

На правах рукописи



Осими Окил

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛУМИНОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУРЬМОЙ**

05.02.01– Материаловедение в машиностроении

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Душанбе – 2017

Работа выполнена в лаборатории «Коррозионностойкие материалы» Института химии им. В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан и на кафедре металлургии Горно-металлургического института Таджикистана.

Научные руководители: **Назаров Холмурод Марипович** - доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Агентства по ядерной и радиационной безопасности АН РТ;
Бердиев Асадкул Эгамович - кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Естественных дисциплин» Российско-Таджикского славянского университета

Официальные оппоненты: **Усманов Рахматжон** - доктор химических наук, главный научный сотрудник химической лаборатории гетероциклических соединений Института химии им.В.И.Никитина АН РТ;
Олимов Насруддин Солехович- кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой «Технология и машиноведения» ТГПУ им. С.Айни

Ведущая организация: Государственные научно-практические и производственные учреждения АН РТ

Защита состоится «04» октября 2017 года в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 6D.KOA-007 при Институте химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г.Душанбе, ул. Айни, 299/2. **E-mail: z.r.obidov@rambler.ru**

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан
www.chemistry.tj

Автореферат разослан « ____ » _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент

Обидов З.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Сплавы системы алюминий-кремний служат основой большинства литейных алюминиевых композиций. Применение алюминий-кремниевых сплавов обеспечивает снижение удельной металлоёмкости узлов и конструкции при минимальной по сравнению с черными и другими сплавами трудоёмкости их изготовления. Следует подчеркнуть, поскольку силумины используются в основном как конструкционные материалы, именно механические свойства являются для них основными показателями качества.

К сожалению, силуминах термическая закалка не приводит к повышению его прочностных характеристик. В связи с этим, его механические свойства модифицируют специальными добавками. Для этого алюминий-кремниевый сплав расплавляют до жидкого состояния и обрабатывают щелочными металлами (натрием, литием, калием) или их солями. Модификатора требуется немного, буквально сотые доли процента, чтобы он связал частицы кремния, находящиеся в растворе, и затормозил их рост. В результате значительно повышается прочность и пластичность сплава.

В последнее время промышленностью активно используется алюминий-кремниевый сплав АК12, модифицированный соединениями стронция, которые практически так же влияют на сплав, как и соли щелочных металлов. Их вводят в виде лигатуры на базе алюминия, и, в отличие от натрия, стронций не склонен к угару и не повышает газоусадочную и усадочную пористость материала. Отливки, получаемые с его помощью, сохраняют свои модифицированные свойства даже после переплавки. Отсутствие в литературе сведений о влиянии сурьмы на состав и свойства силумина побудило к изучению и разработке, на их основе, новых коррозионностойких алюминий-кремниевых сплавов, легированного сурьмой.

Цель работы заключается в усовершенствовании и разработке новых составов алюминий-кремниевых сплавов, на основе промышленных силуминов, модифицированных сурьмой.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи:**

- исследованы влияние сурьмы на теплофизические свойства сплава АК12;
- изучено анодное поведение промышленных силуминов (АК7, АК12, АК12М2), модифицированного сурьмой в среде электролита NaCl;
- определены кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов АК12 и АК12М2, модифицированного сурьмой в твердом состоянии;
- установлено модифицирующее влияние сурьмы на механические и акустодеформирующие свойства промышленных силуминов (АК7 и АК12), модифицированных сурьмой.

Научная новизна работы. На основе экспериментальных исследований определено влияние сурьмы на теплофизические свойства и термодинамические функции сплава АК12. Показано, что с ростом температуры удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплава АК12 увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается.

Изучено анодное поведение промышленных силуминов (АК7, АК12, АК12М2), модифицированных сурьмой в среде электролита NaCl. Установлено, что для улучшения коррозионной стойкости силуминов оптимальная концентрация сурьмы не должна превышать 1,0 мас. %.

Изучен механизм процесса окисления промышленных силуминов, модифицированных сурьмой. Определены фазовые составляющие продуктов окисления и их роль в процессе окисления.

Выявлены закономерности влияния легирующих добавок на механические свойства и структуру сплавов.

Практическая значимость работы заключается в разработке новых алюминиевых сплавов с повышенными антикоррозионными, механическими и акустодемпфирующими свойствами. Разработанные сплавы на основе промышленных силуминов, модифицированных сурьмой, также обладают хорошими литейными свойствами и из них могут отливаться изделия различными способами литья.

Методы исследования и использованная аппаратура:

- метод измерения теплоемкости сплавов в режиме «охлаждения»;
- термогравиметрический метод изучения кинетики окисления сплавов (катетометра КМ-8);
- потенциостатический метод исследования сплавов (потенциостат ПИ-50.1.1).

Исследования сопровождалась металлографическим (микроскоп Neophot-21), ИКС (UR-20), РФА (Дрон-1,5) методами.

Основное положение, выносимое на защиту:

- закономерности изменения теплофизических свойств и термодинамических функций сплава АК12, модифицированного сурьмой;
- коррозионно-электрохимические характеристики силуминов (АК7, АК12, АК12М2), модифицированных сурьмой в нейтральной среде;
- механизм и закономерности окисления силумина марки АК12 и АК12М2, модифицированного сурьмой, в твёрдом состоянии;
- механические и акустодемпфирующие свойства промышленных силуминов (АК7 и АК12), модифицированных сурьмой.

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

Апробация работы. Основные положения диссертации обсуждались на: республиканской научной конференции «Проблемы современной координационной химии» (Душанбе, 2011); республиканской научно-практической конференции «Из недр земли до горных вершин» (Чкаловск, 2011); республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, 2011); Международной конференции «Современные вопросы молекулярной

спектроскопии конденсированных сред» (Душанбе, 2011); республиканской конференции «Перспективы синтеза в области химии и технологии гетеросоединений» (Душанбе, 2013); V Международной научно-практической конференции (Киев, 2014); V Международной научно-практической конференции «Проблемы горно-металлургической промышленности и энергетики республики Таджикистан» (Чкаловск, 2014); республиканской научно-практической конференции «Достижение инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения» (Душанбе, 2014); Международной научно-практической конференции «Вода для жизни» (Чкаловск, 2015); республиканской научно-практической конференции «Технология комплексной переработки полезных ископаемых Таджикистана» (Бустон, 2016); республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в машиностроении республики Таджикистан» (Душанбе, 2016).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 27 работ, из них 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан – «Известия ВУЗов». «Химия и химическая технология», «Доклады АН Республики Таджикистан», «Вестник ТГУ им. М.С.Осими» и 18 публикаций в материалах международных и республиканских конференции. Получены 3 малых патента Республики Таджикистан на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, приложения и списка использованной литературы, включающих 108 наименований. Диссертация изложена на 111 страницах компьютерного набора, включая 40 рисунков и 28 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, отражена научная и практическая ее значимость.

В первой главе диссертации приводится анализ литературных данных по особенности взаимодействия алюминия с кремнием и сурьмой. Всесторонний анализ литературных данных показал, что исследование влияния сурьмы на теплофизические и коррозионно-электрохимические свойства промышленных силуминов, ранее не проводились. В связи с этим, была поставлена задача: исследование влияния сурьмы на теплофизические, кинетические, механические и акустодемфирующие свойства алюминия и коррозионно-электрохимическое поведение сплавов в среде электролита NaCl.

Вторая глава посвящена кратко описанию примененных экспериментальных методов для изучения температурных зависимостей удельной теплоемкости, коэффициента теплоотдачи, а также расчетным значениям термодинамических функций сплавов и их теоретической интерпретации.

Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава AK12, модифицированного сурьмой

Сплавы для исследования были получены в тиглях из оксида алюминия в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 750-850°С с использованием промышленных силуминов (AK7, AK12, AK12M2) и металлической сурьмы (марка СуМ1). Шихтовка сплавов проводилась с учётом угара металлов. Состав полученных сплавов выборочно контролировался химическим анализом, а 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.).

Образцы для исследования представляли собой стержни диаметром 16 мм, длиной 30 мм. Исследования проводились в интервале температур 293-873К. Экспериментально полученные зависимости температуры образцов сплава AK12 и сплавов с сурьмой представлены на рис. 1.

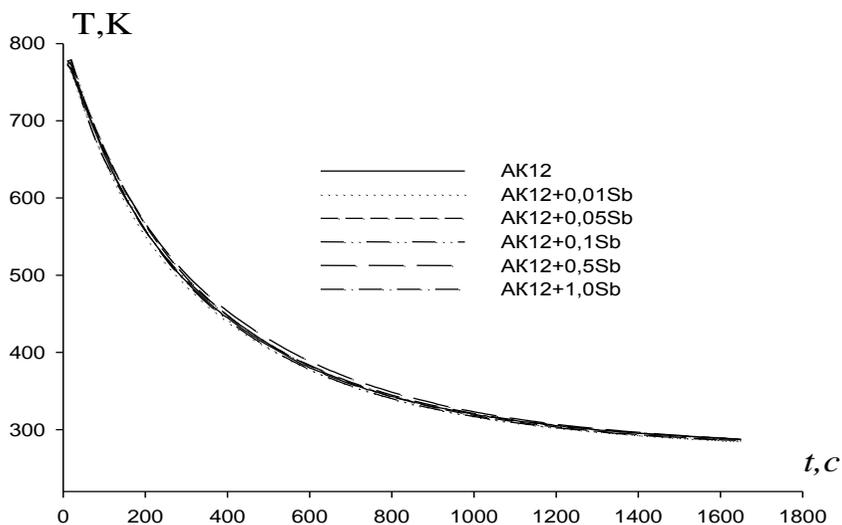


Рис. 1. График зависимости температуры образцов от времени охлаждения для сплава AK12, модифицированного сурьмой

Дифференцируя полученные зависимости температуры охлаждения образцов сплавов от времени получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплава AK12 с сурьмой в виде:

$$\frac{dT}{d\tau} = -ab \exp(-b\tau) - pkk \exp(-k\tau). \quad (1)$$

По этому уравнению нами были вычислены скорости охлаждения образцов сплавов. Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение (1) для исследованных сплавов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение (1) для сплава АК12 с сурьмой

Содержание Sb в сплаве АК12, мас.%	a , К	b , 10^{-3} c^{-1}	p , К	$k \text{ c}^{-1}$	ab , Кс^{-1}	pk , Кс^{-1}
-	457,11	3,31	333,45	$9,3 \cdot 10^{-5}$	1,51	0,03
0,01	432,20	3,59	353,29	$1,4 \cdot 10^{-4}$	1,55	0,049
0,05	475,86	3,09	318,08	$6,9 \cdot 10^{-5}$	1,47	0,021
0,1	462,72	3,41	335,97	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1,57	0,033
0,5	464,44	2,97	420,19	$6,8 \cdot 10^{-5}$	1,37	0,028
1,0	462,17	3,13	321,79	$6,9 \cdot 10^{-5}$	1,44	0,022

Вся обработка результатов производилась на MS Excel и графики строились с помощью программы Sigma Plot. Коэффициент регрессии составлял не менее 0,998. Для вычисления удельной теплоемкости сплава АК12, легированного сурьмой были использованы α (Т) для сплава марки АК12 по уравнению:

$$|\alpha(T)| = -5.6268 + 0.0030428T + 9.16 \cdot 10^{-5} T^2 - 7.7012 \cdot 10^{-8} T^3 \quad (2)$$

С помощью программы Sigma Plot, обрабатывая имеющиеся литературные и экспериментальные данные по теплоемкости сплава АК12 и кремния, получили следующие уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости для сплава АК12 и кремния:

$$C_p^{AK12} = 641.7026 + 0.6704T - 7.2262 \cdot 10^{-4} T^2 + 6.5482 \cdot 10^{-7} T^3 \quad (R=1,0000) \quad (3)$$

$$C_p^{Si} = 2.0597 + 0.0201T - 1.53 \cdot 10^{-4} T^2 + 1.07 \cdot 10^{-6} T^3 \quad (R=1,0000) \quad (4)$$

Используя значения коэффициента теплоотдачи (α) было вычислено экспериментальное значение удельной теплоемкости для сплава АК12 и для сплавов с сурьмой, мас.% Sb:

$$0,01\% \text{ Sb} \quad C_p = 641.6577 + 0.6703T - 7.2255 \cdot 10^{-4} T^2 + 6.5475 \cdot 10^{-7} T^3$$

$$0,05\% \text{ Sb} \quad C_p = 641.568 + 0.6702T - 7.2241 \cdot 10^{-4} T^2 + 6.5462 \cdot 10^{-7} T^3$$

$$0,1\% \text{ Sb} \quad C_p = 641.2539 + 0.6698T - 7.2192 \cdot 10^{-4} T^2 + 6.5415 \cdot 10^{-7} T^3 \quad (5)$$

$$0,5\% \text{ Sb} \quad C_p = 639.4591 + 0.6673T - 7.1912 \cdot 10^{-4} T^2 + 6.5148 \cdot 10^{-7} T^3$$

$$1,0\% \text{ Sb} \quad C_p = 637.2156 + 0.6641T - 7.1562 \cdot 10^{-4} T^2 + 6.4813 \cdot 10^{-7} T^3$$

Вычисленные значения C_p для сплава АК12 с сурьмой через 50К представлены в табл.2.

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от молярной теплоемкости:

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p(T) dT, \quad S = \int_0^T C_p(T) d \ln T, \quad G(T) = H(T) - TS(T) \quad (6)$$

Таблица 2

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Ср Дж/кг·К) сплава АК12, модифицированного сурьмой

Т, К	Содержание сурьмы в сплаве АК12, мас.%					
	0,0	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
300	795,47	795,40	795,29	794,88	792,52	789,54
350	815,90	815,82	815,71	815,30	812,85	809,78
400	836,15	836,07	835,96	835,53	833,01	829,84
450	856,72	856,64	856,52	856,08	853,49	850,21
500	878,10	878,01	877,89	877,44	874,76	871,38
550	900,78	900,69	900,56	900,10	897,33	893,83
600	925,24	925,15	925,02	924,54	921,68	918,05
650	951,99	951,89	951,75	951,26	948,29	944,52
700	981,50	981,40	981,26	980,75	977,66	973,74
750	1014,28	1014,17	1014,03	1013,49	1010,27	1006,18
800	1050,81	1050,70	1050,55	1049,99	1046,62	1042,34

Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль) для сплава АК12.

$$H(T) = H(0) + 17.4029T + 0.00905T^2 - 6.5323 \cdot 10^{-6}T^3 + 4.4395 \cdot 10^{-9}T^4,$$

и сплавов с сурьмой, мас. %:

$$0.01\% \text{Sb } H(T) = H(0) + 17.14017T + 0.00905T^2 - 6.5316 \cdot 10^{-6}T^3 + 4.439 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$0.05\% \text{Sb } H(T) = H(0) + 17.3993T + 0.00905T^2 - 6.5303 \cdot 10^{-6}T^3 + 4.4382 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$0.1\% \text{Sb } H(T) = H(0) + 17.4485T + 0.0091T^2 - 6.5476 \cdot 10^{-6}T^3 + 4.4497 \cdot 10^{-9}T^4; \quad (7)$$

$$0.5\% \text{Sb } H(T) = H(0) + 17.828T + 0.0093T^2 - 6.683 \cdot 10^{-6}T^3 + 4.0543 \cdot 10^{-9}T^4;$$

$$0.5\% \text{Sb } H(T) = H(0) + 17.8738T + 0.0093T^2 - 6.691 \cdot 10^{-6}T^3 + 4.545 \cdot 10^{-9}T^4$$

Результаты расчёта энтальпии сплава АК12 с сурьмой через 50К приведены на рис.2.

Для энтропии сплава АК12 получены следующие уравнения:

$$S(T) = 17.4029 \ln T + 0,0181T - 9.7985 \cdot 10^{-6}T^2 + 5.9193 \cdot 10^{-9}T^3 \quad (8)$$

и сплава АК12 с сурьмой, мас. %:

$$0.01\% \text{Sb } S(T) = 17.1017 \ln T + 0,0181T - 9.7975 \cdot 10^{-6}T^2 + 5.9186 \cdot 10^{-9}T^3$$

$$0.05\% \text{Sb } S(T) = 17.3993 \ln T + 0,0181T - 9.7955 \cdot 10^{-6}T^2 + 5.9176 \cdot 10^{-9}T^3$$

$$0.1\% \text{Sb } S(T) = 17.4485 \ln T + 0,0181T - 9.8215 \cdot 10^{-6}T^2 + 5.933 \cdot 10^{-9}T^3 \quad (9)$$

$$0.5\% \text{Sb } S(T) = 17.828 \ln T + 0,0186T - 1.024 \cdot 10^{-5}T^2 + 6.0543 \cdot 10^{-9}T^3$$

$$0.5\% \text{Sb } S(T) = 17.8738 \ln T + 0,0186T - 1.0036 \cdot 10^{-6}T^2 + 6.06 \cdot 10^{-9}T^3$$

Результаты расчёта энтропии по уравнениям (8) и (9) через 50К приведены в табл.3.

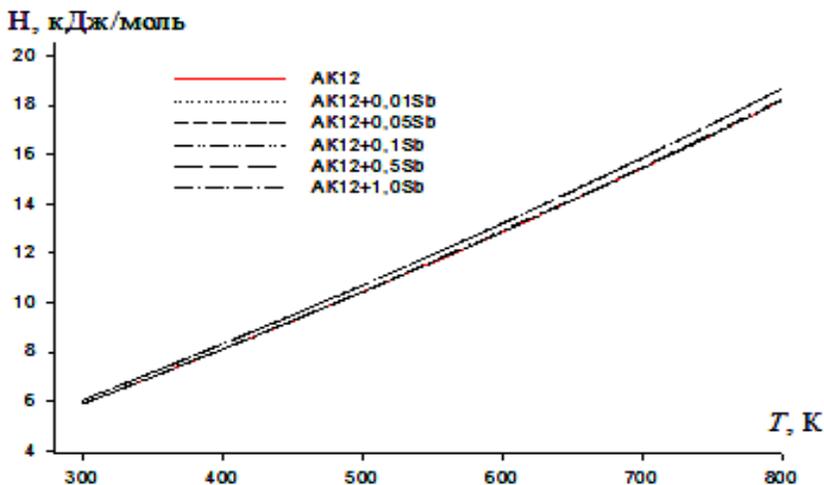


Рис.2. Температурная зависимость энтальпии для сплава АК12, модифицированного сурьмой

Таблица 3
 Рассчитанные значения энтропии (Дж/моль К) для сплава АК12 с сурьмой

Т, К	Содержание сурьмы в сплаве АК12, мас.%					
	0,0	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
300	103,97	103,96	103,95	104,26	108,01	106,79
350	107,33	107,33	107,31	107,63	106,53	110,24
400	110,32	110,31	110,30	110,63	109,98	113,31
450	113,02	113,01	113,00	113,34	113,04	116,09
500	115,49	115,49	115,47	115,82	115,81	118,63
550	117,79	117,78	117,76	118,12	118,34	120,98
600	119,94	119,93	119,91	120,28	120,70	123,19
650	121,97	121,96	121,95	122,32	122,90	125,28
700	123,91	123,90	123,88	124,27	124,99	127,27
750	125,77	125,76	125,75	126,14	126,98	129,19
800	127,57	127,56	127,55	127,95	128,89	131,04
850	129,33	129,32	129,30	129,71	130,74	132,84

Получены следующие уравнения для температурной зависимости энергии Гиббса для сплава АК12.

$$G(T) = -17.4029T(\ln T - 1) - 0,00905T^2 + 3.2662 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.4798 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (10)$$

и сплавов с сурьмой, мас.% Sb:

$$0.01\% \text{ Sb } G(T) = -17.4017T(\ln T - 1) - 0,00905T^2 + 3.2662 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.4796 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$\begin{aligned}
 0.01\% \text{ Sb } G(T) &= -17.3993T(\ln T - 1) - 0,00905T^2 - 3 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.4796 \cdot 10^{-9}T^4 \\
 0.1\% \text{ Sb } G(T) &= -17.4485T(\ln T - 1) - 0,0091T^2 - 3.2739 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.4833 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (11) \\
 0.5\% \text{ Sb } G(T) &= -17.828T(\ln T - 1) - 0,0093T^2 - 3.341 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.5136 \cdot 10^{-9}T^4 \\
 1.0\% \text{ Sb } G(T) &= -17.8738T(\ln T - 1) - 0,0093T^2 - 3.345 \cdot 10^{-6}T^3 - 1.5115 \cdot 10^{-9}T^4
 \end{aligned}$$

Результаты расчета температурной зависимости $G(T)$ для сплава АК12 с сурьмой через 25 К представлены на рис.3.

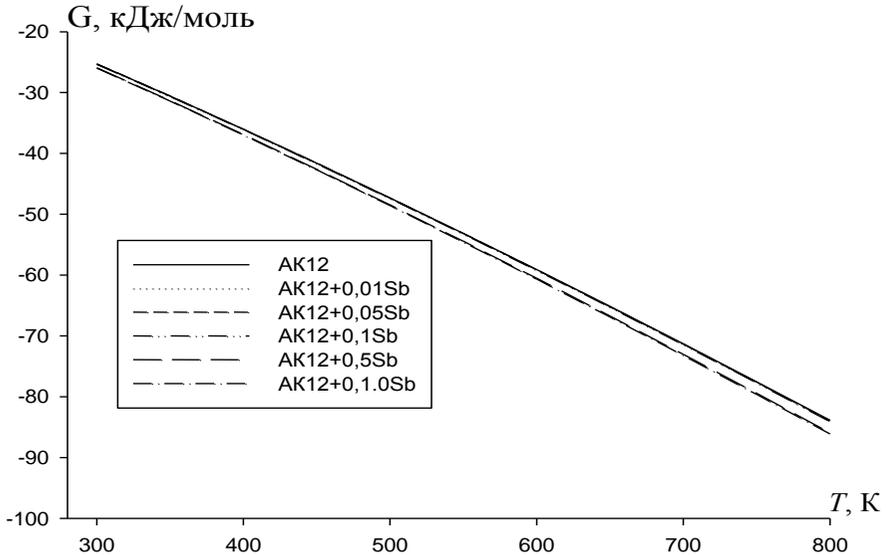


Рис.3. Температурная зависимость энергии Гиббса для сплава АК12 с сурьмой: точки - эксперимент, сплошная линия-расчет по формуле

Таким образом, экспериментально показано, что с ростом содержания сурьмы удельная теплоемкость сплавов уменьшается, а с повышением температуры увеличивается. Коэффициент теплоотдачи сплавов с увеличением содержания сурьмы в сплаве АК12 уменьшается и с ростом температуры увеличиваются.

Третья глава посвящена исследованию влияния сурьмы на анодное поведение силуминов.

Исследование анодного растворения промышленных силуминов, легированного сурьмой в нейтральной среде электролита хлорида натрия при концентрациях 0,03, 0,3 и 3,0 % показало, что анодные оксиды на этих сплавах не имеют пор, обладают ионной проводимостью и отличаются высоким электрическим сопротивлением. Рост плотных оксидных слоев происходит, если через них возможна диффузия ионов растворяющегося сплава и анионов, атомов кислорода, иона гидроксидных групп.

Следует отметить, что во всех случаях при погружении образцов в раствор, потенциал коррозии, спустя некоторое время, смещается в положительную сторону и далее стабилизируется. При этом, если у нелегированного сплава стабилизация потенциала коррозии наблюдается в течение 50 минут, то у легированных сплавов это происходит в два раза быстрее, в течении 25-30 минут, что свидетельствует об относительно высокой их пассивации под воздействием добавок сурьмы. Так, после одного часа выдержки в растворе электролита 0,03% NaCl потенциал коррозии нелегированного сплава составляет - 0,58 В, а у сплава, содержащего 1 мас.% сурьмы – 0,44 В.

Коррозионно-электрохимическое поведение промышленных силуминов, исследовалось как от концентрации сурьмы, так и от концентрации электролита NaCl. Установлено, что введение сурьмы в различных соотношениях смещает потенциал коррозии силуминов в положительную сторону, что свидетельствует о пассивировании поверхности образца при контакте с электролитом. Потенциал коррозии промышленных силуминов, концентрированных сурьмой, устанавливается значительно быстрее. При увеличении концентрации NaCl, потенциал свободной коррозии уменьшается, что связано, по-видимому, с влиянием хлорид-ионов, которые способствуют растворению пассивной пленки, имеющейся на поверхности образцов. В табл.4 и 5 представлены результаты исследования.

Таблица 4
Зависимость скорости коррозии промышленных силуминов, АК12 и АК12М2 модифицированного сурьмой, от концентрации электролита

Содержание сурьмы, мас.%	Скорость коррозии					
	0,03% NaCl		0,3% NaCl		3% NaCl	
	$i_{корр,2}$, А/М ²	$K \cdot 10^{-3}$, г/М ² ·ч	$i_{корр,2}$, А/М ²	$K \cdot 10^{-3}$, г/М ² ·ч	$i_{корр,2}$, А/М ²	$K \cdot 10^{-3}$, г/М ² ·ч
АК12						
-	0,025	8,37	0,032	10,7	0,038	12,7
0,01	0,018	6,03	0,019	6,36	0,020	6,7
0,05	0,014	4,69	0,015	5,02	0,016	5,36
0,10	0,011	3,68	0,013	4,35	0,014	4,69
0,50	0,010	3,35	0,011	3,68	0,013	4,35
1,0	0,009	3,01	0,010	3,35	0,012	4,02
АК12М2						
-	0,017	5,69	0,021	7,04	0,024	8,04
0,05	0,014	4,69	0,015	5,03	0,019	6,36
0,50	0,010	3,35	0,013	4,36	0,014	4,69
1,00	0,009	3,02	0,011	3,69	0,012	4,02
3,00	0,008	2,68	0,009	3,02	0,011	3,69

Таблица 5

Изменение потенциала свободной коррозии промышленных силуминов, модифицированных сурьмой, от концентрации электролита NaCl

Содержание сурьмы, мас. %	-E _{св.кorr.} , В		
	0,03% NaCl	0,3% NaCl	3% NaCl
AK12			
-	0,580	0,640	0,715
0,01	0,564	0,620	0,707
0,05	0,515	0,610	0,670
0,10	0,500	0,590	0,665
0,50	0,480	0,570	0,644
1,0	0,440	0,550	0,620
AK12M2			
-	0,445	0,534	0,593
0,05	0,400	0,520	0,530
0,50	0,340	0,500	0,515
1,00	0,320	0,480	0,500
3,00	0,320	0,472	0,484

Из табл.4 и 5 видно, что с увеличением концентрации хлорид-ионов потенциал коррозии уменьшается, а скорость коррозии промышленных силуминов, модифицированных сурьмой, увеличивается, что указывает на снижение коррозионной стойкости сплавов под воздействием хлорид-ионов. Модифицирование сурьмой промышленных силуминов приводит к постепенному смещению потенциала свободной коррозии в положительную область.

Потенциал репассивации с ростом концентрации сурьмы в среде электролита 0,3%-ого NaCl несколько смещается в отрицательную область. Ширина пассивной области колеблется от -0,495 до -0,655 В, минимальное значение её соответствует исходному сплаву АК12 и сплаву, содержащему 0,05 мас.% сурьмы.

Таким образом, промышленные силумины, модифицированные сурьмой характеризуются более низким значением скорости коррозии, чем не содержащие сурьмы сплавы. Оптимальная концентрация сурьмы для улучшения коррозионной стойкости силуминов не должна превышать 1,0 мас.%. Увеличение концентрации электролита NaCl свыше 0,03 % приводит к репассивации поверхности исследованных образцов, что обусловлено действием хлорид-ионов. Действие сурьмы как эффективной анодной добавки можно объяснить его растворением в алюминиево-кремниевом твердом растворе.

Четвертая глава посвящена исследованию механических, акустодемпфирующих свойств и окислению промышленных силуминов, модифицированных сурьмой.

Влияние сурьмы на кинетику окисления сплава АК12, в твердом состоянии

В связи с тем, что при модифицировании сплава АК12 количество сурьмы не превышает 1 мас.%, сплавы были получены с содержанием последней от 0.01 до 1.0 мас.%. Кинетика окисления твёрдого сплава АК12, модифицированного сурьмой, изучалась при температурах 723К, 773К и 823К. Результирующие кривые окисления, характеризующие изменение массы во времени, показывают, что за одинаковое время окисления, изменение массы образца, отнесенное к единице поверхности, составляет 1.15-2.80 кг/м². Вместе с тем имеется определённое различие в кинетике окисления сплавов в зависимости от состава образцов. С ростом температуры повышается скорость окисления образцов (табл.6).

Таблица 6

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК12, модифицированного сурьмой

Содержание сурьмы в сплаве АК12, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0.00	723	2.60	139.8
	773	3.02	
	823	3.35	
0.01	723	2.51	141.1
	773	2.72	
	823	3.23	
0.05	723	2.28	152.3
	773	2.67	
	823	3.11	
0.10	723	2.21	163.2
	773	2.53	
	823	2.93	
0.50	723	2.14	173.7
	773	2.41	
	823	2.76	
1.00	723	2.00	186.8
	773	2.28	
	823	2.59	

Для сплава с 1.0 мас.% Sb наблюдается явная тенденция к понижению скорости окисления, и после 15 мин она становится близкой к нулю. В этом случае имеет место наглядный пример проявления защитных свойств пленки, как это имеет место при окислении сплава АК12, когда энергетические затруднения лимитирующего этапа настолько велики, что приводят к прекращению процесса окисления.

Согласно результатам ИК-спектроскопии, продуктами окисления исследованных сплавов являются: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с полосами поглощения при 455, 491, 598, 630, 1090 см^{-1} . Некоторые полосы из-за малой интенсивности идентифицировать не удалось. Кривые окисления подчиняются уравнению $y=Kt^n$, в котором n меняется от 2 до 5 в зависимости от состава окисляемого сплава (табл.7).

Таблица 7

Результаты обработки кривых окисления сплава АК12, модифицированного сурьмой

Содержание сурьмы в сплаве АК12, мас. %	Температура окисления, К	Уравнения кривых окисления	Коэффициент регрессии, R
0.00	723	$y = 1\text{E-}05x^4 - 0.0007x^3 + 0.009x^2 + 0.0973x$	0.998
	773	$y = 4\text{E-}07x^5 - 2\text{E-}05x^4 + 0.0003x^3 - 0.0035x^2 + 0.1767x$	0.997
	823	$y = 2\text{E-}05x^4 - 0.001x^3 + 0.0114x^2 + 0.1764x$	0.995
0.01	723	$y = 1\text{E-}05x^4 - 0.0007x^3 + 0.0086x^2 + 0.0891x$	0.997
	773	$y = 5\text{E-}06x^4 - 0.0003x^3 + 0.0024x^2 + 0.1466x$	0.996
	823	$y = 2\text{E-}05x^4 - 0.001x^3 + 0.0125x^2 + 0.144x$	0.993
0.05	723	$y = -6\text{E-}07x^5 + 6\text{E-}05x^4 - 0.0018x^3 + 0.0196x^2 + 0.0524x$	0.998
	773	$y = 5\text{E-}06x^4 - 0.0003x^3 + 0.0029x^2 + 0.1342x$	0.997
	823	$y = 1\text{E-}05x^4 - 0.0009x^3 + 0.011x^2 + 0.1386x$	0.994
0.10	723	$y = 1\text{E-}05x^4 - 0.0006x^3 + 0.0083x^2 + 0.0777x$	0.996
	773	$y = 8\text{E-}06x^4 - 0.0005x^3 + 0.0057x^2 + 0.1134x$	0.997
	823	$y = 1\text{E-}05x^4 - 0.0007x^3 + 0.0082x^2 + 0.1404x$	0.996
0.50	723	$y = 8\text{E-}06x^4 - 0.0005x^3 + 0.0058x^2 + 0.0764x$	0.994
	773	$y = 8\text{E-}06x^4 - 0.0005x^3 + 0.0065x^2 + 0.0979x$	0.997
	823	$y = 9\text{E-}06x^4 - 0.0006x^3 + 0.0064x^2 + 0.131x$	0.995
1.00	723	$y = 7\text{E-}06x^4 - 0.0004x^3 + 0.0045x^2 + 0.071x$	0.988
	773	$y = 1\text{E-}05x^4 - 0.0007x^3 + 0.0095x^2 + 0.0687x$	0.998
	823	$y = 1\text{E-}05x^4 - 0.0008x^3 + 0.0104x^2 + 0.0957x$	0.992

Изохроны окисления, соответствующие температуре 823К, приведены на рис.4. На кривых отмечается общая тенденция к уменьшению скорости окисления по мере увеличения содержания сурьмы в сплавах.

На приведённых кривых отчетливо проявляется минимум для сплавов, содержащих 1.0 мас. % Sb. Прослеживается тенденция к увеличению кажущейся энергии активации с увеличением содержания сурьмы в сплавах.

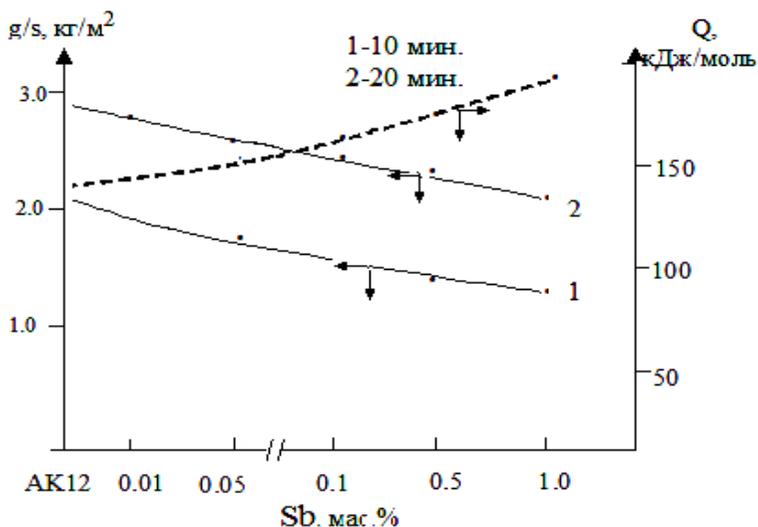


Рис.4.Изохроны окисления сплава АК12, модифицированного сурьмой при 873К

Методом термогравиметрии показано, что окисление сплава АК12, модифицированного сурьмой, подчиняется гиперболическому закону. Истинная скорость окисления сплавов имеет порядок 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации, в зависимости от состава сплавов с сурьмой, изменяется от 139.8 до 186.6 кДж/моль.

Исследование механических и акустодемпфирующих свойств промышленных силуминов, модифицированных сурьмой

Сплавы для исследования были получены из силуминов марок АК7, АК12 и сурьмы-СуМ1. Каждый вариант сплава сплавлялся отдельно в открытой печи сопротивления, в графитовых или корундовых тиглях. После расплавления шихты и удаления шлака отливали клиновые пробы и цилиндрические образцы в кокиль размером 200x15 для механических испытаний, согласно ГОСТ-1497-84 и пластины размером 50x50x10 для измерения акустодемпфирующих свойств сплавов. Определялись механические свойства сплавов при комнатной и при повышенных температурах.

Аналитический контроль основных компонентов литейных алюминиевых сплавов проводился спектральным методом по стандартным (эталонным) образцам.

По данным экспериментальных исследований акустодемпфирующих и механических свойств установлено, что с повышением содержания модифицирующего элемента: сурьмы до 0,1 и 0,5 мас.% уровень скорости

затухания звука и механических свойств значительно возрастает по сравнению с исходными не модифицированными сплавами (табл.8).

Таблица 8

Механические и акустодемпфирующие свойства промышленных силуминов, модифицированных сурьмой

Состав сплава, мас. %	Механические свойства			Демпфирующие свойства	
	$\sigma_{в}$, МПа	$\bar{\delta}$, %	НВ, МПа	скорость затухания звука dз, дБ/мс	коэффициент внутр. трения, К
AK7	176	2,4	56	2,42	0,19
AK12	192	5,2	48	2,18	0,16
AK7 + 0,01 Sb	207	3,6	72	2,63	0,22
+ 0,05 Sb	207	4,0	76	2,92	0,28
+ 0,1 Sb	216	5,6	77	3,46	0,36
+ 0,5 Sb	218	7,0	79	3,85	0,45
+ 1,0 Sb	206	4,2	75	3,08	0,26
AK12 + 0,01 Sb	215	7,2	59	2,36	0,17
+ 0,1 Sb	234	14,0	62	3,05	0,31
+ 0,5 Sb	236	13,0	63	3,64	0,40
+ 1,0 Sb	224	5,0	61	2,95	0,30

Это, по-видимому, связано с улучшением структуры, наличием мелкого зерна, благодаря модифицирующему эффекту сурьмы. Характер изменения звукоизлучения сплавов разного состава одинаковый. Высоким звукоизлучением обладают сплавы с низким содержанием модифицирующих элементов: сплавы AK12 + 0,01 Sb, AK7 + 0,01 Sb.

Для установления связи между звукоизлучением и демпфирующим свойством, исследовали скорость затухания звука и коэффициент внутреннего трения в зависимости от изменения концентраций модифицирующего элемента. Сплавы с низкими звукоизлучениями обладают высокими скоростями затухания звука и коэффициентом внутреннего трения.

Модифицирование промышленных силуминов сурьмой, также улучшает их механические свойства. С увеличением содержания модифицирующего элемента механические свойства сплавов сначала повышаются, а затем убывают. Максимальное значение механических свойств приходится на сплавы с лучшими акустодемпфирующими свойствами.

Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных связывающих акустодемпфирующие и механические свойства, можно определить оптимальные соотношения модифицирующего элемента в промышленных силуминах, которое составляет $0,05 < \text{Sb} < 0,5$ мас. %.

ВЫВОДЫ

1. Изучена температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функций сплава АК12 с сурьмой и показано, что с ростом температуры удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплава АК12 увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается. Получены уравнения температурной зависимости термодинамических функций сплава АК12, которые с точностью $R_{\text{корр}} = 0.999$ описывают эти свойства.
2. Потенциодинамическим методом исследованы влияние хлорид - ионов на анодное поведение сплавов АК7, АК12 и АК12М2, модифицированных сурьмой в растворе NaCl концентраций 3,0; 0,3 и 0,03 %. По мере разбавления электролита, то есть снижения концентрации хлорид-ионов, потенциал свободной коррозии смещается в область положительных значений до концентрации 0,5 мас.% Sb. С ростом концентрации сурьмы до 1% Sb, наблюдается уменьшение значения потенциала свободной коррозии сплава АК7. Наиболее резкое смещение потенциала в область положительных значений наблюдается в первые 5 минут от начала погружения образцов.
3. Силумины (АК7, АК12 и АК12М2), модифицированные сурьмой характеризуются более низким значением скорости коррозии, чем исходный сплав. Оптимальная концентрация сурьмы для улучшения коррозионной стойкости силуминов не должна превышать 1,0 мас.%. Увеличение концентрации электролита NaCl свыше 0,03 % приводит к репассивации поверхности исследованных образцов, что обусловлено действием хлорид-ионов. Влияние сурьмы как эффективной анодной добавки можно объяснить его модифицированием с алюминиево-кремниевой эвтектикой.
4. Методом термогравиметрии исследована кинетика высокотемпературного окисления твердых сплавов АК12 и АК12М2, модифицированного сурьмой кислородом воздуха при температурах 723, 773 и 823К. Установлено, что с ростом температуры повышается скорость окисления образцов. Окисление сплавов подчиняется гиперболической зависимости. Истинная скорость окисления сплавов имеет порядок 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации в зависимости от состава сплавов с сурьмой изменяется от 139.8 до 186.6 кДж/моль.
5. Показано, что модифицирование промышленных силуминов АК7 и АК12, с сурьмой, улучшает их механические свойства. С увеличением содержания модифицирующих элементов, механические свойства сплавов сначала повышаются, а затем убывают. Оптимальное содержание сурьмы в промышленных силуминах составляет 0,05 < Sb < 0,5 мас.%. Отливки втулок из данной группы сплавов успешно могут быть использованы в качестве шумопоглощающих приспособлений в формовочных машинах при формовке моделей и стержней. В случае использования добавки сурьмы, как модификатора силуминов, интенсивность звукопоглощения возрастает в 1,7 раз.

Основные положения диссертации опубликованы в:
*-статьях, в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК при
Президенте РТ*

1. **Осими Окил.** Влияние сурьмы на кинетику окисления сплава АК12 в твёрдом состоянии / Осими Окил, И.Н.Ганиев, Х.М.Назаров, А.Э.Бердиев // Доклады АН Республики Таджикистан, 2013, т.56, №10, с.805-810
2. Ганиев И.Н. Влияние сурьмы на коррозионно-электрохимическое поведение сплава АК12 в среде электролита 3% NaCl / И.Н.Ганиев, **Осими Окил**, М.М.Сангов, Х.М.Назаров // Вестник Таджикского технического университета им.М.С.Осими, 2013, №4(24), с.47-50
3. **Осими Окил.** Анодное поведение сплава АК12, легированного сурьмой в среде электролита NaCl / Осими Окил, И.Н.Ганиев, Х.М.Назаров, А.Э.Бердиев // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 2014, т.57, №7, с.84-87
4. **Осими Окил.** Влияние сурьмы на анодное поведение сплава АК12М2, в среде 0,3%-ного раствора NaCl / Осими Окил, Х.М.Назаров, И.Н.Ганиев // Известия ВУЗов Кыргызстана, 2017, №1, с.10-13
5. **Осими Окил.** Модифицированные литейные алюминиевые сплавы / Осими Окил, Х.М.Назаров, И.Н.Ганиев // Известия ВУЗов Кыргызстана, 2017, №1, с.14-15
6. **Осими Окил.** Температурная зависимость теплоемкости и коэффициента теплоотдачи сплава АК12, легированного сурьмой Назаров Х.М. Ганиев И.Н. // Наука, новые технологии и инновации Кыргызстан, 2017, №1, с.18-20

-материалах научных конференций, симпозиумах и семинарах

7. Назаров Х.М. Звукопоглощающие материалы на основе промышленных силуминов, модифицированных сурьмой / Х.М.Назаров, И.Н.Ганиев, **Осими Окил** // Материалы республиканской научной конференции «Проблемы современной координационной химии», Душанбе, 2011, с.63-64
8. Назаров Х.М. Электрохимическая коррозия сплава АК7, легированного сурьмой / Х.М.Назаров, **Осими Окил**, И.Н.Ганиев, М.М.Сангов // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Из недр земли до горных вершин», Чкаловск, 2011, с.79-81
9. Назаров Х.М. Влияние сурьмы на коррозионно-электрохимическое поведение сплава АК12 в среде электролита NaCl / Х.М.Назаров, **Осими Окил**, И.Н.Ганиев, М.М.Сангов // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», Душанбе, 2011, с.185-187
10. Низомов З. Температурная зависимость термодинамических функций для сплавов АК1 и АК12 / З.Низомов, Б.Гулов, Р.Х.Саидов, Дж.Г.Шарипов, **Осими Окил** // Материалы Международной конференции «Современные

- вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред», Душанбе, 2011, с.188-191
11. **Осими Окил.** Модифицированные литейные алюминиевые сплавы/ Осими Окил // Материалы конференции «Олимони чавон», Ходжент, 2011, с.257-259
 12. Назаров Х.М. «Сурьма и стронций – модификатор промышленных алюминийно-кремниевых сплавов» / Х.М.Назаров, И.Н.Ганиев, Х.А.Махмадуллоев, **Осими Окил** // Материалы Республиканской конференции «Перспективы синтеза в области химии и технологии гетеросоединений», Душанбе, 2013, с.9-13
 13. **Осими Окил.** Кинетика взаимодействия твердого сплава АК12, с сурьмой с кислородом газовой фазы / Осими Окил, И.Н.Ганиев, А.Э.Бердиев, Х.О.Одинаев // Материалы V Международной научно-практической конференции «Проблемы горно-металлургической промышленности и энергетики республики Таджикистан», Чкаловск, 2014, с.82-83
 14. **Осими Окил.** Кинетика окисления сплава АК12М2 в твердом состоянии / Осими Окил, А.Э.Бердиев, Х.М.Назаров // Материалы V Международной научно-практической конференции «Проблемы горно-металлургической промышленности и энергетики республики Таджикистан», Чкаловск, 2014, с.84-86
 15. **Осими Окил.** Теплофизические свойства сплава АК12 / Осими Окил, И.Н.Ганиев, Х.М.Назаров, Н.Ф.Иброхимов // Материалы научно-практической конференции, посвященной 20-летию Конституции Республики Таджикистан «Конституция – источник устойчивого развития», Чкаловск, 2014, с.34-38
 16. Назаров Х.М. Электрохимическая коррозия сплава АК12, легированного сурьмой в среде электролита 0,03%-ного NaCl / Х.М.Назаров, **Осими Окил**, И.Н.Ганиев, А.Э.Бердиев // Материалы V Международной научно-практической конференции, Киев, 2014, с.103
 17. **Осими Окил.** Температурная зависимость теплоемкости и коэффициента теплоотдачи сплава АК12, легированного сурьмой / Осими Окил, И.Н.Ганиев, Н.И.Ганиева, Н.Ф.Иброхимов // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Достижение инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения», Душанбе, 2014, с.19-22
 18. Назаров Х.М. Механические и акустодемпфирующие свойства промышленных силуминов, модифицированных сурьмой / Х.М.Назаров, И.Н.Ганиев, **Осими Окил** // Материалы Международной научно-практической конференции «Вода для жизни», Чкаловск, 2015, с.83-85
 19. **Осими Окил.** Кинетические параметры анодного растворения сплава АК12 легированных сурьмой в водных растворах нейтральных солей / Осими Окил, Х.М.Назаров, И.Н.Ганиев, А.Э.Бердиев // Материалы республиканской научно-практической конференции «Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых», Чкаловск, 2015, с.83-84

20. **Осими Окил.** Влияние характера среды на анодное поведение силуминов, легированных сурьмой / Осими Окил, Х.М.Назаров, М.Т.Норова // Материалы республиканской научно-практической конференции «Технология комплексной переработки полезных ископаемых Таджикистана», Бустон, 2016, с.56-58.
21. Ганиев И.Н. Влияние сурьмы на кинетику окисления сплава АК12М2 в твердом состоянии / И.Н.Ганиев, Х.М.Назаров, **Осими Окил**, А.Э.Бердиев. // Материалы республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в машиностроении республики Таджикистан», Душанбе, 2016, с.65-67
22. **Осими Окил.** Машъали маърифат / Осими Окил, Х.М.Назаров // Материалы научно-практического семинара «Новые педагогические инновационные технологии в инженерном образовании», Бустон, 2016, с.51-54
23. **Осими Окил.** Влияние сурьмы на анодное поведение сплава АК12М2, в среде 3% - ного раствора NaCl / Осими Окил, И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров, А.Э.Бердиев // Материалы международной научно-практической конференции «Интеграция науки и производства как механизм развития горно-металлургической отрасли Республики Таджикистан», Бустон, 2016, с.41-44
24. **Осими Окил.** Паём – рахнамои рушди саноати кўњкори мамакат / Осими Окил, Х.М.Назаров // Материалы республиканской научно-практической конференции «Послание - путеводитель», Бустон, 2017, с.115-118

-изобретения по теме диссертации

25. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 712, МПК С22С21/04. Способ модифицирования промышленных силуминов для повышения механических и акустодемпфирующих свойств / И.Н.Ганиев, Х.М.Назаров, **Осими Окил**, М.М.Сангов, Н.И.Ганиева, Н.Ф.Иброгимов // №1400838; заявл.06.03.2014; опубл.20.07.2015, Бюл.108, 2015, 6 с.
26. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 726, МПК С22С11/00. Способ получения коррозионностойких силуминов / И.Н.Ганиев, Х.М.Назаров, Х.О.Одинаев, **Осими Окил**, И.Т.Амонов, М.М.Сангов // №1400846; заявл.31.03.2014; опубл.27.08.2015, Бюл.109, 2015, 6 с.
27. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 777, МПК С22С21/04. Способ повышения устойчивости алюминиево-кремниевых сплавов к высокотемпературному окислению / А.Э.Бердиев, И.Н.Ганиев, Х.М.Назаров, М.М.Сангов, **Осими Окил**, Ф.Ш.Зокиров // №1500993; заявл.11.12.2015; опубл.14.07.2016, Бюл.120, 2016, 6 с.

Annotation

On Osimi Oqil' s dissertation "Physical-chemical features of silumins, modified by antimony", which represented for getting science degree of candidate of technical science on specialize 05.02.01 – Materials science in mechanical engineering

The scientific research is dedicated to the Physical-chemical features of silumins, modified by antimony. In the fulfilled research the temperature dependence of the heat capacity and thermodynamic functions of the AK12 alloy with antimony was studied and it was shown that with increasing temperature the specific heat, enthalpy and entropy of the AK12 alloy increase, and the Gibbs energy decreases. The equations of the temperature dependence of the thermodynamic functions of the alloy AK12, which with an accuracy of $R_{\text{corp}} = 0,999$, describe these properties. It has also been proved that the influence of chloride ions on the anodic behavior of AK7, AK12 and AK12M2 alloys modified with antimony in a solution of NaCl of concentrations 3,0; 0,3 and 0,03% is studied by potentiodynamic method. As the electrolyte is diluted, that is, the concentration of chloride ions decreases, the potential for free corrosion is mixed in the positive range to a concentration of 0,5% by weight of Sb. With an increase in the antimony concentration to 1% Sb, a decrease in the value of the free corrosion potential of the AK7 alloy is observed. The sharpest displacement of the potential in the region of positive values is observed for the first 5 minutes from the beginning of the immersion of the samples.

Another main investigation of the research specifies that silumin (AK7, AK12 and AK12M2) modified with antimony are characterized by a lower corrosion rate than the original alloy. The optimum concentration of antimony to improve the corrosion resistance of silumin should not exceed 1,0% by weight. An increase in the concentration of NaCl electrolyte above 0,03% leads to a repassivation of the surface of the samples studied, which is due to the action of chloride ions. The influence of antimony as an effective anode additive can be explained by its modification with an aluminum-silicon eutectic. The kinetics of high-temperature oxidation of solid alloys AK12 and AK12M2, modified with antimony by air oxygen at temperatures of 723, 773, and 823K was studied by thermogravimetry. It is established that with increasing temperature, the oxidation rate of the samples increases. Oxidation of alloys obeys hyperbolic dependence. The true rate of oxidation of alloys is of the order of $10^{-4} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}$. The apparent activation energy, depending on the composition of the alloys with antimony, varies from 139,8 to 186,6 kJ / mol. It is shown that the modification of industrial silumin AK7 and AK12, with antimony, improves their mechanical properties. As the content of the modifying elements increases, the mechanical properties of the alloys first increase and then decrease. The optimum antimony content in industrial silumin is $0,05 < \text{Sb} < 0,5\%$ by weight. Castings of bushings from this group of alloys can be successfully used as noise-absorbing devices in molding machines when molding models and rods. In the case of using an antimony additive, as a modifier of silumin, the intensity of sound absorption increases by 1,7 times.

Key words: *alloy – antimony – a stationary potential corrosion – free electrolyte – the activation energy.*

Резюме

на диссертацию Осими Окила «Физико-химические свойства силуминов, модифицированные сурьмой», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – Материаловедение (в машиностроении)

Диссертационная работа посвящена изучению физико-химическим свойствам силуминов модифицированных сурьмой. В проделанной работе изучена температурная зависимость теплоёмкости и термодинамических функций сплава АК12 с сурьмой и показано, что с ростом температуры удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплава АК12 увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается. Получены уравнения температурной зависимости термодинамических функций сплава АК12, которые с точностью $R_{\text{корр}} = 0,999$ описывают эти свойства.

Потенциодинамическим методом исследованы влияние хлорид - ионов на анодное поведение сплавов АК7, АК12 и АК12М2, модифицированных сурьмой в растворе NaCl концентраций 3,0; 0,3 и 0,03 %. По мере разбавления электролита, то есть снижения концентрации хлорид-ионов, потенциал свободной коррозии смещается в область положительных значений до концентрации 0,5 мас.% Sb. С ростом концентрации сурьмы до 1% Sb, наблюдается уменьшение значения потенциала свободной коррозии сплава АК7. Наиболее резкое смещение потенциала в область положительных значений наблюдается впервые 5 минут от начала погружения образцов.

Также экспериментальным путём доказано что, силумины (АК7, АК12 и АК12М2), модифицированные сурьмой характеризуются более низким значением скорости коррозии, чем исходный сплав. Оптимальная концентрация сурьмы для улучшения коррозионной стойкости силуминов не должна превышать 1,0 мас.%. Увеличение концентрации электролита NaCl свыше 0,03 % приводит к репассивации поверхности исследованных образцов, что обусловлено действием хлорид-ионов. Влияние сурьмы как эффективной анодной добавки можно объяснить его модифицированием с алюминиево-кремниевую эвтектику.

Следующим важным исследованием является то что, методом термогравиметрии исследована кинетика высокотемпературного окисления твердых сплавов АК12 и АК12М2, модифицированного сурьмой кислородом воздуха при температурах 723, 773 и 823К. Установлено, что с ростом температуры повышается скорость окисления образцов. Окисление сплавов подчиняется гиперболической зависимости. Истинная скорость окисления сплавов имеет порядок $10^{-4} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$. Кажущаяся энергия активации в зависимости от состава сплавов с сурьмой изменяется от 139,8 до 186,6 кДж/моль.

Также в работе показано, что модифицирование промышленных силуминов АК7 и АК12, с сурьмой, улучшает их механические свойства. С увеличением содержания модифицирующих элементов, механические свойства сплавов сначала повышаются и затем убывают. Оптимальное содержание сурьмы в промышленных силуминах составляет $0,05 < \text{Sb} < 0,5$ мас.%. Отливки втулок из данной группы сплавов успешно могут быть использованы в качестве шумопоглощающих приспособлений в формовочных машинах при формовке моделей и стержней. В случае использования добавки сурьмы, как модификатора силуминов, интенсивность звукопоглощения возрастает в 1,7 раз.

Ключевые слова: сплав – сурьма – стационарный потенциал – свободной коррозии – электролит – энергия активации.

Аннотатсия

ба диссертатсияи Осими Оқил «Хосиятҳои физикӣ-химиявии силуминҳои бо сурма модификатсияшуда» барои дарёфти дараҷаи унвони илми номзади илмҳои техникӣ аз рӯи ихтисоси 05.02.01- Маводшиносӣ (дар мошинсозӣ)

Кори диссертатсионӣ омӯзиши хосиятҳои физикӣ-химиявии силуминҳои бо сурма модификатсияшударо мефаҳмонад. Дар кори иҷрогардида вобастагии ҳароратии гармиғунҷошиш ва функсияҳои термодинамикии ҳӯлаҳои АК12 бо сурма нишон дод, ки бо баробари баланд гардидани ҳарорат гармиғунҷошиш хос, энталпия ва энтропияи ҳӯлаи АК12 афзуда, энергияи Гиббс коҳиш меёбад. Баробариҳои вобастагии ҳароратии вазифаҳои термодинамикии ҳӯлаи АК12 ба даст оварда шуданд, ки бо дақиқии $R_{\text{корр}}=0,999$ ин хусусиятхоро тавсиф мекунад.

Бо усули потенциодинамикӣ таъсири хлорид-ионҳо ба рафтори анодии ҳӯлаҳои АК7, АК12 ва АК12М2- и бо сурма дигаргуншуда дар маҳлули NaCl-и ғализиаш 3,0; 0,3 ва 0,03% тадқиқ карда шуд. Бо баробари суянкунии электролит, яъне паст намудани ғализии хлорид-ионҳо, потенциали зангзании озод ба самти нишондиҳандаҳои мусбӣ то ба ғализии 0,5% (вазн) тағйир меёбад. Бо баробари баландшавии ғализии сурма то ба 1% Sb, пастшавии нишондиҳандаи потенциали зангзании озоди ҳӯлаи АК7 ба назар мерасад. Тағйирёбии тези потенциал ба самти мусбӣ дар панҷ дақиқаи аввали ҷойгиркунии намунаҳо ба электролит мушоҳида карда шуд. Инчунин бо воситаи озмоиш собит карда шуд, ки силуминҳои бо сурма дигаргуншуда (АК7, АК12 ва АК12М2) хусусияти пасти суръати зангзанӣ нисбат ба ҳӯлаҳои ибтидоиро доранд. Ғализии оптималии сурма барои беҳтар намудани хусусияти зидди зангзании силуминҳо на бояд аз 1% (вазн) зиёд бошад. Афзун намудани ғализии электролити NaCl зиёда аз 0,03% боиси репассиватсияи сатҳи намунаҳои тадқиқотӣ мегардад, ки сабабаш фаъолияти хлорид-ионҳо мебошад. Таъсирнокии сурмаро чун иловагии таъсирбахши анодӣ, бо тағйир додани эвтетикаи алюминиву – силитсий маънидод кардан мумкин аст. Муҳимияти дигари тадқиқот бо усули термогравиметрӣ кинетикаи оксидшавии баландҳарорати ҳӯлаҳои саҳт АК12 ва АК12М2 – и бо сурма дигаргуншуда бо оксигени ҳавоӣ ҳарораташ 723, 773 ва 823К. Муайян карда шуд, ки бо баробари баланд гардидани ҳарорат суръати оксидшавӣ меафзояд. Оксидшавии ҳӯлаҳо ба тобеяти гиперболий вобастагӣ дорад. Суръати аслии оксидшавии ҳӯлаҳо тартиби зеринро дорост: $10^{-4}\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$. Энергияи зохирии активатсия дар вобастагӣ аз таркиби ҳӯлаҳои сурмадор аз 139,8 то 186,6 кҶ/мол иваз мешавад.

Ҳамчунин дар кор нишон дода шуд, ки тағйирдиҳии силуминҳои истехсолии АК7 ва АК12 бо сурма хусусиятҳои механикии ҳӯлаҳоро беҳтар менамояд. Бо баробари зиёд намудани миқдори элементҳои тағйирдиҳанда дар ҳӯлаҳо хусусияти механикии ҳӯлаҳо дар оғоз афзуда, сониян коҳиш меёбанд. Таркиби оптималии сурма дар силуминҳои истехсолий $0,05 < \text{Sb} < 0,5$ %-ро ташкил медиҳад. Втулкаҳои аз ин гурӯҳи ҳӯлаҳо рехташуда метавонанд чун асбобҳои садофурубаранда дар мошинҳои қолибгарӣ хангоми қолибрезии моделҳо ва мехварҳо бомуваффақият истифода шаванд. Дар ҳолати истифодабарии иловагиҳои сурма ба ҳайси модификатори силуминҳо, хусусияти садофурубарандагӣ 1,7 маротиба меафзояд.

Калимаҳои асосӣ: ҳӯла – сурма – потенциали статсионарӣ – ҳӯрдашавии озод – электролит-, энергияи фаъол.

Разрешено к печати 23.06.2017г. Подписано в печать
26.06.2017г. Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16
Гарнитура литературная. Печать офсетная.
Усл.печ.л.1,5. Тираж 100 экз. Заказ №1

735730, Таджикистан, г.Бустон,
ул.Московская, 6, ГМИТ