить термограмму охлаждения (изменение зависимости температуры от времени) двух образцов, эталонного с известной теплоемкостью и исследуемого, которую необходимо определить.

Цель работы заключается в исследовании влияния добавок олова, свинца, сурьмы, висмута на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминия марки А7Е. Сплавы для исследования получали в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ (сопротивление шахтное опытное лабораторное), в интервале температур 750-850 °С, из алюминия марки А7Е и лигатуры на основе алюминия, содержащего 10 мас.%. Лигатуры предварительно синтезировались в вакуумной печи сопротивления типа СНВ 2.4.2/16. Из полученных сплавов в графитовую изложницу отливали цилиндрические образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм.

Сплавы алюминия марки А7Е с оловом, свинцом, сурьмой и висмутом подвергались химическому анализу на содержание основных компонентов в Центральной заводской лаборатории алюминиевой компании ОАО «ТАЛКО». Состав полученных сплавов контролировался также взвешиванием образцов до и после сплавления. В дальнейшем исследованию подвергались сплавы, у которых разница в массе до и после сплавления не превышала 2% (отн.) [99-104].

Системы алюминий-олово. Настоящая работа посвящена исследованию влияния добавок олова на температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминия марки А7Е.

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 2.2. Процессы охлаждения для всех образцов достаточно близки друг к другу, и температуры идентично уменьшаются. При охлаждении на кривых $T = f(\tau)$ для образцов из

сплавов системы алюминий-олово не обнаружены термические остановки, связанные с фазовым переходом или превращением.

При обработке кривых охлаждения экспериментальные значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk определяются в уравнении (2.9), которое приведено в таблице 2.1. Скорость охлаждения образцов рассчитывалась по уравнению (2.10). Кривые скорости охлаждения сплавов показаны на рисунке 2.3.

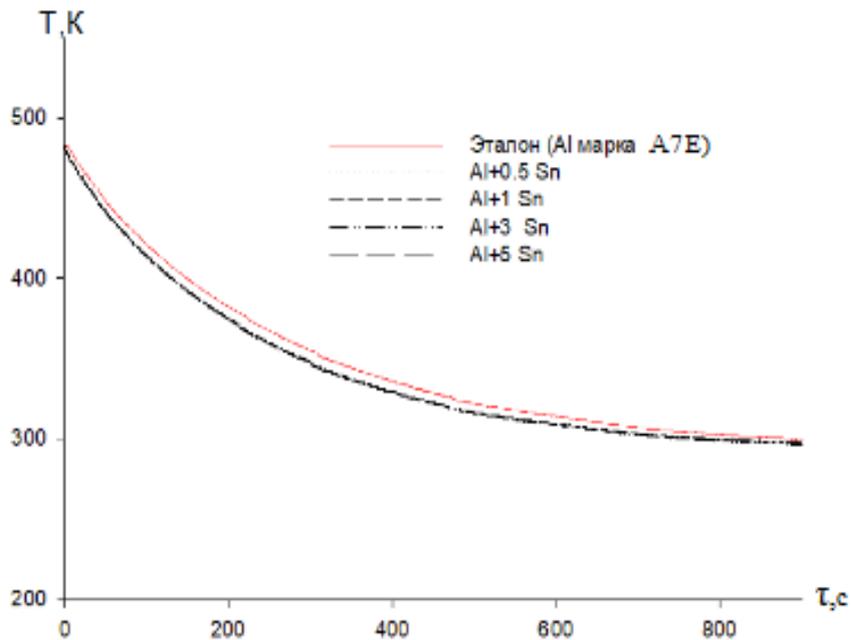


Рисунок 2.2 - График зависимости температуры образцов (T) от времени охлаждения (τ) для алюминия марки А7Е, легированного оловом

Таблица 2.1- Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (2.10) для сплавов системы Al-Sn и эталона (Al марки А7Е).

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
3.0 Sn	180,964	4.16	295,953	0,111	0,753	3,27
5.0 Sn	181,592	4.17	295,218	0,119	0,757	3,51

Определение удельной теплоемкости сплавов системы алюминий-олово проводилось по формуле (2.8). Были получены полиномы температурной зависимости удельной теплоемкости сплавов системы алюминий-олово и эталона (Al марки А7Е), описываемые уравнением типа:

$$C_{P_0}^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (2.11)$$

где a , b , c , d - эмпирические коэффициенты, найденные для каждого образца опытным путем; T -температура, при которой определяют значение теплоемкости образцов. Значения коэффициентов уравнения (2.10) представлены в таблице 2.3.

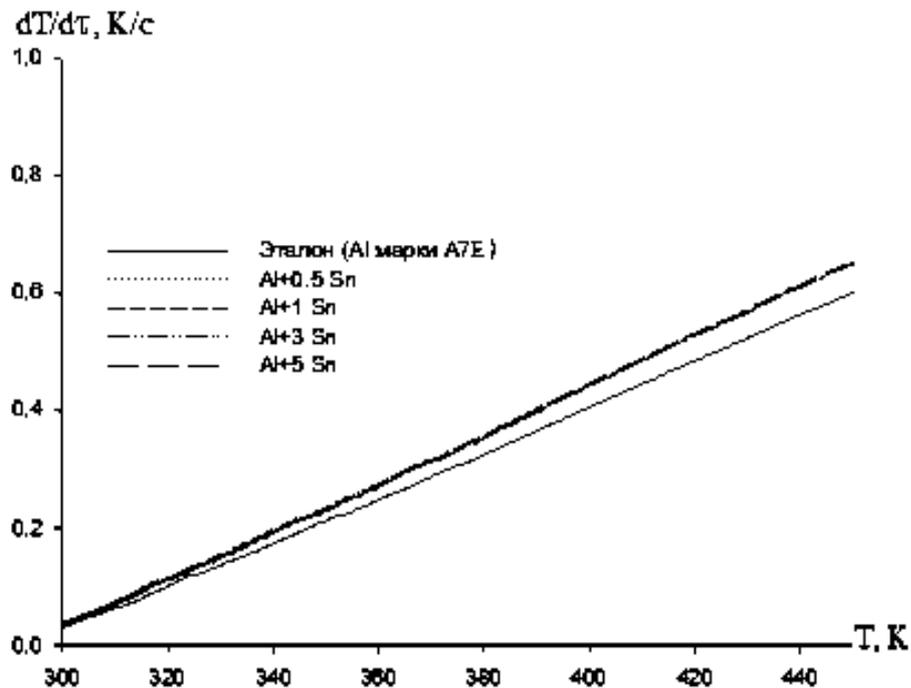


Рисунок 2.3 - Температурная зависимость скорости охлаждения алюминия марки А7Е, легированного оловом

Результаты расчета температурной зависимости удельной теплоемкости сплавов системы Al-Sn приведены в таблице 2.4 и на рисунке 2.4. Видно, что в исследованном температурном интервале теплоемкость сплавов системы алюминий-олово с ростом температуры увеличивается, а от содержания олова в алюминии уменьшается.

Таблица 2.3 - Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.11) для алюминия марки А7Е, легированного оловом, и эталона (А1 марки А7Е)

Содержание олова в алюминии марки А7Е, мас.%	a , Дж/кг·К	b , Дж/кг·К ²	c , Дж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-4}$, Дж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R, %
Эталон	690,0976	1,0123	-0,00127	0,00913	1,0
0.5Sn	-11504,181	92,60	-0,2306	1,92	0.9954
1.0Sn	-10831,6396	86,98	-0,2152	1,78	0.9958
3.0 Sn	-11562,630	92,80	-0,2305	1,91	0.9956
5.0 Sn	-10706,855	86,23	-0,2139	1,77	0.9957

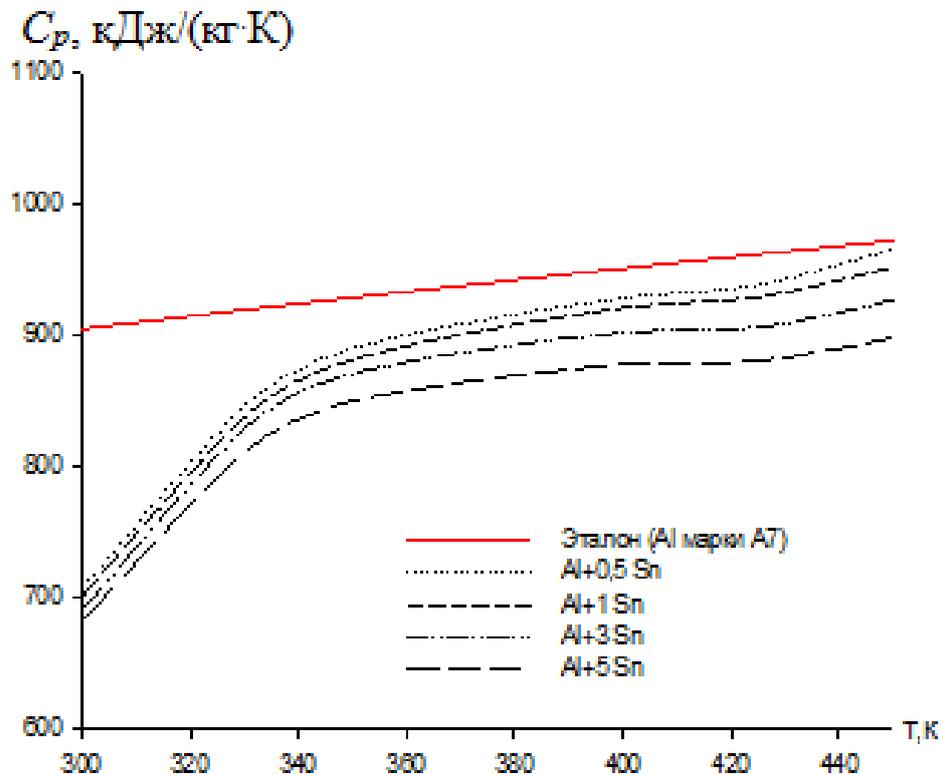


Рисунок 2.4 - Температурная зависимость удельной теплоемкости алюминия марки А7Е, легированного оловом

Таблица 2.4 - Температурная зависимость удельной теплоемкости (кДж/(кг·К)) алюминия марки А7Е, легированного оловом, и эталона (Al марки А7Е)

Содержание олова в алюминии марки А7Е, мас.%	Т.К					
	300	325	350	400	425	450
Эталон	904.14	916.2929	927.9725	950.2496	961.0184	971.6547
0.5 Sn	705.80	824.675	889.30	927.80	937.675	965.300
1.0 Sn	700.28	816.6763	881.01	920.24	928.5113	951.470
3.0 Sn	689.40	807.5094	870.275	901.40	905.5719	926.025
5.0 Sn	681.10	790.9906	849.225	877.10	879.9281	897.475

Как видно из рисунка 2.4, независимо от содержания олова в составе сплава удельная теплоёмкость до температуры 340 °К сначала возрастает, далее более-менее сохраняет постоянное значение до температуры 450 °К. Это означает, что добавка олова изменяет теплоемкость в небольшом интервале температур.

Экспериментально получив скорости охлаждения образцов и используя вычисленные данные теплоемкости сплавов системы алюминий - олово, был рассчитан коэффициент теплоотдачи α (T) для эталона (Al марки А7Е) и сплавов системы алюминий-олово по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{C_p^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}. \quad (2.13)$$

Для сплавов системы алюминий-олово температурная зависимость коэффициента теплоотдачи представлена на рисунке 2.5. Видно, что с ростом содержания олова в алюминии коэффициент теплоотдачи уменьшается.

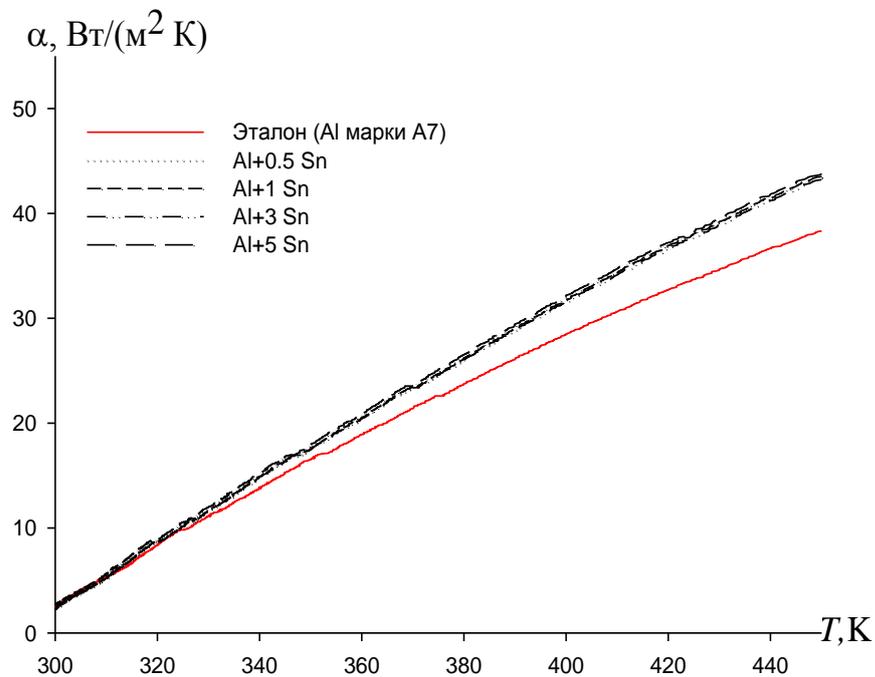


Рисунок 2.5- Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов системы алюминий-олово и эталона (Al марки А7Е)

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (2.13-2.15) для сплавов системы алюминий олово были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (2.11):

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

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

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

где $T_0 = 298,15$ К.

Результаты расчета изменений температурных зависимостей энтальпии, энтропии и энергии Гиббса через 25 К представлены в таблице 2.5 и на рисунке 2.6. Как видно из таблицы 2.5, энтальпия и энтропия исследованных сплавов системы алюминий-олово в интервале 300-450 °К от содержания олова уменьшаются, а от температуры растут, а значение энергии Гиббса имеет обратную зависимость.

Таблица 2.5 - Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминия марки А7Е, легированного оловом, и эталона (Al марки А7Е)

Содержание олова в алюминии марки А7Е, мас. %	Т.К					
	300	325	350	400	425	450
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
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
1Sn	1.2853	20.3731	41.6852	87.0279	110.1241	133.5759
3 Sn	1.2649	20.1102	41.1791	85.7965	108.3684	131.2108
5 Sn	1.2502	19.7763	40.3693	83.8352	105.7847	127.9543
	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/кг·К					
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
1Sn	0.0043	0.0653	0.1284	0.2495	0.305539	0.359152
3 Sn	0.0042	0.0645	0.12693	0.2460	0.300779	0.352998
5 Sn	0.0042	0.0634	0.1244	0.2405	0.293724	0.344406
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
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
1Sn	-0.0039	-0.86534	-3.28824	-12.7855	-19.730	-28.0423
3 Sn	-0.0039	-0.85344	-3.24634	-12.6207	-19.4624	-27.6385
5 Sn	-0.0038	-0.84065	-3.18975	-12.3636	-19.0478	-27.0284

$$T_0^* = 298,15$$

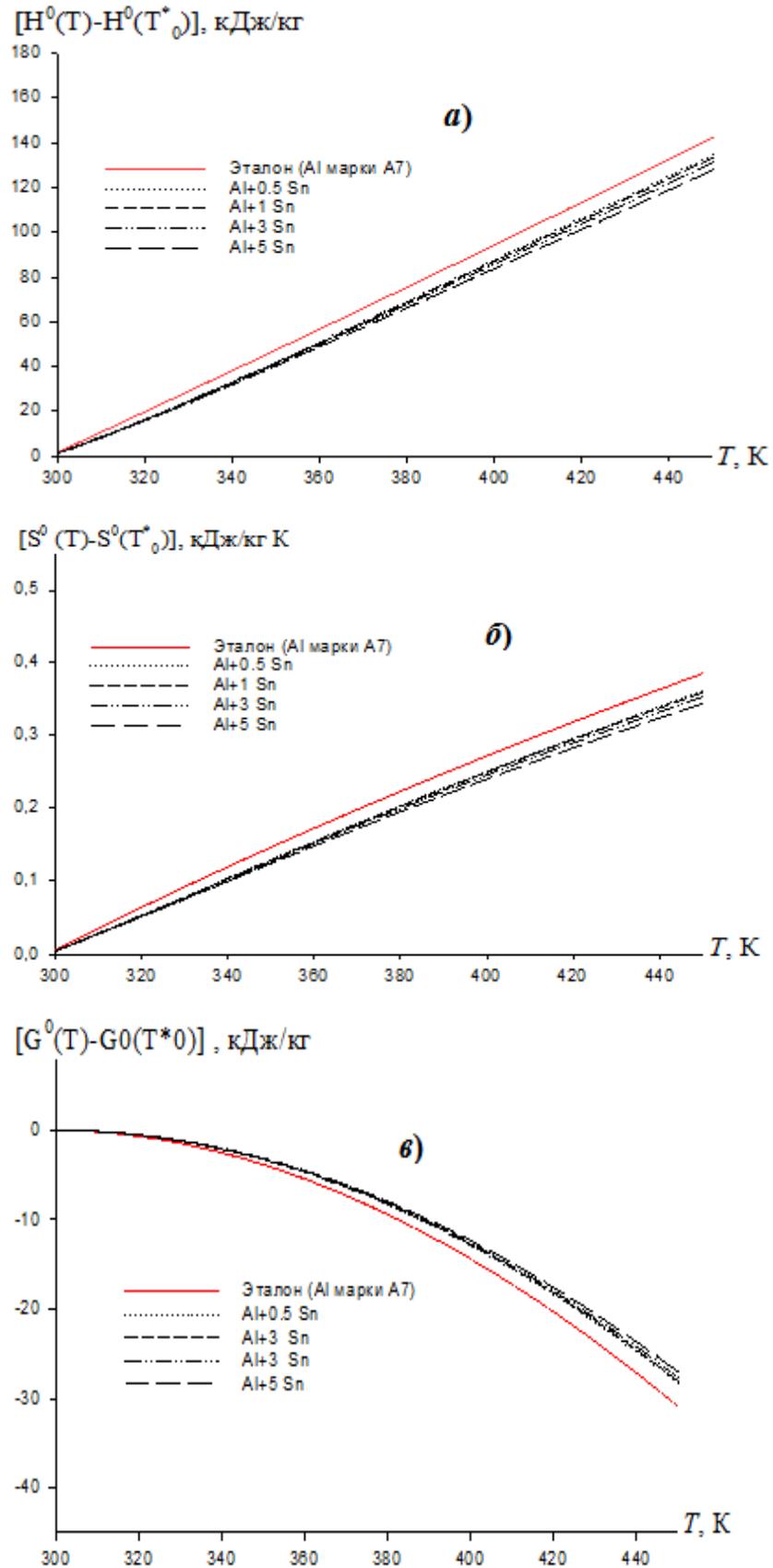


Рисунок 2.6 - Температурная зависимость изменений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) для сплавов алюминия марки А7Е с оловом.

В практическом плане добавка олова от 0.5 до 5.0% (по массе) в составе алюминия марки А7Е позволяет получить алюминиевый сплав равновесного состава с надежными и постоянными значениями физико-механических показателей.

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

Системы алюминий-свинец. Экспериментальные кривые охлаждения образцов из сплавов алюминия марки А7Е со свинцом представлены на рисунке 2.7а.

Зависимость температуры от времени $T = f(\tau)$ для образцов из сплавов Al-Pb (рисунок 2.7а) описываются уравнением вида (2.9). Дифференцируя уравнение (2.9) по τ , получаем выражение вида уравнения (2.10), с помощью которого можно определить скорости охлаждения исследованных сплавов. Иначе говоря, получаем полиномы вида (2.10) на основе термограммы охлаждения образцов, сплавов синтезированного из алюминия марки А7Е со свинцом. На рисунке 2.7 б приведенные кривые скорости охлаждения образцов из указанных сплавов.

Проведя компьютерную обработку уравнения (2.10), установили значения его коэффициентов a, b, p, k, ab, pk для исследованных сплавов, которые приведены в таблице 2.6.

Затем, используя рассчитанные значения величин скорости охлаждения образцов из сплавов по уравнению (2.8), была вычислена удельная теплоёмкость сплавов алюминия марки А7Е со свинцом. Результаты расчёта свидетельствуют, что температурная зависимость удельной теплоёмкости

сплавов алюминия марки А7Е со свинцом описывается уравнением вида (2.8) Значения коэффициентов полиномов (2.11) получены обработкой результатов их расчёта по программе Sigma Plot и представлены в таблице 2.7.

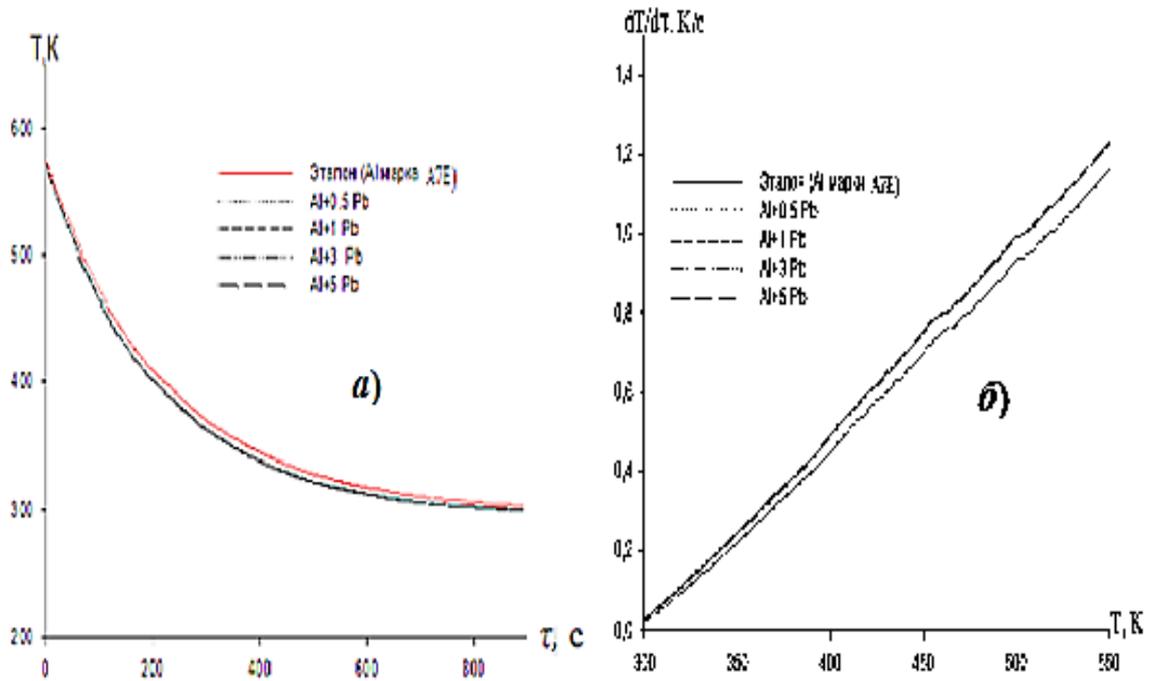


Рисунок 2.7 - График зависимости температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения (б) для образцов из сплавов алюминия марки А7Е со свинцом.

Таблица 2.6 - Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.10) для сплавов алюминия марки А7Е со свинцом и эталона (Al марки А7Е)

Содержание свинца в алюминии марки А7Е. мас. %	a . К	$b \cdot 10^{-3}$, c^{-1}	p . К	$k \cdot 10^{-5}$, c^{-1}	$a \cdot b$, $K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}$, $K \cdot c^{-1}$
Эталон	262.6646	4.81	312.0301	0.476	1.26	1.49
0.5 Pb	263.3849	5.01	307.3465	0.415	1.32	1.27
1.0 Pb	263.3848	5.01	307.2466	0.415	1.32	1.27
3.0 Pb	263.3850	5.01	307.4464	0.415	1.32	1.27
5.0 Pb	263.3846	5.01	307.0468	0.415	1.32	1.27

Таблица 2.7 - Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.11) для образцов из сплавов алюминия марки А7Е со свинцом и эталона (А1 марки А7Е)

Содержание свинца в алюминии марки А7Е, мас.%	a , Дж/кг·К	b , Дж/кг·К ²	$c \cdot 10^{-2}$, Дж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-5}$, Дж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R, %
Эталон	690.0976	1.0123	0.00127	0.09	1.0000
0.5 Рв	-2211.8440	19.9796	-0.0424	3.07	0.9934
1.0 Рв	-2081.2616	18.7996	-0.0399	2.89	0.9935
3.0 Рв	-2125.5951	19.1168	-0.0408	2.98	0.9936
5.0 Рв	-2135.2133	19.2025	-0.0411	3.00	0.9936

На рисунке 2.8 (а, б) и в таблице 2.8 представлены результаты расчёта температурной зависимости теплоемкости и коэффициента теплоотдачи сплавов алюминия марки А7Е со свинцом.

Из таблицы 2.8 видно, что с увеличением содержания свинца теплоемкость сплавов уменьшается. С увеличением температуры, наоборот, увеличивается.

Используя вычисленные данные по теплоемкости сплавов алюминия марки А7Е со свинцом и экспериментально полученные скорости охлаждения образцов, был рассчитан коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ для образцов из сплавов алюминия марки А7Е со свинцом и эталона (А1 марки А7Е) по формуле (2.15). Рассчитанная по уравнению (2.15) температурная зависимость (коэффициент теплоотдачи) сплавов алюминия марки А7Е со свинцом представлена на рисунке 2.8 б. С ростом температуры и содержания свинца в алюминии марки А7Е коэффициент теплоотдачи увеличивается.

Расчет температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплавов проводился согласно уравнениям (2.12-2.14) с использованием интеграла от удельной теплоемкости по уравнению (2.11).

Результаты расчета через 50^0K представлены в таблице 2.9 и на рисунке 2.9 (а, б, в).

Таким образом, зависимость теплоемкости от температуры является уникальным свойством каждого отдельного вещества и позволяет делать выводы о структуре молекул, их взаимодействии и энергии атомов молекулы. Увеличение теплоемкости объясняется повышением температуры с постепенным возбуждением на новых уровнях свободы молекул (колебания и вращения), которые также потребляют тепло.

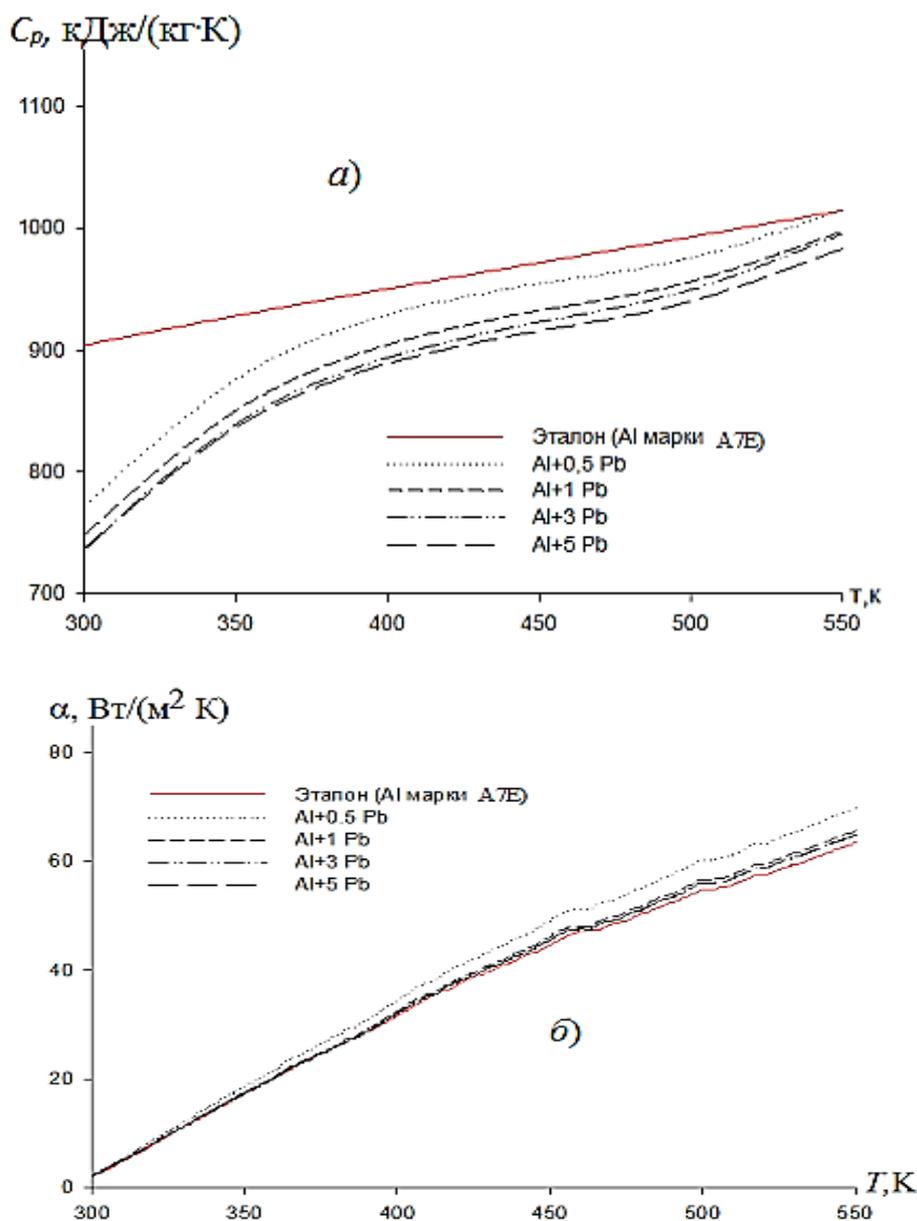


Рисунок 2.8 - Температурная зависимость удельной теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) сплавов алюминия марки А7Е со свинцом.

Таблица 2.8 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости Дж/(кг·К), сплавов алюминия марки А7Е со свинцом и эталона (А1 марки А7Е).

Содержание свинца в алюминии марки А7Е, мас.%	Т, К					
	300	350	400	450	500	550
Эталон	904,13	927,97	950,24	971,65	992,87	1014,58
0.5 Рв	771,06	875,42	928,96	954,69	975,66	1014,87
1.0 Рв	748,04	850,07	904,34	932,50	956,24	997,22
3.0 Рв	737,00	839,07	893,60	922,92	949,40	995,37
5.0 Рв	735,79	836,29	888,79	915,79	939,79	983,29

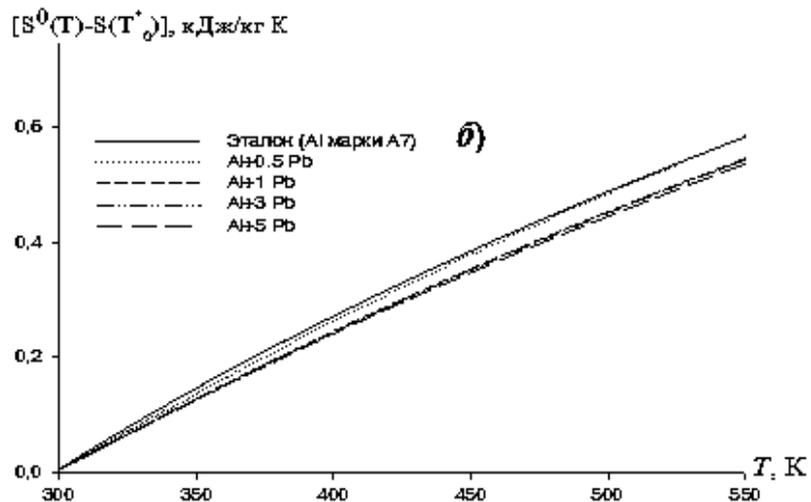
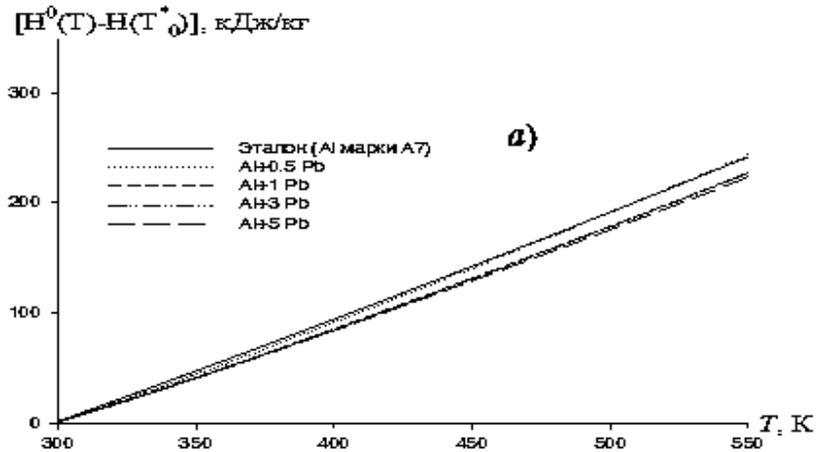
Таблица 2.9 - Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплавов алюминия марки А7Е со свинцом и эталона (А1 марки А7Е)

Содержание свинца в алюминии марки А7Е, мас.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
	Т.К					
	300	350	400	450	500	550
1	2	3	4	5	6	7
Эталон	1.6718	47.4825	94.4431	142.4929	191.6055	241.7885
0.5 Рв	1.4770	44.5238	91.6722	140.9565	191.5624	243.8267
1.0 Рв	1.3792	41.5764	85.5907	131.5754	178.7673	227.4869
3.0 Рв	1.3681	41.2877	85.0711	130.8997	178.0722	227.0047
5.0 Рв	1.3566	40.9055	84.1856	129.3595	175.7147	223.6635
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/кг·К}$						

Продолжение таблицы 2.9

1	2	3	4	5	6	7
Эталон	0.0056	0.1468	0.2721	0.3853	0.4887	0.5844
0.5 Рb	0.0049	0.1374	0.2633	0.3793	0.4859	0.5855
1.0 Рb	0.0046	0.1283	0.2458	0.3541	0.4535	0.5463
3.0 Рb	0.0045	0.1274	0.2443	0.3522	0.4516	0.5448
5.0 Рb	0.0045	0.1263	0.2418	0.3481	0.4458	0.5372
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$						
Эталон	-0.0052	-3.8897	-14.4205	-30.9026	-52.7916	-79.6517
0.5 Рb	-0.0046	-3.5788	-13.6339	-29.7408	-51.408	-78.2171
1.0 Рb	-0.0043	-3.3419	-12.7308	-27.7678	-47.9915	-73.0091
3.0 Рb	-0.0042	-3.3175	-12.6452	-27.5961	-47.723	-72.6522
5.0 Рb	-0.0042	-3.2879	-12.5242	-27.3116	-47.1934	-71.7876

$$T_0^* = 298,15$$



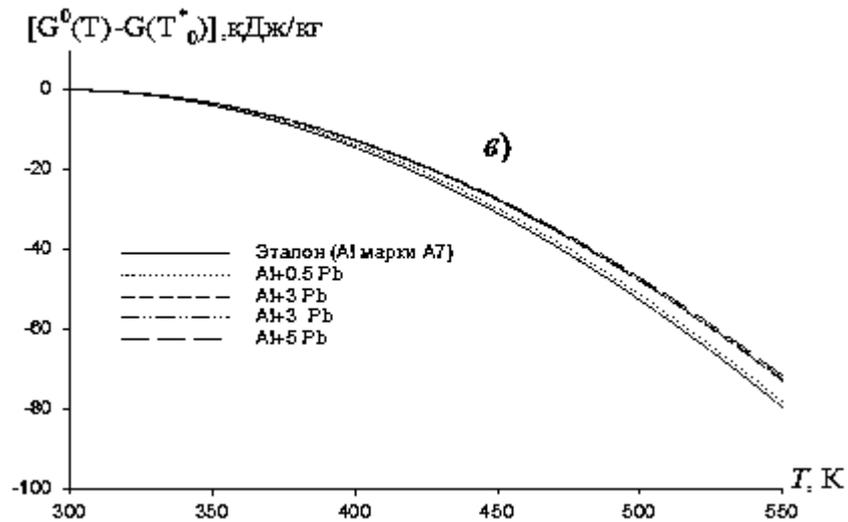


Рисунок 2.9- Температурная зависимость изменений энтальпии (а) энтропии (б) и энергии Гиббса (в) для сплавов алюминия марки А7Е с свинцом.

Системы алюминий-сурьма. Результаты исследования температуры охлаждения алюминиевых сплавов А7Е с сурьмой показаны на рисунке 2.10. В общем случае полученный график зависимости температуры (T) от времени охлаждения (τ) для образцов алюминия марки А7Е с сурьмой показывает постоянное снижение температуры образцов при охлаждении. В кривых охлаждения не обнаружено тепловых эффектов, связанных с фазовым переходом. Полученные температурные зависимости времени охлаждения образцов сплава описываются уравнением (2.9).

Дифференцируя уравнение (2.9) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплавов. По формуле (2.10) нами были вычислены скорости охлаждения образцов из алюминия марки А7 с сурьмой. Кривые скорости охлаждения образцов сплавов представлены на рисунке 2.11, обработкой которых установлены экспериментальные значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.10), которые приведены в таблице 2.10.

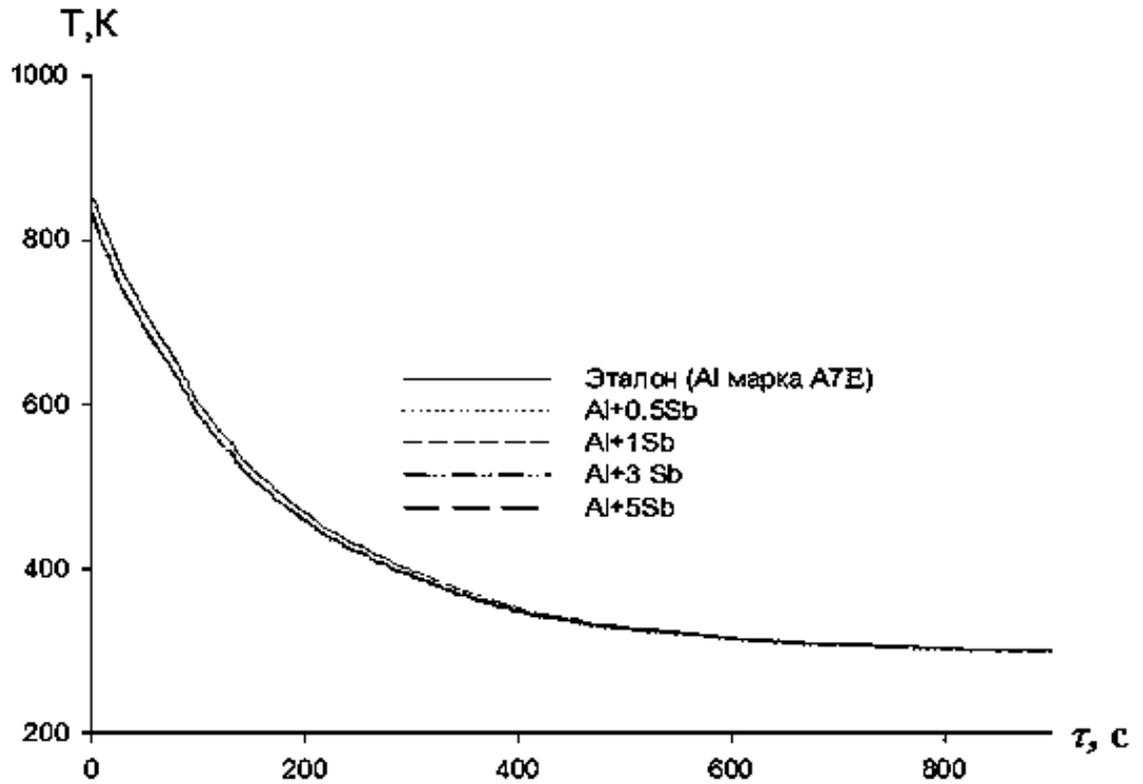


Рисунок 2.10 - График зависимости изменения температуры (T) от времени охлаждения (τ) для образцов из алюминия марки А7Е с сурьмой.

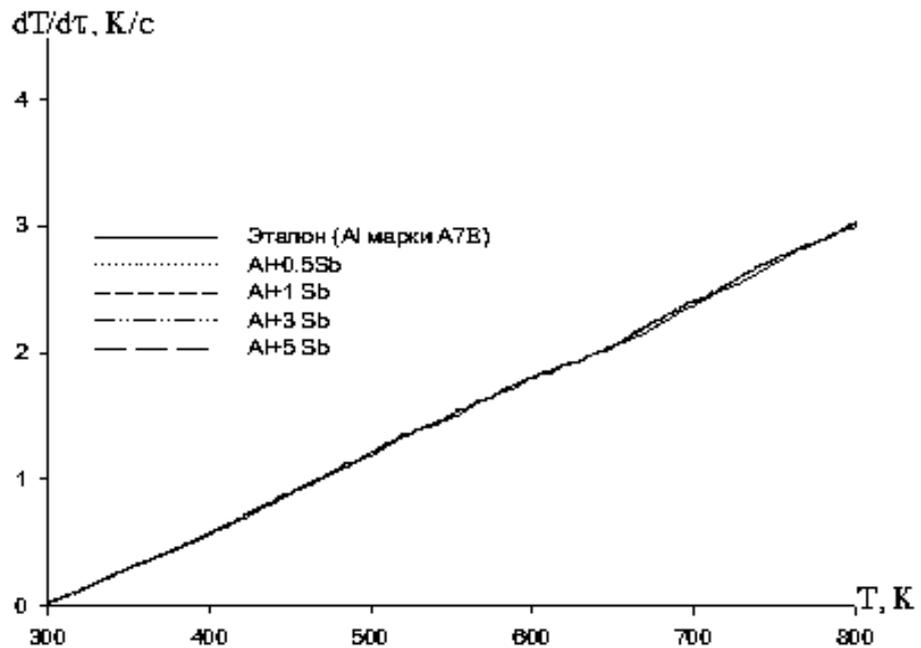


Рисунок 2.11 - Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из алюминия марки А7 с сурьмой.

Таблица 2.10 - Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.10) для образцов алюминия марки А7 с сурьмой и эталона (А1 марки А7Е)

Содержание сурьмы в алюминии марки А7Е, мас.%	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	p, K	$k \cdot 10^{-5}, c^{-1}$	$a \cdot b, K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}, K \cdot c^{-1}$
Эталон	540,0992	6.1209	313,2004	5,6438	3,31	1,77
0.5Sb	517,4307	6.133	308,8964	4,5366	3,17	1,40
1Sb	517,4313	6.133	309,6958	4,5244	3,17	1,40
3Sb	517,4321	6.133	310,695	4,5093	3,17	1,40
5Sb	517,4322	6.133	310,7949	4,5078	3,17	1,40

Далее используя рассчитанные значения величин скорости охлаждения образцов из сплавов, по уравнению (2.8) была вычислена удельная теплоёмкость алюминия марки А7Е с сурьмой. Результаты через 100 °К представлены в таблице 2.11 и на рисунке 2.12. Теплоемкость алюминия марки А7Е, легированного сурьмой, от температуры увеличивается. Однако увеличение концентрации сурьмы в составе сплава приводит к уменьшению удельной теплоемкости.

Таблица 2.11 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) алюминия марки А7Е с сурьмой и эталона (А1 марки А7Е)

Содержание сурьмы в алюминии марки А7, мас.%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Эталон	904,1386	950,2496	992,8726	1037,4856	1089,5666	1154,5936
0.5Sb	812,532	922,232	976,412	1011,192	1062,692	1167,032
1Sb	809,609	919,389	972,609	1005,629	1054,809	1156,509
3Sb	805,939	914,049	964,879	994,609	1039,419	1135,489
5Sb	804,461	911,531	961,081	989,231	1032,101	1125,811

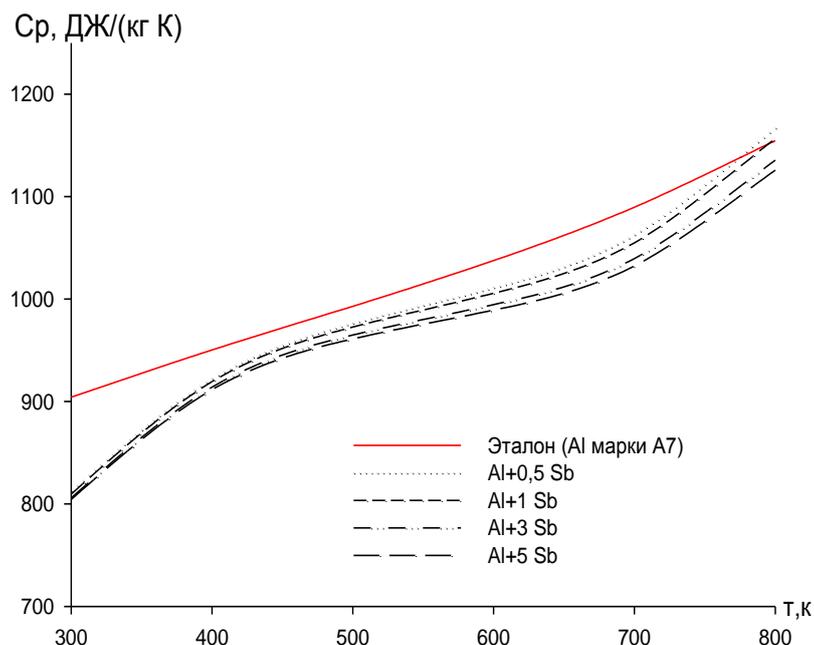


Рисунок 2.12 - Температурная зависимость удельной теплоемкости сплавов алюминия марки А7Е с сурьмой.

Проводя полиномиальную регрессию, было получено следующее общее уравнение для описания температурной зависимости удельной теплоемкости алюминия марки А7Е, легированного сурьмой (2.11). Значения коэффициентов a , b , c , d указанных уравнений обобщены в таблице 2.12.

Таблица 2.12 - Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.11) для образцов из алюминия марки А7Е, легированного сурьмой, и эталона (Al марки А7Е)

Содержание сурьмы в Al марки А7Е, мас. %	a , Дж/кг·К	b , Дж/кг·К ²	c , Дж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-6}$, Дж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R, %
Эталон	690,0976	1,0123	0,00127	0,913	1,0
0.5Sb	-210,8875	5,8696	-0,01	6,0166	0,9933
1Sb	-222,6914	5,9256	-0,0101	6,0582	0,9932
3Sb	-223,8711	5,9191	-0,0101	6,0304	0,9934
5Sb	-223,0685	5,9133	-0,0101	6,0222	0,9934

Используя значения удельной теплоемкости алюминия марки А7Е, легированного сурьмой, и на основе экспериментально полученных значений скорости охлаждения образцов вычислили коэффициент теплоотдачи алюминия марки А7Е по уравнению (2.15).

Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи для алюминия марки А7Е, легированного сурьмой, представлена на рисунке 2.13.

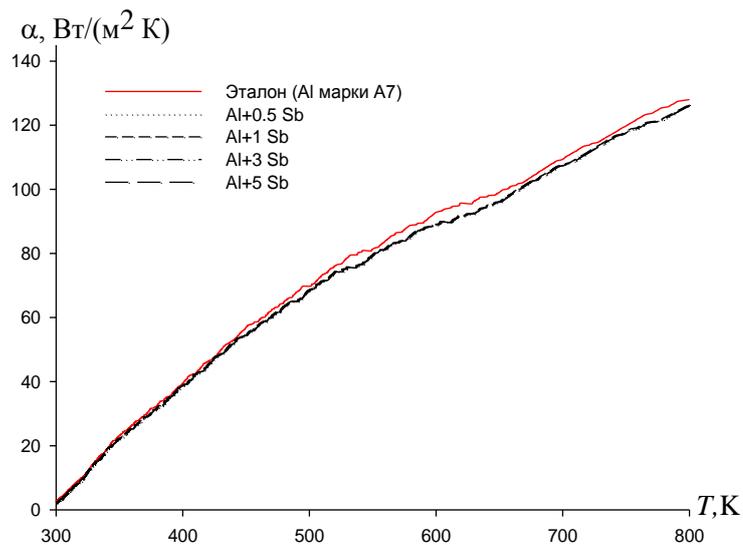
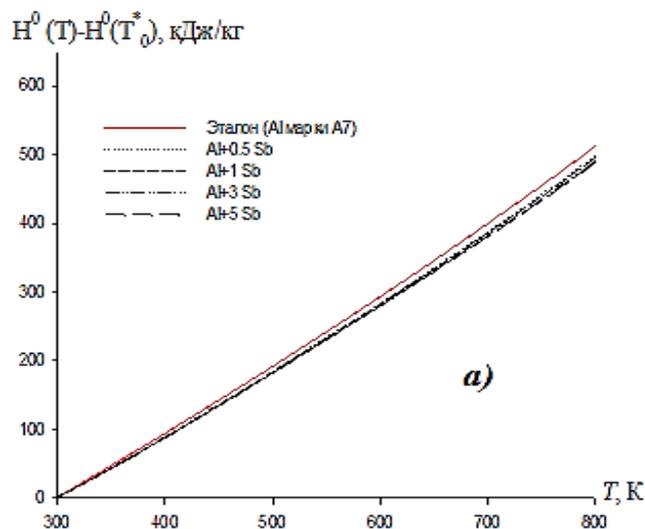


Рисунок 2.13 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминия марки А7Е, легированного сурьмой.

На рисунке 2.14 и в таблице 2.13 через 100⁰К показаны результаты расчета температурных зависимостей изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса.



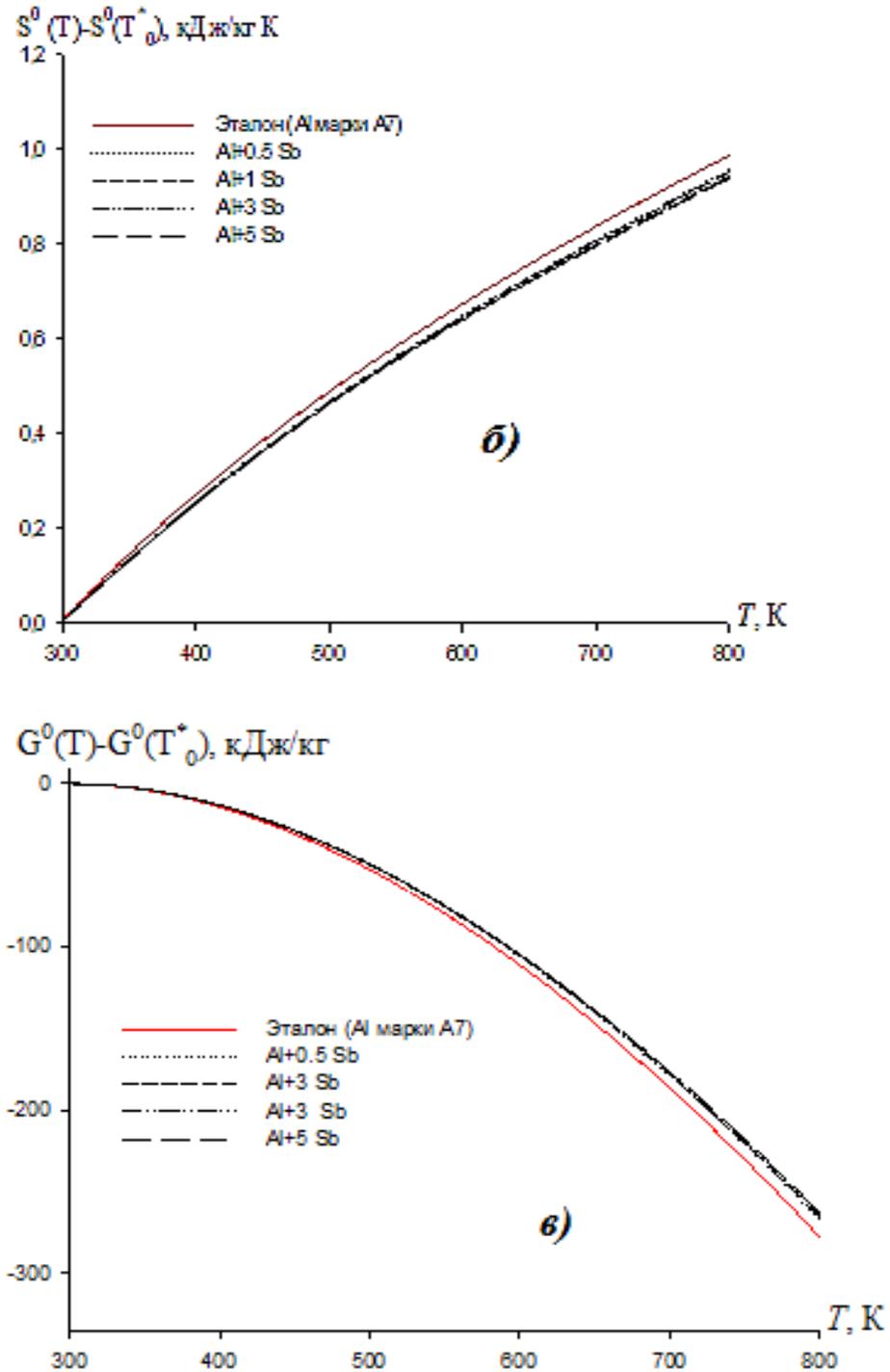


Рисунок 2.14 - Температурная зависимость изменений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в)

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по (2.12-2.14) были использованы полиномы удельной теплоемкости по уравнению (2.11).

Таблица 2.13 - Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминия марки А7Е, легированного сурьмой, и эталона (Al марки А7Е)

Содержание сурьмы в алюминии марки А7Е, мас. %	Т.К					
	300	400	500	600	700	800
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
Эталон	1.6718	94.4431	191.6055	293.084	399.3515	511.4288
0.5Sb	1.5006	88.8519	184.0963	283.4877	386.8921	497.7874
1Sb	1.4951	88.5679	183.4877	282.4164	385.1521	495.1289
3 Sb	1.4884	88.1159	182.3889	280.3884	381.8134	489.9808
5 Sb	1.4857	87.9151	181.8746	279.418	380.2114	487.5329
	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/кг·К					
Эталон	0.0056	0.2721	0.4887	0.6736	0.8373	0.9869
0.5Sb	0.0050	0.2555	0.4678	0.6489	0.8082	0.9562
1Sb	0.0049	0.2547	0.4663	0.6466	0.8048	0.9515
3 Sb	0.0049	0.2534	0.4635	0.6421	0.7984	0.9427
5 Sb	0.0049	0.2528	0.4623	0.6400	0.7953	0.9385
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг					
Эталон	-0.0052	-14.4205	-52.7916	-111.129	-186.827	-278.139
0.5Sb	-0.0046	-13.3702	-49.8356	-105.901	-178.903	-267.177
1Sb	-0.0046	-13.3262	-49.6739	-105.545	-178.260	-266.133
3 Sb	-0.0046	-13.2613	-49.4100	-104.926	-177.103	-264.217
5 Sb	-0.0046	-13.2334	-49.2913	-104.641	-176.560	-263.314

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

Системы алюминий-висмут. Теплоемкость сплава алюминия марки А7Е с висмутом измеряли в режиме охлаждения. Для определения скорости охлаждения строят кривые охлаждения образцов. Кривые охлаждения представляют собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его на воздухе. Результаты исследования температуры охлаждения изучаемых сплавов представлены на рисунке 2.15. В общем случае полученный график температуры (Т) от времени охлаждения (τ) для образцов из алюминия марки А7Е с висмутом показывает непрерывное уменьшение температуры образцов по мере их охлаждения. На кривых охлаждения термические эффекты, связанные с фазовым превращением, не обнаружены.

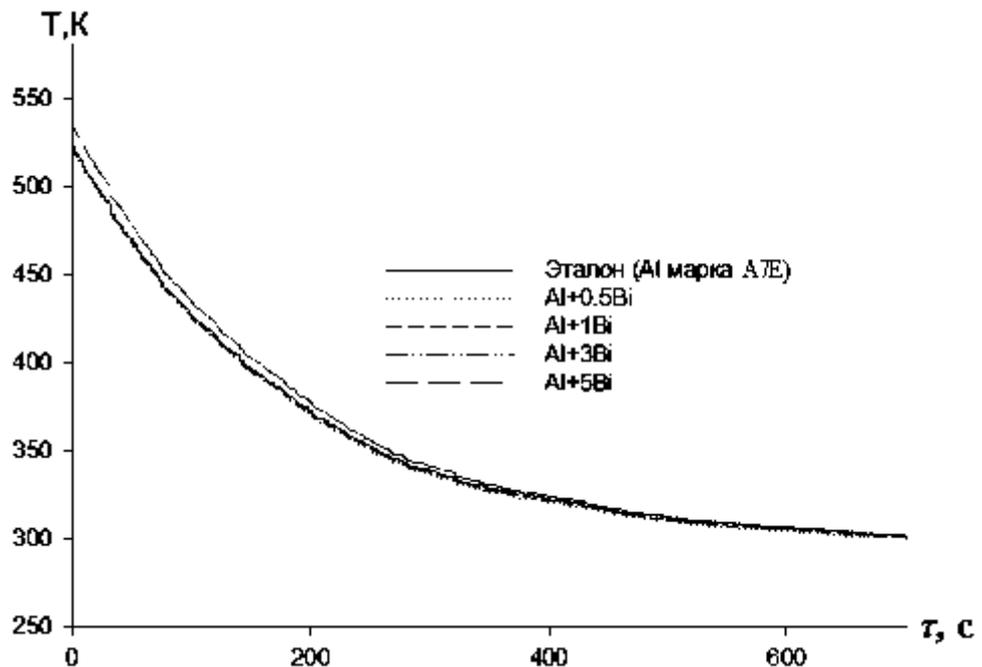


Рисунок 2.15 - График зависимости изменения температуры (Т) от времени охлаждения (τ) для образцов из алюминия марки А7Е с висмутом

Дифференцируя уравнение (2.9) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплавов (2.10). По формуле (2.10) рассчитаны скорости охлаждения образцов из алюминия марки А7Е с висмутом. Кривые скорости охлаждения образцов сплава показаны на рисунке 2.16, обработкой которых получены экспериментальные значения

коэффициентов a , b , ρ , k , ab , ρk в уравнении (2.10), которые установлены и приведены в таблице 2.14.

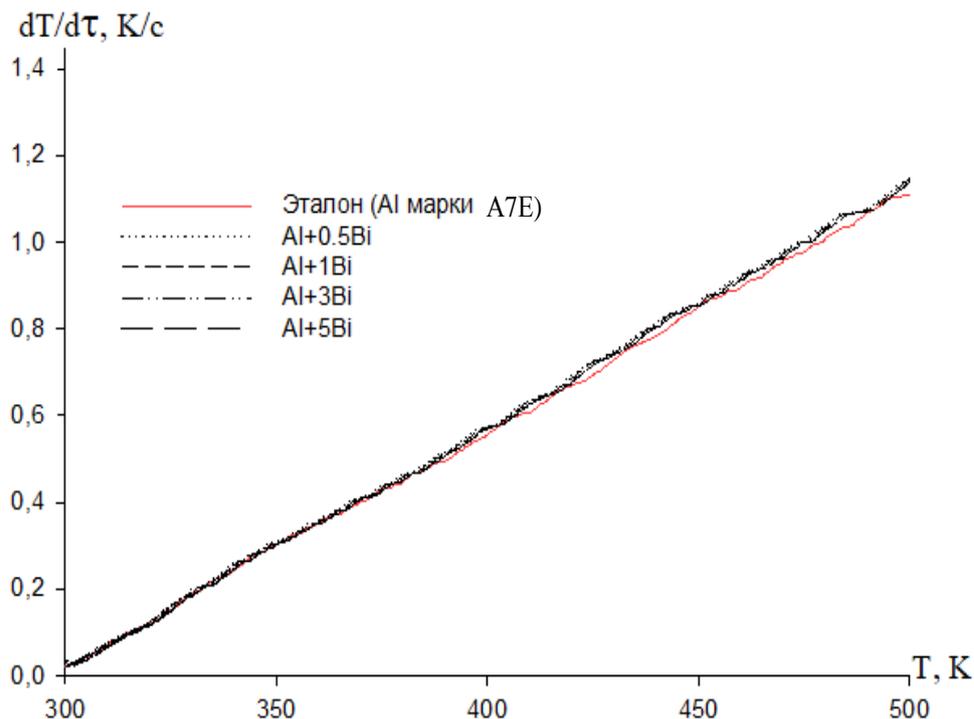


Рисунок 2.16 - Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из алюминия марки А7Е с висмутом

Таблица 2.14 - Значения коэффициентов в уравнении (2.10) для образцов алюминия марки А7Е с висмутом и эталона (АI марки А7Е)

Содержание висмута в алюминии марки А7Е, мас.%	a , К	b , c^{-1}	ρ , К	k , c^{-1}	$a \cdot b$, $K \cdot c^{-1}$	ρk , $K \cdot c^{-1}$
Эталон	238,4989	5,51	297,450	$3,9 \cdot 10^{-6}$	1,31	$1,16 \cdot 10^{-3}$
0,5Вi	226,9943	5,62	296,147	$1,45 \cdot 10^{-13}$	1,28	$4,28 \cdot 10^{-11}$
1Вi	226,9943	5,62	296,947	$1,44 \cdot 10^{-13}$	1,28	$4,29 \cdot 10^{-11}$
3Вi	226,9943	5,62	297,947	$1,44 \cdot 10^{-13}$	1,28	$4,29 \cdot 10^{-11}$
5Вi	226,9943	5,62	298,047	$1,44 \cdot 10^{-13}$	1,28	$4,30 \cdot 10^{-11}$

Далее, используя рассчитанные значения величин скорости охлаждения образцов из сплавов, по уравнению (2.8) была вычислена удельная теплоёмкость алюминия марки А7Е с висмутом. Результаты с интервалом 50 °К представлены в таблице 2.15. Теплоёмкость алюминия марки А7Е, легированного висмутом, от температуры увеличивается, а от концентрации, наоборот, уменьшается.

Таблица 2.15 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости Дж/(кг·К) алюминия марки А7Е с висмутом и эталона (Al марки А7Е)

Содержание висмута в алюминии марки А7Е, мас.%	Т, К				
	300	350	400	450	500
Эталон	904.13	927.97	950.25	971.65	992.87
0.5Ві	799.92	883.59	920.79	941.59	976.06
1Ві	797.70	882.24	919.80	940.46	974.30
3Ві	777.01	858.35	891.71	907.17	934.81
5Ві	774.76	856.10	889.46	904.92	932.56

Используя значения удельной теплоемкости алюминия марки А7Е, легированного висмутом, и экспериментально полученные значения скорости охлаждения образцов, вычислили коэффициент теплоотдачи алюминия марки А7Е по уравнению (2.15). Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи для алюминия марки А7Е, легированного висмутом, представлена на рисунке 2.17.

Проводя полиномную регрессию, было получено следующее общее уравнение для описания температурной зависимости удельной теплоемкости алюминия марки А7Е, легированного висмутом. Значения коэффициентов a , b , c , d из уравнения (2.11) представлены в таблице 2.16.

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (2.12)-(2.14) были использованы полиномы удельной теплоемкости по уравнению (2.11). Результаты расчета температурных зависимостей изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса через 50 К представлены на рисунке 2.18 и в таблице 2.17.

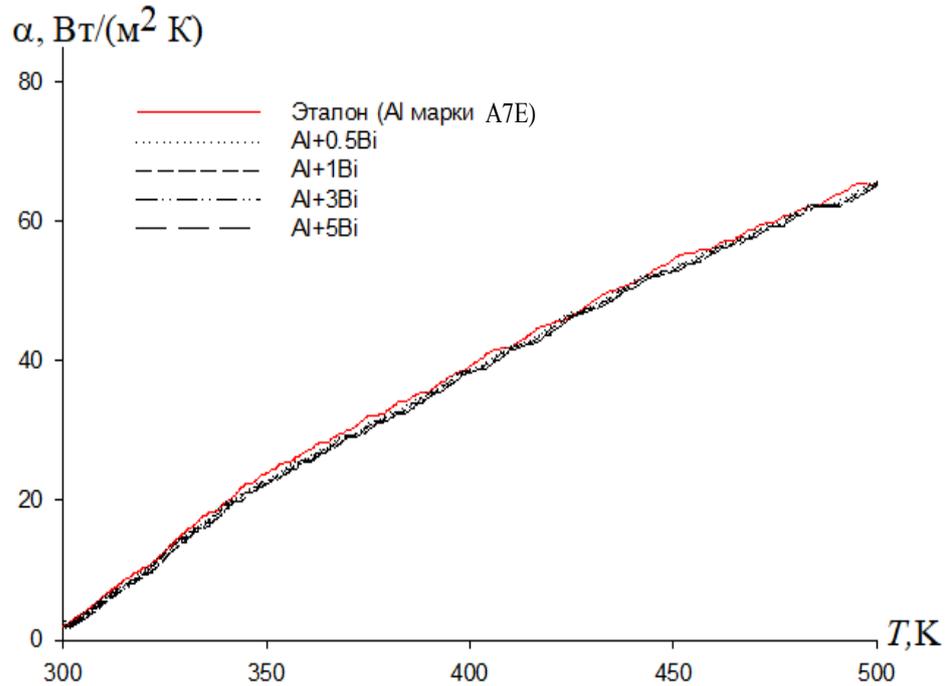
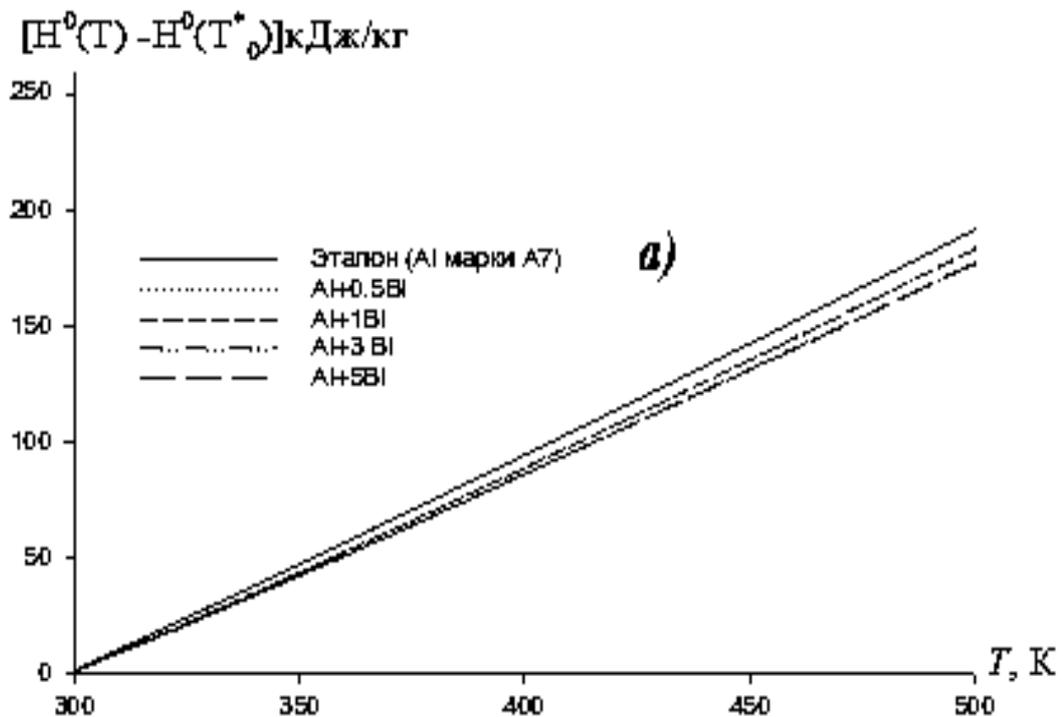


Рисунок 2.17. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминия марки А7Е, легированного висмутом.

Таблица 2.16 - Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.11) для сплавов системы Al-Bi и эталона (Al марки А7Е)

Содержание висмута в алюминии марки А7, мас.%	a , Дж/кг·К	b , Дж/кг·К ²	$c \cdot 10^{-2}$, Дж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-5}$, Дж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R, %
Эталон	690.10	1.01	-0.13	0.09	1.0000
0.5	-2362.29	22.35	-5.14	4.01	0.9968
1.0	-2380.20	22.43	-5.15	4.01	0.9967
3.0	-2402.69	22.54	-5.17	4.01	0.9969
5.0	-2404.94	22.55	-5.17	4.01	0.9968

Таким образом, в режиме «охлаждения» по известной теплоемкости эталонного образца из исходного алюминия А7Е установлена теплоемкость сплавов системы Al-Bi. Получены математические модели, описывающие температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) сплавов в интервале температур 300 – 500 К. На основе полученных полиномиальных зависимостей показано, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются. Добавки висмута в изученном концентрационном интервале (0,5 - 5,0 мас.%) снижают теплоемкость, энтальпию и энтропию алюминия. В этом случае значение энергии Гиббса повышается. Изменение теплоемкости алюминия при его легировании висмутом объясняется тем, что добавка изменяет форму и характер кристаллизации твердого раствора алюминия в сплавах.



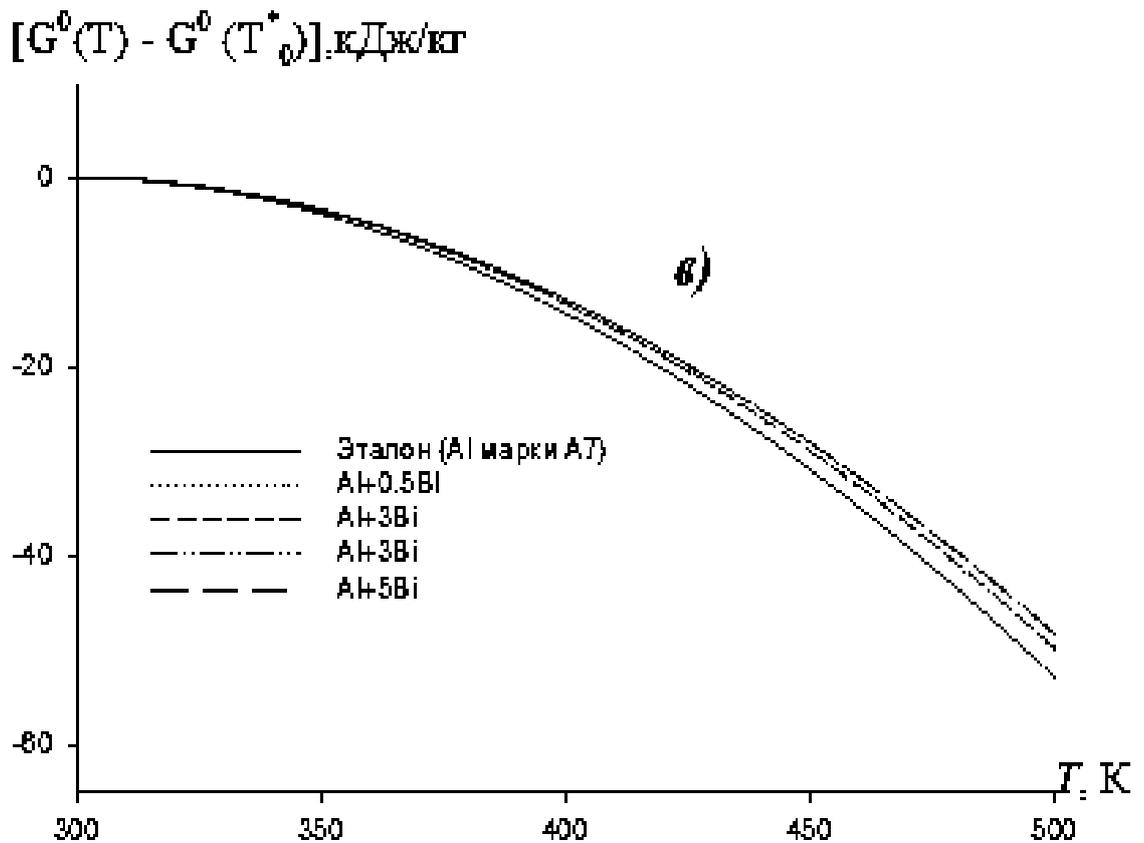
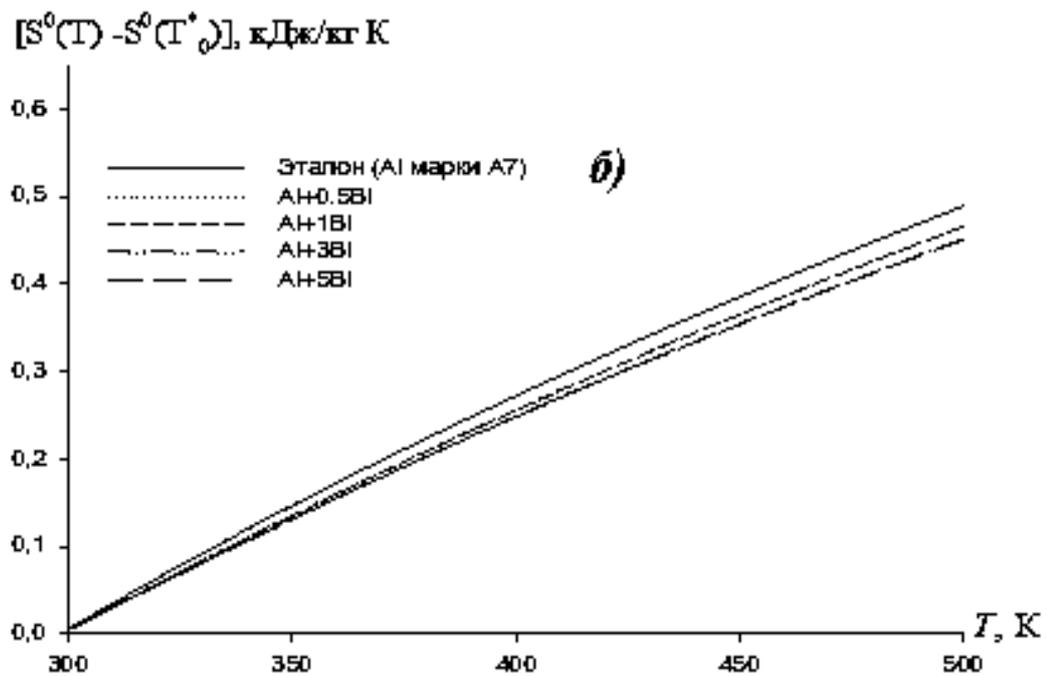


Рисунок 2.18 - Температурная зависимость изменений энтальпии (а), энтропии (б) и энергии Гиббса (в) алюминия марки А7Е, легированного висмутом

Таблица 2.17- Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплавов системы Al-Bi и эталона (Al марки А7Е)

Т, К	Эталон	Содержание висмута в алюминии, мас. %			
		0.5	1.0	3.0	5.0
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
300	1.672	1.476	1.472	1.433	1.429
350	47.482	43.820	43.728	42.580	42.463
400	94.443	89.060	88.912	86.468	86.239
450	142.493	135.626	135.427	131.453	131.111
500	191.605	183.447	183.178	177.389	176.935
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}$					
300	0.006	0.005	0.005	0.005	0.005
350	0.147	0.135	0.135	0.131	0.131
400	0.272	0.256	0.256	0.247	0.248
450	0.385	0.366	0.365	0.355	0.354
500	0.489	0.466	0.466	0.451	0.450
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
300	-0.005	-0.005	-0.005	-0.004	-0.004
350	-3.880	-3.542	-3.533	-3.442	-3.431
400	-14.420	-13.373	-13.346	-12.991	-12.956
450	-30.903	-28.962	-28.911	-28.117	-28.042
500	-52.792	-49.798	-49.715	-48.297	-48.169

* $T_0=298,15 \text{ К}$

2.3. Влияние добавок олова на температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5 [6, 39-А]

Зависимость $T = f(\tau)$ для изучаемых сплавов представлена на рисунке 2.19. Процессы охлаждения для всех образцов достаточно близки друг к другу, и температура уменьшается идентично. При охлаждении на кривых зависимости температуры (Т) от времени охлаждения (τ) для образцов из сплава АЖ4.5 с

оловом не обнаружены термические остановки, связанные с фазовым переходом или превращением.

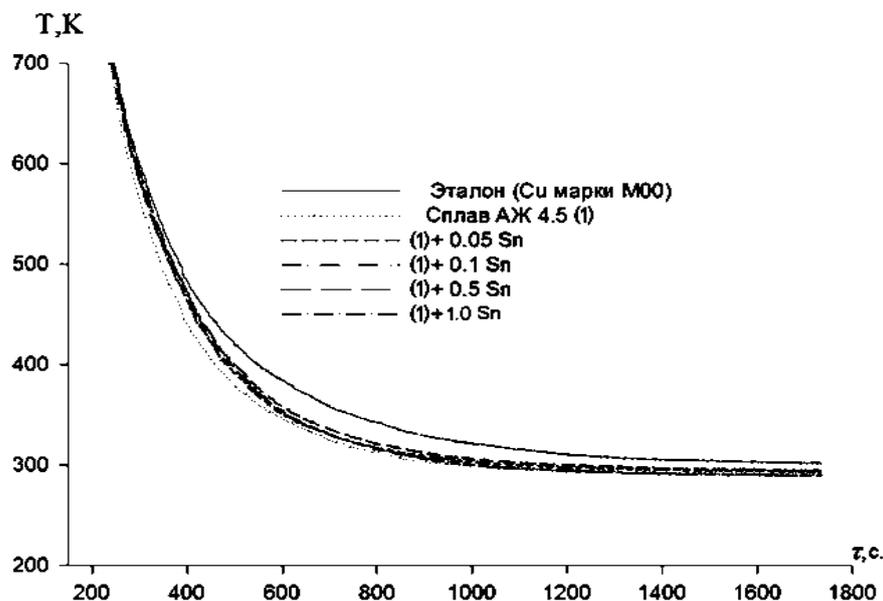


Рисунок 2.19 – График зависимости температуры (T) от времени охлаждения (τ) для образцов из сплава АЖ4.5, легированного оловом, и эталона

Обработкой кривых охлаждения установлены экспериментальные значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (2.9), которые приведены в таблице 2.18.

Таблица 2.18 – Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (2.9) для образцов из сплава АЖ4.5 с оловом и эталон (Cu марки М00)

Содержание олова в сплаве АЖ4.5, мас. %	a , К	$b \cdot 10^{-3}$, $с^{-1}$	p , К	$k \cdot 10^{-12}$, $с^{-1}$	ab , $К \cdot с^{-1}$	$pk \cdot 10^{-10}$, $К \cdot с^{-1}$
Сплав АЖ4.5 (1)	728,04	3,61	281,27	2,82	2,62	7,93
(1)+0,05 Sn	752,66	3,50	282,80	3,15	2,64	8,92
(1)+0,1 Sn	746,98	3,38	278,06	3,42	2,52	9,52
(1)+0,5 Sn	754,43	3,41	283,70	3,17	2,58	9,01
(1)+1,0 Sn	730,57	3,38	278,50	3,28	2,47	9,13
Эталон	703,64	3,15	292,68	2,58	2,21	7,54

Расчет скорости охлаждения образцов проводился по уравнению (2.10).

Кривые скорости охлаждения сплавов представлены на рисунке 2.20.

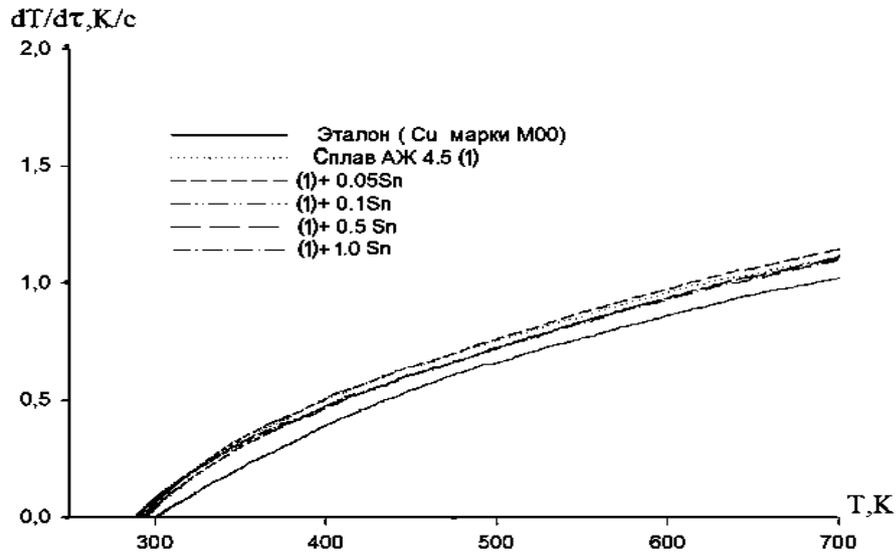


Рисунок 2.20 – Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из эталона (Cu) и сплава АЖ4.5, легированного оловом.

Для определения теплоемкости сплава АЖ4.5 с оловом использовалась формула (2.8). Получены полиномы температурной зависимости удельной теплоемкости эталона (Cu марки М00) и сплава АЖ4.5 с оловом, описываемые уравнением типа [14]. Значения коэффициентов в уравнении (2.11) представлены в таблице 2.19.

Таблица 2.19 – Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.11) для эталона и сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки М00)

Содержание олова в сплаве АЖ4.5, мас. %	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	c , Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·К ⁴)	Коэффициент корреляции R^2 , %
Сплав АЖ4.5 (1)	-4401.48	31.54	-0.0594	3.68	0.9544
(1)+0.05 Sn	-2988.39	24.24	-0.0449	2.74	0.9567
(1)+0.1 Sn	-2034.34	17.77	-0.0330	2.03	0.9613
(1)+0.5 Sn	-2563.68	20.85	-0.0382	2.32	0.9627
(1)+1.0 Sn	-2067.21	17.90	-0.0336	2.08	0.9624
Эталон	324.454	0.28	$2.87 \cdot 10^{-4}$	142	1.00

На рисунке 2.21 и в таблице 2.20 представлены результаты расчетов температурной зависимости теплоемкости сплава АЖ4.5 с оловом. Видно, что в исследованном диапазоне температур теплоемкость сплава АЖ4.5 с оловом увеличивается с повышением температуры, а для меди изменяется незначительно. Легирование сплава АЖ4.5 оловом снижает его теплоемкость.

Из таблицы 2.20 видно, что экспериментально установленные величины теплоемкости для меди и свинца хорошо согласуются с данными, приведенными в справочниках [34, 103, 104]. Это подтверждает достоверность экспериментально установленных значений теплоемкости для изученных сплавов в зависимости от температуры.

В литературе не было обнаружено сведений о коэффициенте теплоотдачи меди, чтобы сравнить с полученными нами данными. Используя вычисленные данные по теплоемкости сплава АЖ4.5, легированного оловом, и экспериментально полученные скорости охлаждения образцов, был рассчитан коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ ($\text{Вт}/(\text{К}\cdot\text{м}^2)$) для эталона (Cu) и сплава АЖ4.5 с оловом по следующей формуле (2.15). Для сплава АЖ4.5 с оловом температурная зависимость коэффициента теплоотдачи представлена на рисунке 2.22.

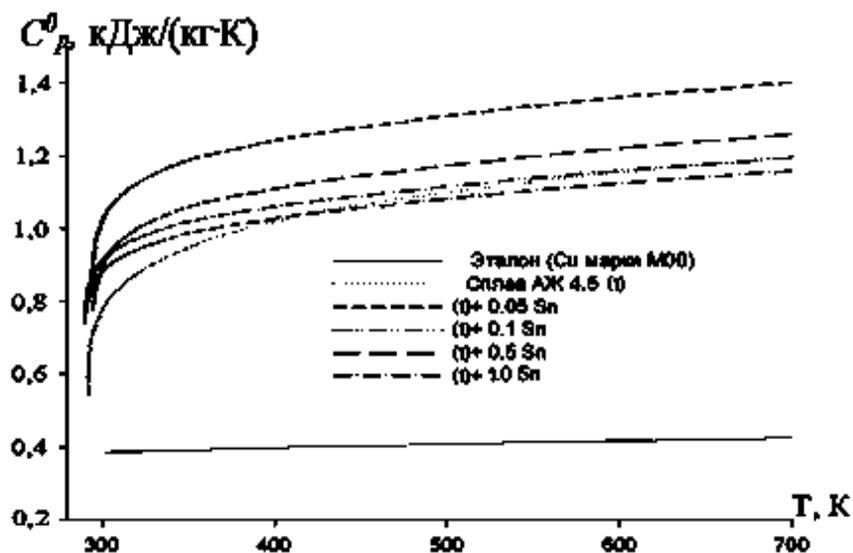


Рисунок 2.21 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости ($\text{кДж}/\text{кг}\cdot\text{К}$) сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки М00)

Таблица 2.20 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (кДж/кг·К) сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки М00)

Содержание олова в сплаве АЖ4.5, мас. %	T, K					Рост $C_p^0, \%$
	300	400	500	600	700	
Сплав АЖ4.5 (1)	0.71	1.07	1.12	1.09	1.19	67.61
(1)+0.05 Sn	0.98	1.28	1.30	1.31	1.37	39.79
(1)+0.1 Sn	0.87	1.10	1.14	1.14	1.20	37.93
(1)+0.5 Sn	0.88	1.15	1.22	1.21	1.28	45.45
(1)+1.0 Sn	0.84	1.04	1.08	1.06	1.13	34.52
Рост $C_p^0, \%$	18.31	-2.80	-3.57	-2.75	-5.04	
Эталон	0.38	0.40	0.41	0.42	0.43	13.16
Cu [34]	0.38	0.39	0.41	0.42	0.43	0.43
Pb [110]	128	132.8	140.83	–	–	–
Pb [111]	119.12	128.43	182.58	–	–	–
Pb (C2) [104]	96.38	138.67	182.58	–	–	–

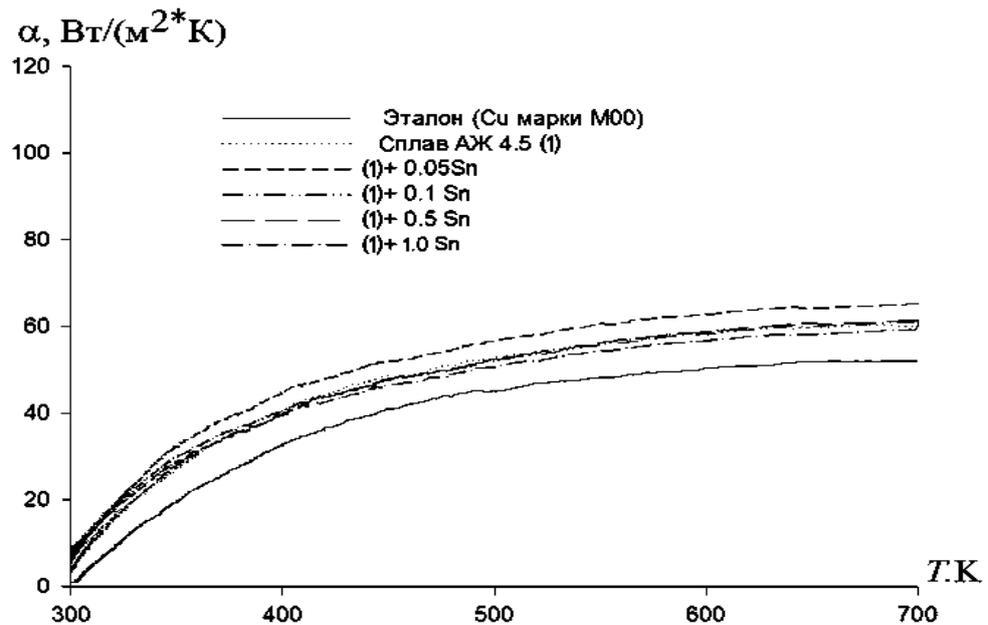


Рисунок 2.22 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки М00)

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (2.12)–(2.14) для сплава АЖ4.5 с оловом были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (2.11). Результаты расчетов температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для эталона (Cu марки М00) и сплава АЖ4.5 с оловом по уравнениям (2.11) – (2.14) через 100 К представлены в таблице 2.21.

Таблица 2.21–Температурные зависимости изменений термодинамических функций сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки М00)

Содержание олова в сплаве АЖ4.5. мас.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$				
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К
Сплав АЖ4.5 (1)	1.2997	93.4342	204.2437	314.2882	426.2077
(1)+0.05 Sn	1.8099	117.5107	249.3105	381.3894	514.3672
(1)+0.1 Sn	1.6169	102.2324	215.0849	328.9844	444.9209
(1)+0.5 Sn	1.6248	105.6605	225.1981	346.4778	469.6595
(1)+1.0 Sn	1.5489	97.9279	205.3869	312.8859	421.8649
Эталон	0.7120	39.8675	80.1667	121.4190	163.5190
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/кг} \cdot \text{К}$					
Сплав АЖ4.5 (1)	0.0043	0.2669	0.5140	0.7147	0.8870
(1)+0.05 Sn	0.0061	0.3369	0.6308	0.8716	1.0765
(1)+0.1 Sn	0.0054	0.2933	0.5450	0.7527	0.9313
(1)+0.5 Sn	0.0054	0.3029	0.5693	0.7905	0.9802
(1)+1.0 Sn	0.0052	0.2810	0.5207	0.7167	0.8846
Эталон	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3449
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$					
Сплав АЖ4.5 (1)	-0.00401	-13.34	-52.7514	-114.545	-194.726
(1)+0.05 Sn	-0.0056	-17.2368	-66.0655	-141.587	-239.175
(1)+0.1 Sn	-0.005	-15.1075	-57.4084	-122.617	-206.962
(1)+0.5 Sn	-0.00502	-15.4841	-59.4749	-127.813	-216.512
(1)+1.0 Sn	-0.00479	-14.4773	-54.944	-117.133	-197.334
Эталон	-0.0022	-6.10716	-22.2427	-46.5847	-77.9021

* $T_0 = 298,15 \text{ К}$.

Таким образом, получены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменения термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) для сплава АЖ4.5 с оловом, которые имеют коэффициент корреляции $R_{кор.} = 1.0$, описывают свои изменения. Показано, что с повышением температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплава АЖ4.5 с оловом увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается. Теплоемкость исходного сплава АЖ4,5 незначительно снижается от содержания олова.

2.4. Влияние добавок свинца на температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5 [105,106, 1,43-А]

Технический алюминий с повышенным содержанием железа не находит применения на практике в связи с целым рядом недостатков. Прежде всего, это низкая пластичность и коррозионная стойкость, не удовлетворительная электропроводность и т.д. Поэтому такой металл не находит применения, за исключением того, что частично используется для раскисания и дегазации стали. Иногда для того, чтобы улучшить сортность такого металла проводится перемешивание с более чистым металлом из другой ванны [35, 42].

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

Данные о термодинамических свойствах сплава АЖ4.5 со свинцом от температуры в литературе не представлены.

По результатам экспериментов были построены графики зависимости температуры образцов от времени охлаждения для сплавов системы АЖ4.5-Рв, которые показано на рисунке. 2.23. Отмечено, что процесс охлаждения для всех образцов достаточно близок друг к другу и одинаково уменьшается.

В кривых охлаждения не обнаружено тепловых остановок, связанных с фазовым переходом или изменением.

Обработкой кривых охлаждения установлены экспериментальные значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk уравнения (2.9), которые приведены в таблице 2.22.

Расчет скорости охлаждения образцов проводился по уравнению (2.10). Для определения удельной теплоемкости алюминиего сплава АЖ4.5, легированного свинцом, использовали формулу (2.8). Температурная зависимость удельной теплоёмкости алюминиего сплава АЖ4.5 со свинцом описывается четырехчленным уравнением (2.11). Значения коэффициентов которых представлены в таблице 2.23.

Результаты расчета температурной зависимости удельной теплоемкости и сплава АЖ4.5, легированного свинцом, и эталона (Cu марки М00) по уравнению (2.11) приведены на рисунке 2.25 и в таблице 2.24. Как видно из таблицы 2.24, в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоемкость сплава АЖ4.5 со свинцом растёт, а у меди изменяется незначительно.

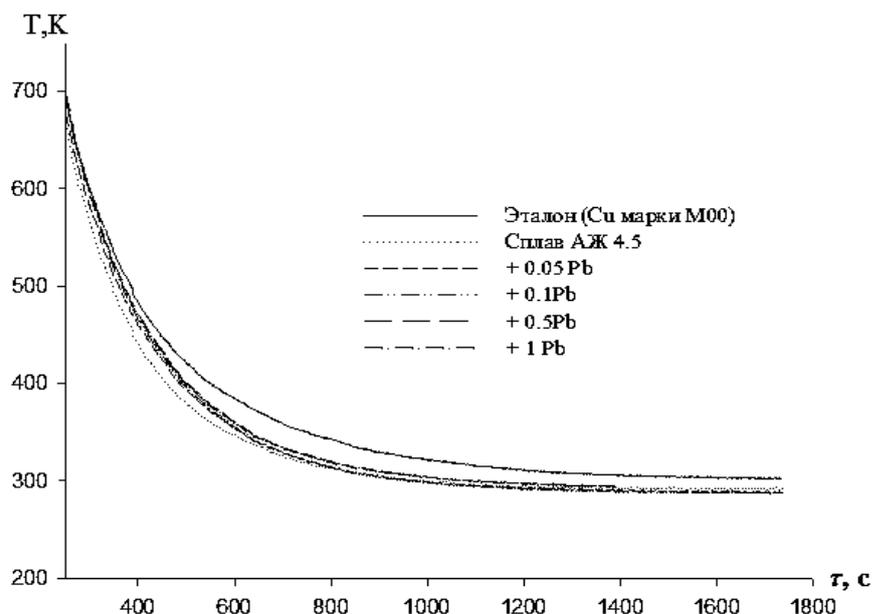


Рисунок 2.23 – График зависимости температуры образцов (T) от времени охлаждения (τ) для образцов из сплава АЖ4.5, легированного свинцом, и эталона (Cu марки М00)

Таблица 2.22 – Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.9) для сплава АЖ4.5, легированного свинцом, и эталон (Cu марки М00)

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

Кривые скорости охлаждения сплавов представлены на рисунке 2.24.

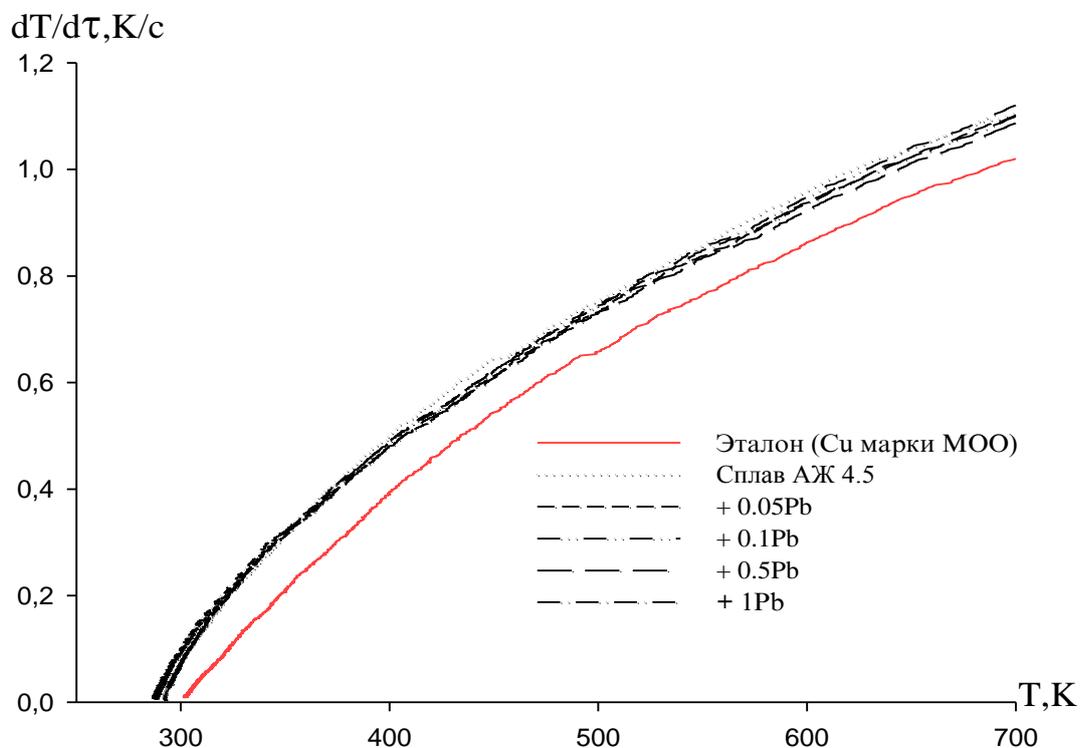


Рисунок 2.24 – Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из эталона (Cu) и сплава АЖ4.5, легированного свинцом.

Таблица 2.23 – Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.11) для сплава АЖ4.5, легированного свинцом, и эталона (Cu марки М00)

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

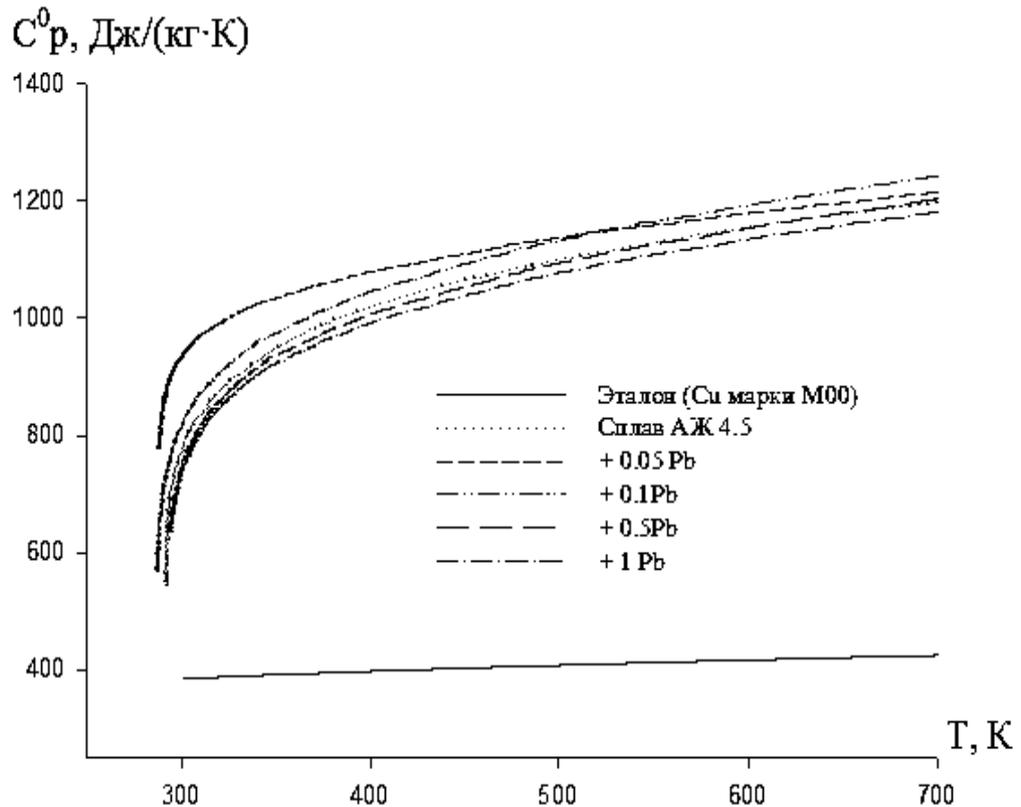


Рисунок 2.25 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом и эталона (Cu марки М00).

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

От содержания свинца рост теплоемкости при 500К составляет 1,7%, при 600 – 2,7%, при 700 К – нет роста (0%). Согласно справочнику [34] рост теплоемкости в указанном температурном интервале составляет для алюминия – 25%, железа – 50%, меди – 12%.

Таблица 2.24 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом и эталона (Сп марки М00)

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

Таким образом, значительное увеличение теплоемкости сплава АЖ4.5 со свинцом в основном определяется воздействием на него железа. Используя расчетные данные по теплоемкости сплава АЖ4.5, легированного свинцом, и экспериментально полученные значения скорости охлаждения образца, нами был рассчитан коэффициент теплоотдачи α , (Вт/(К·м²)) для алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, по формуле (2.15).

Для алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом,

температурная зависимость коэффициента теплоотдачи имеет вид (рисунок 2.26). Замечено, что добавление свинца снижает значение α .

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (2.11). Результаты расчетов температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава АЖ4.5 со свинцом и эталона (Cu марки М00) по уравнениям (2.13-2.15) через 100 °К представлены в таблице 10.

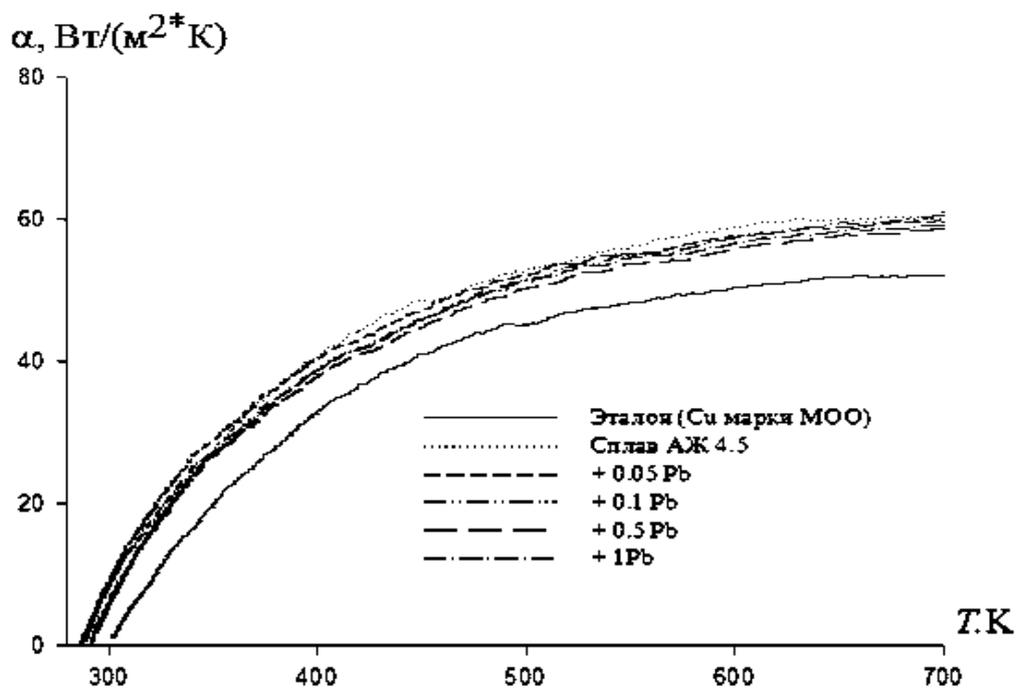


Рисунок 2.26 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АЖ4.5, легированного свинцом

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

Показано, что с ростом температуры удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплава АЖ4.5, легированного свинцом, увеличиваются, а

значение энергии Гиббса уменьшается. Добавки свинца практически не влияют на теплоемкость исходного сплава АЖ4.5, уменьшают энтальпию и энтропию, незначительно увеличивают значение энергии Гиббса.

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

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

2.5. Теплоемкость и изменение термодинамических функций сплава АЖ4.5, легированного висмутом [107,108, 1,38,45-А]

В общем случае, теплоемкость весьма сложным образом может зависеть от способа измерения температуры вещества. В частности, для металлов с простыми кристаллическими решетками и в определенном

диапазоне температур (не слишком низких и не слишком высоких) достаточно имеет место теория Дебая. Однако к телам более сложной структуры формула Дебая не применима. С достаточной для современных прикладных расчетов степенью точности величина теплоемкости может быть определена только экспериментально [34].

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

Графики зависимостей температуры охлаждения образцов от времени приведены на рисунке 2.27. Видно, что процессы охлаждения для всех образцов достаточно близки друг к другу и идентично уменьшаются. На термограммах не обнаружены термические остановки, связанные с фазовым переходом или превращением.

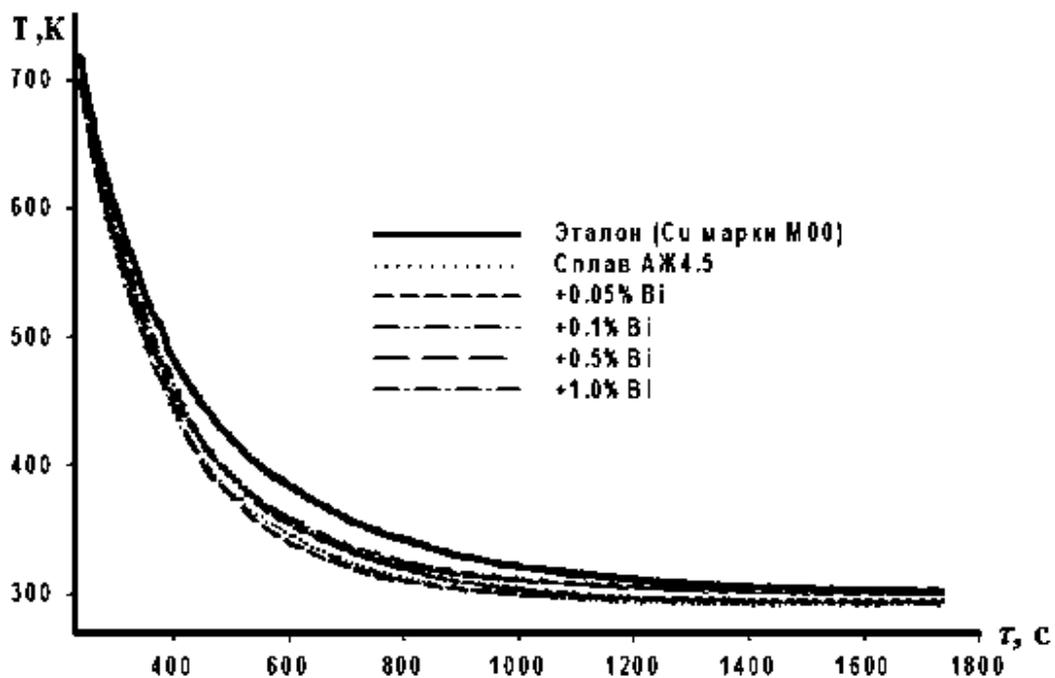


Рисунок 2.27 – График зависимости температуры (Т) от времени охлаждения (τ) для образцов из сплава АЖ4.5 с висмутом.

Кривые скорости охлаждения сплавов представлены на рисунке 2.28.

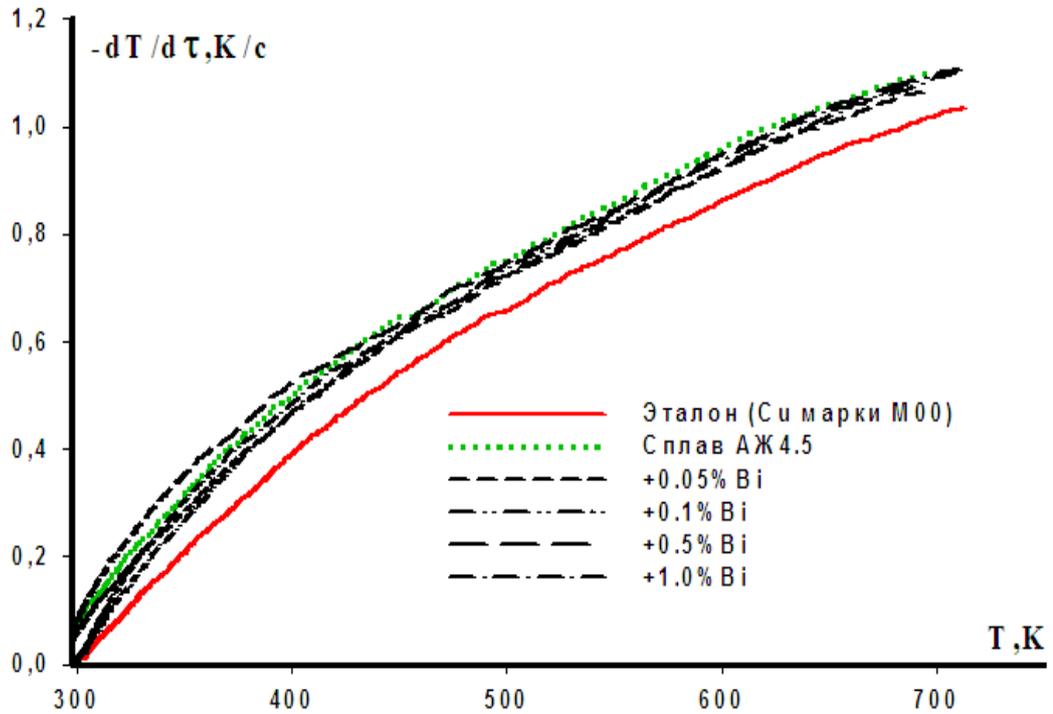


Рисунок 2.28 – Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплава АЖ4.5 с висмутом и эталона (Cu марки М00)

Обработкой кривых скорости охлаждения образцов установлены экспериментальные значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.9), которые приведены в таблице 2.26. Расчет скорости охлаждения образцов проводился по уравнению (2.10).

Таблица 2.26 – Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.9) для сплава АЖ4.5 с висмутом и эталона (Cu марки М00)

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

Для определения удельной теплоемкости сплава АЖ4.5 с висмутом использовали формулу (2.8). Получены полиномы температурной зависимости удельной теплоёмкости сплава АЖ4,5 с висмутом, которые описываются уравнением (2.11). Значения коэффициентов уравнения (2.11) представлены в таблице 2.27.

Результаты расчета температурной зависимости удельной теплоемкости сплава АЖ4.5 с висмутом по (2.11) представлены на рисунке 2.29 и в таблице 2.28. Как видно из таблицы 2.28, в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоемкость сплава АЖ4.5 с висмутом растёт.

Используя экспериментальные значения теплоемкости сплава АЖ4.5 с висмутом и установленные величины скорости охлаждения образцов, нами был рассчитан коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ (Вт/(К·м²)) для сплава АЖ4.5 с висмутом по формуле (2.12). Для сплава АЖ4.5 с висмутом температурная зависимость коэффициента теплоотдачи характеризуется ростом от температуры и снижением от содержания висмута (рисунок 2.30).

Таблица 2.27 – Значения коэффициентов a, b, c, d в уравнении (2.11) для сплава АЖ4.5 с висмутом и эталона (Cu марки М00)

Содержание висмута в сплаве, мас. %	a, Дж/кг·К	b, Дж/кг·К ²	c, Дж/кг·К ³	d·10 ⁻⁵ , Дж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R, %
Сплав АЖ4.5 (1)	-4401.48	31.54	-0.0594	3.68	0.9544
(1)+0.05%Bi	-4401.48	31.54	-0.0594	3.68	0.9614
(1)+0.1%Bi	-2551.24	20.81	-0.0390	2.42	0.9657
(1)+0.5%Bi	-4573.20	31.69	-0.0581	3.51	0.9691
(1)+1.0%Bi	-3491.16	26.07	-0.0491	3.06	0.9764
Эталон	324.454	0.28	2.87·10 ⁻⁴	142	1.00

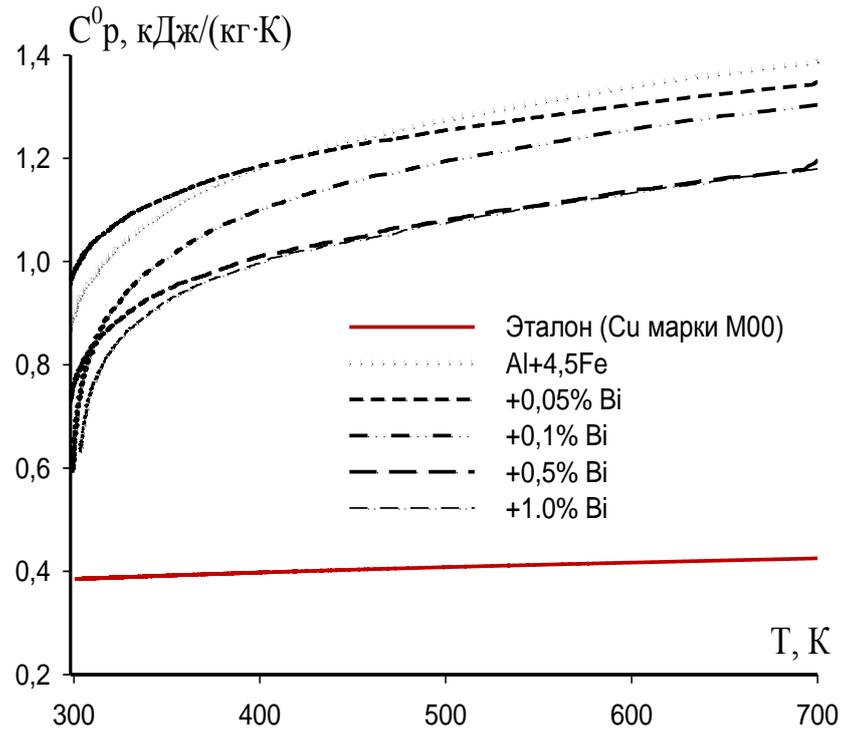


Рисунок 2.29 – Температурная зависимость изменений удельной теплоёмкости сплава АЖ4.5 с висмутом и эталона (Cu марки М00)

Таблица 2.28 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/кг·К) АЖ4.5 с висмутом и эталона (Cu марки М00)

Содержание висмута в сплаве, мас. %	Т.К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АЖ4.5 (1)	0.71	1.07	1.12	1.09	1.19	1.66
(1)+0.05%Bi	0.84	1.08	1.13	1.12	1.21	1.53
(1)+0.1%Bi	0.65	1.05	1.13	1.10	1.18	1.56
(1)+0.5%Bi	0.74	1.04	1.09	1.08	1.19	1.61
(1)+1.0%Bi	0.69	1.02	1.10	1.09	1.17	1.51
Эталон	0.38 (0.38)*	0.40 (0.39)*	0.41 (0.41)*	0.42 (0.42)*	0.43 (0.43)*	0.43 (0.43)*

*В скобках приведены данные теплоемкости меди согласно справочнику [34, стр. 70].

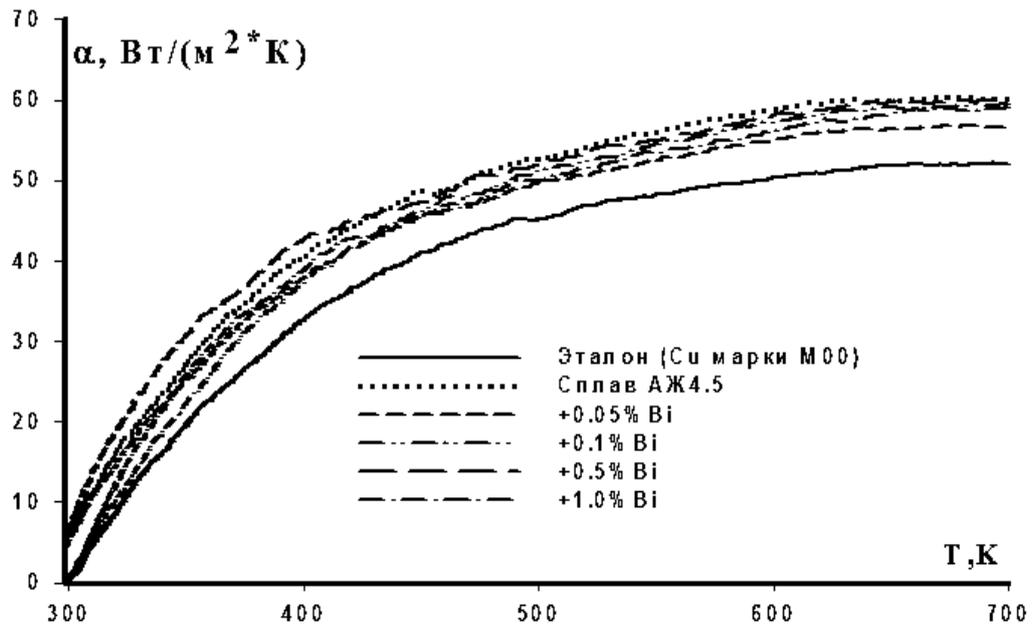


Рисунок 2.30 – Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АЖ4.5 с висмутом

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава АЖ4.5 с висмутом по уравнениям (2.12)-(2.14) были использованы интегралы от удельной теплоемкости по (2.11). Результаты расчетов температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава АЖ4.5 с висмутом после 100 К представлены в таблице 2.29.

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

Эта связь позволяет нам делать выводы о структуре молекул (количестве степеней их свободы), их взаимодействии и взаимной энергии атомов в молекулы. По мере повышения температуры постепенно возбуждаются степени свободы молекул, к которым также направляется тепло, и, таким образом, увеличивая теплоемкость.

Таблица 2.29 – Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплава АЖ4.5 с висмутом и эталона (Cu марки М00).

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

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

Таким образом, увеличение теплоемкости исследуемых сплавов с температурой объясняется указанным выше фактором. Незначительное

снижение теплоемкости сплава АЖ4.5 при легировании с висмутом объясняется степенью его растворимости в исходном сплаве в результате легирования фазовыми компонентами и их влиянием на колебательные процессы, возникают в кристаллической решетке сплавов при их нагревании.

2.6. Заключение к главе 2

Теплоемкость и термодинамические функции веществ широко используются в качестве важного параметра для проведения многих термодинамических расчетов, тепловых балансов, энтропии, химического равновесия и др. важнейших физических характеристик, которые определяют закономерность поведения металлов и сплавов при различных внешних воздействиях. Установление теплоемкости при произвольной температуре для неизвестного материала является сложной и в то же время очень важной научно-технической задачей. Одним из методов, позволяющих корректно установить температурную зависимость теплоемкости металлов, является метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов, исследуемого и эталонного, по закону охлаждения Ньютона – Рихмана.

Авторами [22-А] впервые усовершенствована экспериментальная установка для измерения удельной теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения». Данная установка позволяет одновременно произвести измерения нескольких образцов в большом интервале температур твердых тел сплавов с высокой точностью и автоматической обработкой результатов измерений.

Обобщение результатов исследования теплоемкости, изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса алюминиевых сплавов систем Al-Sn (Pb, Sb, Bi) и сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом показывает, что в настоящее время такие сведения для указанных сплавов в литературе отсутствуют. Результаты исследования теплоемкости и термодинамических функций алюминиевых сплавов обобщены нами в таблицах 2.30 – 2.33.

В режиме «охлаждения» по известной теплоемкости эталона из алюминия марки А7Е определены теплоемкость и коэффициент теплоотдачи сплавов систем Al-Sn (Pb, Sb, Bi). Из таблицы 2.30 видно, что значения теплоемкости с ростом температуры для алюминиевых сплавов систем Al-Sn (Pb, Sb, Bi), содержащих по 5 масс.% легирующего компонента, растут. Минимальное значение теплоемкости относится к сплавам системы Al-Sn, а максимальное к сплавам системы Al-Pb и Al-Sb. По величине удельной теплоёмкости сплавы двойных систем уступают алюминию марки А7Е (табл. 2.30).

Таблица 2.30 – Зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг К)) алюминиевых сплавов с 5 мас.% олова, свинца, сурьмы и висмута и эталона (Al марки А7Е) от температуры

Содержание легирующего компонента в алюминии А7Е, мас.%	T, К					
	300	325	350	400	425	450
Эталон	904,13	916,29	927,97	950,24	961,01	971,65
5.0%Sn	681.10	790.99	849.22	877.10	879.92	897.47
5.0% Pb	735.79	836.29	888.79	915.79	939.79	983.29
5.%Sb	804.46	838.59	867.44	911.53	927.90	941.23
5.% Bi	774.76	823.30	856.09	889.46	897.54	904.92

Сравнение полученных данных температурной зависимости теплоемкости для алюминия марки А7Е, полученных нами хорошо сходятся с приводимыми в справочнике [18] данными.

Получены полиномы, описывающие температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) сплавов двойных систем Al-Sn (Pb, Sb, Bi) в

интервале температур 300 К – 450 К. С помощью полученных полиномиальных зависимостей показано, что с ростом температуры энтальпия и энтропия указанных сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются (таб.2.31).

Таблица 2. 31 – Зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевых сплавов с 5 мас.% олова, свинца, сурьмы и висмута и эталона (марки А7Е) от температуры

Содержание легирующего компонента в алюминии марки А7Е, мас.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
	300	325	350	400	425	450
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
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, 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

При переходе от алюминия марки А7Е к 5.0 мас.% олова теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов уменьшаются, далее к сплавам со свинцом

растут и к сплавам с сурьмой и висмутом уменьшаются. Изменение энергии Гиббса имеет противоположное значение.

Аналогичным образом исследована температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом. В таблицах 2.32 и 2.33 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 (таб. 2.32).

Таблица 2.32 – Зависимость удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом и эталона (Cu марки М00) от температуры

Содержание легирующего компонента в сплаве мас.%	T, 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

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

С ростом температуры энтальпия и энтропия алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются (таб.2.33).

Таблица 2.33 – Зависимость изменений энтальпии, энтропии, энергии Гиббса для алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом и эталона (Cu марки М00) от температуры

Содержание легирующего компонента в сплаве, мас.%	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К
Сплав АЖ4.5	1.2997	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
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, 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	-0.01050	-13.2980	-51.9140	-112.8560	-192.6450
Эталон	-0.00220	-6.1072	-22.2427	-46.5847	-77.90210

Изменения термодинамических функций алюминиевых сплавов систем АЖ4.5-Sn (Pb,Bi) показали увеличение теплоемкости, коэффициента

теплоотдачи, энтальпии и энтропии сплавов с ростом температуры. Показан высокий рост энергии Гиббса при переходе от сплавов с оловом к сплавам с висмутом.

Теплоемкость характеризует природу веществ и поэтому зависит от их состава и агрегатного состояния. В классической теории теплоёмкости кристалл рассматривается как совокупность атомов (молекул), совершающих колебания с одной и той же частотой около положения равновесия, совпадающего с узлами кристаллической решётки. В связи с этим добавки 5мас.% олова, свинца, сурьмы и висмута в двойных сплавах алюминия и в тройных сплавах АЖ4.5 до 1мас.% практически мало влияют на изменение их термодинамических функций. Это можно связать со структурой вышеуказанных сплавов и влиянием строения внешнего электронного слоя атомов легирующих элементов, которых у олова $5s^25p^2$, свинца $6s^26p^2$, сурьмы $5s^25p^3$ и висмута $6s^26p^3$. В связи с этим с ростом температуры наблюдается увеличение теплоемкости, которое, как предполагается, обусловлено ангармонизмом колебаний атомов.

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

3.1. Аппаратура и методика термогравиметрического исследования кинетики окисления

Термогравиметрическим методом исследовалась кинетика процесса окисления металлов и сплавов. Для этой цели были применены метод и аппаратура, описанные в работах [109-120, 22,38-А] и представленные на рисунке 3.1.

Высокая температура металлов и сплавов сильно влияет на процесс окисления. Дело в том, что при высокой температуре могут влиять много факторов. На кинетические параметры могут влиять все факторы, поэтому надо их учитывать при проведении опыта.

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.

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

Предварительно откалиброванную пружину помещали в баллон из молибденового стекла (11) с притёртой крышкой (14). Во избежание вибрации и сотрясений чехол с пружиной укрепляется на независимой от печи подставке (13). Для защиты весов от теплового излучения печи использовали трон и холодильник (15), который помещался на нижнем конце стеклянного баллона.

Изменения веса фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. В опытах использовались тигли из оксида алюминия диаметром 18-20 мм, высотой 25-26 мм.

Тигель (4) с исследуемым металлом помещался в изотермической зоне печи. Разогрев металла выполняли в атмосфере воздуха. Подъём температуры производили со скоростью 2-3 К в минуту. Перед разогревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точку отсчёта и в течение нагрева контролировали изменение веса. При достижении заданного режима записывали новую точку отсчёта. Исследование проводили в атмосфере воздуха.

Для очистки инертных газов (аргона) от паров воды использовали установку, представляющую собой сосуд Дрекселя с концентрированной серной кислотой (19) и склянки Тищенко с гранулированным КОН (18.). На выходе установлена низкотемпературная ловушка (17) [114-120].

Для очистки аргона от кислорода использовали раствор сернокислового вещества с цинковой амальгамой (20). Расход газа контролировали по показаниям реометра (16). Температуру измеряли платино-платинародиевой термопарой (5), горячий спай которой находится на уровне поверхности расплава. Термопара находится в чехле из оксида алюминия. Холодный спай термопары термостатировали при 0⁰С (с помощью нуля - термостата марки "Ноль - В").

Нагрузку печи регулировали тиристорами, что позволило поддерживать заданную температуру с точностью $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Температуру измеряли с помощью потенциометра ПП- 63 [92-96, 15,16-А].

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

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

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

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

Относительная ошибка в оценке складывается из суммы относительных ошибок:

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

Рассмотрим каждое слагаемое в отдельности.

Точность взвешивания определяли по формуле:

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

Величина 0.0001_{TB} - числитель второго и третьего слагаемого, представляет ошибку при взвешивании образца до и после опыта на аналитических весах, Δg - точность взвешивания пружинных весов в процессе эксперимента или их чувствительность, определяемая путём калибровки весов вместе с подвеской, платиновой нитью и тиглем с навеской. Одновременно весы проверяли на постоянство модуля упругости пружин (число витков $W=20$).

Схема калибровки: $m + a$

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

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

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

где: m - вес всей системы, k - постоянная добавка ($0.020 \cdot 10^{-3}$ кг), Δh - увеличение длины пружины, которая фиксируется с помощью катетометра КМ-8 с ценой деления $0.10 \cdot 10^{-3}$ м. Отсчёт производили по перемещению указателя, укрепленного на нижнем конце пружины. Чувствительность (ΔG)

отградуированных весов по приведённой схеме для нагрузок до $15 \cdot 10^{-3}$ кг составила $0.0001 \cdot 10^{-3}$ кг. ΔL – ошибка, учитывающая испарение металла в процессе эксперимента. Металл нагревался до нужной температуры и выдерживался в атмосфере очищенного от кислорода и влаги инертного газа, а затем по разности веса металла до и после нагрева определяли потерю веса (массы) металла.

Вычисление поверхности реагирования производилось с помощью катетометра КМ-8, имеющего пределы измерения 0.0-0.5 м. При точности измерений ± 0.000030 М и с учётом шероховатости погрешность составляет $\pm 1.9\%$. Следующий член $\Delta t/t$ мал по величине:

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

и может при расчётах не учитываться.

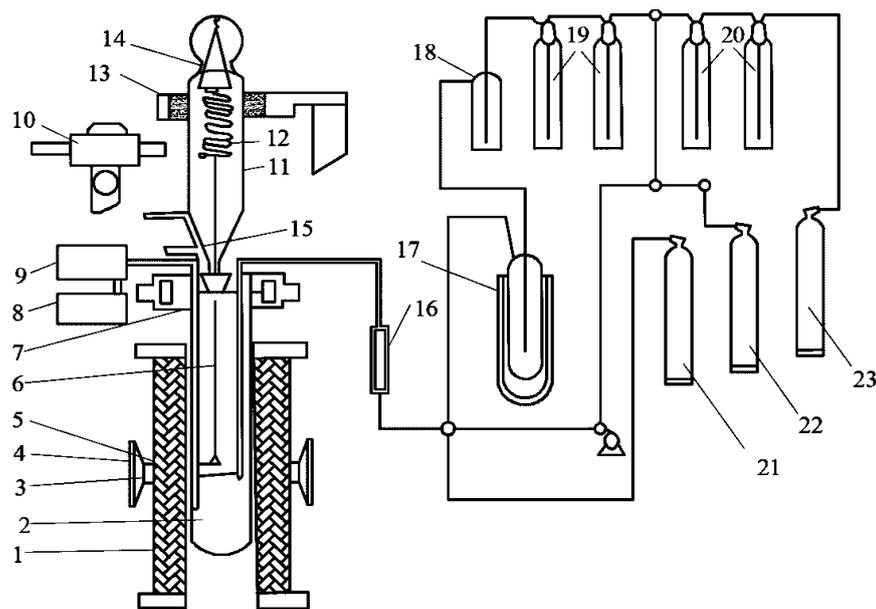


Рисунок 3.1 - Схема установки для изучения кинетики окисления металлов: 1-печь Таммона, 2-чехол из оксида алюминия, 3-газопроводящая трубка, 4-тигель, 5-термопара, 6-платиновая нить, 7-водоохлаждаемые крышки, 8-потенциометр, 9-вода, 10-катетометр, 11-чехол из молибденового стекла, 12-пружина из молибденовой проволоки, 13-подставка, 14-крышка, 15-холодильник, 16- реометр, 17-низкотемпературная ловушка, 18-склянки Тищенко, 19, 20-сосуды Дрекслея, 21-23- газовые баллоны [52-А]

Температура замерялась платина-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находится на уровне поверхности сплава. Точность измерения температуры принимали равной $\pm 2^0$. Ошибка в измерениях составила при этом:

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

Вычисленная относительная ошибка эксперимента по уравнению (3.2) составляет:

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

ИК-спектроскопия. Исследование фазового состава образующихся плёнок нами проводилось методом инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа. ИК-спектроскопический метод анализа основан на способности поглощения энергии лучей инфракрасной области спектра, характерной для каждого вещества. ИК-спектры снимались на двулучевом инфракрасном спектрофотометре UR-20 в области $400-4000 \text{ см}^{-1}$.

Перед исследованием окисную плёнку тщательно растирали в вибраторе. Навеску массой $0.002 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ перемешивали с бромистым калием марки «ОСЧ». Таблетку диаметром $2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ прессовали в специальной вакуумной прессформе при непрерывном откачивании воздуха под давлением $1500 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^2$. Готовую таблетку вместе с ячейкой помещали в спектрофотометр. Полученные спектры сопоставляли со спектрами стандартных образцов и таким образом определяли фазовый состав оксидной плёнки.

Рентгенофазовый метод анализа. Целью метода является получение дифракционной картины путем изменения ориентировки кристалла или падающего пучка, или же с помощью сплошного спектра. В рамках настоящей диссертационной работы использовали метод порошка. Исследование проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием медного K_{α} - излучения.

Исследуемые порошкообразные образцы готовились в агатовой ступке. Далее для снятия дифрактограммы исследуемый порошок засыпали на поверхность каретки тонким равномерным слоем. Фазовый состав продуктов окисления определялся на основе сопоставления экспериментальных значений межслоевого расстояния, а также интенсивности и Брегговских углов с теоретически рассчитанными.

3.2. Кинетика окисления алюминиевых сплавов с сурьмой и висмутом в жидком состоянии [121,122, 16,33,32-А]

Исследования высокотемпературной коррозии жидких сплавов системы алюминий – сурьма [32-А].

На основании диаграммы состояния системы алюминий – сурьма для исследования были получены сплавы в широком интервале концентраций. Состав сплавов и результаты исследования представлены в таблице 3.1 и на рисунках 3.2-3.7 [121, 122].

«Окисление жидкого алюминия проводили при температурах 1003, 1053 и 1103К. Кинетические кривые представлены на рисунке 3.2а. С повышением температуры наблюдается рост удельной массы образца (g/s) в зависимости от времени (τ). В первые 15 минут наблюдается интенсивное протекание процесса окисления, при котором зависимость g/s- τ 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 наблюдаются изменения удельной массы образцов. Скорость окисления при исследованных температурах составляет, соответственно, $2.73 \cdot 10^{-4}$; $4.21 \cdot 10^{-4}$ и $5.78 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек. с кажущейся энергией активации 77.12 кДж/моль (таблица 3.1.)»

«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 3.2б 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 кг/м^2 . Вычисленное значение кажущейся энергии активации имеет величину 31.76 кДж/моль.»

Кинетические кривые окисления, приведённые на рисунке 3.3а, 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 координат к исследуемым участкам кривых, увеличивается с $5.2 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ до $5.8 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$.

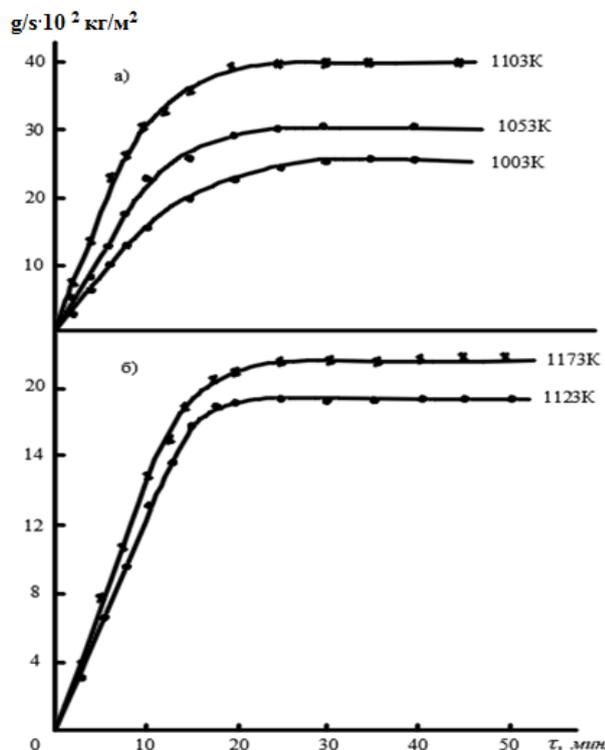


Рисунок 3.2 – Кинетические кривые окисления алюминиевых сплавов, содержащих сурьму, мас. %: 0.0(а) и 10.0 (б) [32-А]

Вычисленная для этого сплава кажущаяся энергия активации свидетельствует о том, что процесс окисления протекает с малыми энергетическими затратами (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Кинетические параметры процесса окисления жидких алюминиево-сурьмяных сплавов

Содержание сурьмы в алюминии, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^4$ кг. м ⁻² ·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	

Кривые окисления, характеризующие изменение массы во времени для сплава с 50 мас.% сурьмы, помещены на рисунке 3.3б и имеют параболический вид, и за одинаковое время окисления изменения массы образца, отнесённое к поверхности, составляет 14-20 кг/м². Истинная

скорость окисления при температуре 1323 К имеет величину $5.9 \cdot 10^{-4}$ кг. м⁻²·сек⁻¹, а при температуре 1373 К возрастает до $7.01 \cdot 10^{-4}$ кг.м⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации при этом составляет 54.76 кДж/ моль.

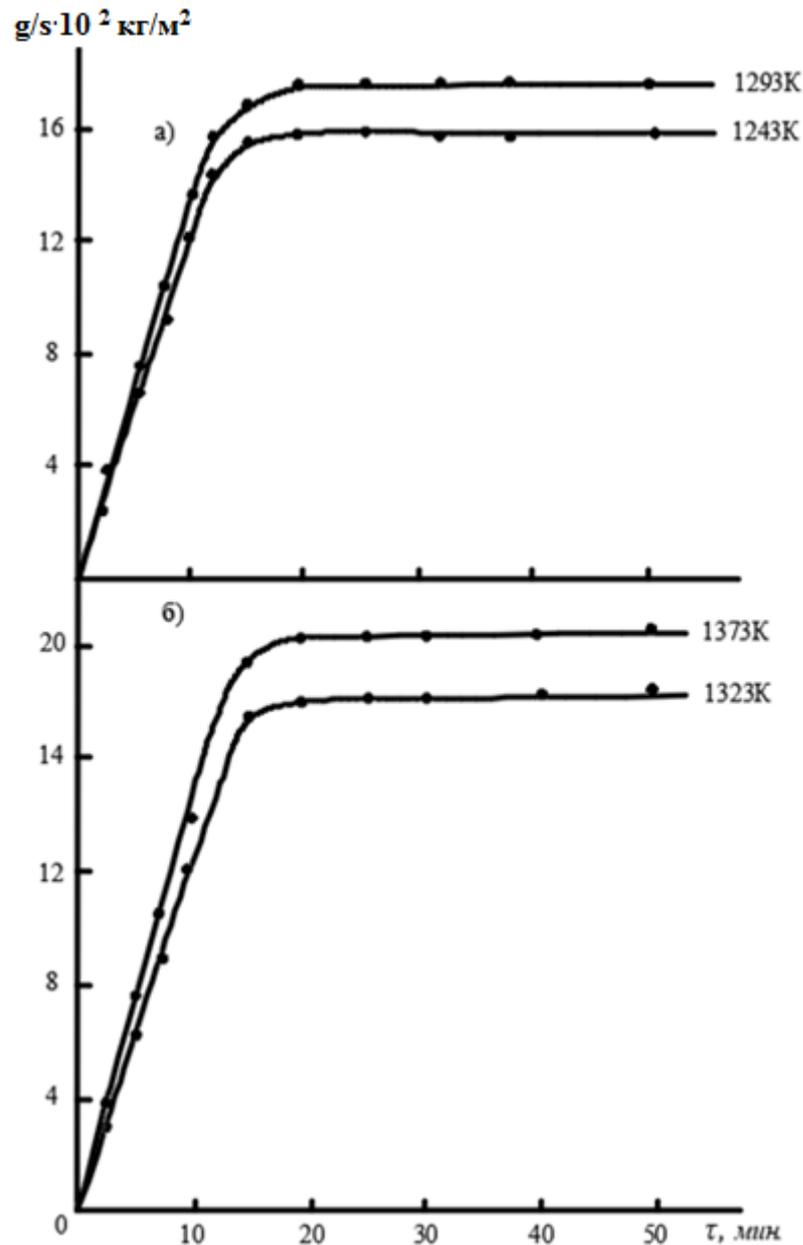


Рисунок 3.3 – Кинетические кривые окисления алюминиевых сплавов, содержащих сурьму, мас.‰: 30.0 (а) и 50.0 (б)

Сплав, богатой сурьмой (70 мас.‰), окисляли при температурах 1373К и 1423 К. Кинетические кривые, характеризующие динамику формирования оксидной пленки во времени приведены на рисунке 3.4а. Интенсивное окисление сплава наблюдается за первые 15 минут, и кривые имеют

прямолинейный вид. Дальнейшая выдержка образца при исследованных температурах на воздухе не приводит к заметному увеличению привеса. Окисление протекает по механизму толстых пленок и подчиняется параболическому закону. Истинная скорость окисления при указанных температурах составляет $5.4 \cdot 10^{-4}$ и $6.3 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, соответственно, с кажущейся энергией активации равной 51.41 кДж/моль.

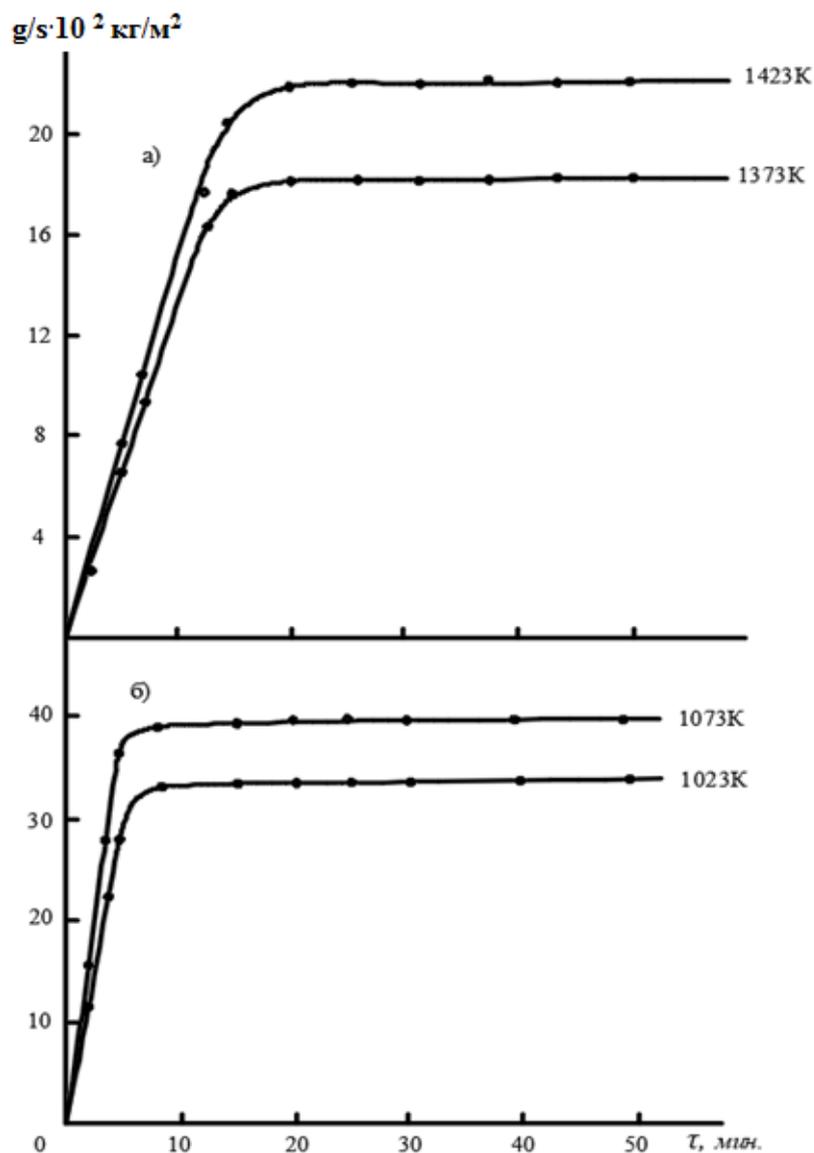


Рисунок 3.4 – Кинетические кривые окисления алюминиевых сплавов, содержащих сурьму, мас. %: 70.0 (а) и 100.0 (б)

Характерной особенностью кинетических кривых окисления чистой сурьмы при температурах 1023К и 1073К является резкое увеличение удельной массы в начальных стадиях окисления (рисунок 3.4б). Графическая

зависимость удельной массы от времени первоначально характеризуется прямой линией. Результирующие кривые показывают, что пленка, образуемая на поверхности расплава, пока не приобретает достаточную толщину и не может защищать расплав от окисления. Скорость окисления имеет достаточно высокие значения и составляют $11.6 \cdot 10^{-4}$ и $16.8 \cdot 10^{-4}$ кг.м⁻².сек⁻¹ соответственно при температурах 1023К и 1073К.

Приведённая на рисунке 3.5 зависимость $\lg K - 1/T$ для сплавов системы алюминий – сурьма подтверждает рассмотренный выше механизм окисления сплавов алюминия с сурьмой, т.е. процесс окисления подчиняется параболическому закону.

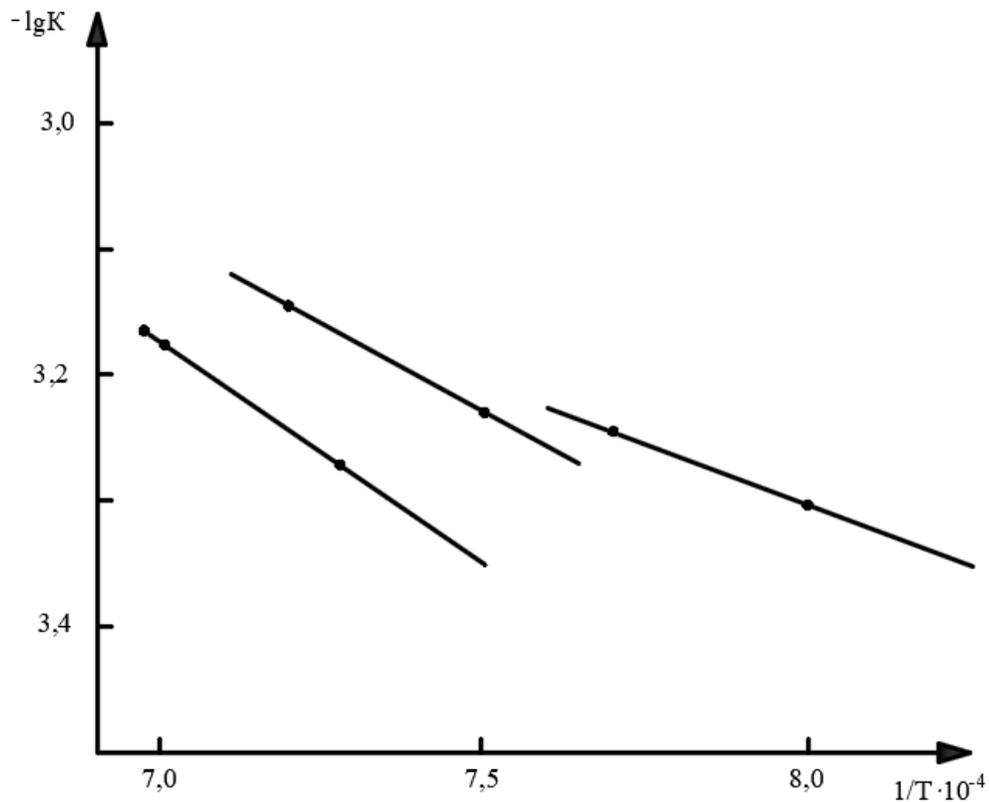


Рисунок 3.5 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплавов системы алюминий-сурьма: 1-30.0. 2-50.0: 3-70.0 мас.% сурьмы

Фазовый состав продуктов окисления сплавов был идентифицирован методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии. Штрих-дифрактограммы некоторых образцов приведены на рисунке 3.6.

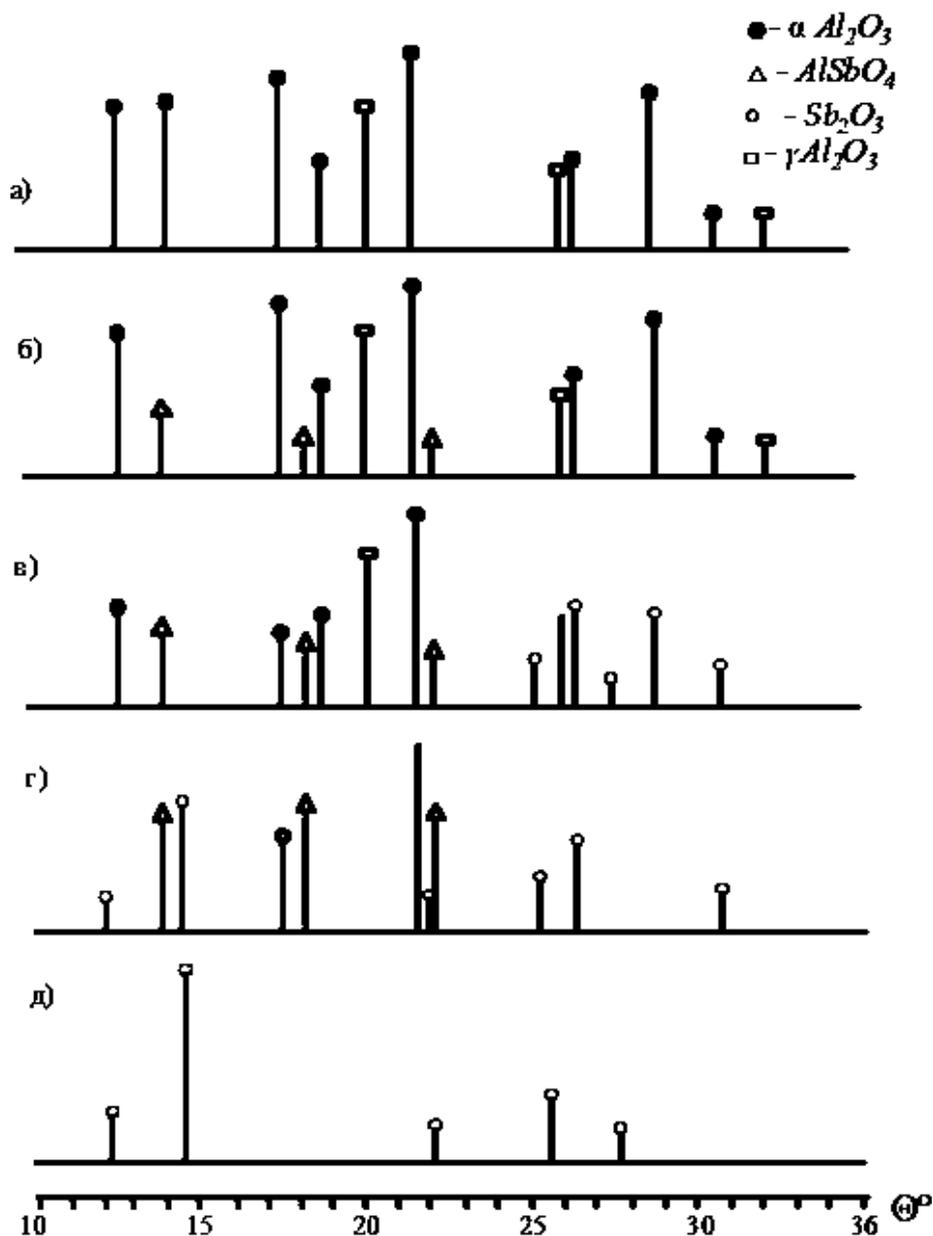


Рисунок 3.6 – Штрих-дифрактограммы продуктов окисления сплавов системы алюминий-сурьма, содержащих сурьму, мас.% а-0.0; б-10; в-30; г-50; д-100

На рентгенограммах в интервале углов $3.71; 1.41$ обнаружены рефлексы с очень слабой интенсивностью (менее 3-х %), расшифровать которые из-за недостаточного количества отражения, не представлялось возможным. Как видно из рисунка, основными продуктами окисления являются γ и α Al_2O_3 , Sb_2O_3 и AlSbO_4 . 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 3.7, в котором полосы поглощения $463, 497-510, 600, 465, 1090 \text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к фазам Al_2O_3 , а $440, 540, 580$ и 690 см^{-1} относятся к Sb_2O_3 .

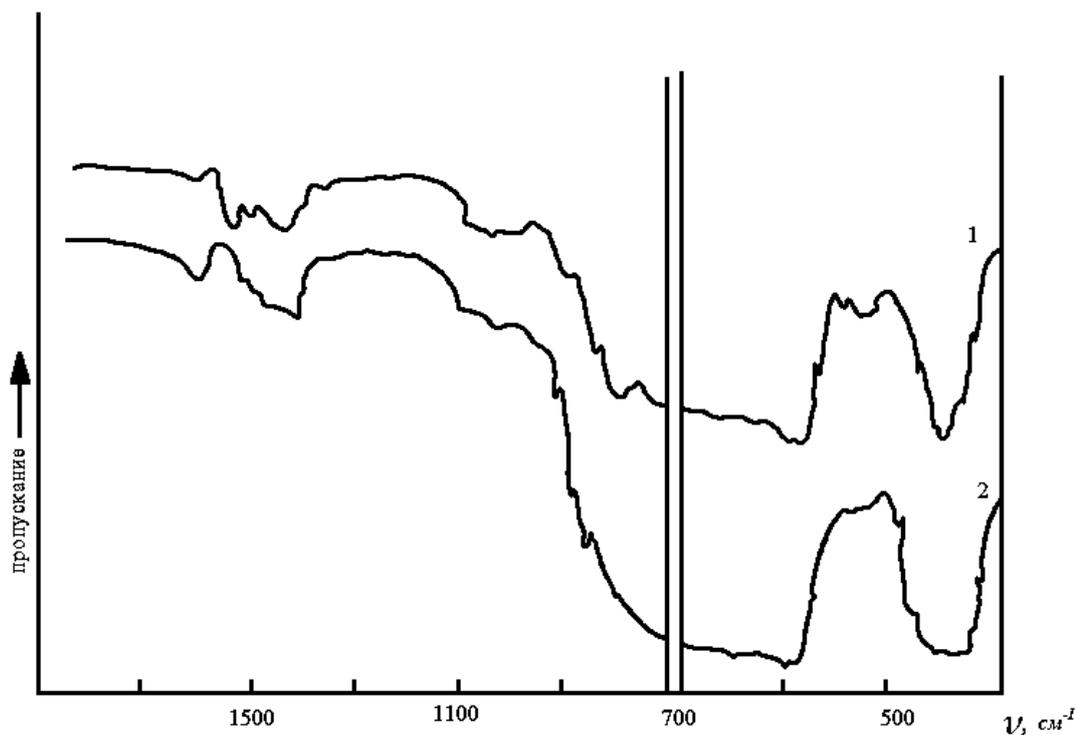


Рисунок 3.7 – ИК-спектры продуктов окисления алюминиево-сурьмяных сплавов, содержащих 1-30; 2-50 мас.% сурьмы

Исследование высокотемпературной коррозии сплавов системы алюминий – висмут, в жидком состоянии [32-А]. Исследование процесса окисления жидких сплавов системы алюминий – висмут проводилось на образцах, содержащих 1.0; 2.0; 3.0 мас.% висмута при температурах 973 и 1023 К в воздухе.

Результаты исследования представлены на рисунках 3.8-3.10 и в таблице 3.2. На рисунке 3.8 приведены кинетические кривые окисления сплавов, содержащих 1.0 (а) и 2.0 мас.% (б) висмута. Кривые окисления постоянны относительно изменения массы образца в зависимости от времени

для сплава, содержащего 1.0 мас.% висмута, характеризуются прямыми линиями в начальных стадиях процесса окисления.

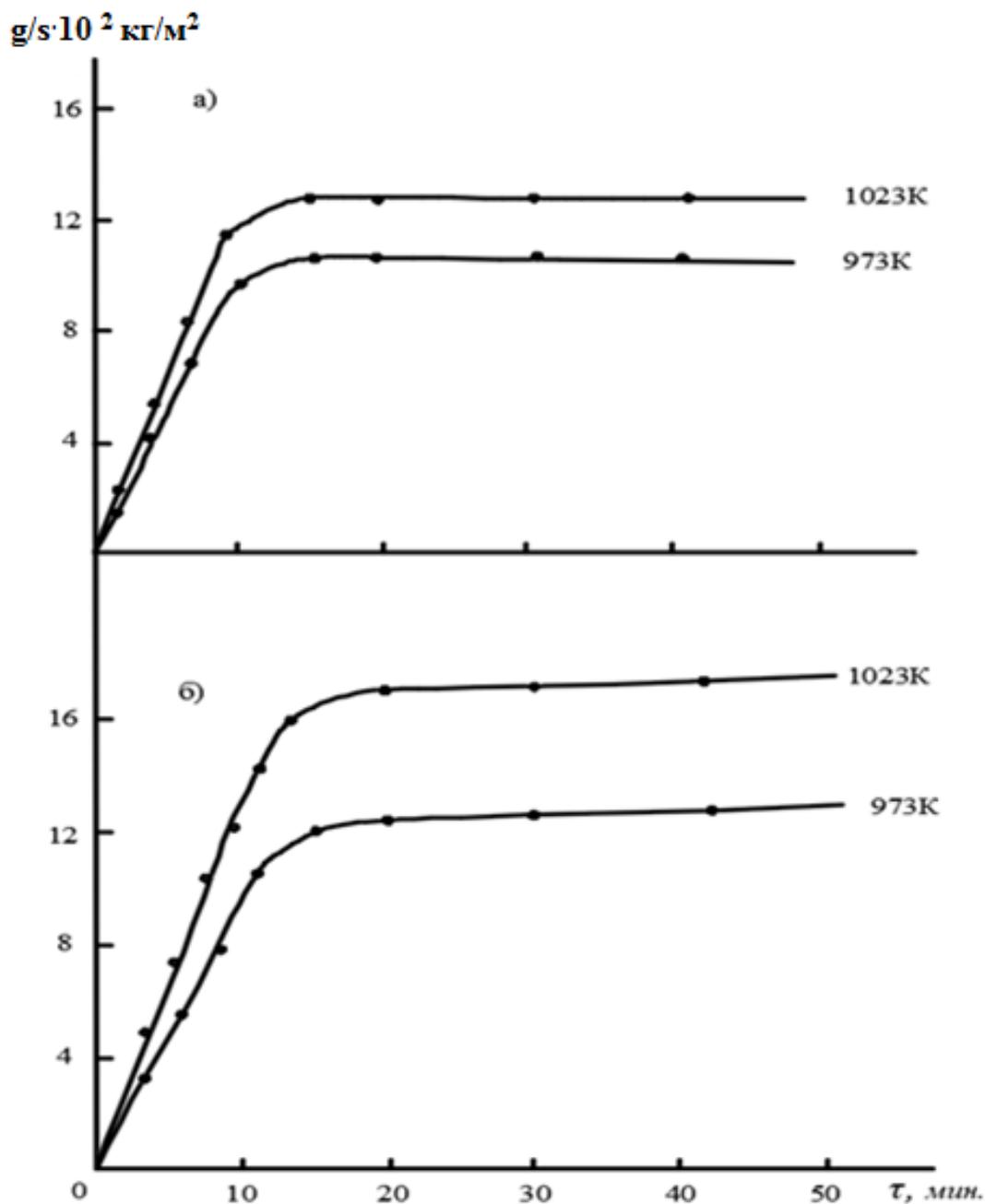


Рисунок 3.8 – Кинетические кривые окисления сплавов системы алюминий-висмут, содержащих 1.0 (а) и 2.0 (б) мас.% висмута, в жидком состоянии.

Однако к 10-15 минутам интенсивное увеличение привеса не наблюдается. Если привес к 10 минутам составил 10 мг/см^2 , то к 15 минутам он увеличивается до 10.9 мг/см^2 при 973К. Влияние температуры на скорость

окисления сплава велико. Так, если величина истинной скорости окисления при 973 К равняется $1.2 \cdot 10^{-3}$ кг/м²·сек⁻¹, при 1023 К она возрастает до $1.8 \cdot 10^{-3}$ кг/м²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации в данном температурном интервале имеет величину 63,95 кДж/моль [34,32-А].

Для кривых окисления сплава, содержащего 2 мас.% висмута (рисунок 3.8б), характерно более интенсивное приращение веса за то же время, что для предыдущего образца. Склонность данного сплава к окислению больше. Об этом свидетельствуют значения истинной скорости окисления, которые составляют $1.3 \cdot 10^{-3}$ и $1.9 \cdot 10^{-3}$ кг/м²·сек⁻¹ при температурах 973 и 1023К, соответственно. Кажущаяся энергия активации, вычисленная по тангенсу угла наклона зависимости $\lg K - 1/T$, равняется величине 58.94кДж/моль.

«Приведенные на рисунке 3.9а кинетические кривые окисления, принадлежат сплаву, содержащему 3.0 мас.% висмута. Данный сплав подвергали окислению также при температурах 973 и 1023 К. Образующаяся оксидная плёнка на поверхности расплава предотвращает окислению последнего к 20-25 минутам. Добавка висмута к алюминию в количестве 3 мас.% также усиливает окисляемость алюминия. Следовательно, уменьшается величина кажущейся энергии активации, которая для данного сплава составляет 52.83 кДж/моль».

«Характер кривых окисления сплава, содержащего 3.4 мас.% висмута, показывает, что окисление протекает более интенсивно по сравнению со всеми другими исследованными сплавами (рисунок 3,9б). Наибольший привес удельной массы данного сплава при 1023 К составляет $17.4 \cdot 10^{-4}$ кг/см², наименьший привес при 973 К равняется $13.8 \cdot 10^{-4}$ кг/см². Истинная скорость окисления изменяется от $1.7 \cdot 10^{-3}$ до $2.3 \cdot 10^{-3}$ кг/м²·сек⁻¹».

«На рисунке 3.10 приведены изохроны окисления сплавов системы алюминий-висмут, соответствующие температуре 1023К. На данных кривых отмечается общая тенденция к увеличению скорости окисления по мере роста содержания висмута в сплаве, соответственно, прослеживается

тенденция к уменьшению энергии активации с увеличением содержания висмута в сплаве (таблица 3.2)».

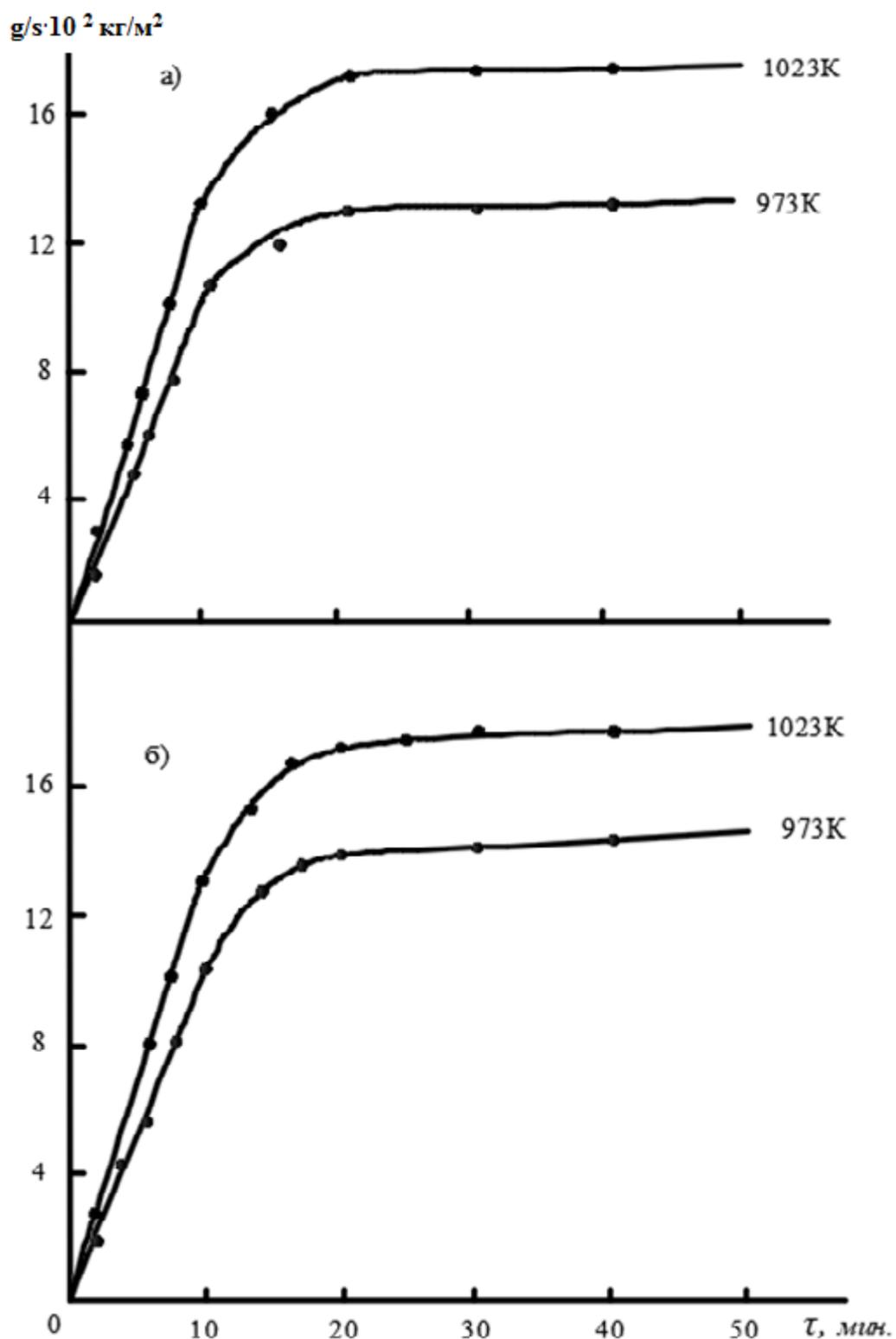


Рисунок 3.9 – Кинетические кривые окисления сплавов системы алюминий-висмут, содержащих 3.0 (а) и 3.4 (б) мас.% висмута, в жидком состоянии

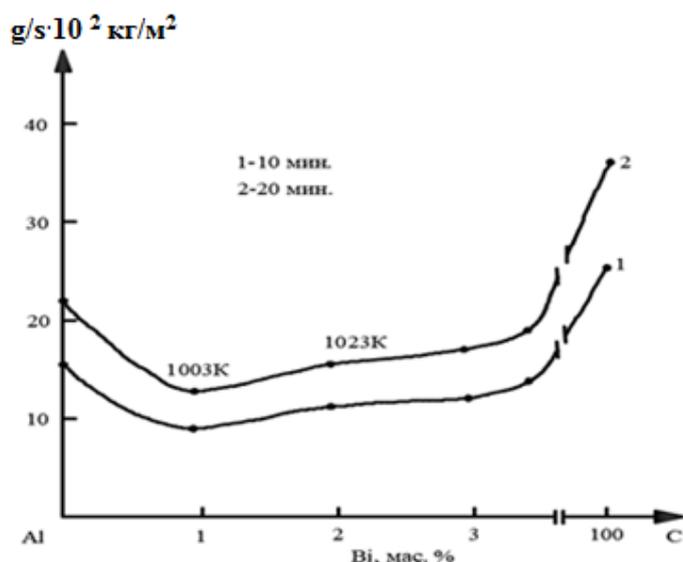


Рисунок 3.10 – Изохроны окисления сплавов системы алюминий-висмут

Таблица 3.2 – Кинетические параметры процесса окисления жидких алюминиево-висмутовых сплавов в жидком состоянии [52-А]

Содержание висмута в алюминии, мас.%	Температура окисления К	Истинная скорость окисления K , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации кДж/моль
0.0	1003	$2.78 \cdot 10^{-4}$	77.12
	1053	$4.17 \cdot 10^{-4}$	
	1103	$5.83 \cdot 10^{-4}$	
1.0	973	$1.2 \cdot 10^{-3}$	63.05
	1023	$1.8 \cdot 10^{-3}$	
2.0	973	$1.3 \cdot 10^{-3}$	58.94
	1023	$1.9 \cdot 10^{-3}$	
3.0	973	$1.5 \cdot 10^{-3}$	52.83
	1023	$2.2 \cdot 10^{-3}$	
3.4	973	$1.7 \cdot 10^{-3}$	50.43
	1023	$2.3 \cdot 10^{-3}$	
100.0	623	$5.33 \cdot 10^{-4}$	132.2
	673	$7.16 \cdot 10^{-4}$	

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

Исследование продуктов окисления алюминиево-висмутовых сплавов методом рентгенофазового анализа показывает, что основными продуктами окисления являются $\gamma, \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, Bi_2O_3 и BiAlO_4 . С увеличением концентрации висмута в сплавах количество пиков на рентгенограммах, относящихся к Bi_2O_3 и BiAlO_4 , растёт (рисунок 3.11). Всё это свидетельствует о том, что преобладающей фазой продуктов окисления являются Bi_2O_3 и BiAlO_4 .

Анализ кинетических параметров процесса окисления показывает, что добавка висмута увеличивает окисляемость алюминия, т.е. уменьшается коррозионная стойкость алюминиево-висмутовых сплавов.

С точки зрения влияния продуктов окисления на окисляемость сплавов последнее объясняется образованием оксидов Bi_2O_3 и оксида сложного состава – BiAlO_4 , которые, по-видимому, разрушая оксидную плёнку алюминия, тем самым благоприятствуют доступу кислорода к поверхности расплава. Такой механизм оксидообразования в сплавах системы алюминий-висмут подтверждается методом ИК-спектроскопии.

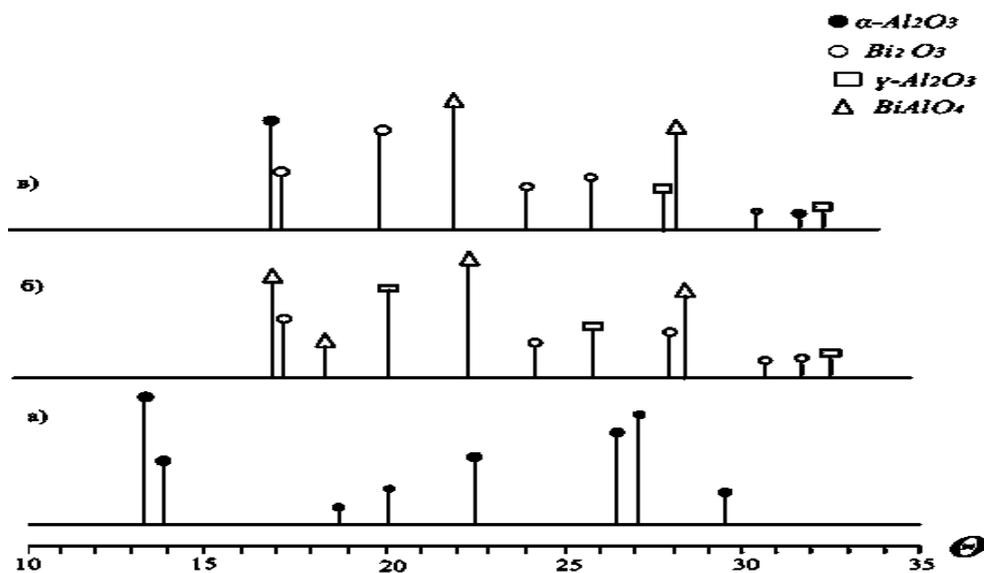


Рисунок 3.11 – Штрих-дифрактограммы продуктов окисления сплавов системы алюминий-висмут, содержащих висмут, мас.% а-0,0; б-3,4; в-100

3.3. Влияние добавок сурьмы и висмута на кинетику высокотемпературного окисления алюминиево-кремниевого сплава (АК8) в жидком состоянии [32-А]

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 такого же количества висмута.

Результаты проведённых исследований по установлению кинетических и энергетических параметров и определению состава продуктов окисления представлены на рисунках 3.12-3.17 и таблицах 3.3-3.4.

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 3.12 а, б и 3.13 а, б 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. Скорости реакции окисления $K=g/S \tau$, вычисленные по касательным,

проведенным из начала координат к кривым, имеют порядок $10^{-4} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ (таблица 3.3).

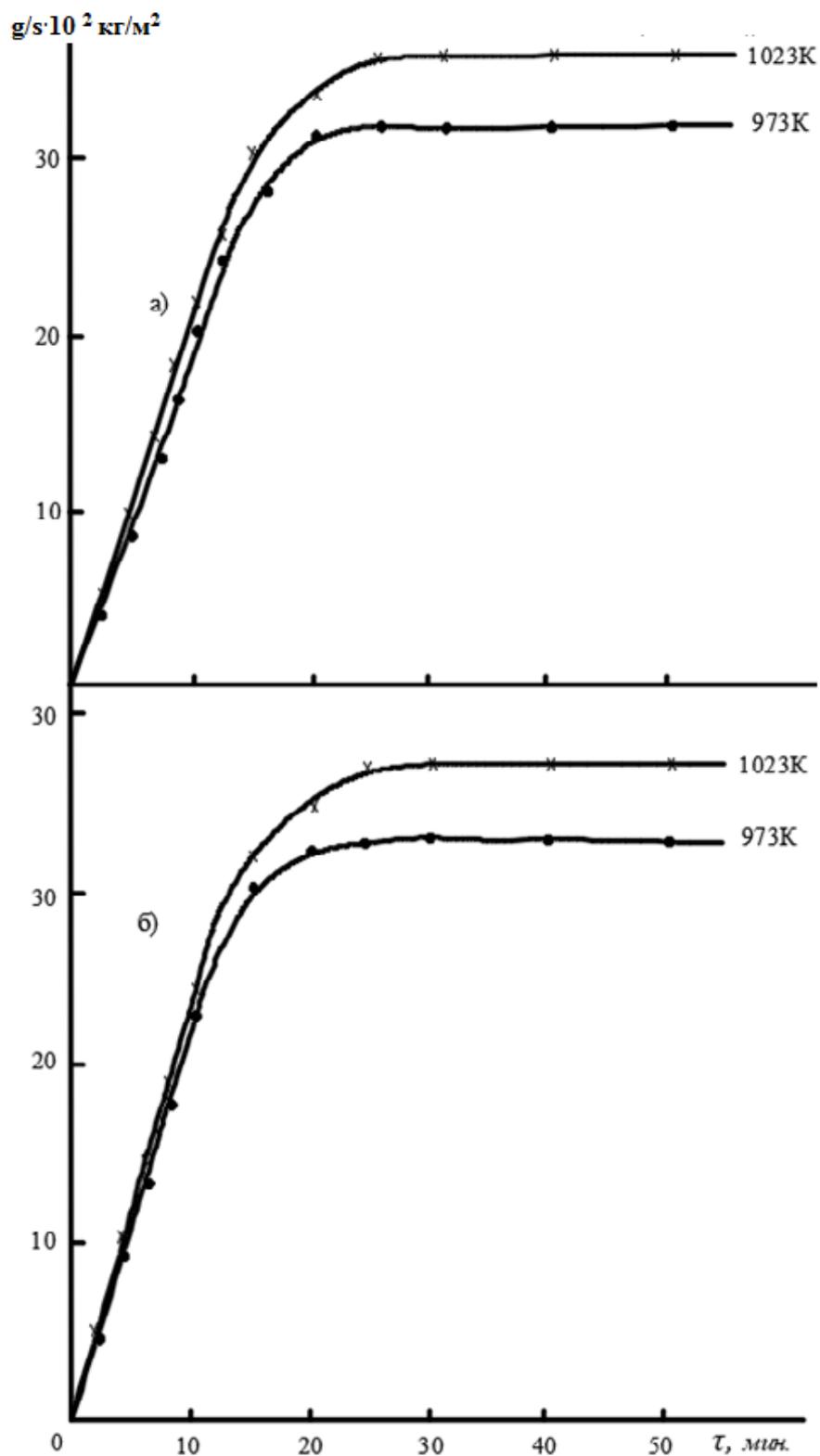


Рисунок 3.12 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АК8, содержащего 0.01 (а) и 0.05 (б) мас.% сурьмы, в жидком состоянии

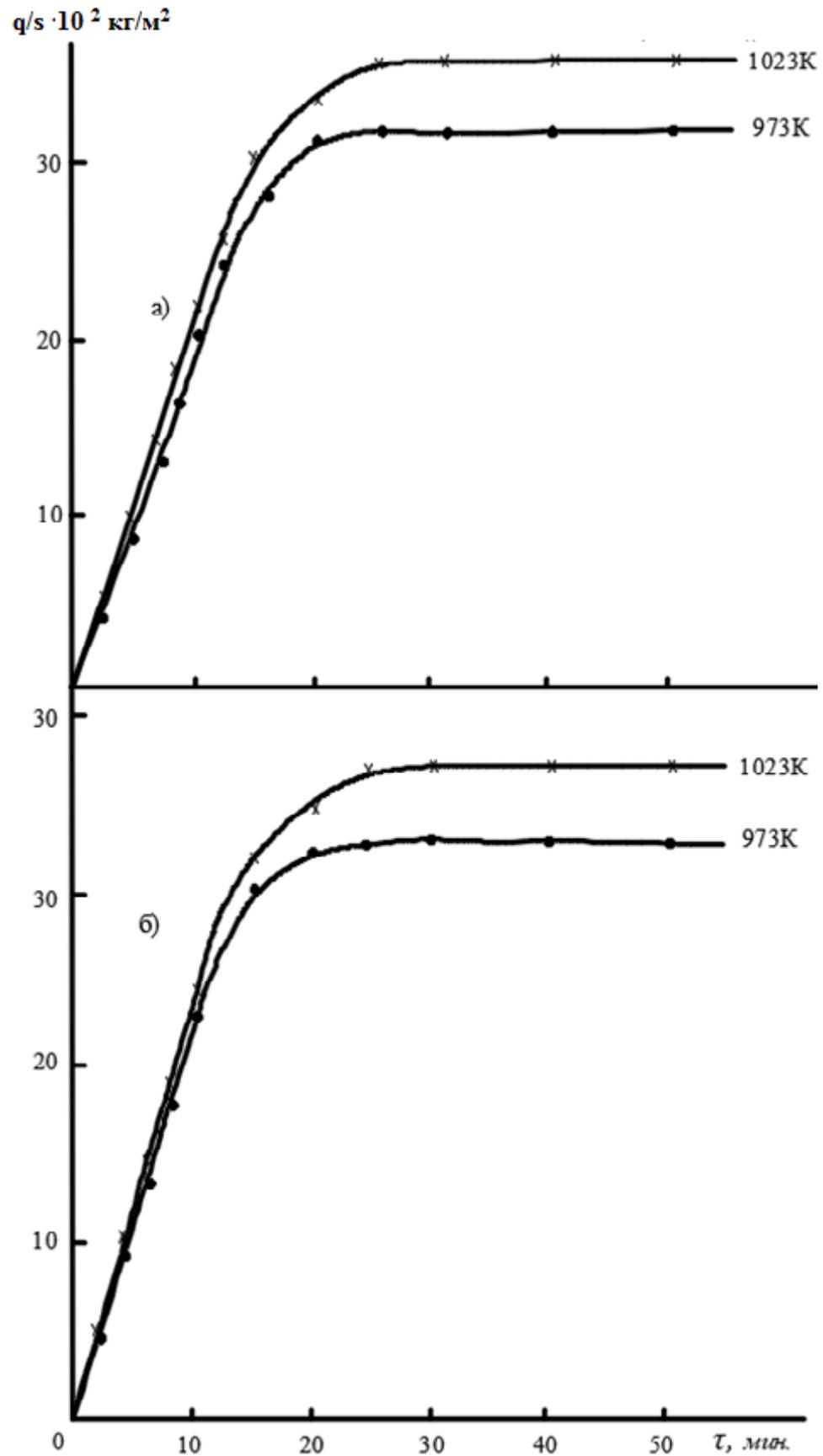


Рисунок 3.13 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АК8, содержащего 0.1 (а) и 0.5 (б) мас.% сурьмы, в жидком состоянии

Таблица 3.3 – Кинетические параметры процесса окисления алюминиево-кремниевого сплава, легированного сурьмой

Состав сплавов, мас.%	K, кг·м ⁻² ·сек ⁻¹			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

Изохроны окисления сплавов, легированных сурьмой, соответствующие температуре 1023 К, приведены на рисунке 3.14. 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 Al_2O_3 , а другая представляет $AlSbO_4$ и Al_2SiO_5 .

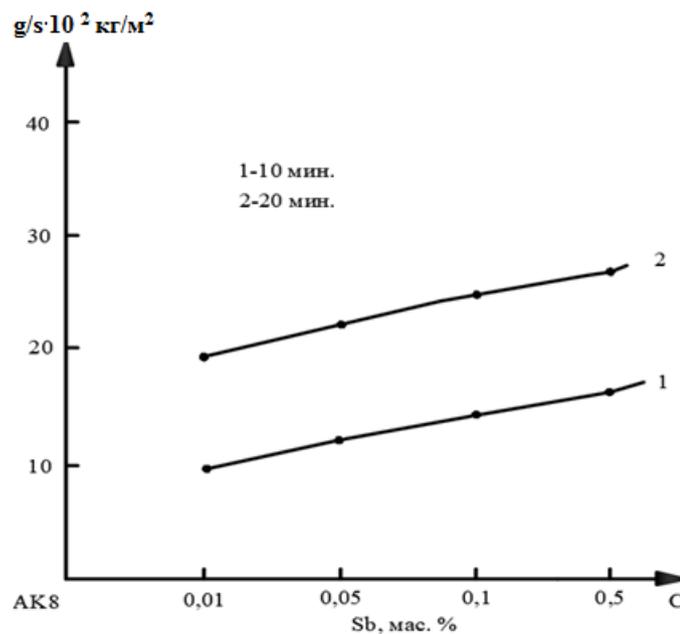


Рисунок 3.14 – Изохроны окисления алюминиевого сплава АК8, легированного сурьмой

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⁻²·сек⁻¹. Энергия активации составляет 61,12 кДж/моль.

Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АК8, легированного 0.01 мас.% висмута, приведены на рисунке 3.15а. 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⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации имеет величину 47.65 кДж/моль (таблица 3.4).

Окисление алюминиевого сплава АК8, содержащего 0.05 мас.% висмута (рисунок 3.15б), 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⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации окисления составляет 38.24 кДж/моль (таблица 3.4).

Из рисунка 3.16а 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⁻²·сек⁻¹ с кажущейся энергией активации, равной 31,87 кДж/моль (таблица 3.4).

Кинетические кривые окисления сплава, легированного 0.5 мас.% висмута, помещены на рисунке 3.16 б. 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 $6.21 \cdot 10^{-4} \text{ кг.м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, то последний с 0.5 мас.% при этой же температуре имеет величину скорости окисления, равной $8.34 \cdot 10^{-4} \text{ кг.м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Удельный вес при этой температуре для первого сплава составляет 27 мг/см^2 , для последнего 36 мг/см^2 .

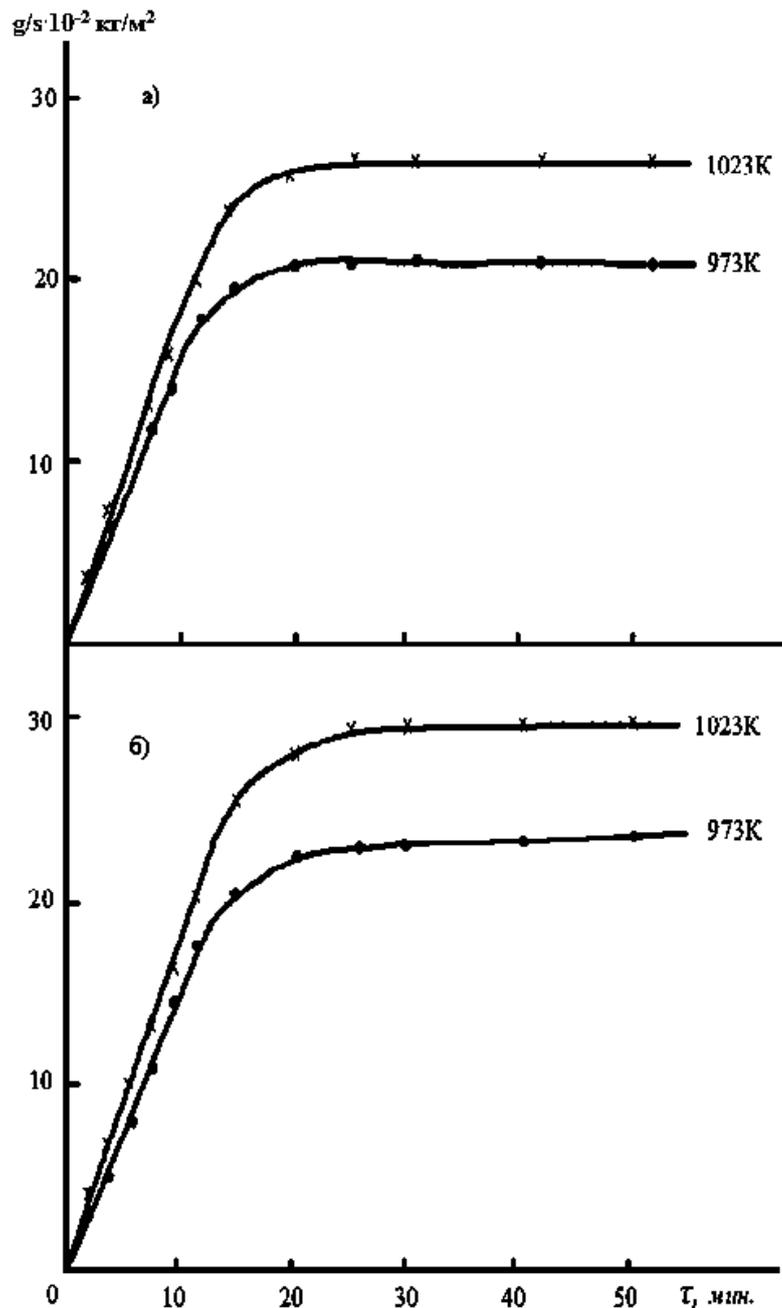


Рисунок 3.15 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АК8, содержащего 0.01 (а) и 0.05 (б) мас.% висмута, в жидком состоянии

Таблица 3.4 – Кинетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АК8, легированного висмутом.

Состав сплавов, мас.%	$K, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$		$E,$ кДж/моль
	973 К	1023К	
АК8+0.01 Вi	$4.82 \cdot 10^{-4}$	$6.21 \cdot 10^{-4}$	47.65
АК8 + 0.05 Вi	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$6.7 \cdot 10^{-4}$	38.24
АК8 + 0.1 Вi	$6.22 \cdot 10^{-4}$	$7.43 \cdot 10^{-4}$	31.87
АК8 + 0.5 Вi	$7.31 \cdot 10^{-4}$	$8.34 \cdot 10^{-4}$	27.29

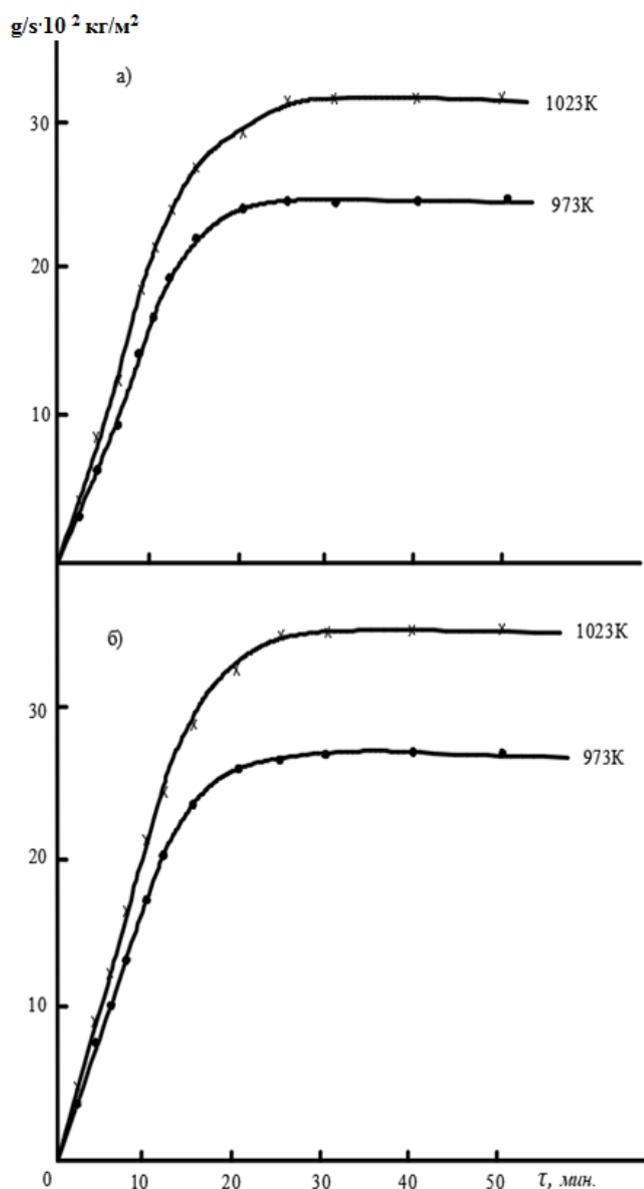


Рисунок 3.16 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АК8, содержащего 0.1 (а) и 0.5 (б) мас.% висмута, в жидком состоянии

Изохроны окисления сплавов, легированных сурьмой (кривая 1) и висмутом (кривая 2), соответствующие температуре 1023 К, приведены на рисунке 3.17. Из данных кривых отмечается общая тенденция к повышению скорости окисления по мере увеличения содержания сурьмы и висмута в сплаве.

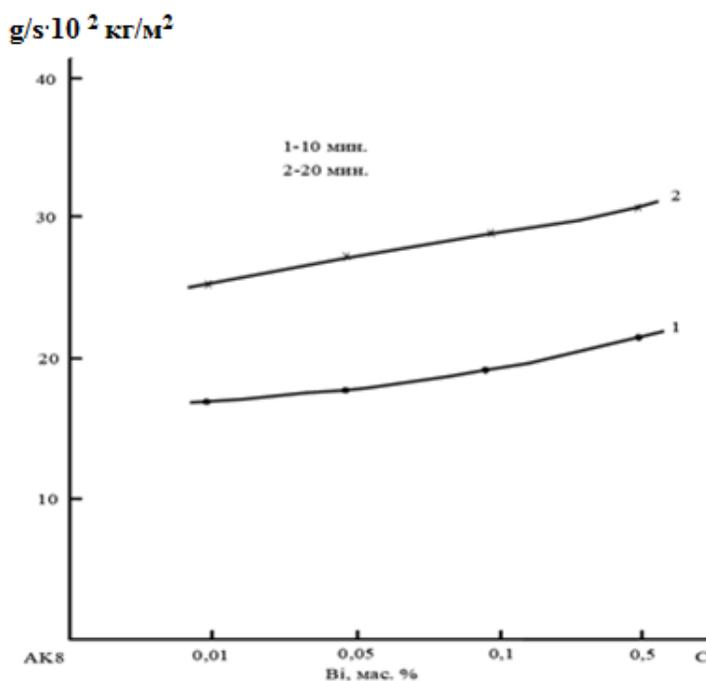


Рисунок 3.17 – Изохроны окисления алюминиевого сплава АК8, легированного висмутом, в жидком состоянии

3.4. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом в твердом состоянии

На процесс окисления металлов и сплавов влияют различные факторы, особенно при высоких температурах. Чтобы снять кинетические параметры процесса окисления сплавов, необходимо соблюдать определенные условия эксперимента. В этом случае можно получить достоверный результат.

Первоначально начали изучение кинетики окисления сплава алюминий с железом (АЖ4.5) с добавками олова в количестве 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас.%. Кинетические параметры приведены на рисунках 3.18-3.25, а энергетические параметры процесса окисления приведены в таблицах 3.5-3.6.

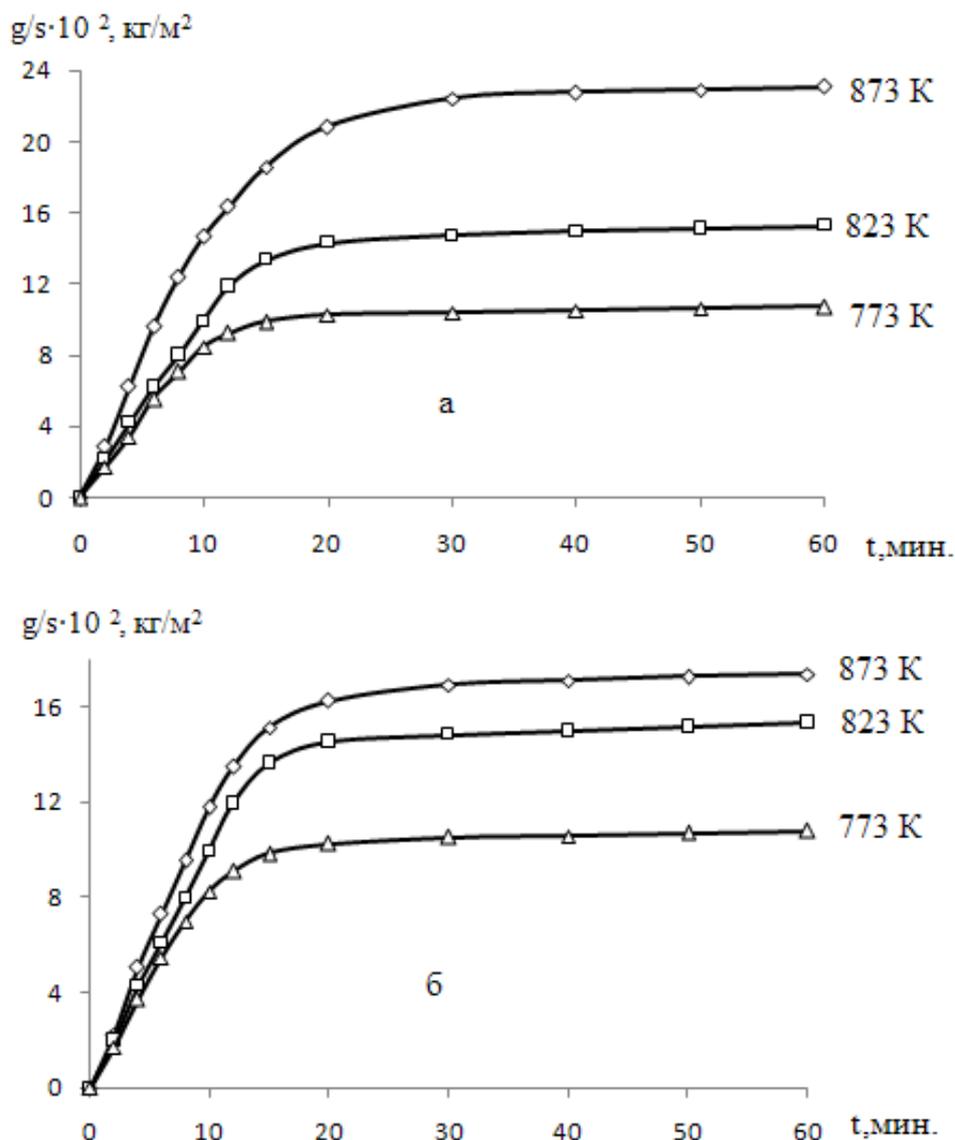


Рисунок 3.18 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, мас. %: 0.0 (а); 0.05 (б)

Характер кинетических кривых окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 показывает, что окисление в начальных стадиях протекает интенсивно, о чем свидетельствует рост величины удельной массы образцов. Истинная скорость окисления сплава АЖ4.5 в зависимости от температуры изменяется в пределах $1.62 \cdot 10^{-4}$ до $1.96 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ (рисунок 3.18а). Кажущаяся энергия активации процесса окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K - 1/T$, составляет 172.2 кДж/моль (таблица 3.5).

Окисление алюминиевого сплава АЖ4.5 в твердом состоянии проводилось при температурах 773, 823 и 873 °К с содержанием 0,05 мас. % олова. Как видно из кинетических кривых окисления сплава (см. рисунок 3.18 б), в зависимости от температуры и времени скорость окисления сплава увеличивается незначительно. Однако рост величины удельной массы образца к 20 минутам приобретает постоянное значение и равняется $2.05 \cdot 10^{-4}$ кг/м² при 873К с кажущейся энергией активации процесса окисления, равной 168.4 кДж/моль (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава Al+4.5 Fe с добавками олова.

Содержание олова в сплаве АЖ-4.5, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	773	1.62	172.2
	823	1.81	
	873	1.96	
0.05	773	1.71	168.4
	823	1.89	
	873	2.05	
0.1	773	1.90	154.0
	823	2.11	
	873	2.35	
0.5	773	2.12	142.6
	823	2.33	
	873	2.56	
1.0	773	2.41	131.7
	823	2.60	
	873	2.80	

Введение Sn в количествах 0.1, 0.5 и 1.0 мас.% в состав сплава АЖ4,5 приводит к заметному увеличению истинной скорости окисления, что показано

на рисунках 3.19 а, б, в. При этом одновременно приводит к уменьшению энергии активации окисления сплава по сравнению со сплавом, содержащим 0.05% масс.% олова. Как было ранее показано, при температурах 773-873 К сплав, содержащий 0.05 масс.% олова, скорость окисления изменилось с $1.71 \cdot 10^{-4}$ до $2.05 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹. Этому соответствовала энергия активации равной 168.4 кДж/моль. При этих же температурных условиях в таблице 3.5 приведена скорость окисления сплава АЖ4.5, содержащего 0,1; 0,5; и 1,0 масс.% олова, характеризующегося величинами от $1.90 \cdot 10^{-4}$ до $2.35 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, от $2.12 \cdot 10^{-4}$ до $2.56 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ и от $2.41 \cdot 10^{-4}$ до $2.80 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, и соответственно этой кажущейся энергии активации составляют 154.0, 142.6 и 131.7 кДж/моль.

На рисунке рисунке 3.19 кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего 0.1; 0.5; 1.0 мас.% олова. Можно наблюдать интенсивное увеличение удельной массы образцов в первые 10-20 минут. По-видимому, на наш взгляд, в начальной стадии образующаяся оксидная плёнка не обладает достаточными защитными свойствами. Толщина оксидной пленки нарастает медленно, но устойчиво в течение 20 минут и далее процесс окисления замедляется и предотвращается.

И по мере роста толщины оксидной плёнки скорость процесса окисления резко затормаживается, а с увеличением температуры растёт.

Содержание олова в количестве 0.01 мас.% в составе алюминиевого сплава АЖ4.5 умеренно влияет на окисляемость. В дальнейшем (см. рисунки 3.20 и 3.21) увеличение концентрации олова повышает окисляемость исходного сплава АЖ4.5.

Изохроны окисления оловянных сплавов, соответствующие температурам 773 и 873 К, показаны на рисунках 3.20 и 3.21, соответственно. Линии показывают, что с увеличением концентрации олова скорость окисления увеличивается как при 10-минутной выдержке сплавов в окислительной атмосфере (кривая 1), так и при 20-минутной выдержке (кривая 2). Эта картина более выражена при 873 К, что также указывает на

уменьшение кажущейся энергии активации с увеличением концентрации олова.

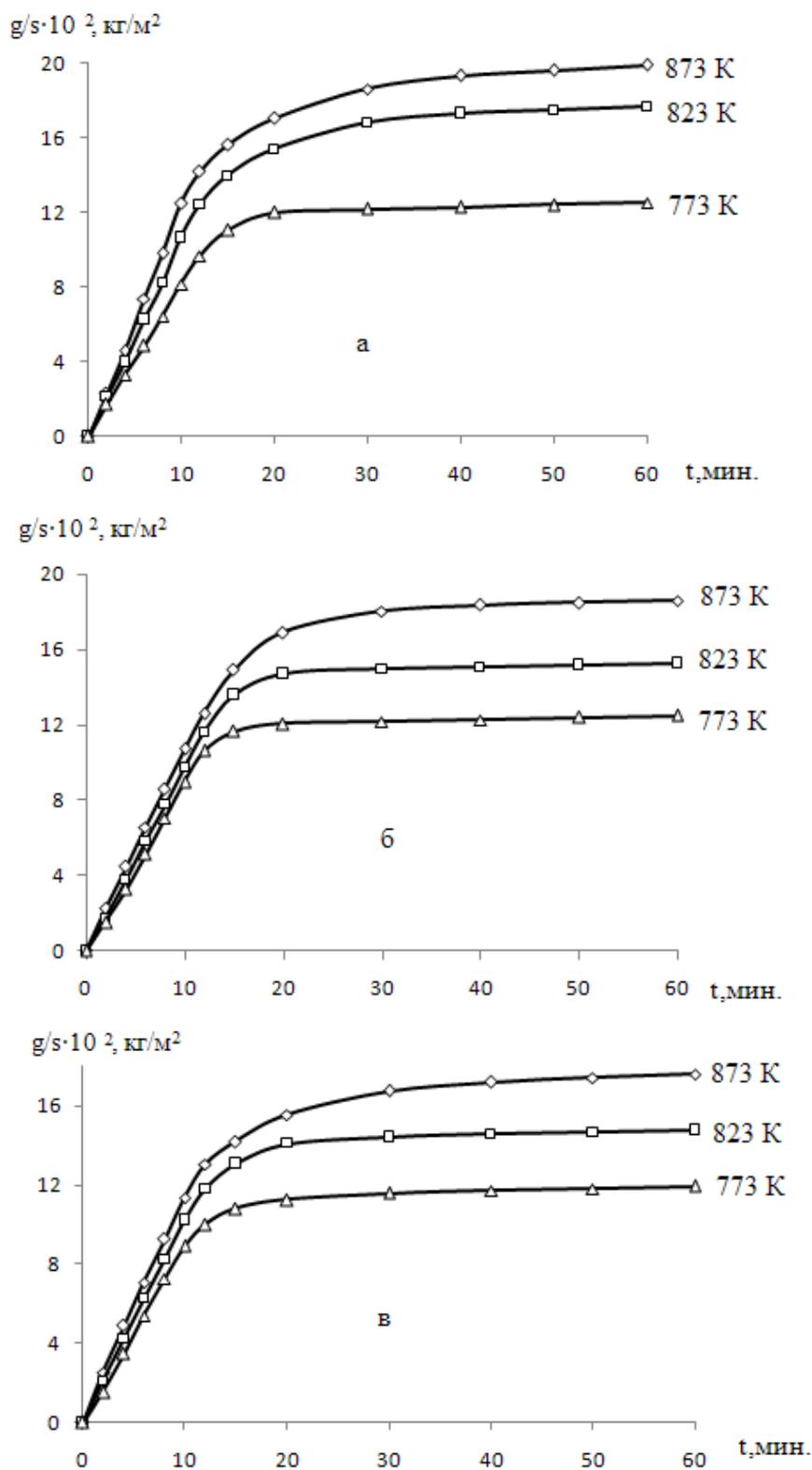


Рисунок 3.19 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, мас. %: 0.1(а); 0.5(б); 1.0 (в)

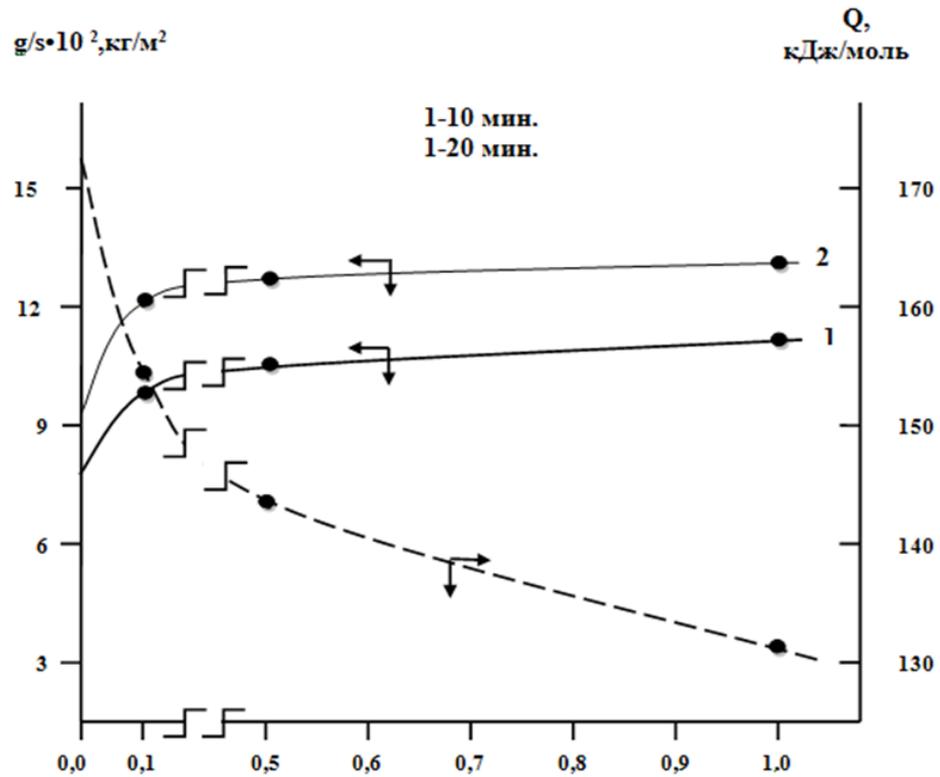


Рисунок 3.20 – Изохроны окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом при 773 К

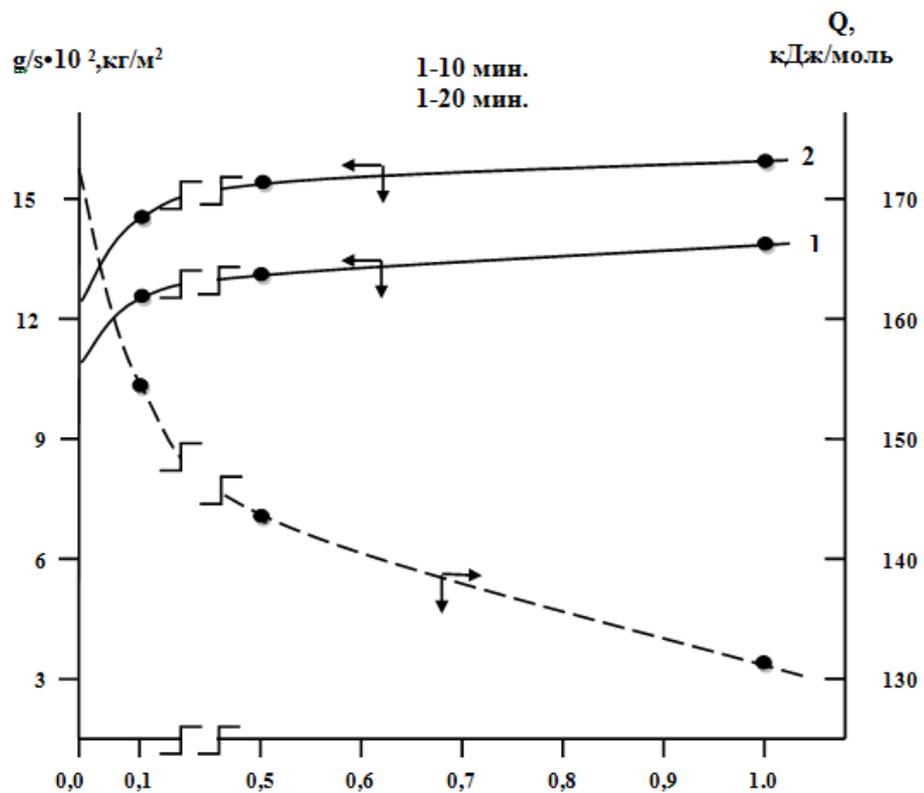


Рисунок 3.21 – Изохроны окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом при 873 К

Изохроны окисления сплавов, легированных оловом, соответствующие температурам 773 и 873К, представлены на рисунках 3.20 и 3.21. На кривых отмечен, что с увеличением концентрации олова скорость окисления увеличивается как при 10-минутной выдержке сплавов в окислительной атмосфере (кривая 1), так и при 20-минутной выдержке (кривая 2). Эта закономерность более четко выражается при 873К, о чем также свидетельствует уменьшение кажущейся энергии активации с ростом концентрации олова.

Приведенная на рисунке 3.22 зависимость $\lg K - 1/T$ для алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, показывает, что с ростом температуры процесс окисления сплавов растёт.

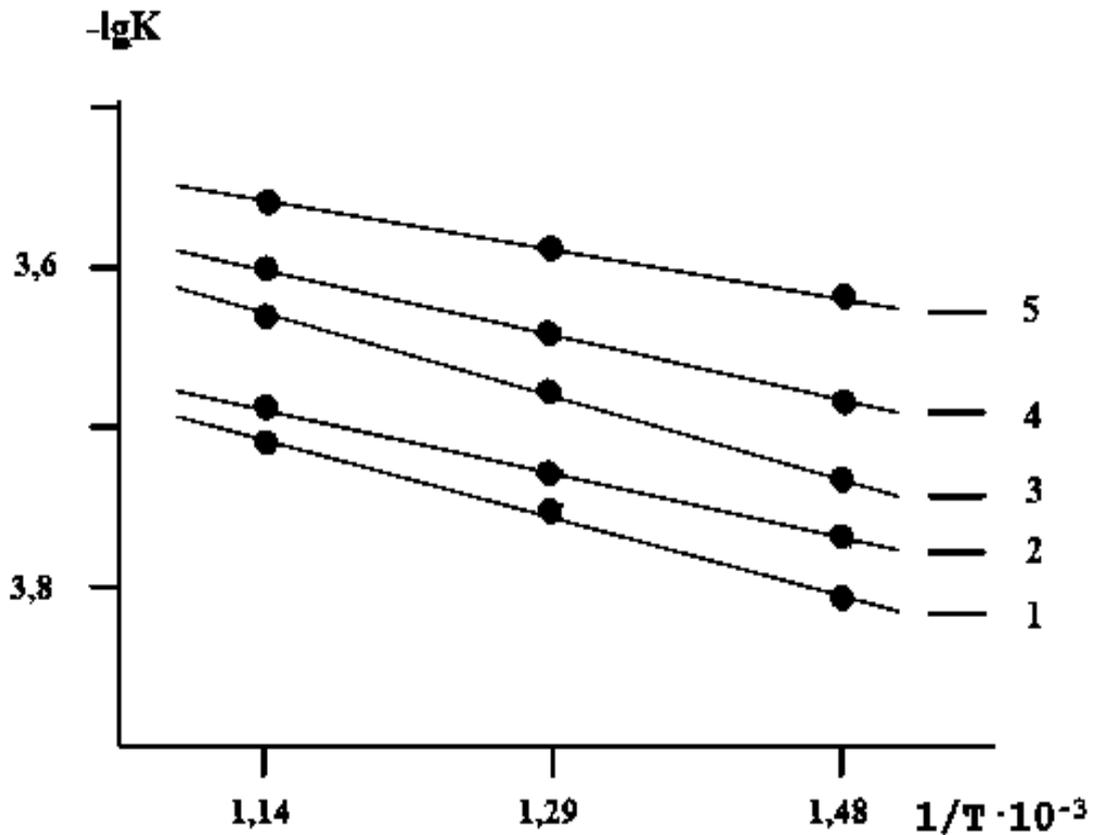


Рисунок 3.22 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для алюминиевого сплава АЖ4.5 (1), легированного оловом, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5)

На рисунках 3.23;3.24 и в таблице 3.6. приведены результаты обработки кинетических кривых окисления в виде зависимости $(g/s)^2 - \tau$ для

алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего от 0.05 до 1.0 мас.% олова, приведены в таблице 3.6. Очевидно, что характер изменения окисления сплавов подчиняется гиперболическому закону.

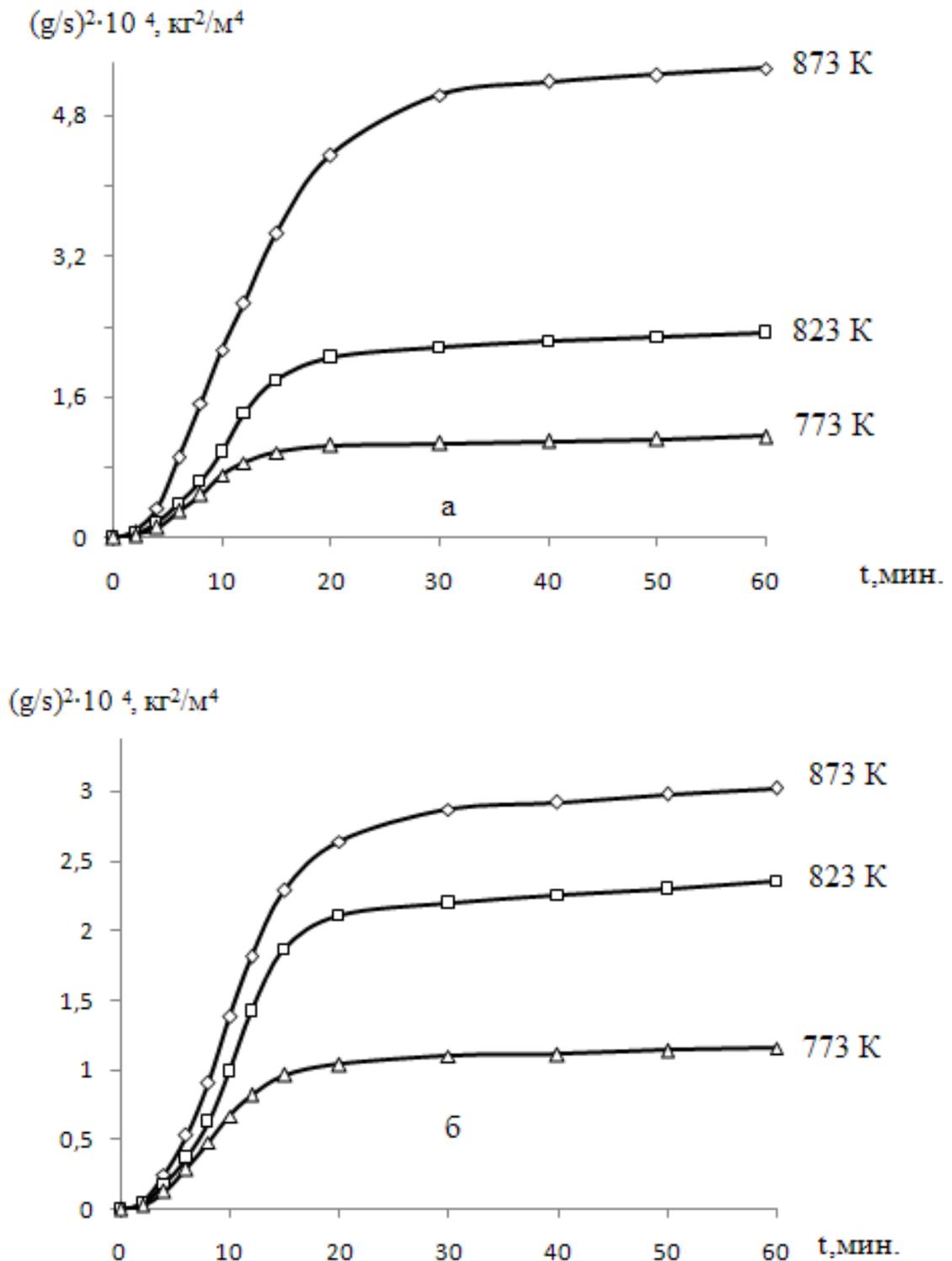


Рисунок 3.23 – Квадратические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 (а) с оловом, мас. %: 0.05(б)

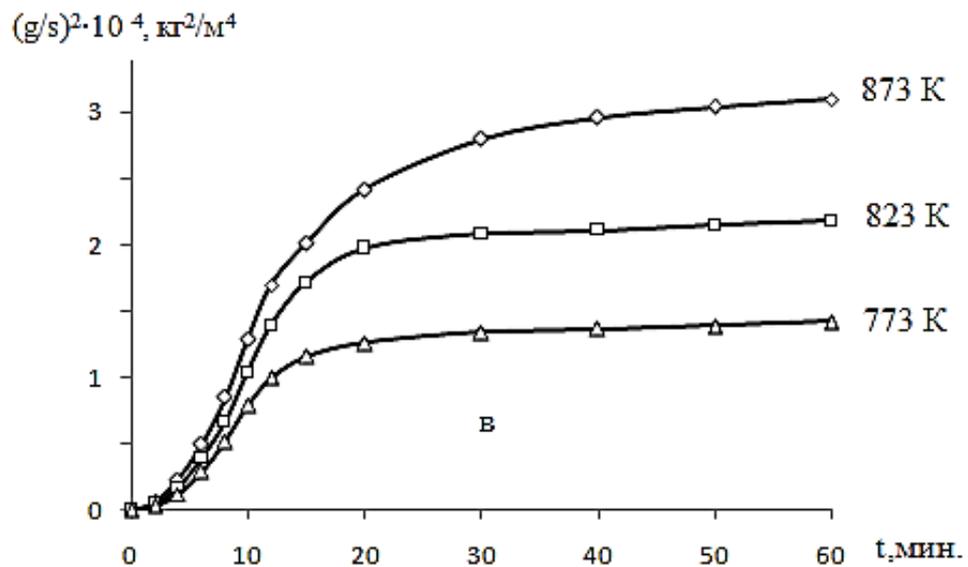
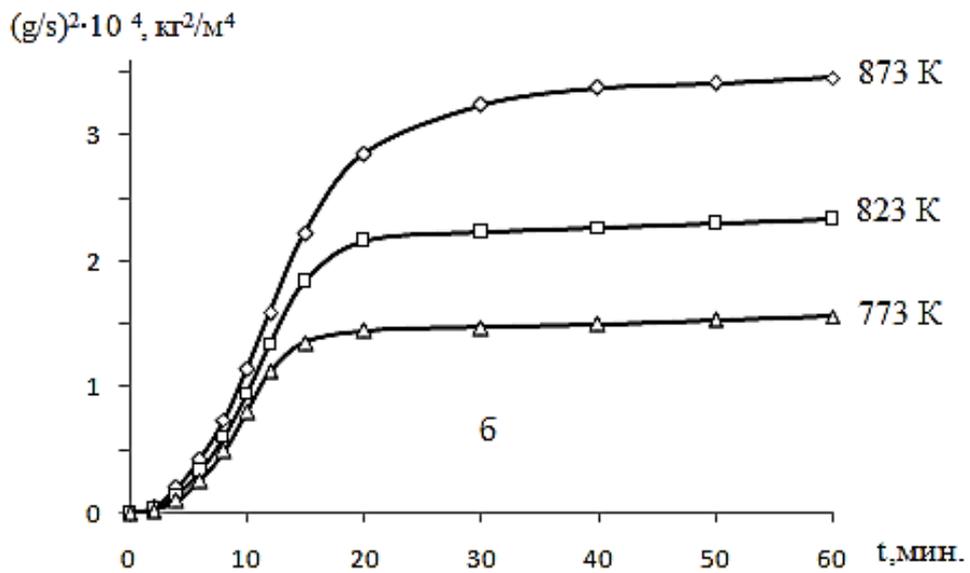
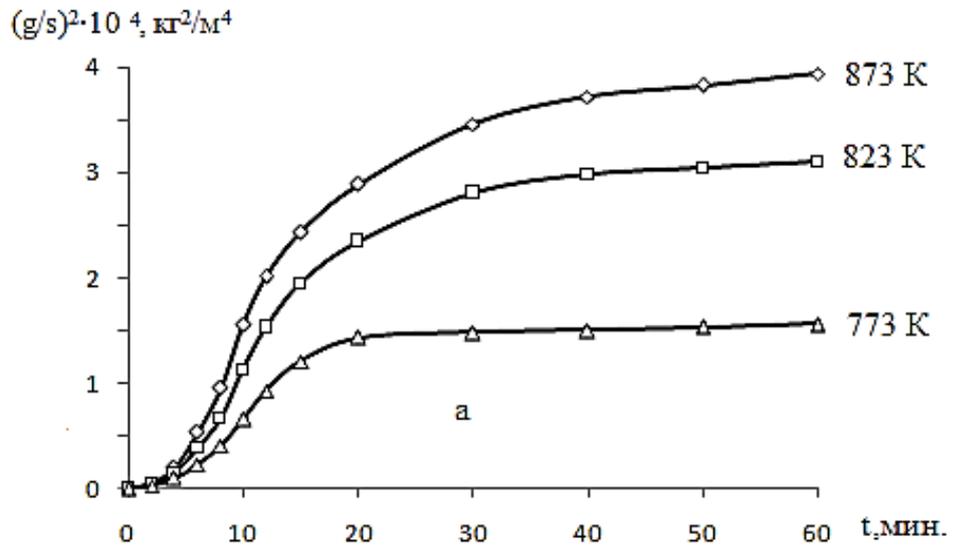


Рисунок 3.24 – Квадратические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом, мас. %: 0.1(а); 0.5(б); 1.0 (в)

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

Таблица 3.6 – Результаты математической обработки кинетических кривых окисления сплава АЖ4.5, легированного оловом, в твёрдом состоянии

Содержание олова в сплаве АЖ4.5, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции R, %
0.0	773	$y = -0.5x^4 \cdot 10^3 + 0.000x^3 - 0.059x^2 + 1.948x$	0.997
	823	$y = -0.5x^4 \cdot 10^4 + 0.000x^3 - 0.042x^2 + 1.362x$	0.992
	873	$y = -0.5x^4 \cdot 10 + 0.000x^3 - 0.049x^2 + 1.218x$	0.991
0.05	773	$y = -0.5x^4 \cdot 10^4 + 0.000x^3 - 0.051x^2 + 1.600x$	0.994
	823	$y = -0.5x^4 \cdot 10^5 + 0.000x^3 - 0.039x^2 + 1.35x$	0.990
	873	$y = 0.000x^3 - 0.048x^2 + 1.203x$	0.995
0.1	773	$y = -0.5x^4 \cdot 10^4 + 0.000x^3 - 0.047x^2 + 1.599x$	0.992
	823	$y = 0.000x^3 - 0.034x^2 + 1.336x$	0.993
	873	$y = 0.000x^3 - 0.030x^2 + 1.076x$	0.990
0.5	773	$y = 0.000x^3 - 0.030x^2 + 1.359x$	0.995
	823	$y = 0.000x^3 - 0.032x^2 + 1.272x$	0.988
	873	$y = 0.000x^3 - 0.038x^2 + 1.203x$	0.992
1.0	773	$y = 0.000x^3 - 0.051x^2 + 1.547x$	0.996
	823	$y = 0.000x^3 - 0.045x^2 + 1.392x$	0.993
	873	$y = 0.000x^3 - 0.044x^2 + 1.229x$	0.989

Методом рентгенофазового анализа определен фазовый состав продуктов окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 от содержания олова. На рисунке 3.25 приведены рентгенограммы продуктов коррозии алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом в количестве 1.0 мас.%. При изучении

состава продуктов окисления сплавов показано, что состав окислов состоят из простых, так и сложных оксидов, типа: Al_2O_3 ; SnO_2 ; AlFeO_3 ; FeO .

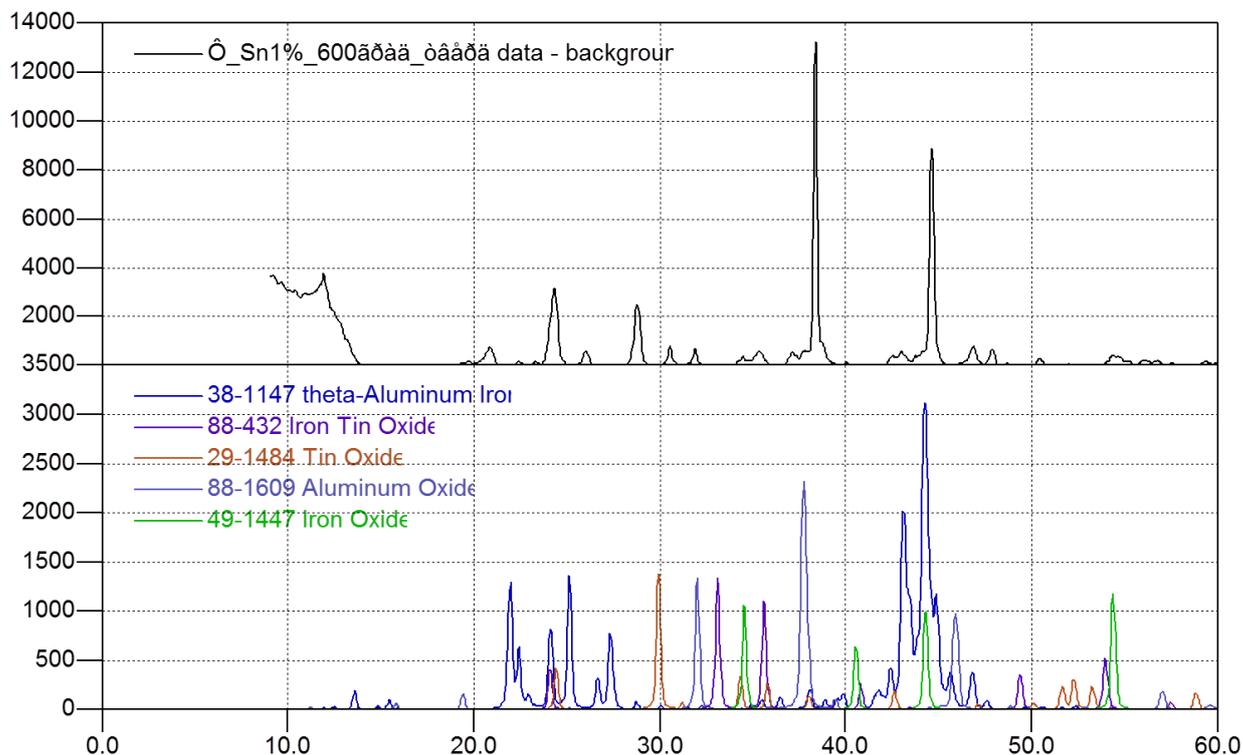


Рисунок 3.25 - Дифрактограммы продуктов окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного 1.0 мас. % олова

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

В различных отраслях промышленности в качестве материала, например, 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 печи сопротивления типа СШОЛ. Взвешивание шихты производили на аналитических весах АРВ-200 с точностью $0.1 \cdot 10^{-6}$ кг.

Для исследования процесса окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом были получены сплавы в широком интервале концентрации. Состав сплавов и результаты исследования представлены в таблицах 3.7-3.8 и на рисунках 3.26-3.32.

«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 чем свидетельствует рост скорости окисления от температуры (таблица 3.7)».

«На рисунке 3.26 а,б показано окисление сплава АЖ4.5, содержащего свинец в количестве 0.05 и 0.1 мас.%. Как можно заметить, кривые окисления более растянутыми на начальном этапе окисления. Интенсивность окисления данных сплавов увеличивается незначительно в зависимости от времени и температуры процесса. Вычисленная по касательным истинная скорость окисления, проведённым от начала координат к кривым окисления, и рассчитанная по формуле, дали следующие результаты: $K = g/s \cdot \Delta t$, составляет $1.80 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ и $1.99 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, соответственно для вышеуказанных сплавов. Кажущаяся энергия активации окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K - 1/T$, составляет 157.8 и 145.3 кДж/моль, соответственно, ((таблица 3.7)».

Таблица 3.7 – Влияние добавок свинца на кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АЖ4.5

Содержание свинца в сплаве АЖ4.5, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	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	

На рисунке 3.26 а,б отражены кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего 0.05 и 0.1 мас.% свинца. Показано, что в течение 15 минут процесс окисления развивается практически по линейному закону, а затем подчиняется по параболическому закону. Можно отметить, что на ранних стадиях окисление происходит с образованием рыхлой оксидной пленки, далее по мере образования плотного оксидного слоя процесс окисления протекает с диффузионными затруднениями.

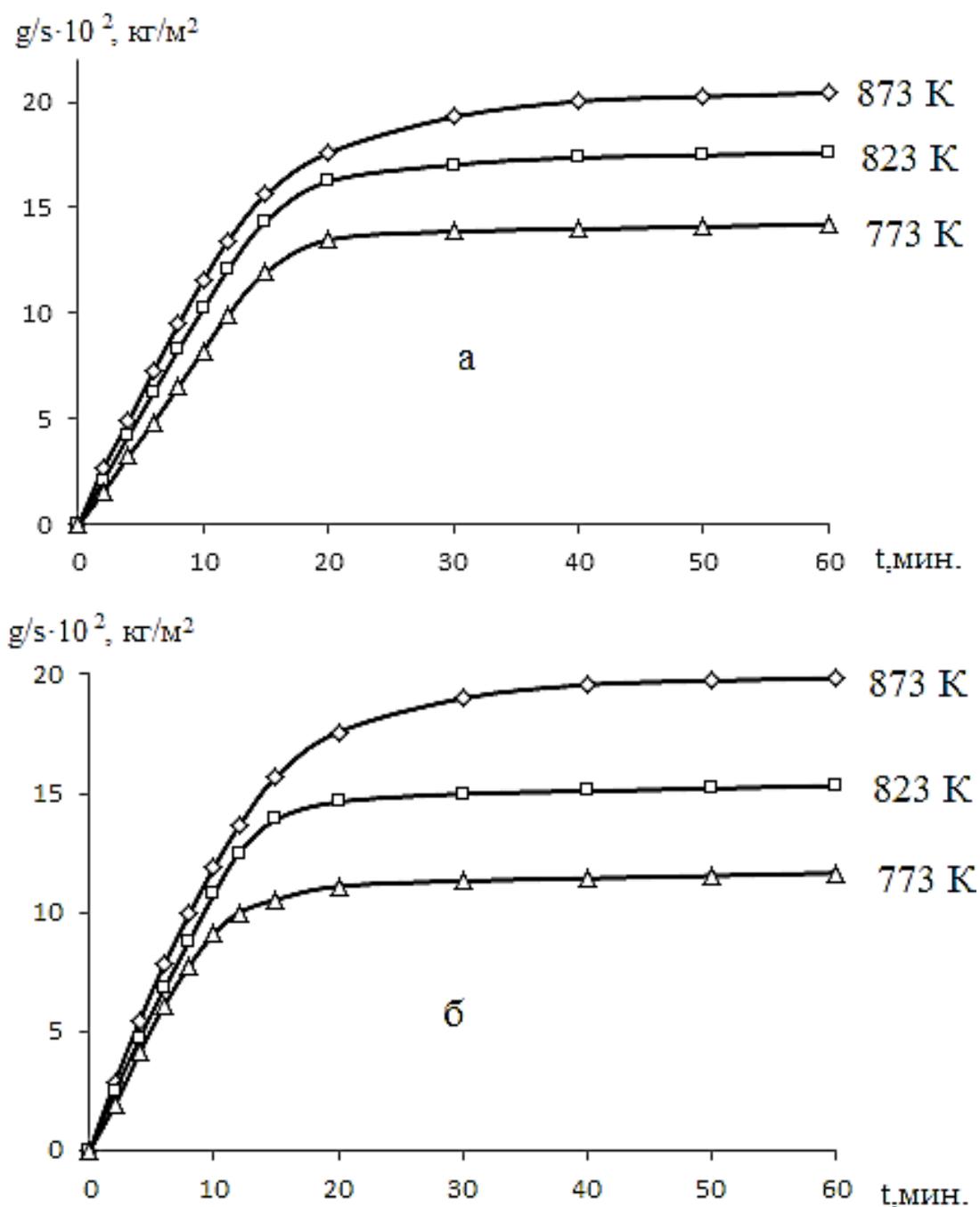


Рисунок 3.26 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, мас. %: 0.05(а); 0.1(б)

Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего 0.5 и 1.0 мас. % свинца, при температурах 773, 823 и 873 К и приведены на рисунке 3.27 а, б.

Из рисунка видно, что процесс окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с 1.0 мас. % свинца нарастает. Значение истинной скорости окисления сплава,

содержащего 0.5 мас.% свинца, изменяется от $2.14 \cdot 10^{-4}$ до $2.67 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ с энергией активации 129.0 кДж/моль, то при этих же температурах скорость окисления сплава АЖ4.5, содержащего 1.0 мас.% свинца, характеризуется величинами от $2.42 \cdot 10^{-4}$ до $2.88 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ с энергией активации 115,5 кДж/моль (таблица 3.7).

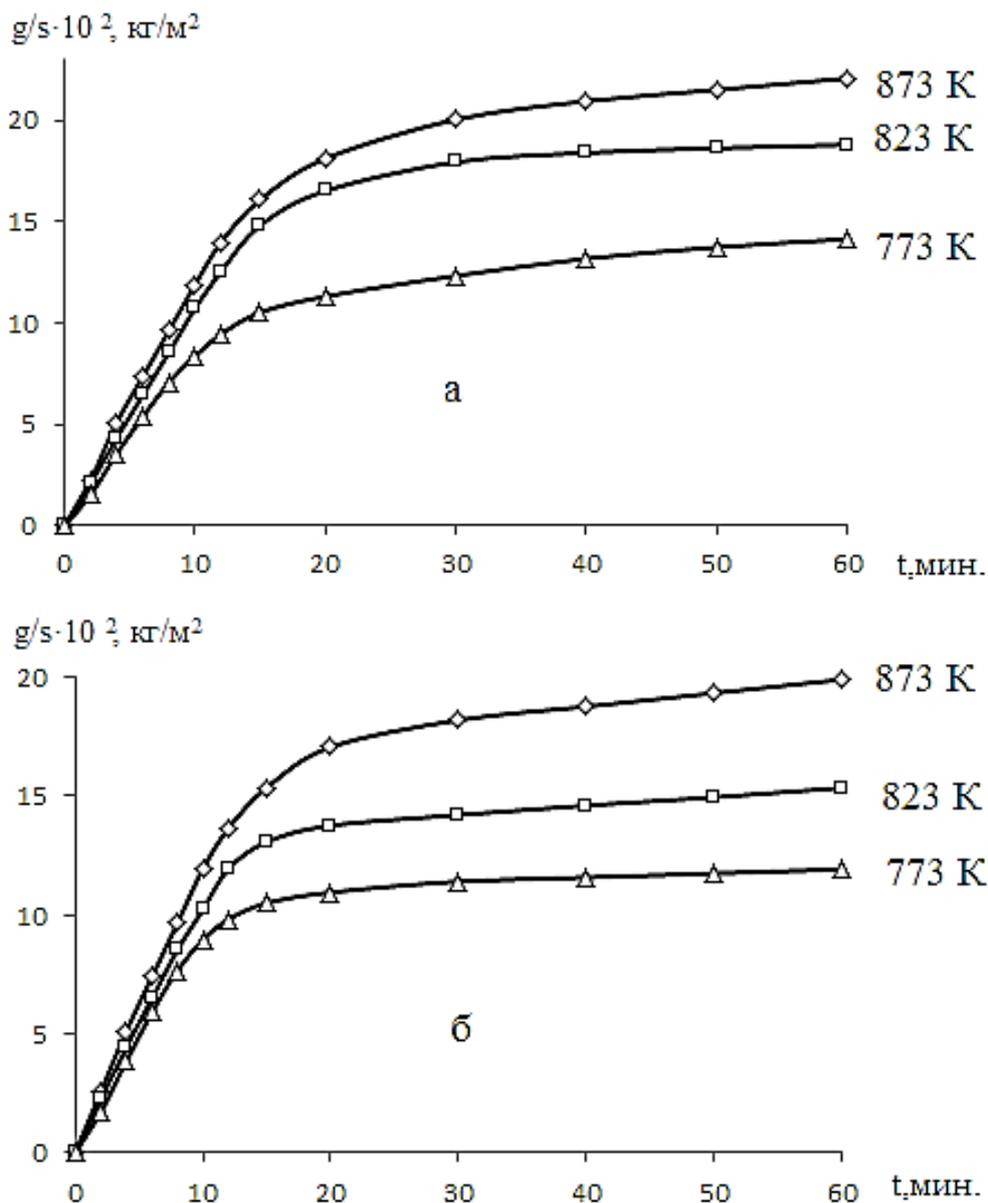


Рисунок 3.27 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, мас.‰: 0.5(а); 1.0(б)

На рисунке 3.28 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.

Изохроны окисления сплавов, легированных свинцом, представлены на рисунках 3.29. и 3.30. Видно, что с увеличением концентрации свинца скорость окисления уменьшается как при 10-минутной выдержке сплавов в окислительной атмосфере (кривая 1), так и при 20-минутной выдержке (кривая 2). Эта закономерность более четко выражается при 873 К, о чем также свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации с ростом концентрации свинца.

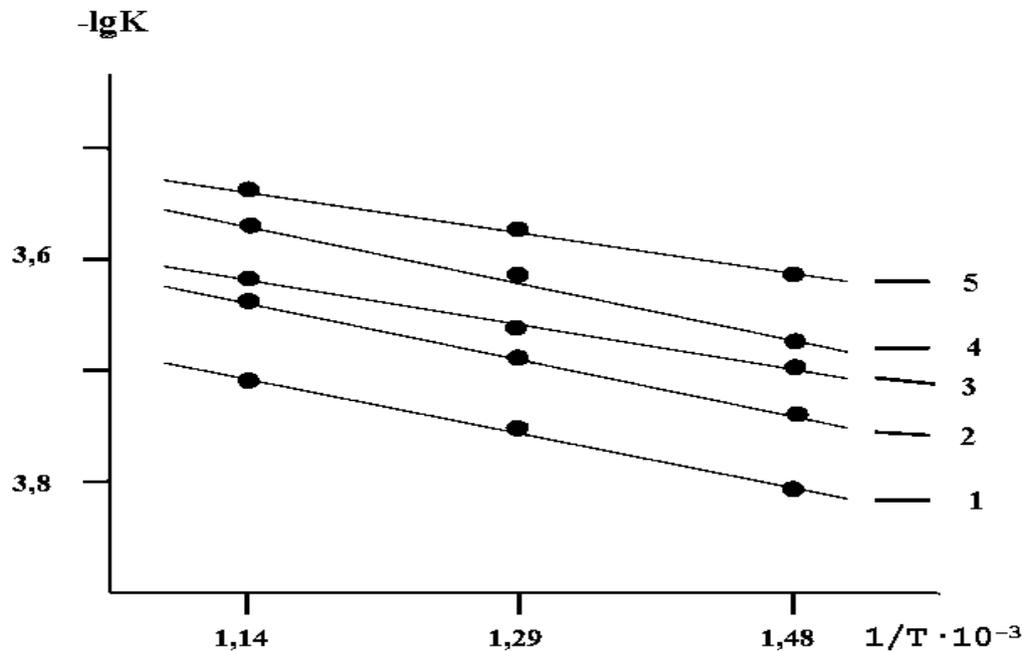


Рисунок 3.28 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для алюминиевого сплава АЖ4.5 (1), легированного свинцом, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5), в твердом состоянии

Судя по нелинейной зависимости $(g/s)^2 - \tau$ (рисунок 3.31) и данным таблицы 3.8, следует, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости.

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

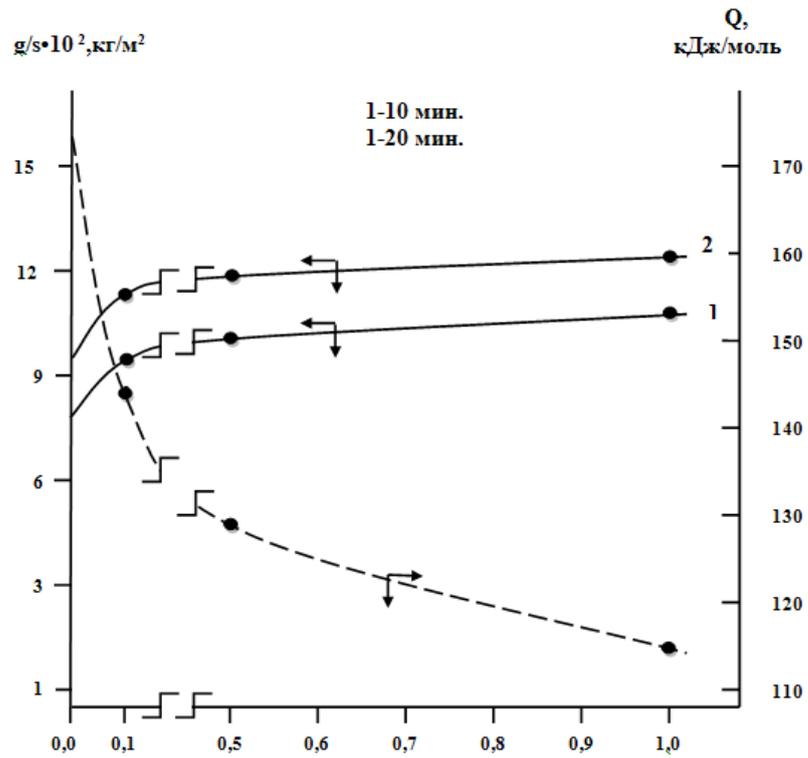


Рисунок 3.29 – Изохроны окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом при 773 К

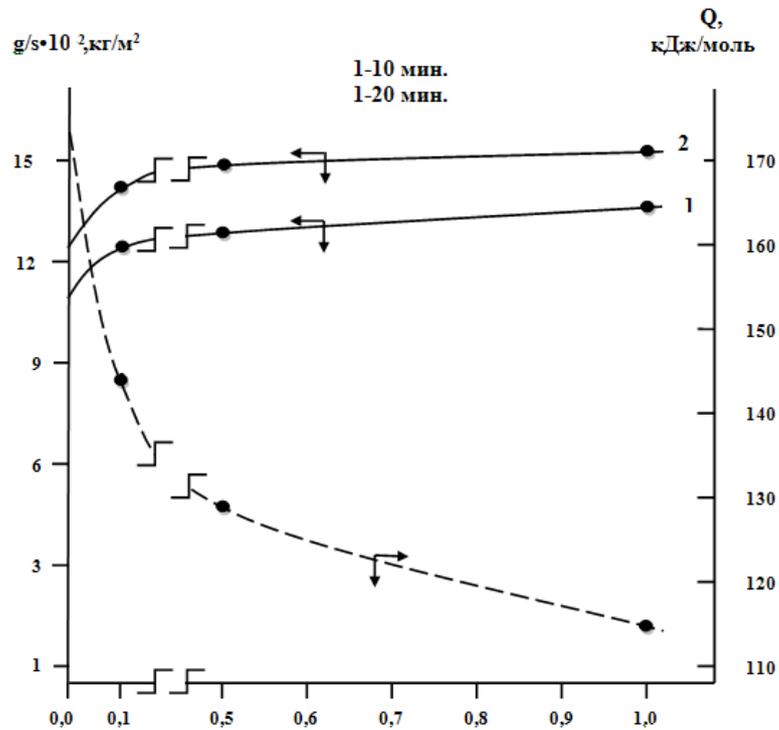


Рисунок 3.30 – Изохроны окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом при 873 К

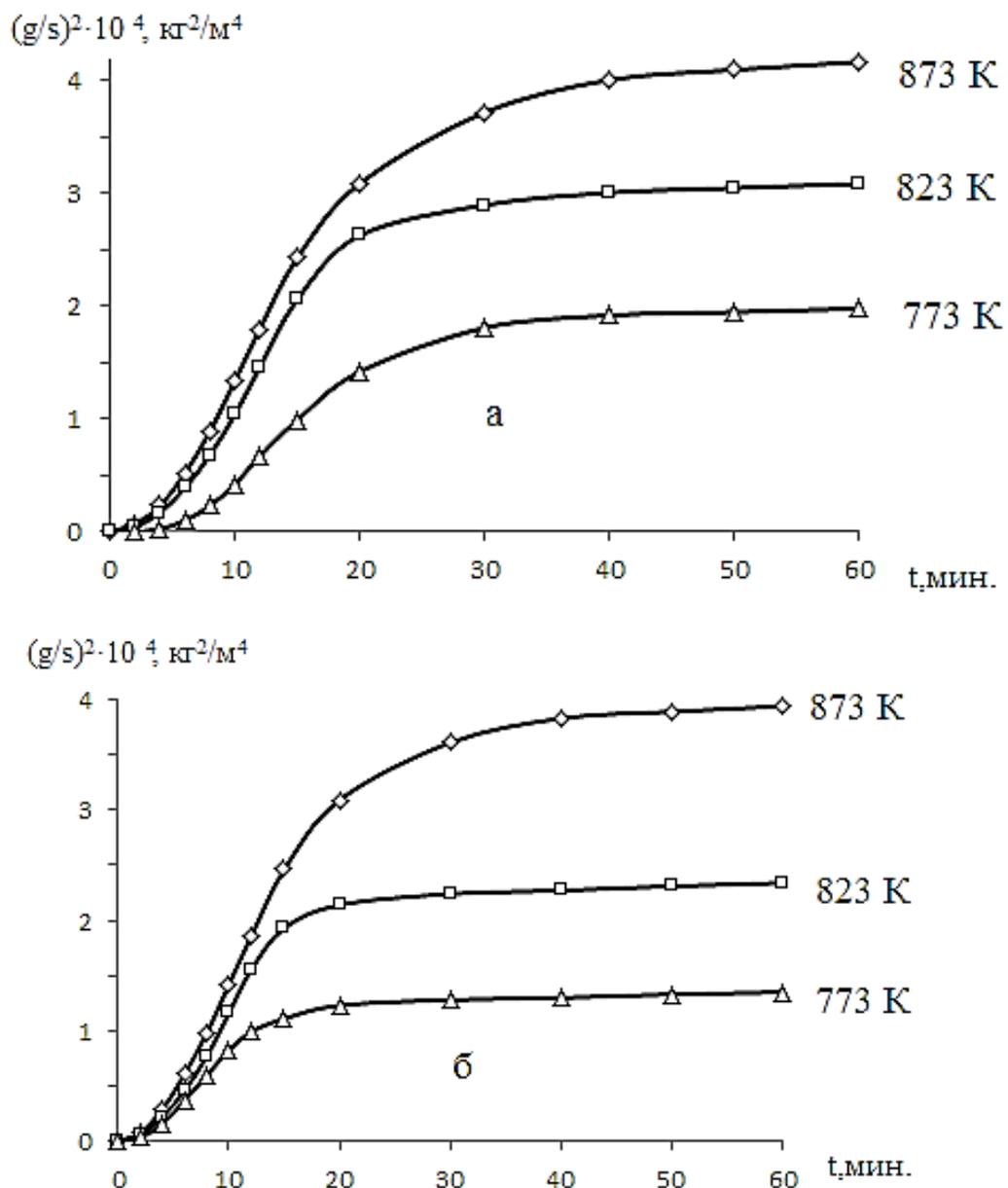


Рисунок 3.31 – Квадратические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, мас. %: 0.05(а); 0.1(б)

Методом рентгенофазового анализа определялся состав продуктов окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 от содержания свинца. На рисунке 3.32 в качестве примера приведены рентгенограммы продуктов окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного 1 мас. % свинца. Рентгенофазовым методом показано, что продукты окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного свинцом, состоят из следующих оксидов:

Al_2O_3 , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Bi_2O_3 , FeO , FeO_2 , $\text{Pb Fe}_{12}\text{O}_{19}$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ и $\text{Fe}_{1.874}\text{Sn}_{0.096}\text{O}_3$.

Таблица 3.8 – 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 ($(\text{g/s})^2 \text{кг/м}^2$); x^{**} - продолжительность времени окисления (мин).

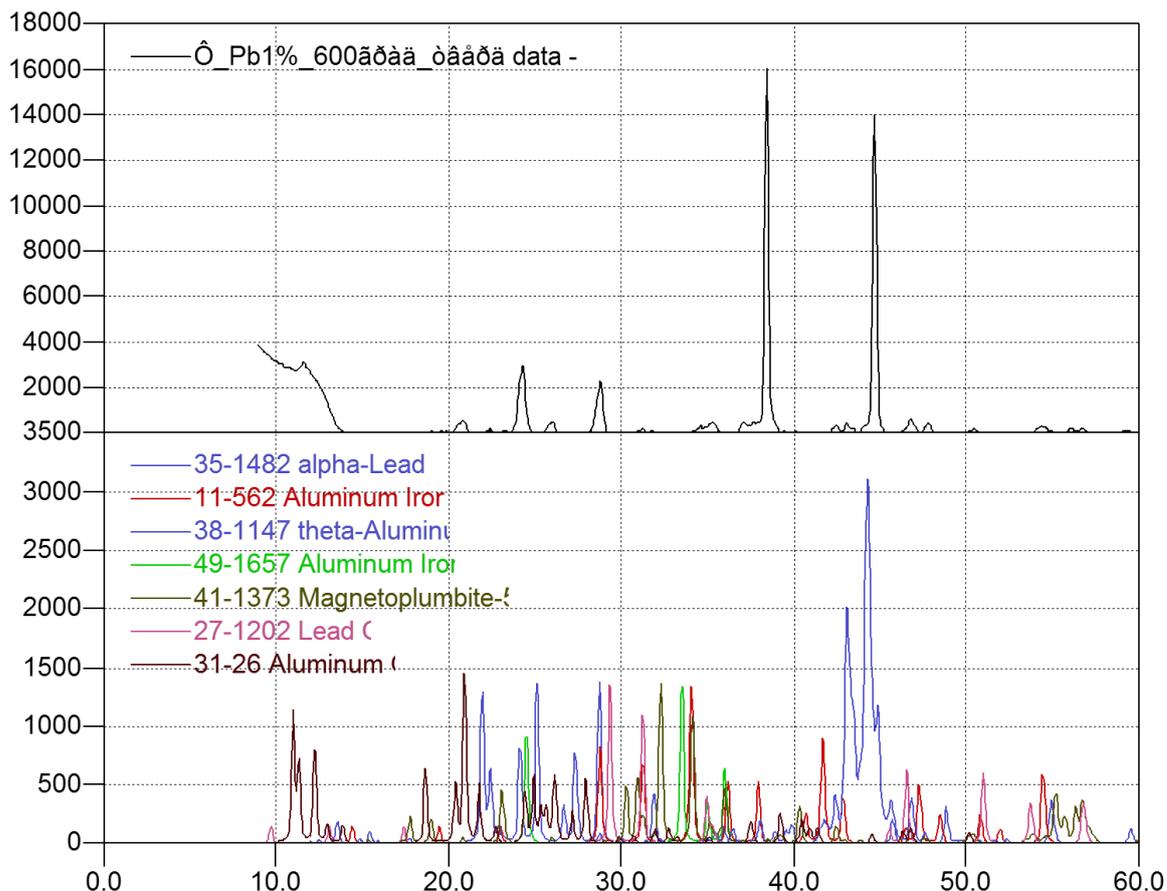


Рисунок 3.32 – Дифрактограммы продуктов окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного 1.0 мас. % свинца

3.6. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом в твёрдом состоянии

Исследования процесса окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с содержанием висмута от 0.05 до 1.0 мас.%, проводились при температурах 773, 823 и 873К. Химический состав сплавов и результаты исследования представлены в таблицах 3.9-3.10 и на рисунках 3.33-3.40.

«Из рисунка 3.33 (а) видно, что в течение 15-20 минут кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с 0,05 висмута характеризуются значительными скоростями окисления. Значения истинной скорости окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего 0.05 мас.% висмута, изменяются от $1.92 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ до $2.40 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при

температурах 773 , 823 и 873 К с энергией активации 149.3 кДж/моль (таблица 3.9)».

Таблица 3.9 – Влияние добавок висмута на кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 в твердом состоянии

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

Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного 0.1 мас.% висмута, при температурах 773 К, 823 К и 873 К приведены (на рисунке 3.33 б). Истинная скорость окисления данного сплава изменяется от $2.10 \cdot 10^{-4} \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ до $2.52 \cdot 10^{-4} \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Максимальная величина $\Delta g/s$ при окислении равняется $16 \text{кг}/\text{м}^2$,

минимальная 12 кг/м^2 . Кажущаяся энергия активации окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg-1/T$, составляет 135.0 кДж/моль (таблица 3.9).

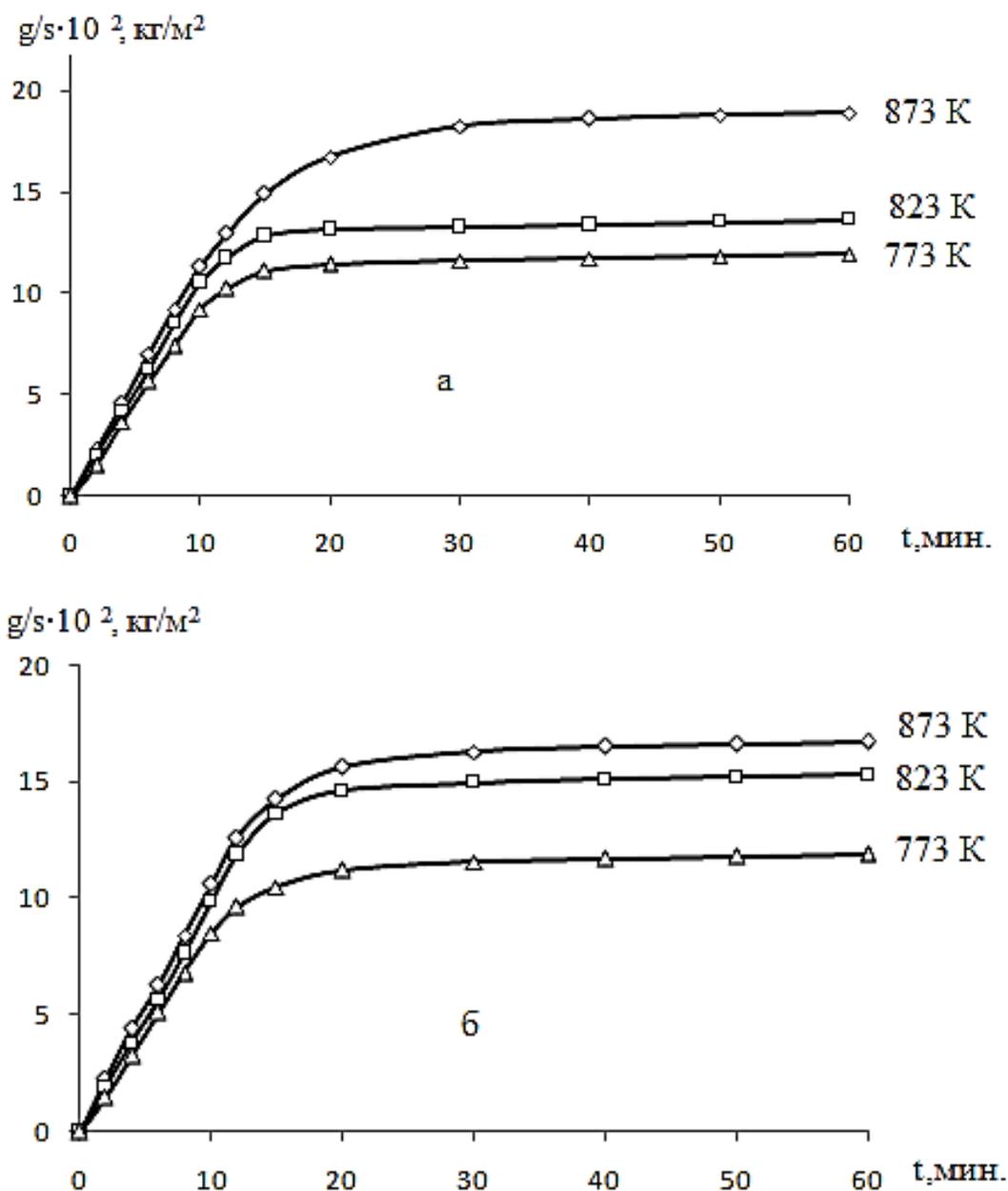


Рисунок 3.33 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом, мас. %: 0.05(а); 0.1(б)

Кинетические кривые процесса окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего 0.5 мас. % висмута, приведены на рисунке 3.34 (а).

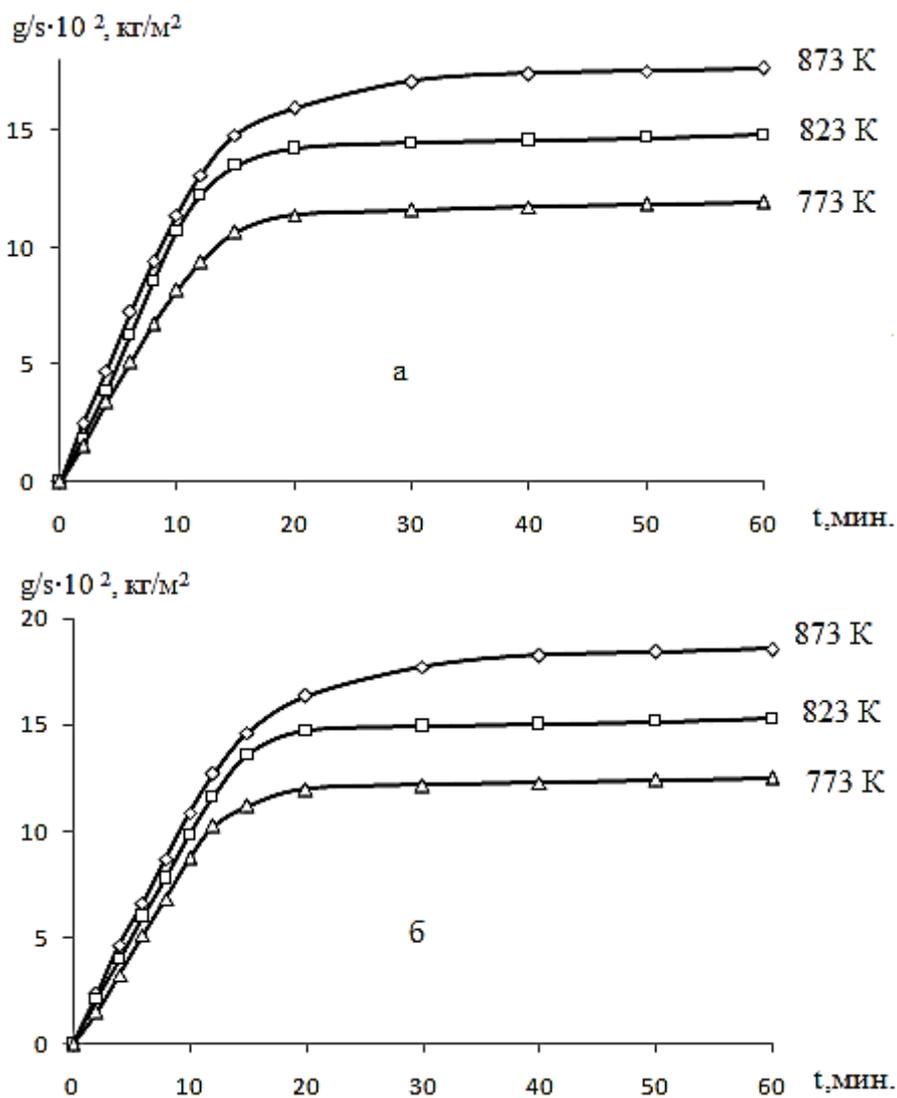


Рисунок 3.34 – Кинетические кривые окисления сплава АЖ4.5 с висмутом, мас. %: 0.5(а); 1.0(б)

Данный сплав подвергался окислению при температурах 773, 823 и 873К. Истинная скорость окисления составляет величину от $2.27 \cdot 10^{-4} \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ до $2.94 \cdot 10^{-4} \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, характеризуется низким значением энергии активации 121,5 кДж/моль.

Окисление алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего 1.0 мас.% висмута, проводили при температурах 773, 823 и 873К (приведены на рисунке 3.34(б)). Видно, что с ростом температуры скорость окисления растёт. Так, если при 773К она составляет $2.58 \cdot 10^{-4} \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, то при 873К растёт до $3.03 \cdot 10^{-4} \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Энергия активации составляет 112,6 кДж/моль.

Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного висмутом, показывает, что процесс окисления имеет прямолинейный характер (рисунок 3.35).

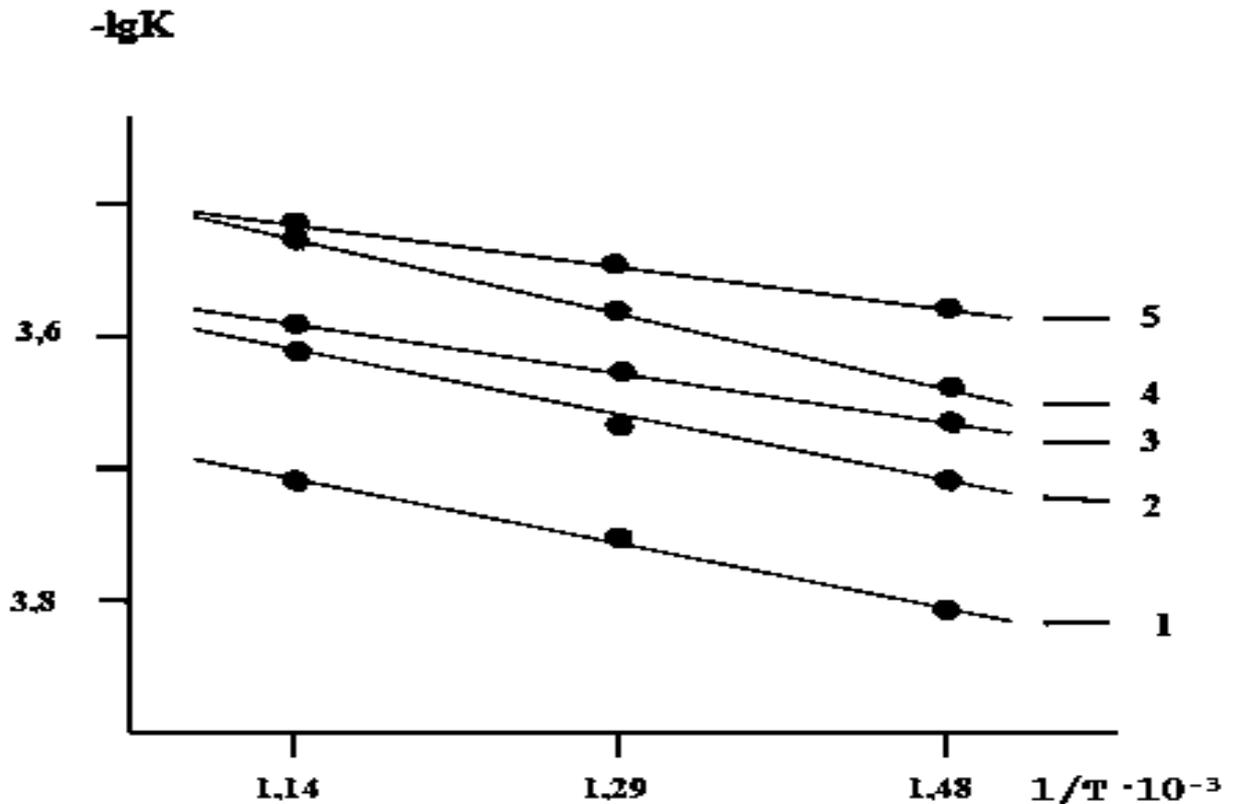


Рисунок 3.35 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для алюминиевого сплава АЖ4.5(1) с висмутом, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5) в твердом состоянии

Изохроны окисления сплавов, легированных висмутом, представлены на рисунках 3.36, 3.37. Видно, что с увеличением концентрации висмута скорость окисления первоначально увеличивается, а затем при 10-минутной выдержке в окислительной атмосфере (кривая 1), так и при 20-минутной выдержке (кривая 2) имеет прямолинейный характер. Эта закономерность более четко выражается при 873 К.

Результаты обработки кинетических кривых окисления в виде зависимости $(g/s)^2 - \tau$ (рисунок 3.38, 3.39) для алюминиевого сплава АЖ4.5, содержащего 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас. % висмута, приведены в таблице 3.10.

Следует отметить, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости.

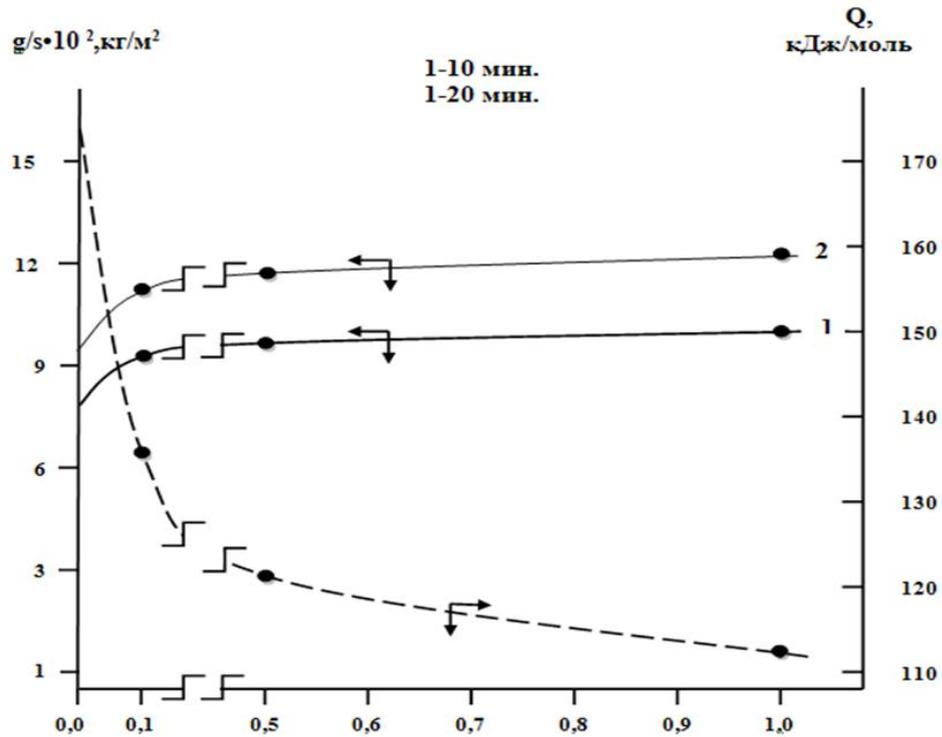


Рисунок 3.36 – Изохроны окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного висмутом, при 773К в твердом состоянии

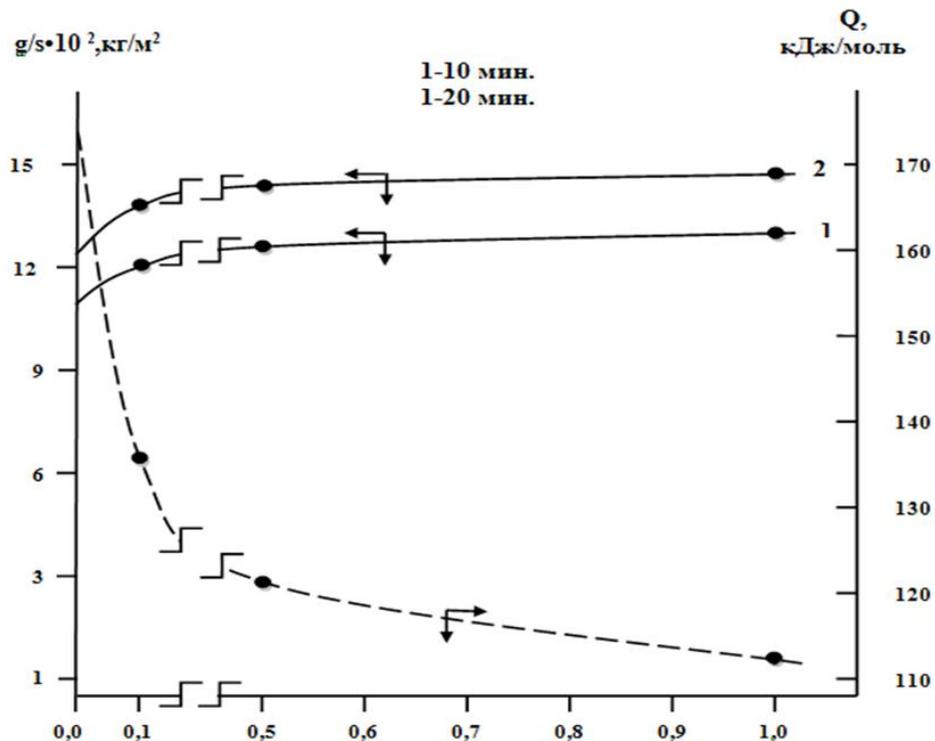


Рисунок 3.37 – Изохроны окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного висмутом, при 873К в твердом состоянии

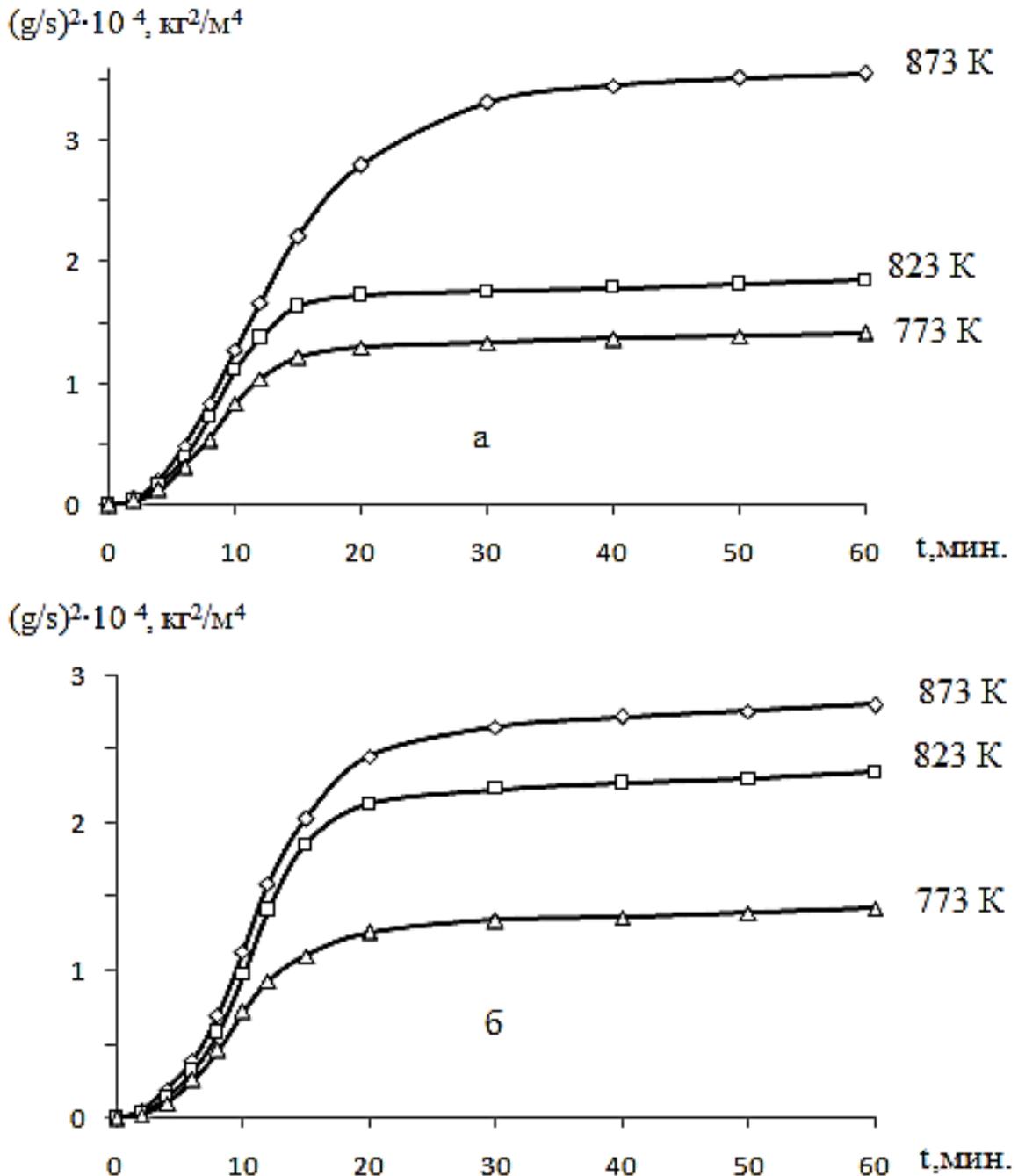


Рисунок 3.38 – Квадратические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом, мас. %: 0.05(а); 0.1(б), в твердом состоянии

В зависимости от времени и температуры по динамике роста удельной массы образцов для алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом показывает, что с увеличением температуры возрастает скорость окисления. Таблица 3.9 характеризует процесс формирования оксидной пленки растянутой формой по сравнению с формированием оксидной плёнки с малолегированными

сплавами. Исследованный сплав содержал 1.0 мас.% висмута. Подобный способ окисления образования оксидов сложного состава на поверхности сплавов, которые характеризуются более высокими защитными свойствами.

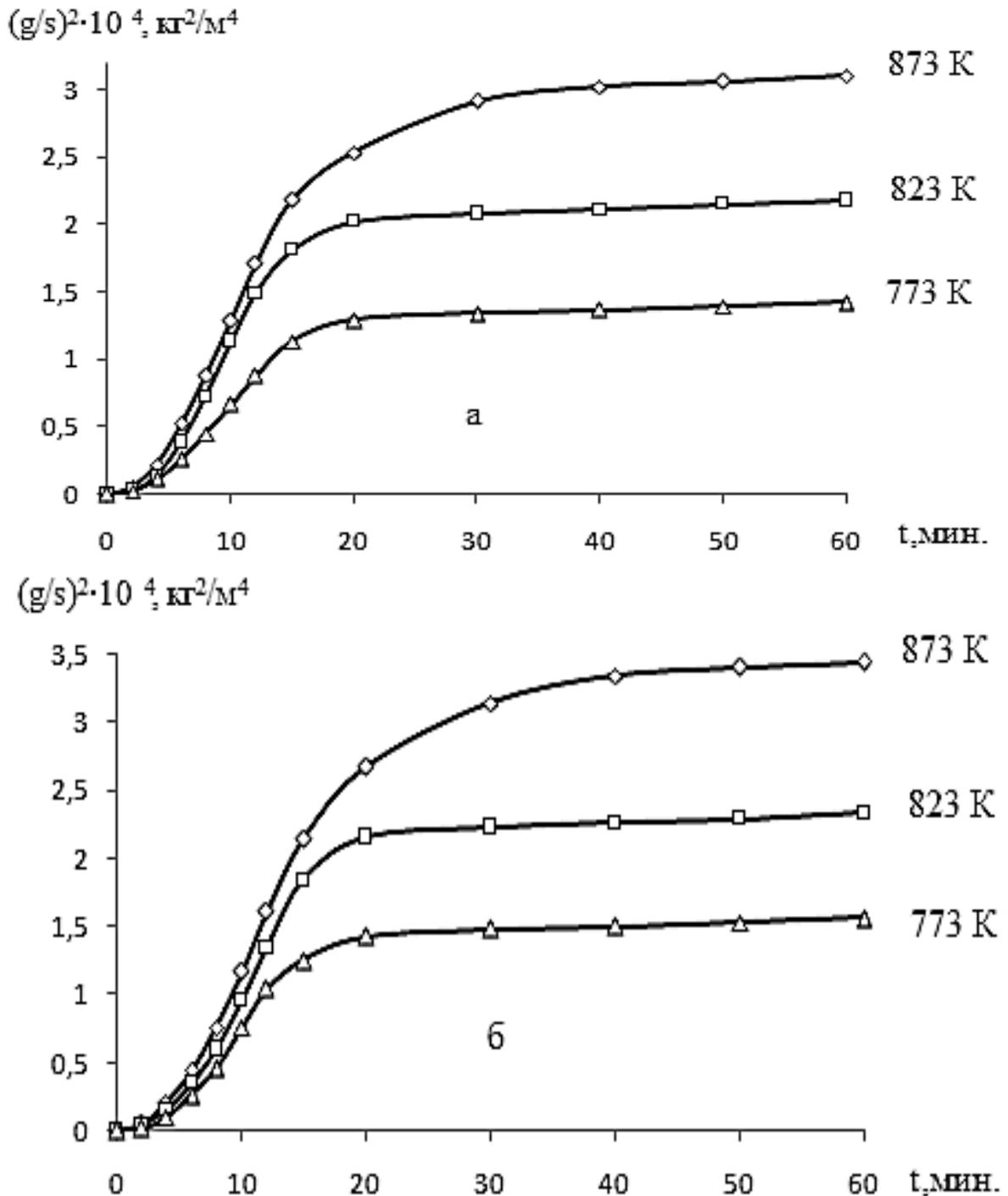


Рисунок 3.39 – Квадратические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с висмутом, мас. %: 0.5(а); 1.0(б), в твердом состоянии

Таблица 3.10 – Результаты обработки квадратичных кинетических кривых окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного висмутом, в твёрдом состоянии

Содержание висмута в сплаве АЖ4.5, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции. R ²
0.0	773	$y = -0.5x^4 \cdot 10^3 + 0.000x^3 - 0.059x^2 + 1.948x$	0.997
	823	$y = -0.5x^4 \cdot 10^4 + 0.000x^3 - 0.042x^2 + 1.362x$	0.992
	873	$y = -0.5x^4 \cdot 10^3 + 0.000x^3 - 0.049x^2 + 1.218x$	0.991
0.05	773	$y = 0.000x^3 - 0.038x^2 + 1.452x$	0.997
	823	$y = -0.5x^4 \cdot 10^3 + 0.000x^3 - 0.054x^2 + 1.464x$	0.987
	873	$y = 0.000x^3 - 0.048x^2 + 1.279x$	0.988
0.1	773	$y = 0.000x^3 - 0.038x^2 + 1.397x$	0.992
	823	$y = -0.6x^5 \cdot 10^3 + 0.000x^4 - 0.009x^3 + 0.104x^2 + 0.631x$	0.998
	873	$y = -0.5x^4 \cdot 10^3 + 0.000x^3 - 0.038x^2 + 1.141x$	0.996
0.5	773	$y = 0.000x^3 - 0.048x^2 + 1.541x$	0.996
	823	$y = -0.5x^4 \cdot 10^5 + 0.000x^3 - 0.046x^2 + 1.425x$	0.986
	873	$y = -0.5x^4 \cdot 10^3 + 0.000x^3 - 0.036x^2 + 1.121x$	0.992
1.0	773	$y = 0.000x^3 - 0.036x^2 + 1.407x$	0.996
	823	$y = -0.5x^4 \cdot 10^5 + 0.000x^3 - 0.035x^2 + 1.300x$	0.990
	873	$y = 0.000x^3 - 0.035x^2 + 1.156x$	0.986

Методом рентгенофазового анализа исследован состав продуктов окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 от содержания висмута. На рисунке 3.40 показаны рентгенограммы продуктов окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного 1 мас.% висмута. Основные продукты окисления исследованного сплава состоят из: Al_2O_3 ; β - Bi_2O_3 ; FeO_2 ; $Al_{13}Fe_4$.

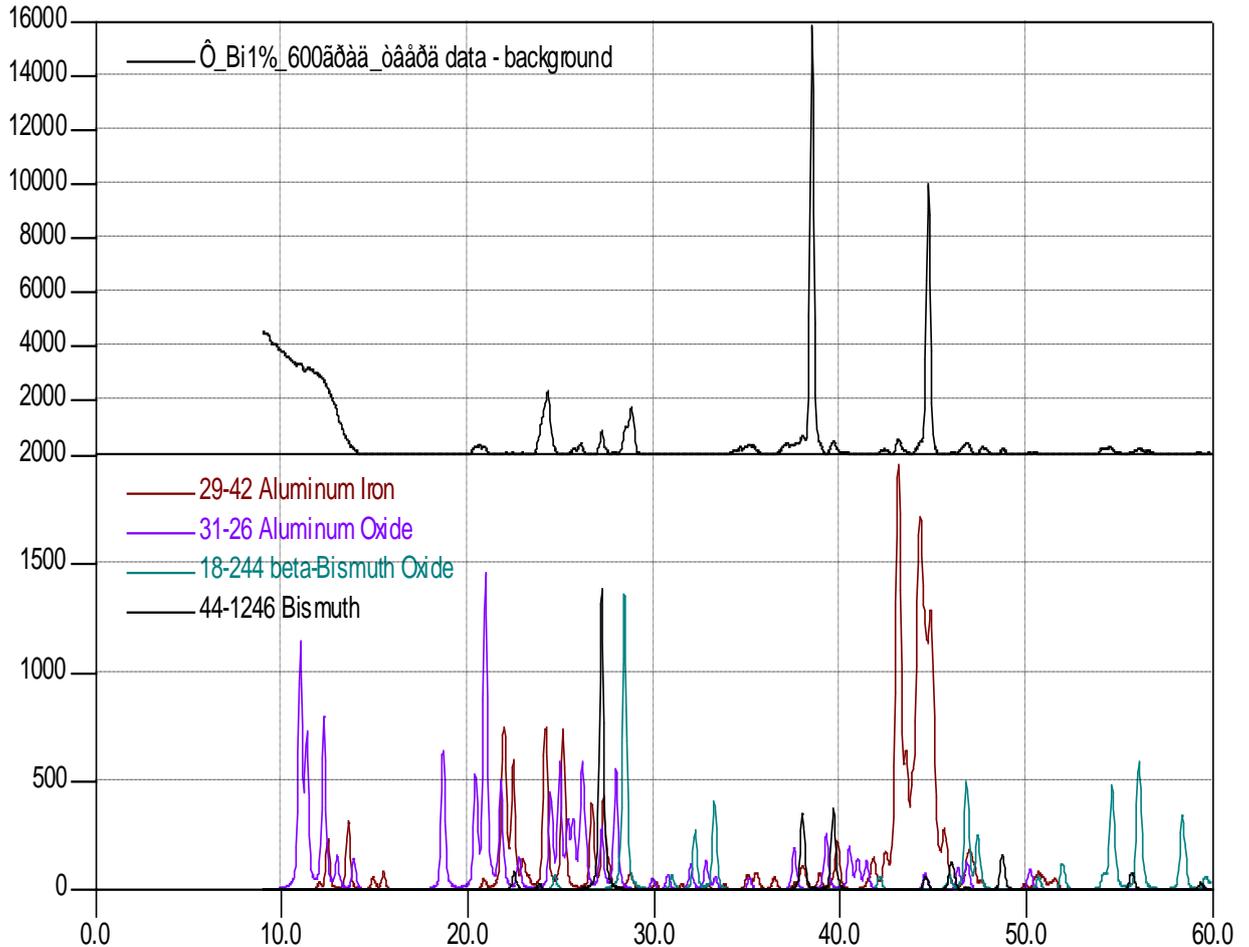


Рисунок 3.40 – Рентгенограммы продуктов окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного 1.0 мас. % висмута

3.7. Заключение к главе 3

Исследование поведения алюминиевых сплавов в различных агрессивных средах в интервале температур 700-1100 К представляет определённый интерес, т.к. стойкость применяемых материалов определяется их составом и условиями эксплуатации. 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.

Как известно, физико-химические и кристаллохимические свойства образующегося оксида являются главным условием торможения процесса окисления. Например, пористость оксидной пленки зависит от соотношения объема оксида (V_o) и объема сплава ($V_{сп.}$); если $V_{ок}$ будет $< V_{сп}$ образуется пористая оксидная пленка, через которую окисление происходит внутри пор за счет свободного проникновения кислорода. В случае, если продукты окисления являются нелетучими твердыми веществами, то они отлагаются на внешней поверхности изделия.

Можно отметить, что при регулировании этих процессов важную роль играют легирующие элементы. Легирующий элемент, входящий в состав сплава, может входить в состав оксидов защищаемого сплава, затрудняет диффузионные процессы, что приводит к замедлению процесса окисления [16,22-А].

Представляет научный и практический интерес исследование кинетики окисления металлов и сплавов в твердом состоянии, которые находятся во взаимодействии с кислородом (в газовой фазе). Дело в том, что при таком взаимодействии сплав загрязняется оксидными включениями, приводящими к ухудшению качества поверхности, понижая прочностные свойства деталей или механизмов. В зависимости от характера взаимодействия можно определить режим процессов при массе передачи диффузией или же взаимодействия на границе раздела фаз, протекающих в кинетическом режиме.

Некоторые физические свойства легирующих элементов, входящих в состав исследованных систем, приведены в таблице 3.11. Согласно данным таблицы 3.11, для олова и свинца характерны степени окисления +2 и +4, а для сурьмы и висмута, благодаря наличию пяти наружных электронов, высшая положительная степень окисления +5 и отрицательная -3, поскольку каждый металл имеет свою собственную природу, электронное строение, кристаллическую структуру и т.д. Идеальной идентичности элементов не существует. Этого следовало ожидать, поскольку его общая

степень окисления состоит из нескольких стадий, которые по своей сути различны. В качестве общего примера можно отметить тенденцию к увеличению или уменьшению скорости окисления при увеличении концентрации легирующих элементов.

Таблица 3.11 - Физические свойства олова, свинца, сурьмы и висмута

Элемент	Строение внешнего электронного слоя атома	Энергия ионизации атома, эВ	Относительная электроотрицательность	Радиус атома, нм	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность, г/см ³
Sn	5s ² 5p ²	7.34	1.8	0.158	231.9	2620	7.29
Pb	6s ² 6p ²	7.42	1.9	0.175	327.4	1745	11,34
Sb	5s ² 5p ³	8.64	1.8	0.161	630.5	1634	6.68
Bi	6s ² 6p ³	7.30	1.7	0.182	271.3	1550	9.80

Оксидные пленки образуются при окислении металлов или сплавов имеют различные природы: тонкие или толстые накопились в порах, плотные или рыхлые, степень защищаемости зависит от физико-химических состояний пленок. Образовавшиеся оксиды имеют определенный объем. Если объем оксида будет меньше, чем объем металла или сплава, можно ожидать, что образуются незащищаемые области, и окисление может проходить в глубь пар. Бывает случаи, когда оксидами являются твердые нелетучие вещества, тогда могут отличаться сплошными толстыми слоями. В дальнейшем, такие оксиды препятствуют процессу диффузии веществ из состава коррозионной среды. В любом случае образование пленок на

поверхности зависит от термодинамической устойчивости корродируемого материала в окислительной среде, её R_n , размера пор и размера диффундирующих ионов, его подвижности и градиентов концентрации и температур. Лучше всего процесс окисления объясняется с помощью диаграммы Пурбэ. Кроме прочего, добавки к основному металлу и сплаву могут образовать оксиды разной формы и состава. Главная причина, которая вызывает коррозию - это термодинамическая неустойчивость материала в рассматриваемой коррозионной среде.

Образование продуктов окисления осуществляется в результате протекания ряда последовательных и параллельных реакций, которые протекают в несколько стадий:

- ионизация металла и переход его в форме ионов и электронов в слой оксида;

- перемещение ионов металла Me^{n+} и электронов в слое оксида;

- перенос кислорода из газового потока к поверхности оксида;

- адсорбция кислорода на поверхности;

- превращение адсорбированного кислорода в ион O^{2-} ;

- перемещение ионов кислорода O^{2-} в слое оксида;

- реакция образования оксида.

В некоторых случаях эти отдельные этапы процесса могут быть пропущены или изменяются. Но, как правило, все этапы процесса взаимосвязаны и продолжаются последовательно или параллельно. Предельная фаза процесса определяется самой низкой скоростью реакции. Это происходит при появлении защитной пленки на поверхности сплава. Если образовавшаяся пленка сплошная и хорошо прилипает к поверхности, то она может отделить сплав от контакта с агрессивной средой, и окисление прекратится.

По химическим свойствам сурьма и висмут очень близки. Химические свойства атома характеризуются главным образом по наличию на внешней

оболочке. Валентные электроны определяют участие элемента в донор-акцепторной связи. Это способность отдавать или связывать электроны. Для сурьмы и висмута электроны находятся на уровне 4d, защищены от большинства внешних воздействий окружающими оболочками и почти не влияют на химическую активность элементов.

На основании диаграммы состояния систем алюминий-сурьма и алюминий-висмут для исследования были получены сплавы в широком интервале концентраций. Для сравнительного анализа влияния легирующих добавок на кинетику процесса окисления алюминия с сурьмой и висмутом состав сплавов, а также обобщение эффективной энергии активации приведены в таблице 3.12. На основании проведённых исследований кинетики окисления алюминия, легированного сурьмой и висмутом, в жидком состоянии можно заключить, что скорость окисления растёт с повышением концентрации сурьмы и висмута. Также из таблицы 3.12 видно, что значение эффективной энергии активации окисления алюминия, легированного от 0.18 до 30.0 мас.% сурьмы, уменьшается, что сопровождается, соответственно, увеличением скорости окисления сплавов. Значение эффективной энергии активации процесса окисления для сплавов системы Al-Vi 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 Al_2O_3 , Sb_2O_3 и AlSbO_4 . Полосы поглощения при 463, 497-510, 600,465, 1090 см^{-1} относятся к фазам Al_2O_3 , а при 440, 540, 580 и 690 см^{-1} относятся к Sb_2O_3 . Исследование продуктов окисления алюминиево-висмутовых сплавов методом рентгенофазового анализа показывает, что основными продуктами окисления являются $\gamma, \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$,

Bi_2O_3 и BiAlO_4 . С увеличением концентрации висмута в сплавах количество пиков на рентгенограмме, относящихся к Bi_2O_3 и BiAlO_4 , увеличивается. Всё это свидетельствует о том, что преобладающей фазой продуктов окисления наряду с Al_2O_3 являются Bi_2O_3 и BiAlO_4 .

Таблица 3.12 - Зависимость эффективной энергии активации процесса окисления сплавов системы Al-Sb (Bi) в жидком состоянии

Содержание сурьмы в алюминии, мас. %	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль	Содержание висмута алюминии, мас. %	Кажущаяся 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 показывает, что добавки висмута увеличивают окисляемость алюминия, т.е. уменьшается жаростойкость алюминия. С точки зрения влияния продуктов окисления на окисляемость сплавов рост скорости окисления объясняется образованием оксидов состава Bi_2O_3 и BiAlO_4 , которые, по-видимому, разрушают оксидную плёнку алюминия и тем самым благоприятствуют доступу кислорода к поверхности расплава.

По результатам проведённых исследований можно выявить некоторые закономерности изменения величины кажущейся энергии активации процесса окисления сплава АК8, легированного сурьмой и висмутом (таб.3.13). Из таблицы 3.13 видно, что при переходе от сплавов с сурьмой к сплавам с висмутом наблюдается уменьшение величины эффективной энергии активации процесса окисления сплава АК8.

Результаты рентгенофазового анализа плёнок продуктов окисления алюминиево-кремниевого сплава АК8 с сурьмой и висмутом показывают, что основной фазой продукта окисления сплавов является Al_2O_3 , а вспомогательными фазами представляются $AlSbO_4$, $BiAlO_4$ и Al_2SiO_5 .

Таблица 3.13 – Зависимость эффективной энергии активации окисления алюминиево-кремниевого сплава АК8 с сурьмой и висмутом в твердом состоянии

Содержание сурьмы и висмута в сплаве, мас.%	Кажущаяся энергия 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

Обобщенные значения кажущейся энергии активации и обработка кинетических кривых окисления алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом, имеют разные концентрации (таблицы 3.14 и 3.15), показывают, что среди сплавов сплав со оловом имеет наивысшее значение кажущейся энергии активации (таблица 3.14).

Таблица 3.14 – Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 в твердом состоянии от содержания олова, свинца и висмута

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

На основе кинетических исследований кинетики окисления алюминиевых сплавов АЖ4.5, легированных оловом, свинцом и висмутом, были определены следующие кинетические и энергетические характеристики процесса окисления в твердом состоянии: выявлено, что истинная скорость окисления порядка 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹; установлено, что самые высокие значения кажущейся энергии активации характерны для алюминиевого сплава АЖ4.5 с 1.0 мас.% олова, а самые низкие значения относятся к сплаву со свинцом 1.0 мас.%.

Таблица 3.15 – 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	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-3} + 0.000x^3 - 0.059x^2 + 1.948x$	0.997
	873	$y = -0.5x^4 \cdot 10^{-1} + 0.000x^3 - 0.049x^2 + 1.218x$	0.991
1.0 Sn	773	$y = 0.000x^3 - 0.051x^2 + 1.547x$	0.996
	873	$y = 0.000x^3 - 0.044x^2 + 1.229x$	0.989
1.0 Pb	773	$y = -0.6x^4 \cdot 10^{-3} + 0.0006x^3 - 0.0486x^2 + 1.5926x$	0.996
	873	$y = -0.6x^4 \cdot 10^{-6} + 0.0009x^3 - 0.0525x^2 + 1.2968x$	0.995
1.0 Bi	773	$y = 0.000x^3 - 0.036x^2 + 1.407x$	0.996
	873	$y = 0.000x^3 - 0.035x^2 + 1.156x$	0.986

На основе кинетических исследований кинетики окисления алюминиевых сплавов АЖ4.5, легированных оловом, свинцом и висмутом, были определены следующие кинетические и энергетические характеристики

процесса окисления в твердом состоянии: установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹; выявлено, что самые высокие значения кажущейся энергии активации характерны для алюминиевого сплава АЖ4.5 с 1.0 мас.% оловом, а самые низкие значения относятся к сплаву со свинцом 1.0 мас.%.

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: $\gamma, \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$; Sb_2O_3 ; $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$; Bi_2O_3 ; SnO_2 ; PbO ; PbO_2 ; FeO ; Fe_2O_3 ; Al Sb O_4 ; Bi Al O_4 ; 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 $\text{Fe}_{1.874} \text{Sn}_{0.096} \text{O}_3$.

Сравнительная оценка проведённых кинетических и энергетических характеристик процесса окисления сплавов систем Al-Sb,(Bi) и сплавов АК8, АЖ4.5 с оловом, свинцом, сурьмой и висмутом в жидком и твёрдом состоянии позволяет заключить:

- установлено, что окисление указанных сплавов подчиняется линейно-параболическому и гиперболическому законам со средней скоростью порядка 10^{-4} кг·м⁻²·с⁻¹;

- определено, что алюминиево-висмутовые сплавы имеют более высокие значения скорости окисления, чем алюминиево-сурьмяные сплавы;

- выявлено, что малые добавки сурьмы и висмута (0,05 масс %) незначительно увеличивают окисляемость литейного сплава АК – 8;

- определено, что у сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом и висмутом, наблюдается общая тенденция к увеличению скорости окисления с повышением температуры и концентрации в сплаве олова, свинца и висмута до 1.0 мас.%;

- определено, что эффективная энергия активации процесса окисления сплава АЖ4.5 с оловом, свинцом и висмутом до 1.0 мас.% при переходе от

сплавов с оловом к свинцу уменьшается, а от сплавов со свинцом к висмуту увеличивается;

- определено, что двухкомпонентные ($\gamma, \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$; Sb_2O_3 ; $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$; Bi_2O_3 ; SnO_2 ; PbO ; PbO_2 ; FeO ; FeO_2) и многокомпонентные оксиды (Al Sb O_4 ; BiAlO_4 ; Al_2SiO_5 ; FeAlO_3 ; $\text{Fe}_{0.130}\text{Al}_{1.83}\text{O}_4$; $\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$; $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$; $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$; $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ и $\text{Fe}_{1.874}\text{Sn}_{0.096}\text{O}_3$) являются продуктами окисления сплавов.

Таким образом, между физико-химическими свойствами легирующих компонентов и окисляемостью сплавов существует прямая связь.

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

4.1. Синтез и методика исследования

электрохимической коррозии сплавов [32,52-А].

Железо всегда присутствует в алюминии, т.к. является преобладающей примесью технического алюминия. Оно попадает в алюминий из сырья, а также при использовании стальной оснастки при плавке и литье [4].

Увеличение концентрации железа в сплаве Al-Fe, который считается высокопрочным и высокопроводящим сплавом, вызывает повышение вязкости, предел ползучести, электросопротивление, но снижается теплопроводимость и предел усталости за счет присутствия фазы $FeAl_3$ [4].

Отмечено, что наличие фазы $FeAl_3$ снижает коррозионную стойкость сплава Al-Fe. Это обстоятельство связано с потенциалом фазы $FeAl_3$ ($-0.4 \div -0.5V$) и алюминия, который составляет $-0,8V$. Хотя при легирования алюминия железом потенциал электрода изменяется незначительно. Разность потенциалов между (Al) и указанной фазой составляет $0.4V$. Как отмечено авторами [37-А], потенциал $0.4V$ снижает коррозионную стойкость сплава. Присутствие Fe на сотые доли %-а увеличивает влияние фазы Al-Fe на свойства сплава; Fe входит в состав твердого раствора и приводит к межкристаллитной коррозии [140]. Добавки могут образовать дисперсные частицы и этим меняется характер коррозии - с межкристаллитной на питтинговую [37-А]. Ранее исследования анодного поведения алюминия показали, что добавка Fe до 3 мас.% в состав сплава закономерно сдвигает потенциалы свободной коррозии, репассивации, питтингообразования в положительную сторону в среде электролита NaCl (3%). Доказано, что сплав эвтектического состава (Fe2.18 мас.%) имеет самую минимальную коррозию [37-А].

Изучено влияние железа до 5,0 мас.% в составе алюминия на дифференц-эффект [78], выражающийся в изменении скорости саморастворения сплава при анодной поляризации. Добавка Fe и Al сильно

сдвигает потенциалы алюминия в положительную сторону. Коррозионный процесс определяется скоростью растворения и перехода в пассивное состояние.

Исследование стационарных потенциалов [123,124] системы Fe-Al в растворе NaCl с концентрацией 0.5M, имеющей pH=6.9, показал, что потенциал свободной коррозии алюминия с добавками железа смещается в положительную сторону. Потенциал интерметаллического соединения FeAl₃ максимально сдвигается в положительную область.

При изучении электрохимических свойств сплавов систем Al-Sb, Al-Bi, Al-Si-Sb, 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 извлекали непосредственно из одного электролиза Таджикской Алюминиевой Компании ГУП «ТАЛКО». Далее данный сплав легировался с оловом, свинцом и висмутом марки «чистый».

В дальнейшем исследовались сплавы, относительно повышенные по сравнению с шихтой на 1мас.%. В графитовой изложнице из полученных сплавов отливали цилиндрические стержни длиной 140мм и диаметром 8 мм, торцевая часть которых служила 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.

Образцы-электроды предварительно поляризовали анодно до установившегося значения в исследуемом растворе, т.е. до значения $E_{\text{св.кор}}$ или так называемому $E_{\text{свт}}$. До значения потенциала, который приводит к резкому возрастанию плотности тока (см.рисунок 4.1, кривая I), т.е. на величину -2 А/м^2 . После чего электроды поляризовались обратно до значения

потенциала $-0,750$ В. При этом электродный слой выщелачивается и на поверхности электрода выпадают мельчайшие по размеру частицы гидроксида натрия (рисунок 4.1, кривая III). При повторной поляризации в положительную сторону, т.е. когда катодная ветвь переходит в анодную, можно отметить потенциал начала пассивации ($E_{\text{нп}}$) (рисунок 4.1, кривая IV). Результаты потенциодинамических кривых сплава АЖ4.5 в растворе электролита 3%-ного NaCl приведены на рисунке 4.1.

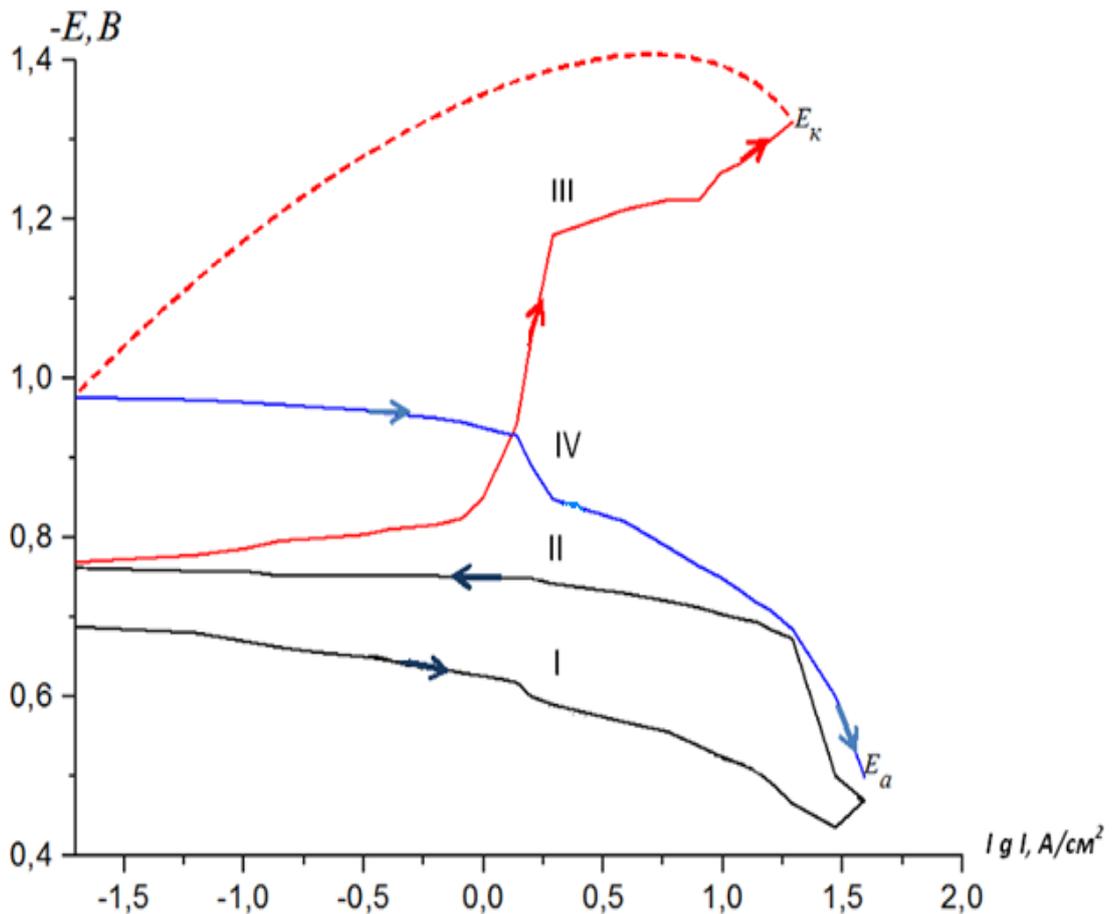


Рисунок 4.1 – Полная поляризационная кривая (2 мВ/с) сплава АЖ4.5 в среде электролита 3%-ного NaCl

По ходу прохождения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:

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

$E_{рп}$ – потенциал репассивации;

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

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

$E_{кор}$ – потенциал коррозии;

$E_{пп}$ – потенциал начала пассивации;

$E_{пп}$ – потенциал полной пассивации;

$i_{кор}$ – ток коррозии;

На основании данных параметров рассчитывали следующие величины:

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

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

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

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

Ток коррозии как важная электрохимическая характеристика определяется из угла наклона кривой катодной с определением таффеловской величины $B_k = 0.12$ В. Как известно, в нейтральных средах питтинговая коррозия сплавов именно контролируется катодной реакцией ионизации кислорода.

Скорость коррозии определяется уравнением:

$$K = i_{кор} \cdot k,$$

где $i_{кор}$ – плотность тока коррозии, А/см² k – электрохимический эквивалент г/А·час. Подробная методика снятия поляризационных кривых представлена в работах [125-130].

Гравиметрический метод. Общая коррозия определяется соответственно ГОСТ-у 9.017-74 и можно получить сравнительные данные относительно стойкости сплавов к коррозии. Обычно испытания проводят на образцах, имеющих одинаковые формы и размеры, метод подготовки поверхности и одинакового направления вырезов по отношению к направлению литья. Поверхность образцов обезжиривали ацетоном, травили

10%-ным раствором едкого натра при температуре 55⁰С в течение 1-2 мин. Далее образцы промывали проточной водой, осветляли в 30%-ном растворе азотной кислоты в течение 2-3 минут и вновь промывали в проточной воде, а затем в дистиллированной воде при температуре 70-90⁰С и высушивали.

Коррозионная стойкость сплавов определена путём взвешивания на аналитических весах с погрешностью не более 0.0001г до и после испытаний в среде раствора 2.2%-ного HNO₃, предварительно удалив продукты коррозии. Удаление продуктов коррозии производили при температуре 95-98⁰С и выдержке в течение 10-30 мин. в растворе, содержащем 35 мл 85%-ной фосфорной кислоты, 20г хромового ангидрида и 945 мл дистиллированной воды. После удаления продуктов коррозии образцы промывали в проточной воде, затем в дистиллированной воде, сушили в сушильном шкафу при температуре 105±2⁰С в течение 5 мин., помещали в эксикатор на 24 часа и затем взвешивали.

Коррозионные потери образца (Δm) в г/м² вычисляли по формуле

$$\Delta m = m_0 - m / S,$$

где- m_0 – масса образца до испытания, m – масса образца после удаления продуктов коррозии, S - поверхность образца до испытания, м².

Скорость коррозии (K) в г/м²· час вычисляли по формуле:

$$K = \Delta m / t \cdot S,$$

где: t – продолжительность испытаний, час.

Характер коррозии определялся визуально.

4.2. Анодное поведение сплавов алюминия с висмутом и сурьмой в среде электролита NaCl [130, 50,32-А]

В литературе имеется ряд работ [131], которые посвящены исследованию анодного поведения алюминия и его сплавов в различных средах. Однако данные по влиянию сурьмы и висмута на электрохимические характеристики алюминия в литературе ограничены и в основном относятся к кислым и щелочным средам.

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 [50-А]. Эвтектика в системе Al-Sb образуется при 1,0 мас.% Sb и температуре 675⁰С. Растворимость сурьмы в алюминии при эвтектической температуре составляет менее 0,10 мас.%.

Анодное поведение сплавов алюминия с висмутом и сурьмой приведено на рисунках 4.2-4.4 и в таблицах 4.1,4.2. На основе полученных потенциодинамических кривых для сплавов Al легирующих небольших добавок Sb и Bi обнаружили пониженные токи начала пассивации ($i_{н.п.}$) и полной пассивации ($i_{п.п.}$). С увеличением содержания Sb и Bi в сплаве стационарный потенциал ($E_{ст.}$), потенциалы ($E_{реп.}$ и $E_{п.о.}$) смещаются в отрицательную область. У сплавов Al с содержанием Bi 4.0 мас.% и Sb 20 мас.% при приведенных $E_{реп.}$ и $E_{п.о.}$ смещаются в отрицательную сторону, соответственно на 220, 275 и 210, 230 мВ по сравнению с нелегированными добавками (таблица 4.1, 4.2).

На рисунке 4.2 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 концентрации легирующего элемента до 20 мас.% $i_{н.п.}$ заметно увеличивается. Резкое повышение $i_{н.п.}$ с ростом концентрации сурьмы в алюминии отмечается при значительно больших концентрациях легирующего элемента. Из рисунка 4.2 видно, что по абсолютной величине $i_{н.п.}$ образцы 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. Необходимо отметить, что когда содержание сурьмы в алюминии более 5 мас.%, поверхность

образца покрывается сплошной тонкой плёнкой темного цвета, что, на наш взгляд, связано с его селективным растворением и обогащением у поверхности электрода.

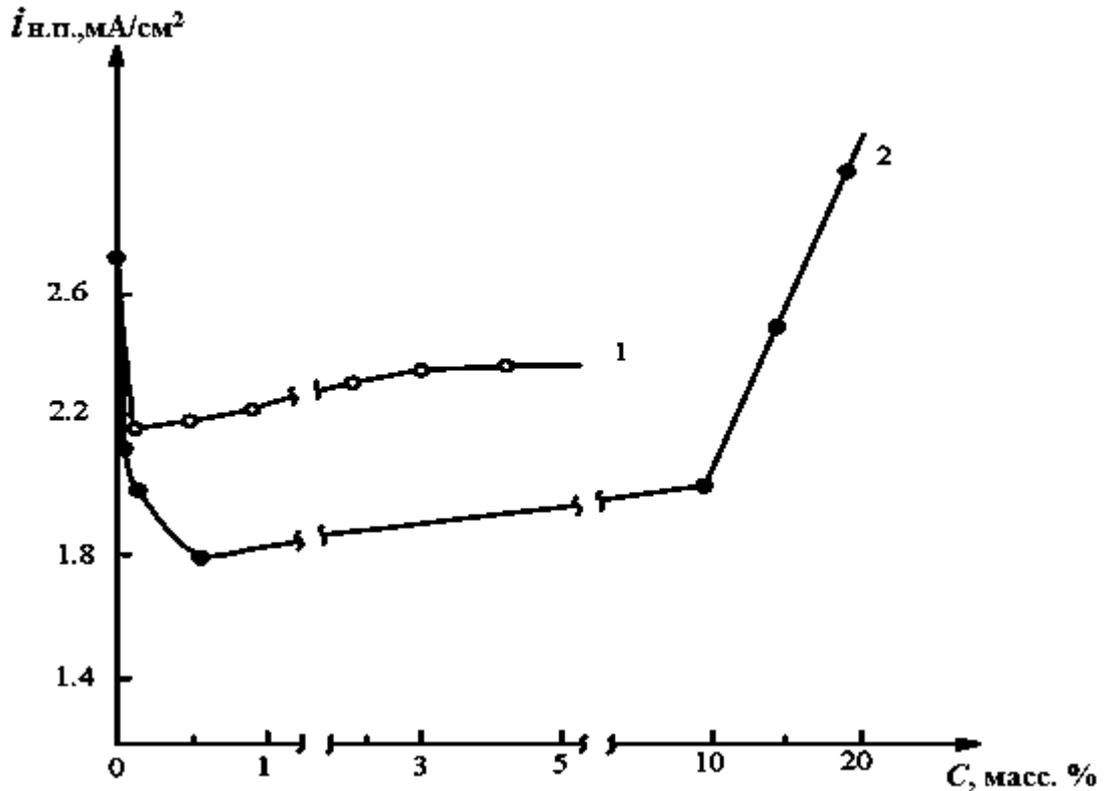


Рисунок 4.2 – Зависимость плотности тока начала пассивации $i_{н.п.}$ (мА/см²) потенциодинамических кривых (10 мВ/с) от содержания висмута (1) и сурьмы (2) в алюминии

На рисунке 4.3 приведены кривые, характеризующие зависимость изменения стационарного потенциала ($E_{ст.ц.}$) алюминиевых сплавов от содержания сурьмы и висмута в них. Как видно, наблюдается определенная зависимость $E_{ст.ц.}$ 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.

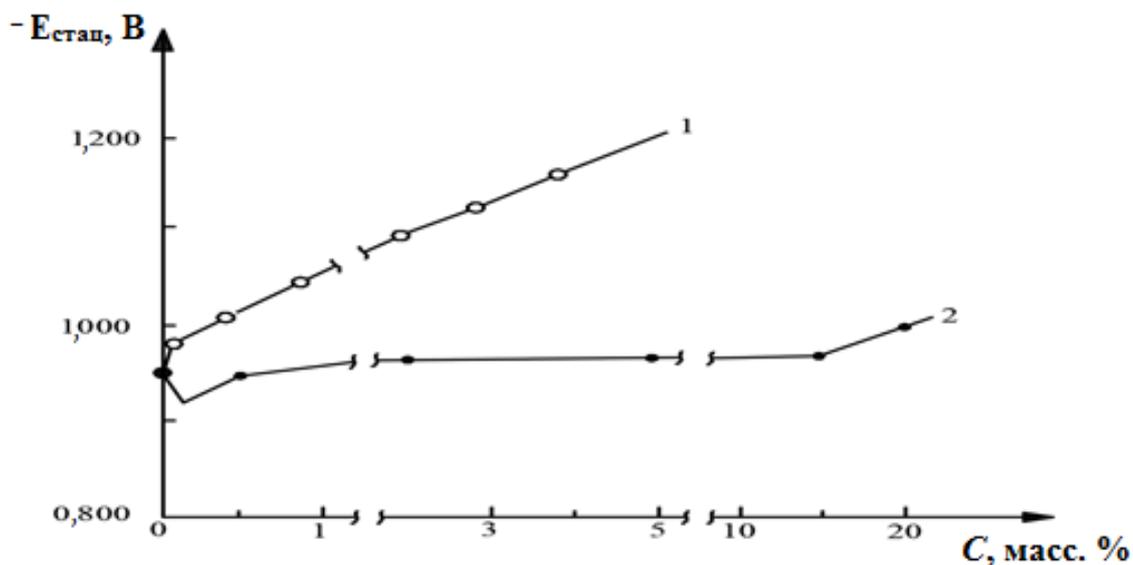


Рисунок 4.3 – Зависимость стационарного потенциала ($E_{\text{стац.}}$ мВ) от содержания висмута (1) и сурьмы (2) в алюминии

Таблица 4.1 – Электрохимические характеристики (х.с.э.) сплавов системы алюминий-висмут (скорость развертки потенциала 10 мВ/с в среде 3%-ного раствора NaCl)

Содержание висмута алюминии, мас.%	$-E_{\text{ст}}$	$-E_{\text{н.п}}$	$-E_{\text{п.п.}}$	$-E_{\text{п.о}}$	$-E_{\text{реп}}$	$i_{\text{н.п.}}$	$i_{\text{п.п}}$
	В					мА/см 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

Таблица 4.2 – 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. %	$-E_{ст}$	$-E_{и.п}$	$-E_{п.п.}$	$-E_{п.о}$	$-E_{реп}$	$-i_{и.п.}$	$-i_{п.п.}$
	В					мА/см 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

На рисунке 4.4 представлены потенциодинамические поляризационные кривые, характеризующие анодное поведение алюминиевых сплавов, содержащих сурьму и висмут. На потенциодинамических кривых сплавов и алюминия хорошо выявляются активно-пассивная, пассивная и транспассивная области. При скоростях развёртки 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 смещена в сторону положительных значений потенциалов.

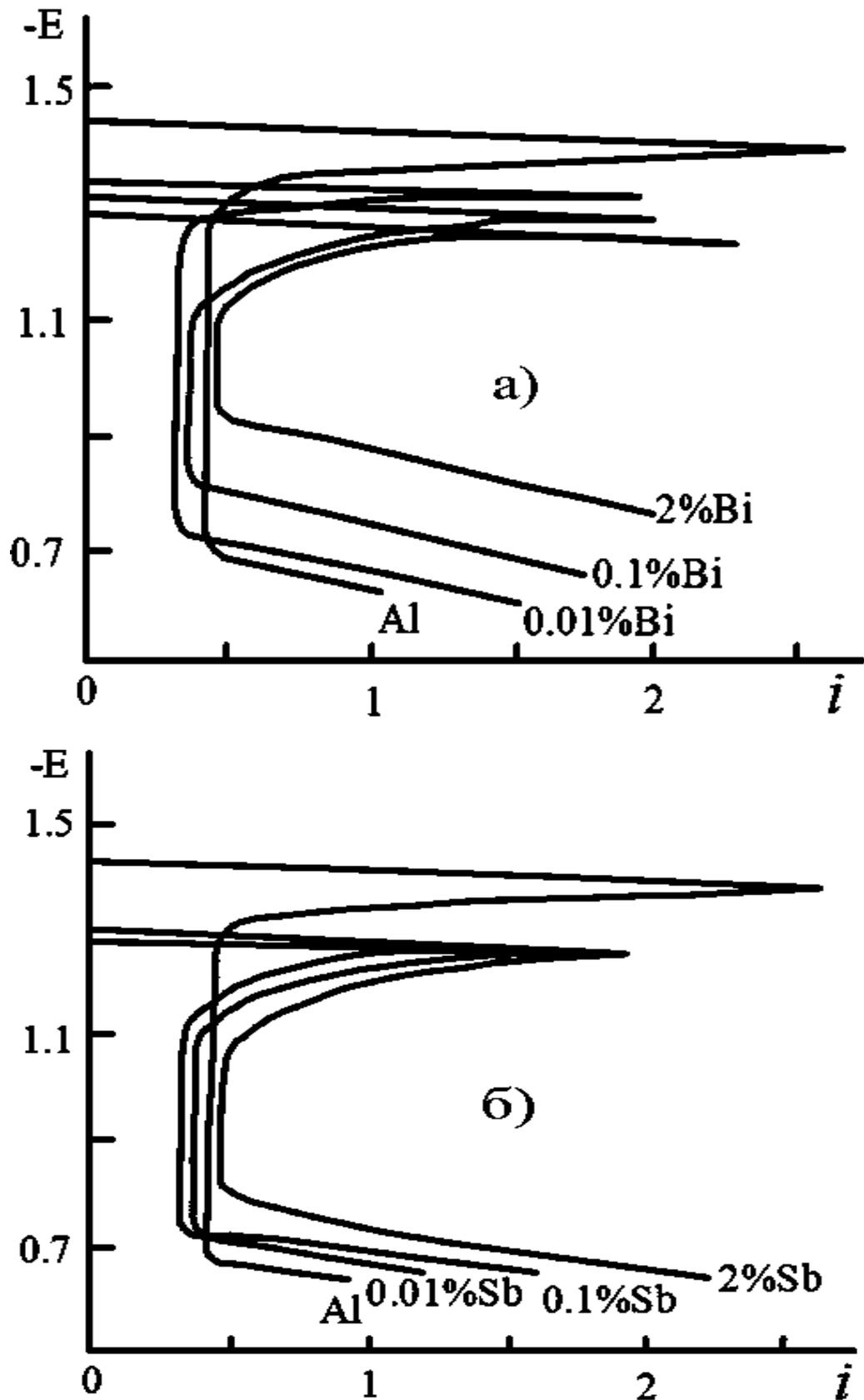


Рисунок 4.4 – Потенциодинамические (10 мВ/с) кривые алюминиево-висмутовых (а) и алюминиево-сурьмяных (б) сплавов. E -потенциал (В) i -плотность тока (mA/cm^2)

Протяжённость активно-пассивной области у сплавов, содержащих до 0,1 мас.% легирующего элемента, меньше, чем у чистого алюминия (рисунок 4.4). С ростом концентрации легирующего элемента происходит рост величины плотности токов начала 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.

На основании проведенных исследований установлен двойственный характер влияния присадок висмута и сурьмы на электрохимические свойства алюминия. Когда концентрация легирующего элемента достигает до 0,1 мас.%, наблюдается повышение коррозионного тока. Рост плотности тока наблюдается при более высоких содержаниях сурьмы и висмута. Это свидетельствует о начале пассивации и уменьшении протяженности пассивной области, что хорошо видно на потенциодинамических кривых, показывающих коррозионную стойкость сплавов.

4.3. Исследование влияния добавок сурьмы и висмута на электрохимическую коррозию алюминиево-кремниевого сплава АК8 [132,133, 17,19,20-А]

Исследование влияния добавок сурьмы на электрохимическую коррозию литейного алюминиево-кремниевого сплава АК8 в нейтральной среде [20-А].

Зависимость стационарного потенциала (потенциала коррозии) металлов и сплавов от времени играет 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 [12, 13,17-А].

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

Зависимость потенциала коррозии (-Е, В, х.с.э.) алюминиево-кремниевое сплава АК8 с добавками сурьмы от времени в электролите 3%-ного хлорида натрия представлена в таблице 4.3. 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 4.3 – Зависимость потенциала коррозии (-Е, 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 4.5. Как видно из рисунка, кривая зависимости стационарного потенциала силумина АК8 от концентрации сурьмы имеет прямолинейный характер. Небольшой минимум на кривой зависимости потенциала коррозии от содержания сурьмы соответствует сплавам, содержащим 0.05 % массы сурьмы. Дальнейшее увеличение концентрации сурьмы в силумине АК8 приводит к смещению потенциала в отрицательную область, что свидетельствует об ухудшении коррозионной стойкости сплавов.

Анодное поведение силумина АК8 с добавками сурьмы в среде 3%-ного раствора хлорида натрия нами исследовано при скорости развёртки потенциала 10 мВ/с. Результаты исследования представлены на рисунке 4.6 и в таблице 4.4.

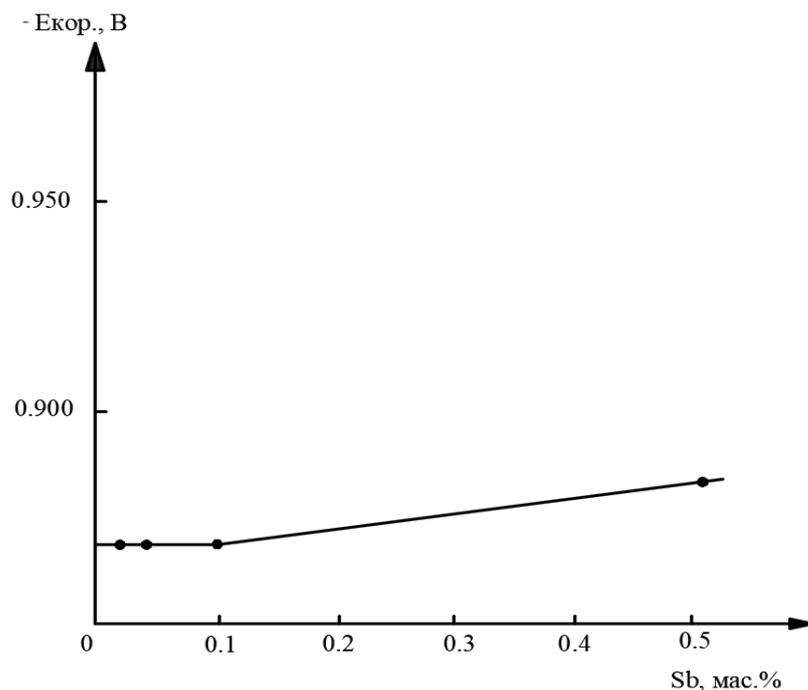


Рисунок 4.5 – Зависимость потенциала коррозии силумина АК8 от концентрации сурьмы в среде 3%-ного электролита NaCl

Коррозионные характеристики силуминов типа АК8 с добавкой сурьмы и висмута мал изучены. Потенциодинамические кривые показывают, что сплав АК8 с небольшими добавками сурьмы характеризуется малыми

значениями плотности токов начала пассивации ($i_{н.п.}$) и полной пассивации ($i_{п.п.}$), и надо при этом отметить, что повышение содержания сурьмы в силумине приводит к питтингообразованию, репассивации, и их потенциалы смещаются в отрицательную сторону. Увеличение сурьмы до 0,5 мас.% способствует увеличению электрохимических характеристик (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Электрохимические характеристики (х.с.э.) силумина АК8 с добавкой сурьмы в средах 3%-ного раствора NaCl (скорость развёртки потенциала 10 мВ/с)

Содержание сурьмы в силумине	-E _{ст.}	-E _{н.п.}	-E _{п.п.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{н.п.}$	$i_{п.п.}$
	В					мА/см 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 4.6 представлена зависимость плотности тока начала 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 ($i_{н.п.}$) 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.

На рис. 4.7 представлены потенциодинамические поляризационные кривые, характеризующие анодное поведение силумина, легированного сурьмой.

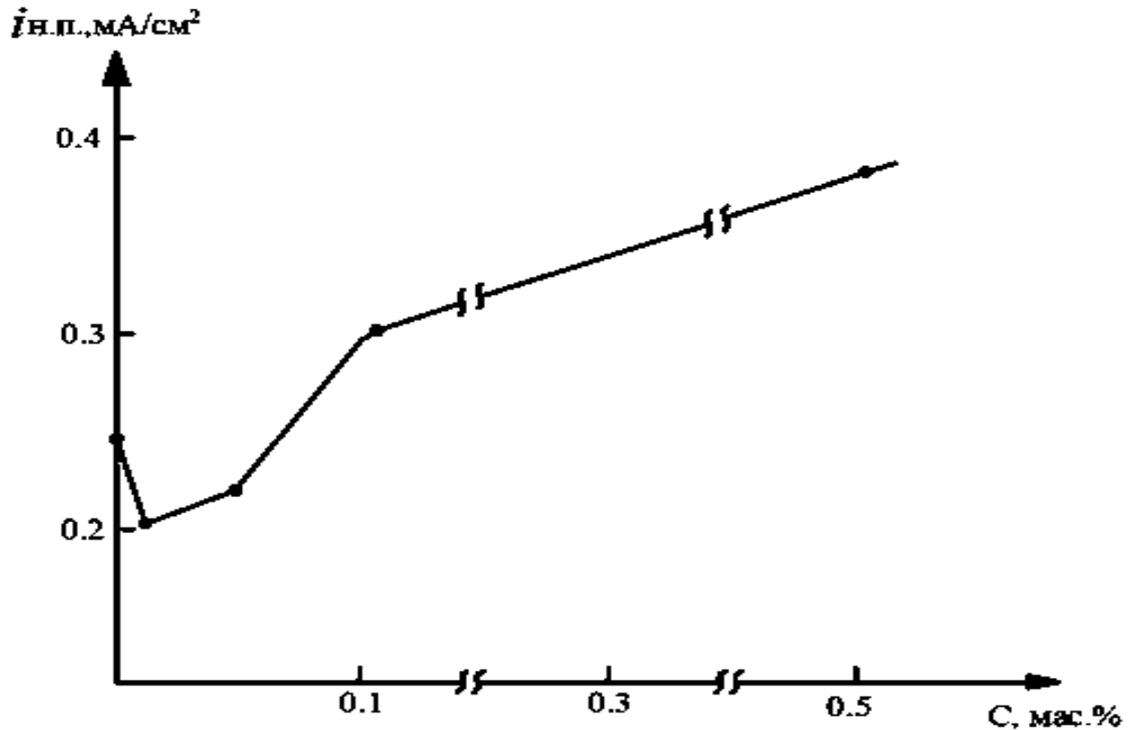


Рисунок 4.6 – Влияние добавок сурьмы на плотность тока начала пассивации потенциодинамических кривых (10 мВ/с) силумина АК8 в среде 3% - ного электролита NaCl.

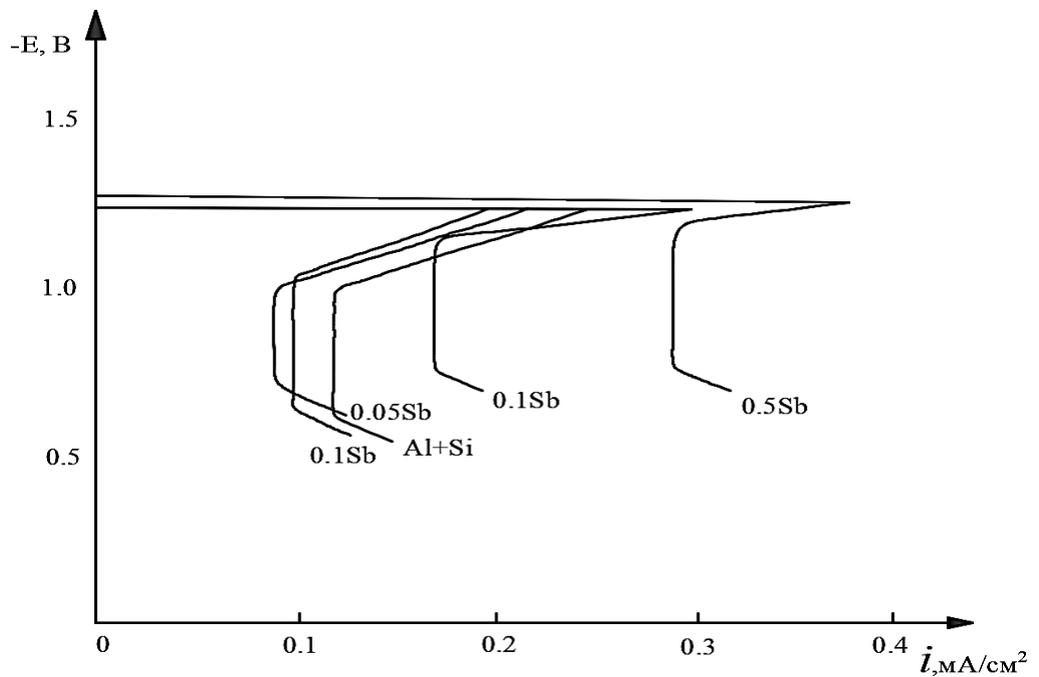


Рисунок 4.7 Анодные потенциодинамические (10 мВ/с) кривые силумина, легированного сурьмой. На кривых показано содержание сурьмы в силуминах.

Потенциодинамические кривые иллюстрируют активно-пассивную, пассивную и транспассивную области. Добавка сурьмы в количестве 0.5 мас.% смещает область активно-пассивного состояния в отрицательную сторону. Сплавы, содержащие 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 сдвиг потенциала питтингообразования в отрицательную область и по этой причине происходит укорачивание протяжённости пассивной области на потенциодинамических кривых. Подобная картина 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 0.05масс% 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.

Исследование влияния добавок висмута на электрохимическую коррозию литейного алюминиево-кремниевого сплава АК8 в нейтральной среде [13, 17-А].

Из широко известных сплавов, которые используют как протекторы, считается сплав АК8, легированный висмутом, удобный для отливки протекторов. Такие протекторы применяют для электрохимической защиты металлических конструкций, которые эксплуатируются в агрессивных морских и пластовых водах.

Зависимость потенциала коррозии ($-E_{кор.}, В, х.с.э.$) сплавов систем алюминий – кремний – висмут от времени и концентрации висмута в 3% - ом

растворе хлорида натрия, соответственно, представлена в таблицах 4.5 и 4.6. Добавки висмута в незначительных количествах в силумин сдвигают потенциал коррозии в менее отрицательную сторону. Для исследования кинетики формирования оксидной пленки на сплавах силумина с висмутом в зависимости от содержания висмута были выбраны сплавы, содержащие 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; масс % легирующего компонента. Независимо от химического состава для всех исследованных групп сплавов отмечено смещение потенциала в положительную область, что характеризует динамику формирования защитной оксидной плёнки, которая в отличие от сплавов с сурьмой не завершается даже к 120 мин. выдержки в электролите и мало зависит от химического состава сплавов. Легирование силумина висмутом, судя по потенциалу коррозии, также переводит поверхность образцов в пассивное состояние, но несколько в замедленном темпе, чем при легировании сурьмой (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Зависимость стационарного потенциала (-E, В, х.с.э.) сплава АК8 от содержания висмута и времени

Время, в минутах	Содержание Вi в сплаве АК8, мас. %				
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0.15	0.912	0.990	1.010	1.019	1.382
0.30	0.952	0.970	0.990	0.990	1.375
0.45	0.950	0.962	0.920	0.988	1.362
1	0.939	0.936	0.970	0.953	1.270
3	0.927	0.926	0.960	0.952	1.168
5	0.925	0.912	0.950	0.946	1.142
10	0.905	0.890	0.920	0.937	1.063
20	0.890	0.890	0.910	0.930	0.938
30	0.870	0.890	0.900	0.913	0.928
40	0.860	0.880	0.880	0.880	0.880
50	0.855	0.865	0.865	0.868	0.867
60	0.845	0.850	0.855	0.865	0.865
90	0.840	0.840	0.840	0.850	0.850
120	0.836	0.835	0.840	0.850	0.850

Зависимость потенциала коррозии силумина АК8 от содержания висмута в среде 3% - ного электролита NaCl представлена на рисунке 4.7. Влияние добавок висмута носит несколько иной характер: с увеличением концентрации висмута до определённого значения в сплавах наблюдается рост величины $E_{кор.}$, который затем устанавливается практически постоянным. Увеличение концентрации висмута более чем 0.2 мас.%, видимо, играет роль эффективного модификатора в силумине.

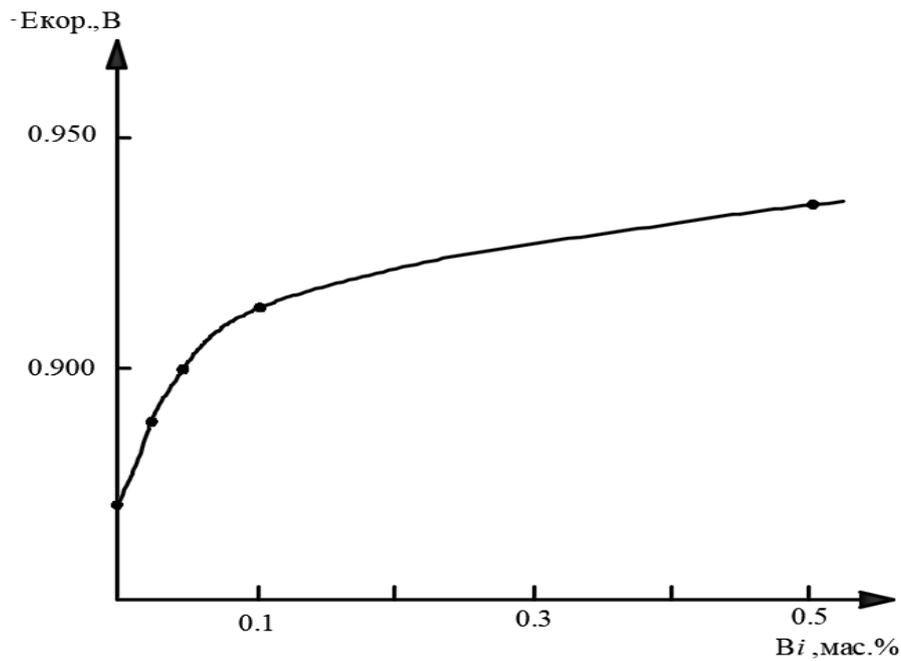


Рисунок 4.7 – Зависимость потенциала коррозии силумина АК8 от содержания висмута в среде 3% - ного электролита NaCl

Результаты исследования анодного поведения силумина с добавками висмута представлены в таблице 4.6 и на рисунках 4.8, 4.9. Анализ потенциодинамических кривых сплавов системы АК8-Bi, как и нелегированного силумина, характеризуется наличием активно-пассивной области, пассивной области и областью транспассивной активности. У сплавов, легированных малым количеством висмута, отмечено понижение тока начала пассивации ($i_{н.п.}$) и полной пассивации ($i_{п.п.}$), что свидетельствует об улучшении коррозионной стойкости сплавов с малыми добавками легирующего компонента. С повышением содержания висмута в силумине

потенциалы питтингообразования ($E_{п.о.}$) и репассивации ($E_{реп.}$) смещаются в отрицательную область. С ростом концентрации висмута происходит рост величины плотности тока начала пассивации и полной пассивации (таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Электрохимические характеристики (х.с.э.) силумина АК8 с добавкой висмута в среде 3%-ного раствора NaCl (скорость развёртки потенциала 10 мВ/с).

Содержание висмута в силумине АК8	$-E_{ст.}$	$-E_{н.п.}$	$-E_{п.п.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{реп.}$	$i_{н.п.}$	$i_{п.п.}$
	В					мА/см ²	
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

На рисунке 4.8 представлена зависимость плотности тока начала пассивации потенциодинамических кривых (10 мВ/с) от содержания висмута в силумине АК8. Видно, что добавки висмута в пределах до 0.05 мас. % вызывают резкое уменьшение плотности тока начала пассивации ($i_{н.п.}$); в дальнейшем с ростом концентрации висмута до 0.5% плотность тока начала пассивации ($i_{н.п.}$) заметно увеличивается. Это сопровождается сдвигом потенциала питтингообразования в отрицательную область и, как следствие этого, наблюдается значительное сужение протяженности пассивной области потенциодинамических кривых.

На рисунке 4.9 представлены потенциодинамические поляризационные кривые, характеризующие анодное поведение силумина АК8, содержащего добавки висмута. Хорошо выявляются области активно-пассивной,

пассивной и транспассивной активности. На потенциодинамических кривых область активно-пассивного состояния соответствует примерно одинаковым значениям потенциалов.

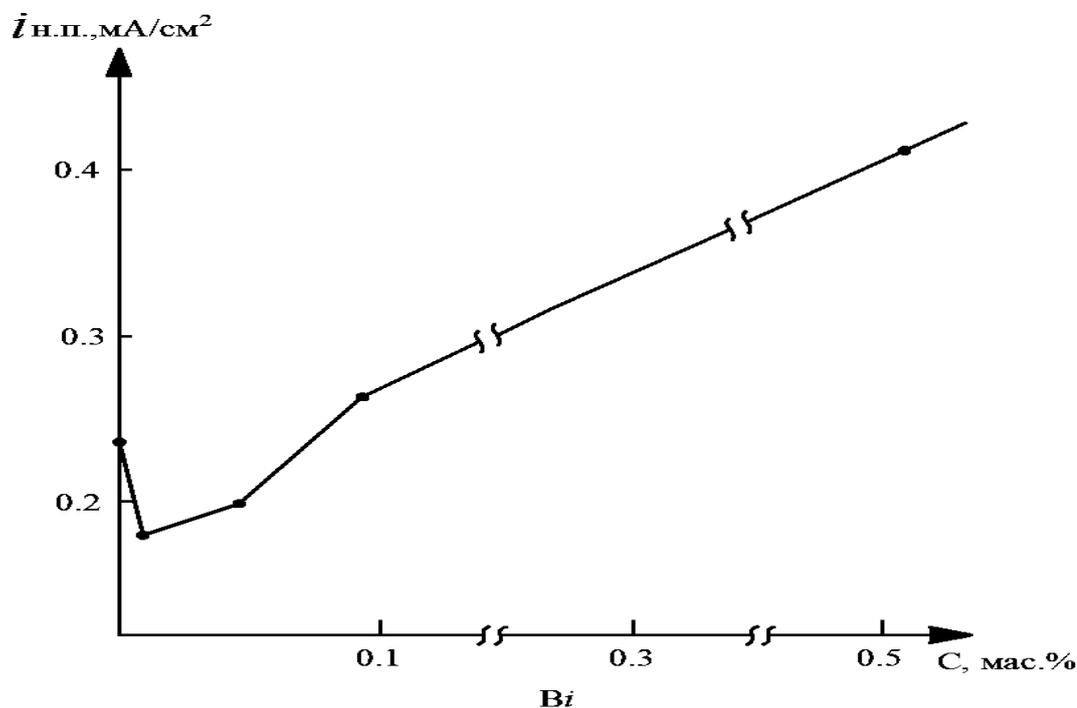


Рисунок 4.8 – Зависимость плотности тока начала пассивации потенциодинамических кривых (10 мВ/с) от содержания висмута в силумине АК8

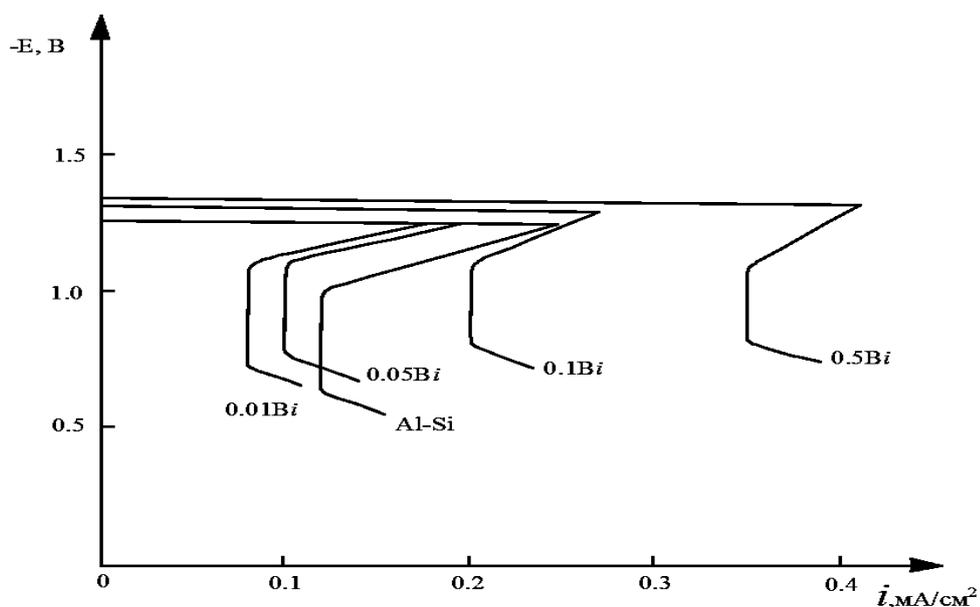


Рисунок 4.9 – Потенциодинамические кривые (10 мВ/с) силумина АК8, легированного висмутом. На кривых показано содержание висмута в силумине АК8

Содержание висмута в количестве 0.5 мас.% смещает область активно-пассивного состояния в отрицательную сторону, протяжённость пассивной области у сплавов, содержащих 0.05 мас.% легирующего компонента, меньше, чем у силумина. С ростом концентрации висмута до 0.5 мас.% происходит рост величины плотностей токов начала пассивации и полной пассивации на потенциодинамических кривых, что в целом свидетельствует об ухудшении коррозионной устойчивости сплавов с увеличением концентрации висмута. Таким образом, добавки висмута проявляют двойственный характер на электрохимические свойства силумина, т.е. при концентрациях висмута до 0.05 мас.% наблюдается уменьшение токовых показателей коррозионного процесса, а при более высоких концентрациях висмута происходит рост плотности тока начала пассивации и уменьшение протяженности пассивной области [32-А].

4.4. Анодное поведение алюминиевого сплава АЖ4.5 с оловом в среде электролита NaCl [134, 135]

Алюминий и его сплавы широко используются в различных областях техники и технологии: машиностроении, энергетике, бытовой технике, космических аппаратах, кораблестроении, строительстве, упаковочных тарах и др. Оборудование и аппаратуры, построенные на основе алюминиевых сплавов, испытывают большие нагрузки и эксплуатируются в жестких условиях. Поэтому возникает необходимость в комплексном исследовании структуры и свойств алюминиевых сплавов. [14,48-А].

К конструкционным материалам, созданным на основе сплавов алюминия, требуются особые эксплуатационные характеристики, также к проблеме коррозионной стойкости в различных средах. Обычные сплавы алюминия еще недостаточно имеют те свойства, которые отвечали бы всем физико-техническим и коррозионным характеристикам. Поэтому возникает необходимость в легировании сплавов алюминия другими элементами, например, Sn, Pb, Bi и др.

Электрохимическое исследование сплавов алюминия, в частности сплава АЖ4.5, легированного оловом, было произведено в растворе NaCl с концентрацией 0.03, 0.3 и 3.0%. Сплав АЖ4.5 интересен тем, что его состав соответствует эвтектическому и состоит из α -Al-Al₃Fe. Исследование анодного поведения данного сплава представляется особо важным. Более того, сплав эвтектического состава более мелкозернист, имеет минимальные значения интервала кристаллизации и соответственно склонны к малым усадочным явлениям. Результаты работ будут служить научной и технологической основой производства подобных анодных сплавов, которые будут применяться для протекторной защиты стальных конструкций.

Зависимость потенциала свободной коррозии сплава АЖ4.5, легированного оловом, от времени в среде 0.03; 0.3; 3.0%-ного раствора хлорида натрия представлена в таблице 4.7 и на рисунке 4.10.

При погружении подобного сплава в растворе электролита защитный слой на поверхности формируется и завершается в течение 30 – 40 минут. Если легировать сплав АЖ4.5 с оловом, формируется защитный слой, т.е. процесс пассивации заканчивается к 60 минутам от начала погружения.

Как видно, легирование сплава АЖ4.5 оловом в различных соотношениях смещает его потенциал коррозии в положительную сторону, что свидетельствует о пассивировании поверхности образцов при контакте с электролитом. Потенциал коррозии сплава АЖ4.5, легированного оловом, устанавливается значительно быстрее. Процесс пассивации для данных сплавов зависит от концентрации раствора NaCl. При увеличении концентрации NaCl потенциал свободной коррозии уменьшается, что связано, по-видимому, с влиянием хлорид-иона, который способствует растворению пассивной пленки, формирующейся на поверхности образцов.

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

потенциала наблюдается у сплава АЖ4.5 спустя 50 мин, а для сплавов с содержанием олова через 30-40 мин.

Таблица 4.7 – Зависимость потенциала свободной ($-E_{св.кор.}$, В) коррозии (х.с.э) сплава АЖ4.5, легированного оловом, от времени в среде 3%-ного раствора электролита NaCl

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

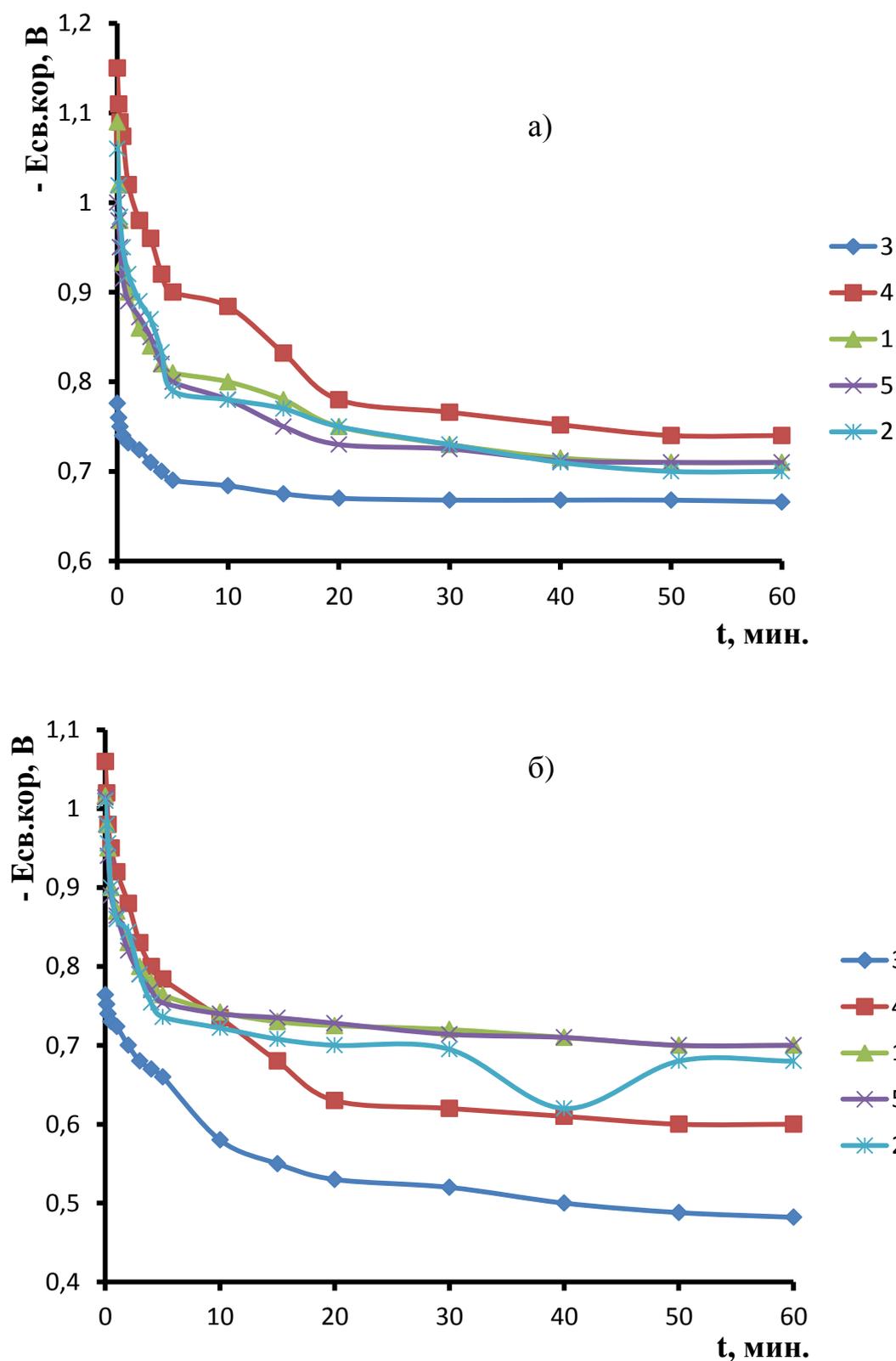


Рисунок 4.10 – Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава АЖ4.5, содержащего олово, мас.%; 1(0.1%); 2(1%); 3(0); 4(0,05%); 5(0,5%) от времени в среде электролита 0,3% (а) и 0,03%-ного (б) NaCl

На основе поляризационных кривых определяли основные электрохимические характеристики сплава АЖ4.5, легированного оловом: $E_{кор}$ - потенциал коррозии, $E_{п.о.}$ - потенциал питтингообразования, $E_{реп}$ - потенциал репассивации и $i_{кор}$ - ток коррозии. Катодные ветви поляризационных кривых использовались для количественного расчета скорости коррозии.

В таблице 4.8 приведены коррозионно-электрохимические характеристики сплава АЖ4.5, легированного оловом, в среде электролита NaCl. Видно, что скорость коррозии исходного сплава АЖ4.5 в 3%-ном растворе NaCl равна 8.04 г/м²·ч, при концентрации 0.3% равна 6.03 г/м²·ч и при концентрации 0.03%-ного NaCl равна 4.02 г/м²·ч. Увеличение концентрации олова постепенно уменьшает потенциалы $E_{кор}$, $E_{п.о.}$ и $E_{реп}$. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава АЖ4.5 с оловом в среде электролита NaCl показывает, что легирование оловом уменьшает скорость коррозии исходного сплава в 1.5-2.0 раза в среде электролита NaCl различной концентрации.

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

Таблица 4.8 – Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АЖ4.5, легированного оловом, в среде электролита NaCl.

Среда NaCl, мас. %	Содержание олова, мас. %	Электрохимические потенциалы, в (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		- $E_{св.кор.}$	- $E_{кор.}$	- $E_{п.о.}$	- $E_{реп.}$	$i_{кор}$, А·м ⁻²	К·10 ⁻³ г·м ⁻² ·час ⁻¹
1	2	3	4	5	6	7	8
0.03	-	0.482	0.890	0.480	0.640	0.012	4.02
	0.05	0.600	0.930	0.520	0.650	0.0115	3.85

Продолжение таблицы 4.8

1	2	3	4	5	6	7	8
	0.1	0.700	0.920	0.530	0.640	0.010	3.35
	0.5	0.700	0.912	0.520	0.642	0.009	3.01
	1.0	0.680	0.900	0.520	0.636	0.010	3.35
0.3	-	0.666	0.980	0.560	0.720	0.018	6.03
	0.05	0.740	0.972	0.620	0.760	0.017	5.69
	0.1	0.710	0.964	0.606	0.680	0.015	5.02
	0.5	0.710	0.970	0.600	0.650	0.0135	4.52
	1.0	0.700	0.960	0.600	0.640	0.0125	4.19
3.0	-	0.738	1.020	0.610	0.784	0.024	8.04
	0.05	0.770	0.998	0.740	0.810	0.018	6.03
	0.1	0.780	0.965	0.720	0.780	0.017	5.69
	0.5	0.855	0.950	0.610	0.760	0.016	5.36
	1.0	0.970	0.990	0.610	0.750	0.013	4.36

4.5. Влияние добавок свинца на анодное поведение сплава АЖ4.5 в нейтральной среде [136,137, 47-А]

Алюминиевый сплав АЖ4.5, легированный свинцом, анодно исследовался в среде электролита хлорида натрия разной концентрации. Сплав АЖ4.5 извлекался из электролизных ванн алюминиевой компании ОАО «ТАЛКО», дающих низкосортный алюминий.

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 4.11.

Как видно из рисунка 4.11, со временем в течение часа во всех изученных средах, $E_{с.к}$ исходный сплав и легированные свинцом сплавы смещаются в положительную сторону. Однако наиболее отрицательное значение потенциала приобретают сплавы в среде электролита 3%-ного 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 ($E_{с.к}$). Следует отметить, что изменение потенциала свободной коррозии носит временной характер и определяет закон формирования защитных плёнок на поверхности исследуемых образцов.

В таблице 4.9 приведены коррозионно-электрохимические характеристики сплава АЖ 4.5, легированного свинцом, в среде раствора хлорида натрия. Как видно из таблицы 4.9, по мере увеличения 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 репассивации ($E_{реп.}$).

Указанные потенциалы в среде раствора NaCl (3%) имеют более отрицательные значения, как наиболее агрессивную среду. Интересен тот факт, что коррозия сплава АЖ 4.5 с 1 мас.% свинца 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 $\alpha-Al+FeAl_3$, которая образована под действием модифицирующего эффекта свинца, потенциал смещается в положительную сторону. При этом электрохимические параметры процесса коррозии облагораживаются.

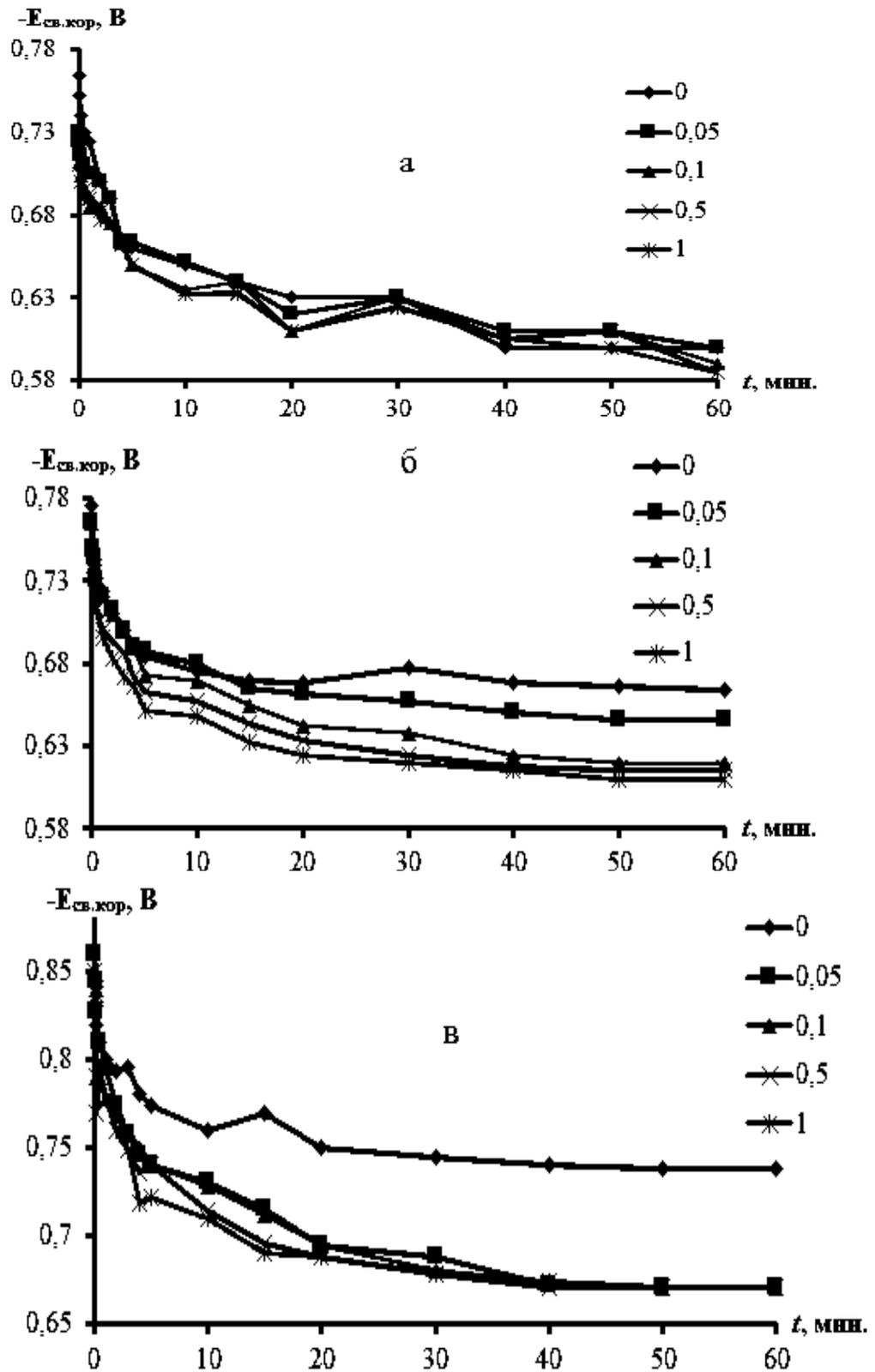


Рисунок 4.11 – Изменение потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава АЖ4.5, легированного свинцом, в среде электролита 0.03% (а); 0.3% (б) и 3% - ного(в) NaCl

Таблица 4.9 – Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АЖ4.5, легированного свинцом, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание свинца, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	i _{кор.} · 10 ⁻²	K · 10 ⁻³
						A/м ²	г/м ² .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

Один из способов нарушения пассивного состояния сплавов алюминия заключается в питтингообразовании. Когда потенциал пробоя (питтинга) возрастает до установленной величины, коррозия автокаталитически поддерживается за счет изменения состава раствора. Почти все алюминиевые сплавы склонны к питтинговой коррозии, поскольку значения потенциалов пробоя в одинаковых средах мало различаются [47-А].

В процессе пitting-образования в случае добавки свинца в количестве 1% (мас.) потенциал сплава АЖ 4.5 значительно облагораживается и вызывает уменьшение 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 В обеспечить защиту стальных конструкций и изделий в пределах 90 – 95%.

4.6. Анодное поведение сплава АЖ4.5 с висмутом в среде электролита NaCl [41,46-А]

Металлические алюминий и железо используются при электрокоагуляционной очистке сточных вод в качестве растворимых анодов [169]. Главным недостатком железных анодов является их способность к пассивации при наличии в стоках поверхностно-активных веществ. В свою очередь, высокая концентрация ионов тяжёлых металлов служит причиной пассивации алюминиевых анодов [46-А]. Авторами [138] показаны преимущества железо-алюминиевых сплавов перед железными электродами. Однако отсутствует научная основа для выбора состава железо-алюминиевых сплавов. Авторами [139] исследовано анодное поведение железо-алюминиевых сплавов в 0.5 м водном растворе хлорида натрия ($\text{pH} = 6.9$). В качестве объектов исследования были выбраны сплавы, полученные путём сплавления алюминия и железа с последующим охлаждением их на воздухе.

Исследование анодного поведения сплава алюминия с 4.5 мас.% железа (АЖ 4.5), легированного висмутом, проводили в среде электролита NaCl различной концентрации. Сплав АЖ 4.5 извлекался нами непосредственно из одного электролизёра компании ОАО «ТАЛКО». Известно, что подобный металл, являясь некондиционным, не находит применения и в лучшем случае перемешивается с кондиционным металлом для получения сортового металла или же используется при дегазации и раскислении стали.

Исследовались основные электрохимические характеристики сплавов системы АЖ4.5-Vi. На рисунке 4.12 и в таблицах 4.10 и 4.11 приведены результаты, показывающие основные показатели коррозии вышеуказанного сплава. Изучение зависимости потенциала свободной коррозии от времени в среде электролита 3%-ного NaCl (таблица 4.10). Также исследовалась данная зависимость в растворах 0.03% и 0.3-ного NaCl хлорида натрия (рисунок 2.12). Независимо от содержания Vi в исходном сплаве потенциалы образцов смещаются в положительную сторону. В среде 3%-ного NaCl потенциал свободной коррозии с ростом концентрации висмута первоначально несколько смещается в отрицательную область, далее по мере роста содержания висмута в сплаве АЖ4.5 до 0.5% постепенно становится положительным, затем у сплавов с 1% висмута снова отмечается уменьшение величины потенциала (таблица 4.10).

В средах 0.03% и 0.3-ного NaCl отмечается смещение потенциала свободной коррозии в отрицательную область при легировании исходного сплава 0.05% висмута, далее с ростом содержания легирующего компонента до 1% происходит сдвиг потенциала в положительную сторону (рисунок 4.12).

Таблица 4.10 – Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии (-Е_{св.кор.}, В) сплава АЖ4.5, легированного висмутом, в среде электролита 3%-ного NaCl

Время, мин.	Содержание висмута в сплаве АЖ4.5, мас.%				
	0	0.05	0.1	0.5	1.0
1	2	3	4	5	6
0	0.864	0.894	0.890	0.886	0.884
0.12	0.840	0.880	0.876	0.870	0.867
0.25	0.835	0.870	0.852	0.860	0.859
0.50	0.822	0.860	0.834	0.849	0.848

Продолжение таблицы 4.10

1	2	3	4	5	6
1	0.813	0.850	0.822	0.835	0.832
2	0.800	0.836	0.808	0.814	0.820
3	0.790	0.824	0.810	0.800	0.815
4	0.780	0.814	0.799	0.788	0.807
5	0.774	0.790	0.784	0.774	0.804
10	0.770	0.770	0.775	0.759	0.790
15	0.765	0.758	0.763	0.747	0.782
20	0.750	0.746	0.754	0.734	0.775
30	0.744	0.730	0.745	0.730	0.762
40	0.740	0.724	0.732	0.728	0.754
50	0.738	0.720	0.730	0.726	0.750
60	0.738	0.720	0.730	0.726	0.750

В таблице 4.11 приведены результаты исследования коррозионно-электрохимического исследования сплава АЖ 4.5, легированного висмутом, в среде электролита NaCl, различной концентрации при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с. Во всех исследованных средах с ростом концентрации висмута наблюдается смещение в положительную область потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации.

Анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов системы АЖ4.5-Vi представлены на рисунке 4.13. Сдвиг кривых в положительную область потенциалов свидетельствует о снижении скорости анодного растворения сплавов. Добавки висмута до 1% способствуют снижению

скорости коррозии почти в два раза во всех трёх исследованных средах электролита NaCl (таблица 4.11).

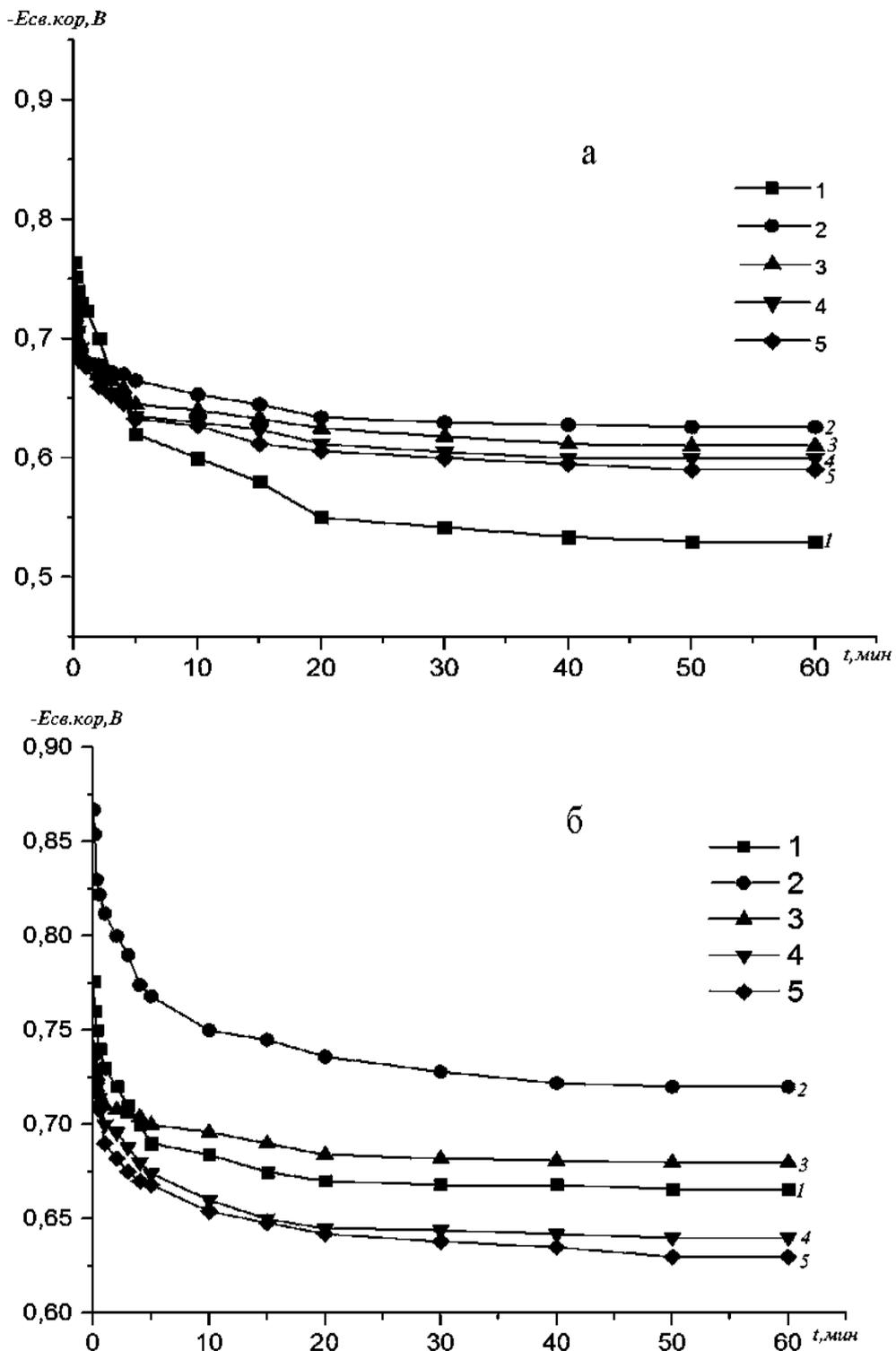


Рисунок 4.12 – Изменение потенциала свободной коррозии сплава АЖ 4.5, легированного висмутом, в среде электролита 0.03(а) и 0.3%- ного (б) NaCl

Таблица 4.11 – Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АЖ4.5, легированного висмутом, в среде электролита NaCl

NaCl, мас. %	Содержание висмута, мас.%	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	i _{кор.} · 10 ⁻²	K · 10 ⁻³
						A/м ²	г/м ² .ч
0.03	-	0.482	0.900	0.580	0.640	0.012	4.02
	0.05	0.626	0.900	0.580	0.630	0.009	3.02
	0.1	0.610	0.880	0.540	0.600	0.008	2.68
	0.5	0.600	0.864	0.520	0.580	0.0076	2.54
	1.0	0.590	0.860	0.520	0.560	0.0060	2.01
0.3	-	0.666	0.980	0.570	0.720	0.018	6.03
	0.05	0.720	0.910	0.570	0.714	0.014	4.69
	0.1	0.680	0.910	0.560	0.714	0.012	4.02
	0.5	0.630	0.910	0.530	0.700	0.011	3.69
	1.0	0.630	0.908	0.522	0.600	0.0105	3.52
3.0	-	0.738	1.020	0.610	0.784	0.024	8.04
	0.05	0.730	0.920	0.600	0.734	0.0155	5.19
	0.1	0.730	0.908	0.580	0.740	0.014	4.69
	0.5	0.726	0.904	0.600	0.740	0.013	4.35
	1.0	0.750	0.956	0.660	0.740	0.011	3.69

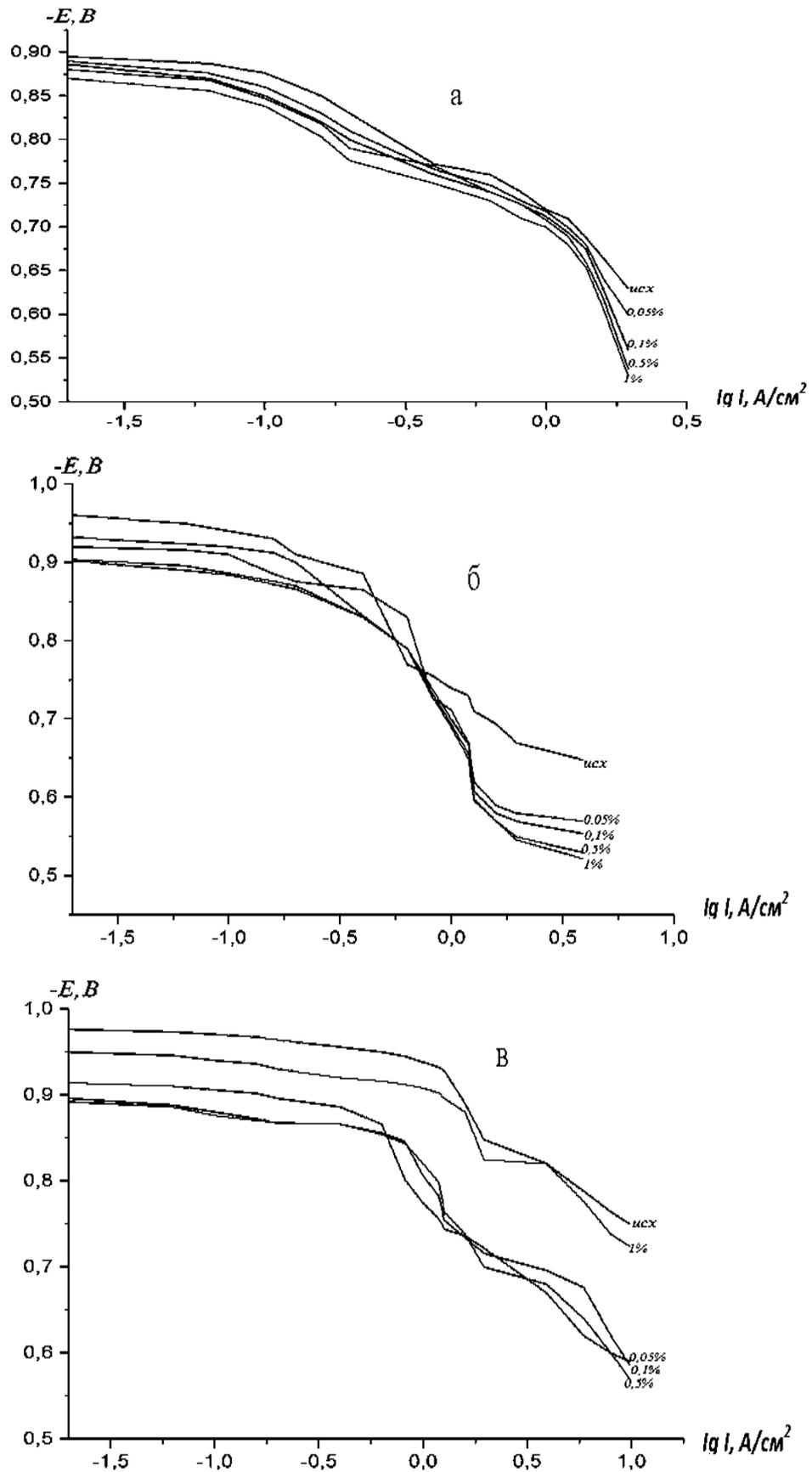


Рисунок 4.13 – Анодные поляризационные кривые (2 мВ/с) сплава АЖ 4.5, легированного висмутом, в среде 0.03%(а), 0.3%(б) и 3%-ного (в) электролита NaCl

На основании результатов последних исследований нарушение пассивного состояния на алюминиевых сплавах рассматривается в двух аспектах. Колотыркин Я.М. с сотрудниками [139] показали, что, когда потенциал пробоя достигает критического значения, адсорбционная способность анионов-галогенидов повышается. В отдельных местах поверхности сплава анионы-галогениды вытесняют адсорбированный кислород, образуя комплекс анион-металл, далее может переходить в раствор. Отмечено, что металл, переходя в раствор анион-галогенид, может накапливаться на свободные места и повышать свою концентрацию. Исходя из этого, при введении других анионов-галогенидов процесс пассивации нарушается за счет уменьшения их числа переноса [140].

На алюминиевых сплавах экспериментально установлена неравномерная адсорбция ионов хлора при достижении потенциала пробоя [141]. Показано, что кинетика пробоя пленки определяется концентрацией хлоридов, толщиной пленки и электродным потенциалом.

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

В таблице 4.11 приведен рост концентрации хлорид-иона на сплаве АЖ4.5, легированного висмутом. Повышение концентрации хлорид-ионов от 10 и 100 раз сильно смещает потенциал питтингообразования и значительно влияет на коррозионную стойкость сплавов. Рост концентрации хлорид-иона и смещение потенциала питтингообразования в отрицательную область приводит к росту скорости анодной коррозии от $2,01 \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}$ для сплава АЖ

4.5 с 1 % висмутом в среде 0.03% - ного NaCl до 3.69 г/м²·час, в среде 3% - ного NaCl.

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

Авторы [123], исследуя продукты коррозии железо-алюминиевых сплавов, установили, что коррозия данных сплавов сопровождается выходом в раствор как алюминия, так и железа. При этом ионы железа частично вновь высаживаются из раствора, образуя на поверхности электрода налет или осадок.

Для сплава с соотношением алюминия к железу 97.1:2.9 после 20 ч коррозии это соотношение составило 145.5 и 4.1 в растворе и плёнке, соответственно, т.е. примерно 70% перешедшего в раствор железа вновь оказывается на поверхности электрода.

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

4.7. Заключение к главе 4

Металлы и сплавы, являясь важными конструкционными материалами, под действием различных коррозионных реагентов могут разрушаться по-разному и объясняются законами, протекающими на границе металл-раствор (газ).

Коррозионные процессы, протекающие на поверхности при контакте металла или сплава с водными растворами электролита, воздухом (газом), изучаются гравиметрически (по потере массы) и электрохимически (на основе снятия поляризационных кривых - анодных и катодных). Поляризационные кривые снимаются гальванодинамически или потенциодинамически, на приборах так называемых потенциостатов.

Потенциодинамический метод имеет преимущество перед гальванодинамическим по той причине, что при поддержании потенциала поверхность образца не меняется, поэтому мы сохраняем плотность тока при заданном потенциале. Данный метод широко практикуется при коррозионных или других физико-химических исследованиях, когда мы имели дело с электродными, нами был использован потенциодинамический метод.

С помощью диаграммы Пурбэ в координатах потенциал-среда, т.е. E - pH , объясняется коррозионная стойкость металлов в нейтральной среде (неэлектролитов). Иначе говоря, диаграмма Пурбэ характеризует термодинамическую устойчивость металла в среде неэлектролита. Однако сплавы как многокомпонентные системы не совсем удобно использовать в диаграмме Пурбэ для толкования механизма коррозионных процессов. Кроме того, диаграмму Пурбэ также не совсем правильно использовать для объяснения коррозионных процессов, т.к. в электролитах имеются различные анионы и ионы-галогениды, которые по-своему действуют на процесс коррозии. Поэтому однозначно объяснять поведение сплавов в электролитах и неэлектролитах с помощью диаграммы Пурбэ невозможно. Более того, диаграмма Пурбэ не учитывает процесс адсорбции ионов на поверхности или влияние анионов как активаторов, которые могут растворять пассивные (оксидные) пленки, хотя pH может быть постоянным.

Обобщенная анодная кривая для металла и сплава, способного переходить в пассивное состояние, схематично представлена на рисунке 4.14.

На этой кривой имеются характерные точки: E_a^0 - равновесный потенциал анодной реакции в данном электролите; $E_{ст.(кор)}$ - стационарный потенциал металла или сплава в данной среде (потенциал коррозии); E_p - потенциал пассивации; $E_{п.п}$ - потенциал полной пассивации; i_p - плотность тока пассивации; $i_{пп}$ - плотность тока полной пассивации; $i_{кор}$ - ток коррозии.

При достижении определенного потенциала (E_p) электрод оказывается почти полностью покрытым оксидным слоем. Миграция

катионов из металлической решетки в раствор через такой оксидный слой затрудняется, и скорость анодного процесса снижается. Этот потенциал называют потенциалом пассивации. Начиная с некоторого потенциала ($E_{п.п}$), получившего название потенциала полной пассивации, скорость анодного процесса ничтожно мала и практически перестает зависеть от потенциала. Полагают, что в этой области потенциалов меняется характер анодного процесса: реакция ионизации металла прекращается, и ток расходуется лишь на анодное образование пассивирующего оксида.

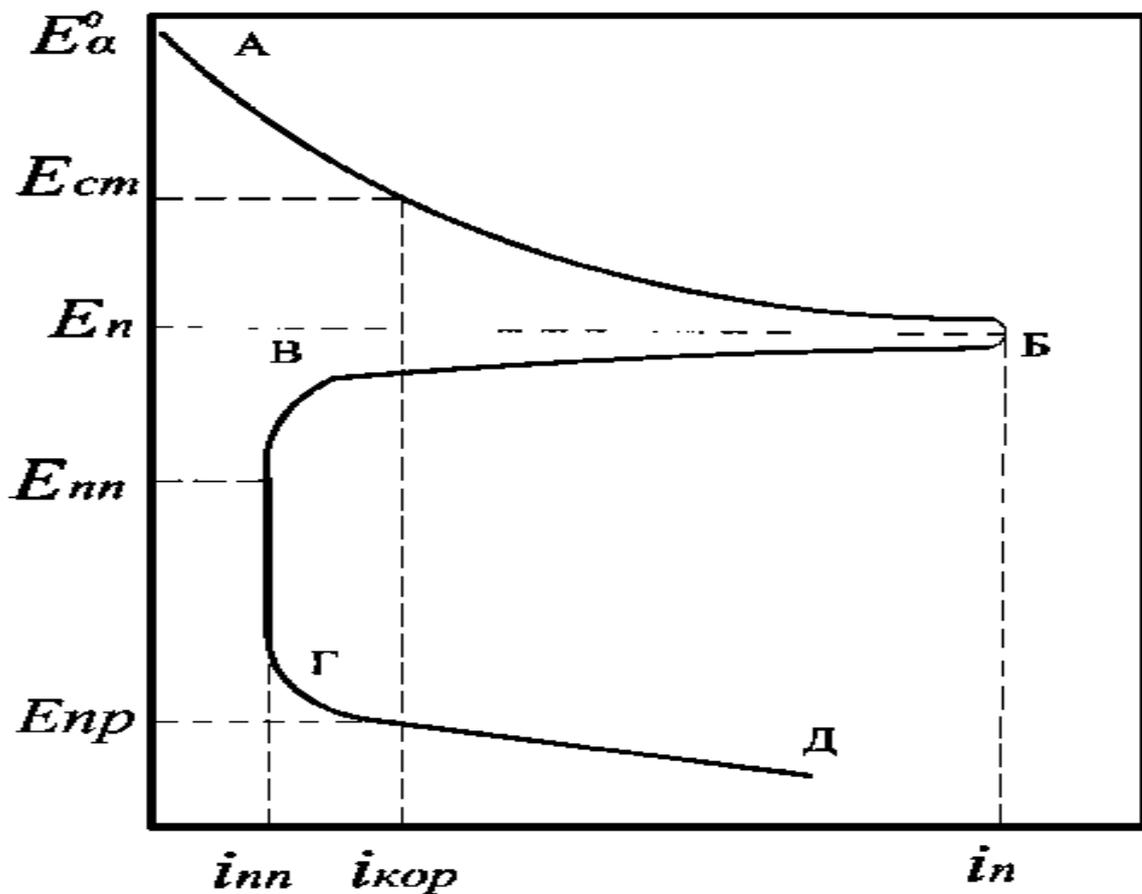


Рисунок 4.14 - Анодная потенциостатическая кривая для металла и сплава

При наличии в электролите активирующих агентов, например, хлорид-иона, при определенном потенциале пробоя ($E_{пр}$), пассивное состояние нарушается, что ведет к ускорению анодного растворения.

Коррозионное поведение металлов и сплавов сильно зависит от состава электролита. При выборе электролитов для испытаний следует всегда учитывать и состав среды, которая для данных сплавов наиболее агрессивной средой считается 3%-ный хлорид натрия.

Обобщённые результаты исследования коррозионно-электрохимических характеристик сплавов систем Al-Sb, Al-Bi, АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) и АК8-Sb (Bi) представлены в таблицах 4.12-4.15.

Сравнительный анализ электрохимических характеристик (х.с.э.) сплавов систем Al-Sb (Bi) показывает, что алюминиевым сплавам с малыми добавками сурьмы и висмута соответствуют пониженные значения плотности токи начала пассивации ($i_{н.п.}$) и полной пассивации ($i_{п.п.}$). С повышением содержания сурьмы и висмута в алюминии стационарный потенциал ($E_{ст.}$), потенциалы питтингообразования ($E_{п.о.}$) и репассивации ($E_{реп.}$) смещаются в отрицательную область. При этом потенциалы $E_{п.о.}$ и $E_{реп.}$ у сплавов алюминия с 20 мас.% Sb и 4.0 мас.% Bi смещаются в отрицательную область, соответственно на 220, 275 и 210, 230 мВ по сравнению с нелегированным металлом (таблица 4.12).

Также из таблицы 4.12 видно, что добавки сурьмы и висмута в пределах до 0.10 мас.% вызывают уменьшение плотности тока начала пассивации; в дальнейшем с ростом концентрации легирующего элемента токи начала пассивации ($i_{н.п.}$) 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 ($i_{н.п.}$) алюминиево-сурьмяные сплавы уступают алюминиево-висмутовым сплавам. По-видимому, это связано с образованием более устойчивой защитной плёнки на поверхности алюминиево-висмутовых сплавов по сравнению со сплавами системы алюминий-сурьма.

Таблица 4.12 – 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. %		$-E_{ст}$	$-E_{н.п}$	$-E_{п.п}$	$-E_{п.о}$	$-E_{реп}$	$i_{н.п}$	$i_{п.п}$
		В					мА/см ²	
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

Обобщенные результаты исследования коррозионно-электрохимических характеристик силумина АК8 с добавкой сурьмы и висмута в среде 3%-ного раствора NaCl представлены в таблице 4.13.

Данные таблицы 4.13 показывают, что силумин марки АК8 с добавками 0.01-0.05 сурьмы и висмута обладает более низким значением плотности токов начала пассивации ($i_{н.п}$) и полной пассивации ($i_{п.п}$), чем нелегированный сплав. В дальнейшем с повышением содержания сурьмы и висмута в силумине АК8 значения плотности токов начала пассивации ($i_{н.п}$) и полной пассивации ($i_{п.п}$) заметно увеличиваются. При этом стационарный потенциал коррозии ($E_{ст}$), потенциалы питтингообразования ($E_{п.о}$) и

репассивации ($E_{\text{реп.}}$) с повышением содержания сурьмы и висмута в силумине АК8 смещаются в отрицательную область.

Таким образом, установлен двойственный характер влияния сурьмы и висмута на коррозионно-электрохимические характеристики сплавов АК8, т.е. до 0.05мас.% 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 отрицательную область. 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.

Таблица 4.13 – Электрохимические характеристики ($-E$, х.с.э.) силумина АК8 с добавкой сурьмы и висмута в среде электролита 3%-ного NaCl (скорость развёртки потенциала 10 мВ/с)

Содержание Sb и Bi в сплаве, мас.%		$-E_{\text{ст}}$	$-E_{\text{н.п}}$	$-E_{\text{п.п.}}$	$-E_{\text{п.о}}$	$-E_{\text{реп}}$	$i_{\text{н.п.}}$	$i_{\text{п.п.}}$
		В					мА/см ²	
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

Обобщённые результаты исследования коррозионно-электрохимических характеристик алюминиевых сплавов систем АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) представлены в таблицах 4.14, 4.15.

Таблица 4.14 – Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, 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

Анализ электрохимических характеристик алюминиевых сплавов систем АЖ4.5-Sn (Pb, Bi) показывает, что с ростом концентрации олова, свинца и висмута потенциалы свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр}}$) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$) смещаются в отрицательную область по сравнению с исходным алюминиевым сплавом АЖ4.5 (таблица 4.14). 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.

В таблице 4.15. 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 олова, свинца и висмута. Для алюминиевого сплава АЖ4.5 также характерен рост скорости коррозии с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите (таблица 4.15).

Положительное действие олова, свинца и 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 модифицирования структуры эвтектики (α - Al+FeAl₃), которая является основной фазой сплавов. Добавки олова, свинца, висмута значительно измельчают структуру эвтектики (α - Al+FeAl₃), изменяя величину кристаллов фазы FeAl₃ в эвтектике.

Таблица 4.15 – 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 ²	$K \cdot 10^3,$ г/м ² ·час	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^2,$ А/м ²	$K \cdot 10^3,$ г/м ² ·час	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^2,$ А/м ²	$K \cdot 10^3,$ г/м ² ·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, легированных 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 (энтальпии, энтропии, энергии 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 энтальпия 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 энтальпию, энтропию и увеличивают значение энергии Гиббса [2,27-А];

- установлены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) алюминиевого сплава АЖ4.5, легированного оловом, свинцом, висмутом, характеризуемых 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 теплоемкости 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 энтальпии, 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 жидком 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} кг·м⁻²·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 содержания 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), показывает, 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 (0,05мас. %) незначительно увеличивают окисляемость литейного сплава АК-8. Скорость окисления сплавов при исследованных температурах имеют порядок 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹ [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 плёнки 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: $\gamma, \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$; Sb_2O_3 ; $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$; Bi_2O_3 ; SnO_2 ; PbO ; PbO_2 ; FeO ; Fe_2O_3 ; Al Sb O_4 ; Bi Al O_4 ; 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 $\text{Fe}_{1.874} \text{Sn}_{0.096} \text{O}_3$ [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. Определено 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) показывают, 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 теоретической 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 «Центр 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 «Центр исследования инновационных технологий» при НАНТ и Физико-техническом институте 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 ЛИТЕРАТУРЫ

Список использованной литературы:

- [1]. Викина Т.В., Электрохимия расплавленных солей и металлов. // института Л.ЛПИ, 1976. 348. с 30-34.
- [2]. Строганов Г.В. Общая металлургия и технология обработки цветных металлов. М.: Металлургия, 1971, 215 с.
- [3]. Левински Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами. М.: Металлургия, 1975, 296 с.
- [4]. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов.–М.: Металлургия, 1979. – 640с.
- [5]. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. – М.: Физико-математический литературы, 1959. – 755с.
- [6]. Петров Д.А., Миргаловская М.С., Стрельникова И.А., Комова Э.М. Вопросы металлургии и физики полупроводников, Изд. АН СССР. 1957. 70 с.
- [7]. Николаенко Г.Н. Вопросы металлургии и физики полупроводников, Изд. АН СССР. 1957. 80 с.
- [8]. T.R.A. Dovey, Phys. Chem. Of process Met.: AIME Conf. New York, Vol. 7, 581, Interscience, 1961.
- [9]. Косостед П. Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969, 392 с.
- [10]. Corrosion Handbook, Aqueous Media and the of mopbrere P.P 61 – 112. Flevated Temperates.
- [11]. Mattson E. Corrosion of Copper and Brass Practical Experience in Relation to Basic data Brit corros 1970, P 16.V5.
- [12]. Юм – Розери В., Рейнор Г. Структура металлов и сплавов: Пер. с английского. М. Металлургиздат, 1959. 391с.
- [13]. Бергман, Г.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Г.А. Бергман, И.В. Вейц, В.А. Медведов, Г.А. Хачкурузов, В.С. Юнгман -М.: Наука, 1981 -472 с.

[14]. Дриц, М.Е. Свойства элементов. Справочник под редакцией Дрица М.Е. / М.Е. Дриц, П.Б. Будберг, Г.С. Бурханов, А.М. Дриц, В.М. Пановко -М.: Металлургия, 1981 -672 с.

[15]. Hultgren, P. Selected values of the thermodynamic properties of the elements // P. Hultgren, All Ohio, Metals park, 1973 -342 p.

[16]. Pathak, P.D. Debye temperatures of silver and aluminium of high temperatures some new correlations / P.D. Pathak, N.P. Shah // Phys. Stat. Sol., 1979. -V. 55, -No.2, -P.159-162.

[17]. Ho, C.Y. Thermal conductivity of the elements a comprehensive review / C.Y. Ho, R.W. Powell, P.E. Liley // J. Phys. Chem. Rev. data, 1974. V.3, suppl No.1.

[18]. Kammer, E. W. The elastic constant for single crystals bismuth and tin from temperature to the melting point / E.W. Kammer, L.C. Cardinal, C.V. Vold, M.E. Glicksman // J. Phys. Chem. Sol., 1972. V. 33, -P.1891-1898.

[19]. Thermal properties of matter, V.10. Thermal diffusivity ed by Touloukian / Plenum, 1973. -649 p.

[20]. P.D. Desal, Electrical resistivity of aluminium and manganese / P.D. Desal, H.M. James, C.Y. Ho // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1984. -V.13, -No.4, -P.1131-1172.

[21]. Глазов, В.М. Оценка температуры структурного превращения при нагревании монокристаллов кремния на основе статистической теории растворов и метода псевдопотенциала / В.М. Глазов, В.Б. Кольцов, В.З. Куцова [и др]// ФТП. -1993. -Т.27. -№7. -С. 1080.

[22]. Глазов, В.М. Теплофизические свойства монокристаллического кремния/ В.М. Глазов, А.С. Пашинкин//Теплофизика высоких температур. - 2001. -Т.39. -№3. -С. 443-449.

[23]. Глазов, В.М. Аномальное изменение теплоемкости при нагревании монокристаллов кремния в связи с протеканием структурных превращений/ В.М.Глазов, А.С.Пашинкин [и др]// Доклады РАН. -1997. -Т.334. -№1. -С.59.

[24]. Глазов, В.М. Изменение характеристик прочности межатомной связи и характера температурной зависимости теплоемкости при легировании кремния ниобием / В.М. Глазов, М.С. Михайлова // Доклады РАН. -1998, - Т.360. -№2. -С.209.

[25]. Глазов, В.М. Характеристики межатомной связи и температурная зависимость теплоемкости кремния, модифицированного ниобием / В.М. Глазов, М.С. Михайлова // ЖФХ. -1998. -Т.72. -№11. -С.1931.

[26]. Gurvich, L.V. Thermodynamic Properties of Inorganic Substances / Ed. L.V. Gurvich, I.V. Veys, C.B. Alcock. N.Y. -Washington-Philadelphia. Hemisphere Publ. Corp. -1990. -V.2. - P.569.

[27]. Глазов, В.М. Теплоемкость селенида кадмия в интервале 360-760 К / В.М. Глазов, А.С. Пашинкин, А.С. Малкова // ЖФХ. -1989. -Т.63. -№1. -С.38.

[28]. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. Т. 1 /Под ред. Глушко В.П. -М.: Наука, 1978. -496 с.

[29]. Батрачный В.И., Андриюшка Ф. К. Электрохимия вентильных металлов. Харьков .: Выше школа, 1966, 143 с.

[30]. Ворукуштис Г. К. Кварк Г. Б. Коррозионная устойчивость металлов и металлических покрытий в атмосферных условиях. М.: Наука. 1971, 1606 с.

[31]. Свойства элементов. Справочник под редакцией Глазукова С.Г. / - М.: Металлургия, -1980. -446 с.

[32]. Desal, D.J. Thermodynamic properties of iron and silicon / D.J. Desal // J. Appl. Phys. Chem. Ref. Data, 1986. -V.15, No.3, -P.967-983.

[33]. Зиновьев, В.Е. Теплопроводность и температуропроводность переходных металлов при высоких температурах / В.Е. Зиновьев, И.Г. Коршунов // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ, Ч.1 Обзор экспериментальных данных -М.: ИВТАН СССР. 1978. -№4, -С.121.

[34]. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. – М.: Металлургия, 1989. – 385с.

[35]. Landolt Bornstein Numerical data and functional relationships in science and technology Metals, phonon states, electron states and Fermi surfaces – Berlin Springer. 1983. 683p.

[36]. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. – М.: Наука. 1974. 291с.

[37]. Перваков В.А. Об определении термодинамически равновесных концентрации вакансий в металлах // Металлофизика – Киев Наукова Думка. 1970. Вып. 30 С. 5-16.

[38]. Gutman E.J., Triuisonno J. temperature dependence of the elastic constant of rubidium / j. Phys. Chem. Sol. 1967. V. 28. P. 805-809

[39]. Willoams R.K., Fulrerson W. Separation of the electronic and lattice contribution to the thermal conductivity of metals and alloys // Thermal Conductivity Proc 1-th Conf W Laf? USA. 1968. P. 1-180.

[40]. Тонков У.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Тонков У.Ю.– М.: Наука, 1979.- 192 с.

[41]. Зиновьев, В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах: справочник / В.Е. Зиновьев.- М.: Metallurgy, 1984.- 200 с.

[42]. Крокнел, А. Поверхность Ферми / А. Крокнел, К. Уонг.- М.: Атомиздат, 1978.- 352 с.

[43]. Дунаев, Ю.Д. Нерастворимые аноды на основе свинца / Ю.Д. Дунаев.- Алма-Ата: «Наука» Каз. ССР, 1978.- 316 с.

[44]. Kondo J. Anomalous Hall effect and magnetoresistance of ferromagnetic metals // Progr Theor Phys. 1962. V. 27. P. 772-792.

[45]. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалов в водных растворах. Пер с англ. М.:Ил. 1958, 314 с.

[46]. Эвавнов Ю. Р. Коррозия и окисление металлов. М.: Машгиз. 1952, 856 с. Л : Химия, 1973, 263 с.

[47]. Беляев, А.И. Металловедение алюминия и его сплавов: справочник / А.И. Беляев, О.С. Бочвар, Н.Н. Буйнов и др.; 2-е изд.– Под ред. акад. И.Н. Фридляндера.– М.: Metallurgy, 1983.– 280 с.

[48]. Лепинских, Б.М. Кинетика окисления жидкого алюминия / Б.М. Лепинских В. Киселев.– М., 1976.– С. 342-354.

[49]. Радин, А.Я. Исследование кинетики окисления алюминиевых сплавов в жидком состоянии/ А.Я. Радин // Вопросы технологии литейного производства. – М.: Московский авиац. технол. инст., 1961. – Вып. 49.– С. 98-118.

[50]. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Г.М. Гопкинс.- М.: Metallurgia, 1985.- 365 с.

[51]. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А.А. Киташев, А.А. Белоусов.– М.: Наука, 1979.– 116 с.

[52]. Максименко, В.И. Исследование кинетики окисления алюминиевых сплавов в жидком состоянии / В.И. Максименко, М.И. Максименко // Новое в технологии металлургических процессов.- Красноярск. СО АН СССР.- 1973.- С. 15-20.

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

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

[55]. Ганиев, И.Н. Окисление сплавов системы алюминий-неодим / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева // Расплавы, 1995. –№4. –С.41-46.

[56]. Раджабалиев С.С. Кинетика окисления твёрдого сплава Al+2.18%Fe, легированного свинцом и оловом / С.С. Раджабалиев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, А.Э. Бердиев, // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. –Душанбе, 2012. –№7, Т55. –С. 582-587.

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

[58]. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Лякишева Н.П.–М.:Машиностроение, 1996-2000 гг.

[59]. Механические свойства металлов и сплавов и методы их определения: методические указания. / Сост. Т.Ю. Малеткина. – Томск: Изд-во Том. гос. ун-та, 2015. 27 с.

[60]. Сангов М. М.. Сплавы алюминия с кремнием, иттрием, церием и неодимом: дис....канд. техн. наук: 02.00.04/ Сангов Муродали Махмадиевич. -Душанбе, 2004. 99 с.

[61]. Богданова Т.А. Разработка конкурентоспособной технологии литья автомобильных колес из силумина на основе алюминия А7 / Т.А.Богданова -дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук - Красноярск, 2014. – 150с.

[62]. Белоусов Н.Н. Современные направления работ по модифицированию алюминиевых сплавов / Н.Н. Белоусов // Модифицирование силуминов: сб.статей. – Киев, 1970. – С.20-52

[63]. Guthy Nema V. Evolution of the Eutectic Microstructure in Chemically Modified and Unmodified Aluminum Silicon Alloys / Nema V. Guthy: A Thesis Submitted to the Faculty of the Worcester polytechnic institute in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science in Materials Science and Engineering.- April 2002. – pp.121.

[64]. Повышение качества автомобильного сплава АК9Т / В.И. Никитин, Д.В. Брагин, К.В. Никитин, С.А. Акишин // Литейное производство. 2002. № 10. – С.11-12.

[65]. Никулин Л.В. О модифицировании алюминиево-кремниевых сплавов при литье под давлением / Л.В.Никулин, А.И.Халтурин, И.Л.Никулин // Литейное производство. 2008. № 3. – С.19-22.

[66]. Kashyap K.T. Effects and mechanisms of grain refinement in aluminium alloys / K.T.Kashyap, T.Chandrashekar // Bull. Mater.Sci. V.24.No. 4.August 2001. – pp.345–353

[67]. Скорчеллетти В. Теоретические основы коррозии металлов Л.: Химия, 1973, 263 с.

[68]. Труды третьего международного конгресса по коррозии металлов. Т.1. Пер. с англ. М.: Мир. – 1968, 750 с.

[69]. Бахвелов Г.Т. Турковская А.В. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1959, 216 с.

[70]. Акимов Г.В. Теория и методы исследования коррозии металлов. М.: Изд-во АН СССР. 1945, 320 с.

[71]. Смирнов Т.Н. –В кн.: Защита металлов от коррозии, методы исследования коррозионной стойкости алюминиевых сплавов. Куйбышев. Книжное изд-во. 1965, С. 15 – 18.

[72]. Свиявский В. С. Вальков В.Д. Будова Г.М. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1970, 774 с.

[73]. Сквлли Дж. Основы учения о коррозии и защите металлов. М.: Металлургия, 1978, 224 с.

[74]. Свиявский В.С. Вальков В.Д. Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1986, 368 с.

[75]. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР. 1980, 480 с.

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

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

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

[79]. De Michell Stella. Pitting corrosion of Al-Sn alloys in NaCl solutions. // 7th Int. Congr. Metal. Corros. Ext. Abstr. Rio de Janeiro, 1978. –p. 129-130.

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

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

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

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

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

[85]. Старк Б.В. Явление нагрева в муфельных печах. Журн. рус. металлург. об-ва. 1926. No. 2. С. 184–198.

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

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

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

[89]. Ганиев И.Н., Отаджонов С.Э., Иброхимов Н.Ф., Махмудов М. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических

функций сплава АК1, легированного стронцием // Теплофизика высоких температур. - 2019. -Т.57. -№1. -С. 26-31.

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

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

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

[93]. Джайлоев Дж.Х., Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Ибрахимов Н.Ф., Азимов Х.Х. Влияние бария на температурную зависимость, удельную теплоемкость и на изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18 // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. - 2018. -№4. -С. 240-248.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[103]. Муллоева Н.М., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б. Аминбекова М.С. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплавов системы Pb-Ba // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. -2018. -№2 С.69-75.

[104]. Ганиев И.Н., Отаджонов С.Э., Иброхимов Н.Ф., Махмудов М., Сангов М.М. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АК1, модифицированного кальцием // Политехнический вестник. Серия Интеллект. Инновации. Инвестиции. -2018. -№2 (42) . -С. 17-21.

[105]. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Задачи по неорганической химии. Учебное пособие для хим.-технол. вузов. Под ред. Р.А. Лидина. М.: Высшая школа, 1990. 319с.

[106]. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. Под редакцией Пономарёвой А. М. и Равделя А. А. Издание 8-ое переработанное. -Л.: Химия, 1983. - 231с.

[107]. Foley R.T. Localized corrosion of aluminum alloys. Corrosion (USA). 1986. No. 56. Vol. 42. P. 277–278.

[108]. Chen X.G. Growth mechanisms of intermetallic phases in DC cast AA1XXX alloys. Essential Readings in Light Metals. Vol. 3. Cast shop for aluminum production. 2013. P. 460–465.

[109]. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер.– М.: Metallurgia, 1987.–184 с.

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

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

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

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

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

[115]. Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Сангов М.М. Влияние кальция на кинетику окисления сплава $Al_{12}Mg_2$, в твердом состоянии // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. - 2018. -№4. -С. 130-138.

[116]. Джайлоев Дж.Х., Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Азимов Х.Х. Кинетика окисления алюминиевого сплава $AZ2.18$ с кальцием // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. - 2018. -№4. -С. 214-220.

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

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

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

[120]. Норова М.Т., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б. Кинетика окисления сплава $AlMg_{0.2}$ с лантаном, празеодимом и неодимом в твёрдом состоянии // Известия Санкт-Петербургского государственного технического института (технологического университета).- 2018.- №44 (70).- С. 35-39.

[121]. Ганиев И.Н., Ашурматов Дж.Т., Гулов С.С., Бердиев А.Э. Кинетика окисления сплава $Al_{9}Mg_2$, легированного скандием // Доклады АН Республики Таджикистан.- 2017.- Т.60.- №10.- С. 552-556.

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

[123]. Умарова Т.М., Ганиев И.Н. Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральных средах. Душанбе: Дониш, 2007, 258с.

[124]. Алюминиевые сплавы. Свойства, обработка применение. Под.ред. Дриц М.Е. М.: Металлургия, 1979, 679с.

[125]. Медиоланская М.М., Ратинян А.Л., Янковский А.А. Электрохимическое поведение сплавов железо-алюминий (стационарные потенциалы). // ЖПХ, 1987, №8, с.1877 – 1879.

[126]. Медиоланская М.М., Никитина Л.И., Яновский А.А., Ратинян А.Л. Электрохимическое поведение сплавов железо-алюминий (анодное поведение). // ЖПХ, 1987, №8, с.1880 – 1881.

[127]. Джайлоев Дж.Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Якубов У.Ш. Анодное поведение сплава Al+2.18%Fe, легированного стронцием, в среде электролита NaCl // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. -2019. -№1 (27). -С. 42-46.

[128]. Пулотов П.Р., Норова М.Т., Эшов Б.Б., Ганиев И.Н. Исследование влияния скандия и лантана на электрохимическую коррозию сплава AMg3 // Доклады АН Республики Таджикистан.- 2018.- Т.61.- №4.- С. 392-397.

[129]. Норова М.Т., Вазиров Н.Ш., Иброхимов Н.Ф., Ганиев И.Н. Коррозия алюминиево-магниевых сплавов, легированных некоторыми редкоземельными металлами // Доклады АН Республики Таджикистан.- 2018.- Т.61.- №5.- С. 480-484.

[130]. Норова М.Т., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Нарзиев Б.Ш. Потенциодинамические исследования коррозионно-электрохимического поведения сплава AMg0.2, легированного скандием, иттрием и лантаном, в среде электролита NaCl // Известия Самарского научного центра РАН. - 2018. -Т.20. -№1. -С. 30-36.

[131]. Норова М.Т., Вазиров Н.Ш., Ганиев И.Н. Влияние церия, празеодима и неодима на электрохимические характеристики алюминиевого сплава AMg6 в нейтральной среде NaCl // Вестник Магнитогорского

государственного технического университета им. Г.И. Носова.- 2018.- Т16.- №2.- С. 41-47.

[132]. Жук Н. Курс теории коррозии и защита металлов. М.: Металлургия, 1976, 478 с.

[133]. Эллигт Р.П. Структуры двойных сплавов. М.:Металлургия. 1970, 490 с.

[134]. Хансен М., Андерко К., Структуры двойных сплавов. Металлургиздат. 1962. с. 609-1488.

[135]. Григорович В.К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. М.: Наука, 1966. 287 с.

[136]. Huneler F., Bohni H. Mechanism of pit growth on aluminum under open circuit conditions.// CorrosionUSA, 1984. –№10. –р.534-540.

[137]. Назаров, А.П. Анодное растворение алюминия в присутствии галогенид–ионов.// Защита металлов, 1991. – Т. 27, №1. –С.13-18.

[138]. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. Киев: Наукова думка, 1971, 495с.

[139]. Качигин В.И., Мартенсен В.Н. в кн.: Перспективные методы очистки природных и промышленных вод. Куйбышев, 1981, С. 21-29.

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

[141]. Колотыркин Я.М. Металл и коррозия. М.: Металлургия. 1985. 88с.

[142]. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: Химия. 1973. 263с.

[143]. Extended Abstracts 5th International Congress on Metallic corrosion, Токуо. 1972. 454р.

Список научных публикаций соискателя ученой степени по теме диссертации:

[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-A]. 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-A]. 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.

[3-A]. 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.

[4-A]. 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-A]. 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. Odiazoda, **A.G. Safarov**, J.H. Jayloev // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. -2020. -Vol. 61. -No. 4. -P. 397-403.

[5-A]. Ганиев, И.Н. Влияние лития на удельную теплоемкость и изменение термодинамических функций 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-A]. 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-A]. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение 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-A]. 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-A]. Ганиев, И.Н. Влияние кальция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10 / И.Н. Ганиев, У.Ш. Якубов, М.М. Сангов, **А.Г. Сафаров** // Вестник Казанского технологического университета. (г.Казань) -2018. -Т. 21. -№ 8. -С. 11-15

[8-A]. 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-A]. 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-A]. **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 исследование сплава АЖ4.5, легированного свинцом, в среде электролита NaCl / Ф.Р. Одинаев, И.Н. Ганиев, **А.Г. Сафаров**, У.Ш. Якубов // Обработка сплошных и слоистых материалов. 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., Саидшоев 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., И.Н. 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. ХLI, №11-12. –С.45-52.

[18-А]. **Сафаров, А.Г.** Потенциодинамическое исследование 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.

[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 № ТЈ 839, МПК С22С21/00. 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 № ТЈ 782, МПК С22С21/00. 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.

[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. Додхоев, 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 жидком 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 полупроводников, Кулябский государственный университета 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-железowego 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-железowego сплава АЖ4.5 в твердом состоянии. / И.Н. Ганиев, **А.Г. Сафаров**, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов, Н.И. Ганиева // Мат. XXI Международной научно-практической конференции *Металлургия: технологии, инновации, качество. «Металлургия– 2019»*, СибГИУ. -2019. -С. 245-250.

[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», посвященной 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. Нуоров, 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 Республики 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 «Развитие 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 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., профессора, академика Вахобова А.В. -2016. -С. 68-71.

[48-А]. **Сафаров, А.Г.** Потенциодинамическое исследование 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** // Международная научно-практическая конференция «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

ПРИЛОЖЕНИЕ



Республика Таджикистан

(19) **TJ**⁽¹¹⁾ 782
(51) **МПК С22 С 21/00**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1601012

(22) 22.02.2016

(46) Бюл. 120, 2016

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

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

Одинаев Ф.Р. (ТJ); Якинов К.Г.(ТJ);

Кучакшоев Д.С.(ТJ); Кабутов К.(ТJ);

Сангов М.М. (ТJ).

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

(54) Сплав на основе алюминия с железом

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

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

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

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

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

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Сафаров А.Г.

муаллифи ихтирои *ХӮЛА ДАР АСОСИ АЛЮМИНИЙ БО ОҲАН*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 782 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Институту физикаю техникаю ба номи С.У. Умаров
Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ғаниев И.Н., Одинаев Ф.Р., Якинов К.Г.,
Кучакшоев Д.С., Кабутов Қ., Сангов М.М.

Аввалияти ихтироъ 22.02.2016

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 22.02.2016

Аризаи № 1601012

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

29 июли с. 2016 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
этибор дорад аз 22 феввали с. 2016 то 22 феввали с. 2026

Ин гувоҳнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку
имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузорию
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Ч. Чумбаҳонзода





Республика Таджикистан
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

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

(51) **МПК C22C21/00**

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

(21)1601077

(22) 01.12.2016

(46) Бюл. 129, 2017

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Сафаров А.Г.

муаллифи ихтирои ХӮЛАИ ПРОТЕКТОРӢ ДАР АСОСИ АЛЮМИНИЙ

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 839 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Институти физикаю техникаи ба номи С.У. Умарови Академияи
илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ғаниев И.Н., Одинаев Ф.Р., Кабутов К., Муминов Х.Х.,
Якубов У.Ш.

Аввалияти ихтироъ 01.12.2016

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 01.12.2016

Аризаи № 1601077

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

12 июни с. 2017 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
этибор дорад аз 1 декабри с. 2016 то 1 декабри с. 2026

Ин гувоҳнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳукуку
имтиёзҳои, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузори
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Қ. Ҷумъахонзода





Республика Таджикистан
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(19) **TJ** (11) 840

(51) МПК C22C1/02

(12) Описание изобретения К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21)1601078

(22) 01.12.2016

(46) Бюл. 129, 2017

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

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

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

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

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

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

3. RU 2215803 С2, "Способ получения алюминиевого сплава". С 22 С 1/03.

4. RU 2418084 С2, "Способ получения алюминиевых сплавов для прокатки фольги". С 22 С 1/02.

5. RU 2542191 С1, "Способ получения лигатур для производства алюминиевых сплавов". С 22 С 35/00.

6. RU 2401327 С2, "Способ получения алюминиевых сплавов электролизом". С 25 С 3/36.

7. RU 2058410 С1, "Способ получения сплавов алюминия со свинцом". С 22 С 1/02.

8. RU 2038398 С1, "Способ получения алюминиевых сплавов". С 22 С 1/06.

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

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

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Сафаров А.Г.

муаллифи ихтирои *Тарзи ҳосилкунии хӯлаҳои ба коррозия устувори
алюминий*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 840 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Институти физикаю техникаи ба номи С.У. Умарови Академияи
илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ғаниев И.Н., Одинаев Ф.Р., Кабутов К., Муминов Х.Х.,
Амонов И.Т., Рачабалиев С.

Аввалияти ихтироъ 01.12.2016

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 01.12.2016

Аризаи № 1601078

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

12 иони с. 2017 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
эътибор дорад аз 1 декабри с. 2016 то 1 декабри с. 2026

Ин гувоҳнома хангоми амалӣ гардонидани ҳукуку
имтиёзҳои, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузори
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Ҷ. Ҷумъахонзода





Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(19) **TJ** (11) 877

(51) МПК G01N25/00;

G01N25/20;G01K17/08

(21) 1701106

(22) 20.04.2017

(46) Бюл.133, 2017

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

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

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

(54) Установка для измерения теплоёмкости и теплопроводности веществ.

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

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

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

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

Целью изобретения является определение теплоёмкости и теплопроводности твердых тел ниже критических точек путём охлаждений металлических материалов.

В частности, предлагаемая установка, состоящая из электропечи, которая позволяет равномерно нагреть цилиндрические образцы. С помощью термопары, сигнал подаётся об изменении температуры внутри образцов в цифровые термометры «Digital Multimeter», которые прямо фиксируют результаты измерения на компьютере в виде таблиц. Точность измерения температуры составляет $0,1^{\circ}\text{C}$, а погрешность $0,5\%$.

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Сафаров А.Г.

муаллифи ихтирои

*Дастгоҳ барои ҷенкунии гармигунҷоиши хос ва
гармигузаронии маводҳо*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 877 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Институти физикаю техникаи ба номи С.У. Умаров
Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ғаниев И.Н., Муминов Х. Х., Ғаниева Н.И., Одинаев Ф.Р.,
Иброҳимов Н.Ф., Кабутов К., Асламшоев Ш.М., Зокиров Ф.Ш.

Аввалияти ихтироъ 20.04.2017

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 20.04.2017

Аризаи № 1701106

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

19 феввали с. 2018 ба кайд гирифта шуд

Нахустпатент
этибор дорад аз 20 апрели с. 2017 то 20 апрели с. 2027

Ин гувоҳнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳукуку
имтиёзхое, ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузории
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Қ.Чумъахонзода





Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО(19) **TJ** (11) 1004
(51) МПК С 22 С 21/00

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1901275

(22) 25.01.2019

(46) Бюл. 149, 2019

(71) Институт химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан (TJ).

(72) Ганитов Н.Н.(TJ); Норова М.Т.(TJ); Идиев И.Ш.(TJ); Рахимов Ф.А.(TJ); Обидов З.Р.(TJ); Алиханова С.Дж.(TJ); Абдулхоликова П.Н.(TJ).

(73) Институт химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан (TJ).

(54) Протекторный сплав на основе алюминия

(56) 1. Ганитов И.Н., Алиев Дж.Н., Обидов З.Р., Ганитов И.И. Цинк-алюминиевый сплав. Малый патент № ТТ 276 от 19.05.2009г.

2. Ганитов И.Н., Обидов З.Р., Амонова А.В., Сафаров А., Джураева М. Цинк-алюминиевый сплав. Малый патент № ТТ 422 от 09.02.2011г.

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

Целью изобретения является создание протекторного сплава на основе алюминия такого химического состава, который обладает высокими значениями КПИ (более 90%) в контакте с защищаемым металлом и низкой величиной саморастворения.

Протекторный сплав на основе алюминия, содержит железо, кремний и один из металлов группы литий, магний, церий при следующем соотношении компонентов, масс. %:

Железо	— 0,15 - 5,0
Кремний	— 5,0 - 10,0
Один металл из группы литий, магний, церий	— 0,1 - 1,0
Алюминий	— остальное

Таким образом, предложенный сплав на основе алюминия можно использовать в качестве эффективного анода-протектора для защиты стальных изделий, подземных трубопроводов в водных средах, содержащих хлорид-иона.

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шахрванд Сафаров А.Ғ.

муаллифи ихтирои *Хулаи протекторӣ дар асоси алюминий*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 1004 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Институти кимиёи ба номи В.И. Никитини Академияи
илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ғаниев И.Н., Боқиев Л.А., Ҳақимов А.Х., Якубов У.Ш.,
Ғаниева Н.И., Чайлоев Ҷ.Х.

Аввалияти ихтироъ 25.01.2019

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 25.01.2019

Аризаи № 1901275

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

14 июни с. 2019 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент

эътибор дорад аз 25-январӣ с. 2019 то 25-январӣ с. 2029

Ин шаҳодатнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку
имтиёзҳои, ки барои муаллифони ихтироот ба қонунгузории
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

и.в. ДИРЕКТОР

М. Исмоилзода



“Утверждаю”

Директор Институт химии им. В.И.

Никитина АН Республики

Таджикистан, д.х.н., профессор

В. Абулхаев З.К. Мухиддинов

«...» июля 2018г.



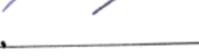
АКТ ВНЕДРЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

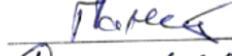
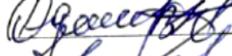
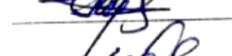
«Установка для определений теплоемкости и теплопроводности твердых тел» по малому патенту Республики Таджикистан №ТJ 877 от 20.04.2017

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

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

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

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

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

“Утверждаю”

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



АКТ ВНЕДРЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

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

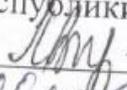
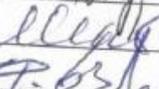
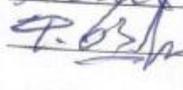
Мы, нижеподписавшиеся зам. директора по науке Государственного научного учреждения «Центр исследования инновационных технологий при Академии наук Республики Таджикистан», к.х.н., доцент Норова М.Т., ученый секретарь Центра, к.х.н. Муллоева Н.М., зав. лабораторией «Нанотехнологии, проблемы материаловедения,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

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

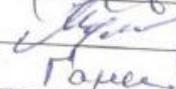
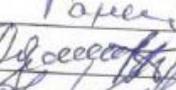
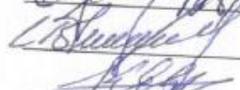
Настоящим подтверждаем, что в период 2017-2018 годы при выполнении темы НИР: «Разработка новых многокомпонентных сплавов на основе свинца и выдачи рекомендации по их использованию в аккумуляторных и кабельных отраслях Республики Таджикистан», исполнителем которой является Государственное научное учреждение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

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

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

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

Авторы:

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